Termodinâmica e propriedades termofísicas

LÉLIO QUARESMA LOBO

ABEL GOMES MARTINS FERREIRA

Coimbra • Imprensa da Universidade

(Página deixada propositadamente em branco)

E N S I N O

IMPRENSA DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA
COIMBRA UNIVERSITY PRESS

COORDENAÇÃO EDITORIAL
Imprensa da Universidade de Coimbra

CONCEPÇÃO GRÁFICA
António Barros

EXECUÇÃO GRÁFICA
SerSilito • Maia

CRÉDITOS FOTOGRÁFICOS
© Wikipedia (http://en.wikipedia.org)
© The Nobel Foundation

ISBN
972-8704-91-7

ISBN Digital
978-989-26-0487-9

DOI
http://dx.doi.org/10.14195/978-989-26-0487-9

DEPÓSITO LEGAL
247676/06

© SETEMBRO 2006, IMPRENSA DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Termodinâmica e propriedades termofísicas

VOLUME 1

Termodinâmica das Fases

LÉLIO QUARESMA LOBO

ABEL GOMES MARTINS FERREIRA

IMPRENSA DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA
COIMBRA UNIVERSITY PRESS

• COIMBRA 2006

Mando o Professor desta Cadeira, que cuide logo em ordenar, compor e dar à estampa hum Compendio proprio, e adequado para as liçoens publicas.

(dos Estatutos Pombalinos da Universidade de Coimbra,
1772, Livro I)

Índice

i

Lista de símbolos v

Prefácio ix

Parte I. Sistemas de composição fixa: relações e conceitos fundamentais 1

1. Introdução 3
2. Sistema. Fases 5
   Sistema 5
   Fases 7
3. Variáveis termodinâmicas. Estado 8
4. Equilíbrio Termodinâmico. Reversibilidade 13
5. O princípio zero da termodinâmica. Temperatura 16
   Escalas de temperatura 17
6. Expressão combinada dos primeiro e segundo princípios da termodinâmica (em sistemas homogéneos fechados). Energia interna e entropia. 28
   Primeiro princípio. Energia interna 28
   Segundo princípio. *Entropia* 29
7. Funções características. Relações de Maxwell 31
8. Critérios de equilíbrio 39
9. Equação de Gibbs-Helmholtz 42
10. Coeficientes mecânicos 44
    Determinação experimental de α_P 45
    Determinação experimental de k_T 54
    Determinação experimental de γ_V 61
11. Coeficientes adiabáticos 64
12. Coeficientes térmicos. Calorimetria 67
    Capacidades caloríficas 67
    Capacidades caloríficas: *representação analítica* 82
13. Relações entre coeficientes 86
14. Coeficiente de Joule-Thomson. Laminagem 92
15. Capacidade calorífica dos gases 96
    Capacidade calorífica do gás perfeito 96
16. Capacidade calorífica dos sólidos 119
17. Capacidade calorífica dos líquidos 131
18. Terceiro princípio. Entropia absoluta 135
    Cálculo da entropia absoluta 140
    Verificação experimental do terceiro princípio 146

Referências 153

Parte II. Termodinâmica Química: fases de composição variável 155

19. Introdução 157
20. Constituintes e componentes 159
21. Incorporação das variáveis de composição no formalismo da Termodinâmica. Sistemas homogéneos abertos. Potencial químico 161
    Potencial químico 163
22. Propriedades molares parciais 165
23. Equação de Gibbs-Duhem 167
24. Determinação de propriedades molares parciais 175
    Método analítico 175

Método das intersecções 178
Método das funções de mistura 180
Determinação experimental de volumes molares parciais 183
Método das propriedades molares aparentes 188
25. Equilíbrio de fases em sistemas heterogéneos fechados 193
26. Regra das fases (Gibbs) 197
27. Equilíbrio de fases das substâncias puras: aproximação qualitativa. Diagramas de equilíbrio 200
Diagramas G(P, T) 200
Diagramas (P, V_m) 213
Diagramas (P, T) 220
Estimativa de propriedades críticas 230
28. Equilíbrio de fases das substâncias puras: tratamento quantitativo 241
Curva de vaporização e curva de sublimação 245
Curva de fusão 253
29. Pressão de vapor: equações semi-empíricas; estimativa 260
30. Integração exacta da equação de Clapeyron 286
31. Equações de estado 299
Gás perfeito 300
Mistura gasosa perfeita 301
Factor de compressibilidade. Equação de estado de virial 306
Equação de estado de van der Waals 326
Equações de estado cúbicas 345
Regras de mistura e regras de combinação 362
32. Princípio dos estados correspondentes 365
33. Equilíbrio de fases das misturas: aspectos qualitativos. Diagramas binários e ternários 422
Diagramas binários 422
Diagramas ternários 480
34. Equilíbrio de fases das misturas: instrumentos para o tratamento quantitativo. Fugacidade e actividade 503
Posição do problema 503
Fugacidade e actividade 506
Cálculo da fugacidade 512
Fugacidade de substâncias puras em fases condensadas 534
Variação da fugacidade e da actividade com a pressão, a temperatura e a composição 542
Aplicação ao cálculo de VLE de substâncias puras 546
Regra das fugacidades (de Lewis e Randall). Mistura ideal 547
Propriedades de mistura da mistura ideal 548
Lei de Henry 552
Funções termodinâmicas de excesso 559
35. Cálculo do equilíbrio de fases de misturas: equilíbrio líquido+vapor 585
Modelo homogéneo e modelo heterogéneo 586
BUBL P 601
DEW P 611
BUBL T 616

DEW T 622
Cálculo flash 624
36. Solubilidade. Cálculo dos equilíbrios líquido+gás e sólido+gás 630
Equilíbrio líquido+gás 630
Equilíbrio sólido+gás 647
37. Cálculo do equilíbrio líquido+líquido 653
38. Cálculo do equilíbrio sólido+líquido. Solubilidade de sólidos em líquidos 661
39. Cálculo de equilíbrios trifásicos. 679
Referências 685
Apêndice 1 687
Apêndice 2 691
Bibliografia 695
Índice alfabético 703

(Página deixada propositadamente em branco)

Lista de símbolos

A	área; parâmetro em diversas equações; função de Helmholtz	Δ	diferença entre dois valores
		δ	diferença entre coeficientes de virial, eq. (168)
a	parâmetro da rede cristalina; parâmetro na lei de Debye, eq (130)	δ_i	parâmetro de solubilidade de i
	parâmetro em diversas equações;	E	energia
a	número de átomos	ε	energia molecular; mínimo da função potencial
a_i	actividade de i		
α	fase sólida;		
α_P	expansibilidade isobárica	F	força
α_σ	expansibilidade de saturação	f_i	fugacidade de i
		ϕ	função de Planck
B	parâmetro em diversas equações	ϕ_i	fracção volumétrica de i
B	segundo coeficiente de virial;	φ	ângulo; fases de um sistema
b	parâmetro em diversas equações		
β	fase sólida (ou líquida);	φ_i	coeficiente de fugacidade de i
C	parâmetro em diversas equações	G	função de Gibbs
C	capacidade calorífica; terceiro coeficiente de virial	H	entalpia
		h	constante de Planck
C_P	capacidade calorífica a pressão constante	$\mathscr{K}_{i,j}$	constante da lei de Henry do soluto i no solvente j
C_V	capacidade calorífica a volume constante		
C_σ	capacidade calorífica de saturação	i	componente de uma mistura
c	número de componentes; parâmetro em diversas equações; velocidade da luz	i	intensidade da corrente eléctrica
		K	constante de equilíbrio de uma reacção
cte	constante		
c	velocidade molecular tridimensional	K_i	razão-K do componente i
c_p	capacidade calorífica específica a pressão constante	k_B	constante de Boltzmann
		k_S	compressibilidade adiabática
c_v	capacidade calorífica específica a volume constante	k_T	compressibilidade isotérmica
		k_σ	compressibilidade de saturação
γ	razão C_P/C_V; factor de forma	L	fracção de líquido no sistema
		ℓ	fase líquida
γ_i	coeficiente de actividade de i	λ	comprimento de onda; parâmetro
γ_V	pressão térmica		
γ_σ	pressão térmica de saturação		
D	diâmetro	M	massa molecular relativa; propriedade genérica
$D_{a,b}$	factor correctivo		
D	quarto coeficiente de virial	m	massa
d	diâmetro molecular	μ	massa reduzida;

μ	momento dipolar
μ_i	potencial químico de i
μ_{JT}	coeficiente de Joule-Thomson
N	número de partículas
N_A	constante de Avogadro
n	quantidade de substância (mol)
ν_i	frequência
$\overline{\nu}_i$	número de ondas
P	pressão
P_c	pressão crítica
P_r	pressão reduzida($=P/P_c$)
P_σ	pressão de saturação; pressão de vapor
p	momento linear;
p_i	pressão parcial ($=y_iP$)
Q	calor; função de partição; caudal
q_m	caudal molar
R	constante dos gases; número de relações independentes
r	resistência eléctrica
ρ	massa específica
ρ_m	densidade molar
S	entropia
σ	diâmetro molecular
T	temperatura absoluta
T_b	temperatura de ebulição normal
T_c	temperatura crítica
T_f	temperatura de fusão
T_r	temperatura reduzida ($=T/T_c$)
t	tempo; temperatura Celcius
θ	temperatura; temperatura característica
U_{max}	máximo da energia potencial na rotação molecular
U	energia interna
u	velocidade do som
	componente da velocidade molecular na direcção Ox
$u(r)$	energia potencial intermolecular
V	volume
V_c	volume crítico
V_r	volume reduzido ($=V/V_c$)
v	componente da velocidade molecular na direcção Oy
$\mathbb{V}$	variância
W	trabalho;
w	componente da velocidade molecular na direcção Oz
w_i	fracção ponderal de i
X	propriedade genérica
x_i	fracção molar de i
x_i	parâmetro, eq.(119)
y_i	fracção molar de i
z	factor de compressibilidade
z_i	factor de compressibilidade parcial; fracção molar de i
Ω	número de complexões
ω	factor acêntrico; frequência; ângulo genérico

índices superiores

E	propriedade termodinâmica de excesso
g	fase gasosa
gp	gás perfeito
id	mistura ideal
ℓ	fase líquida
s	fase sólida
α, β, φ	fases
°	em condições padrão; no estado de referência
∞	a diluição infinita
≠	função termodinâmica residual
*	substância pura

índices inferiores

a	à temperatura e pressão ambientes
b	à temperatura de ebulição normal
c	no ponto crítico
f	na fusão
i	componente genérico; propriedade genérica
j, k	componentes genéricos (diferentes de i)
m	propriedade molar
mix	da mistura
n_i	a composição constante (de i)
P	a pressão constante
T	a temperatura constante
tr	no ponto triplo
V	a volume constante
σ	em condições de saturação
0	ponto de coordenadas fixas
1, 2, c	componente 1, 2, … , c

Nota importante

Realçam-se os seguintes índices, de utilização frequente ao longo do texto:

índice superior:

* identifica uma propriedade de uma substância pura;

índices inferiores:

m designa uma propriedade molar;

σ significa que a propriedade afectada diz respeito às condições de saturação (geralmente ao equilíbrio líquido+vapor) ou é medida nessas condições.

(Página deixada propositadamente em branco)

Prefácio

Este texto tem por base as linhas gerais do curso de Termodinâmica Química leccionado aos alunos da licenciatura em Engenharia Química desde a introdução desta disciplina nos planos curriculares das universidades portuguesas, em 1970. O curso foi sendo aperfeiçoado ao longo dos anos. A versão que agora se publica corresponde ao modelo que actualmente adoptamos na exposição aos estudantes da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Inclui matérias que poderão ser, também, de utilidade para alunos de Engenharia Física, Engenharia dos Materiais, Engenharia do Ambiente e de outras especialidades.

Partimos do pressuposto de que são conhecidos, das disciplinas antecedentes, a generalidade dos conceitos básicos, os princípios da Termodinâmica e as suas consequências imediatas. Admitimos, portanto, que os estudantes tiveram já um primeiro contacto com a Termodinâmica a nível universitário. O objectivo do curso orienta-se, no entanto, para os aspectos da disciplina mais directamente ligados às aplicações no domínio da engenharia, com incidência especial nos sistemas de fases fluidas, dominantes em processos químicos. Tratando-se de um curso semestral, com cerca de quarenta horas lectivas, não há oportunidade para nele se abordarem todos os assuntos que à partida poderiam caber nesse objectivo. Qualquer selecção de matérias realizada com limitações desta natureza é sempre incompleta e necessariamente reveladora da experiência, dos interesses científicos e, até, dos pontos de vista dos autores. Para atenuar as inevitáveis assimetrias daí resultantes procurámos basear a escolha em critérios claros, tão gerais quanto possível, compatíveis com o objectivo proposto. Deixaram-se de lado assuntos que, pertencendo embora ao foro da Termodinâmica Química, são por regra incluídos nos programas de outras disciplinas. É o caso da Termodinâmica das Soluções de Electrólitos e o da Termodinâmica das Reacções Químicas, tratados noutras instâncias e que só ocasionalmente leccionámos, num ano ou noutro. Quer isto dizer que no curso que aqui se desenvolve trataremos, essencialmente, dos sistemas em que as espécies atómicas e/ou moleculares não sofrem alterações de estrutura entre o estado inicial e o estado final, nas transformações. Adoptámos o ponto de vista clássico, macroscópico, sem excluir, todavia, o recurso (embora limitado) à

Termodinâmica Molecular, sempre fecundo quando se tem em vista a interpretação física de resultados experimentais e aproximações teóricas.

A Termodinâmica é matéria cujo domínio exige estudo recorrente, principalmente quando se pretende utilizá-la como ferramenta nas aplicações de engenharia. Esta é razão adicional para que, como introdução ao curso, comecemos por fazer uma revisão breve das relações e conceitos fundamentais tendo por objecto os sistemas macroscópicos de composição fixa, isto é, os sistemas em que a variável composição não interfere no formalismo. Esta aproximação ajuda a fixar os conceitos, o vocabulário e a simbologia, para além de auxiliar na definição do conjunto de aproximações simplificativas subsequentes. Sendo a Termodinâmica uma ciência de raiz experimental, ao longo do curso vai-se fazendo referência aos métodos de medida de propriedades, embora, por razões de espaço e por razões pedagógicas, menos sistemática do que a relevância efectiva desta particularidade mereceria. Nos assuntos em que as variáveis de composição e o conceito de fase se tornam dominantes, atribui-se maior relevo e extensão às equações de estado e ao estudo do equilíbrio de fases, opção que se radica na importância relativa das operações de separação em processos químicos, uma vez que as estimativas mais fundamentadas apontam para que 50 a 70 por cento dos custos de uma fábrica química convencional sejam alocados a tais operações. No tratamento das matérias adoptámos um formalismo uniforme, necessário a uma abordagem coerente dos assuntos. Sendo certo que a nomenclatura e a simbologia internacionalmente aceites, correntes nas revistas da especialidade, são por norma consideradas pelos iniciados demasiadamente sobrecarregadas, optámos por expor os alunos a esse formalismo que, se devidamente apresentado, habilitará os estudantes à leitura interessada dos artigos científicos cuja compreensão não dispensa o aspecto formal. Ao professor exigir-se-á, por conseguinte, atenção especial e permanente ao esclarecimento do formalismo que acompanha a exposição.

O texto está dividido em duas partes. Na Parte I começamos por fazer, como já deixámos entendido, uma revisão dos fundamentos da termodinâmica dos sistemas macroscópicos de composição fixa. Revêem-se os conceitos e relações fundamentais, os princípios da Termodinâmica e algumas das suas aplicações imediatas, dedicando-se atenção particular a propriedades termodinâmicas que

resultam da medição de duas (ou mais) grandezas físicas, entre elas os chamados coeficientes mecânicos e, sobretudo, os coeficientes térmicos, mais conhecidos pela designação de capacidades caloríficas. Na Parte II introduzem-se as variáveis de composição no formalismo e desenvolvem-se as condições rigorosas de equilíbrio termodinâmico entre fases. A análise do equilíbrio é feita, primeiro, para os sistemas constituídos por substâncais puras e, depois, para os sistemas heterogéneos de multicomponentes. O estudo realiza-se em duas etapas, começando cada uma delas pelos aspectos fenomenológicos, qualitativos, recorrendo a diagramas de equilíbrio de fases, seguidos do tratamento físico-matemático, quantitativo e rigoroso. Desenvolve-se o tratamento fundamentado nas equações de estado, que é particularmente relevante na descrição das regiões monofásicas fluidas e do equilíbrio (líquido+vapor). Como corolário, importantíssimo nas aplicações à engenharia, estabelece-se o princípio dos estados correspondentes e examinam-se em detalhe as suas consequências mais importantes. Tudo isto sob o ponto de vista clássico, não quântico. Finalmente, as últimas secções são dedicadas às aplicações da matéria antecedente ao cálculo do equilíbrio de fases nas misturas, relevante para engenheiros e projectistas. Estes assuntos têm sido leccionados já na primeira metade do 2º semestre, na disciplina de *Propriedades Termofísicas*.

É preciso que se deixe bem vincado que este texto não substitui outros livros de Termodinâmica, de que ao longo de décadas têm sido publicados verdadeiros padrões pedagógicos e científicos, nem torna dispensável a consulta regular das revistas da especialidade, para os estudantes e leitores mais interessados. Pelo contrário, se esta obra vier, como desejamos, estimular o interesse pela bibliografia da especialidade, só então, a sua publicação terá cumprido os objectivos que nortearam a sua escrita: proporcionar aos estudantes um guia em língua portuguesa para o estudo da disciplina de Termodinâmica que possa, ao mesmo tempo, estimular-lhes o gosto pelo aprofundamento dos assuntos e dar-lhes noção mais exacta da importância desta matéria no contexto da engenharia química.

Os autores agradecem às Professoras Margarida Figueiredo e Teresa Vieira a leitura atenta da secção 33.

L.Q. Lobo, A.G. Ferreira
Setembro. 2005

(Página deixada propositadamente em branco)

PARTE I

Sistemas de composição fixa: relações e conceitos fundamentais

(Página deixada propositadamente em branco)

1. Introdução

A primeira parte deste curso é dedicada a recordar relações e conceitos fundamentais da Termodinâmica dos sistemas de composição fixa. Em particular, depois de definirmos o que em termodinâmica macroscópica se entende por *sistema* e de examinarmos as propriedades da sua *fronteira* com o *exterior*, passamos à caracterização das *fases* que o contituem. Para avançar na descrição termodinâmica de fases e sistemas em termos quantitativos é preciso definir o que deve entender-se por *variáveis termodinâmicas*, necessárias à fixação do *estado* dessas fases ou sistemas. Admitindo que os sistemas que nos interessam transitam entre *estados de equilíbrio* e que as *transformações* entre estados são *reversíveis* simplifica-se o desenvolvimento formal dos assuntos subsequentes. Enunciamos, depois, o *princípio zero da termodinâmica*, que introduz a variável *temperatura* e os instrumentos de medida denominados *termómetros*. Define-se uma escala de temperatura absoluta – *ITS-90* – relacionando-a com escalas práticas, de utilização actual ou passada. Continuando, apresenta-se uma expressão combinada dos *primeiro e segundo princípios da termodinâmica* para sistemas homogéneos fechados e fazem-se algumas considerações acerca das variáveis a que cada um destes princípios intimamente se associa – a *energia interna*, U, e a *entropia*, S, respectivamente. A expressão mostra o que é uma *função característica*, conceito que é ampliado através da introdução de outros (denominados) potenciais termodinâmicos: a *entalpia*, H, a *função de Helmholtz*, A, e a *função de Gibbs*, G. Mostra-se, a seguir, que as derivadas mútuas das variáveis naturais (P, V, T, S) se encontram ligadas através das chamadas *relações de Maxwell*, aproveitando-se a oportunidade para fazer referência ao conhecido "*quadrado termodinâmico*", devido a F. König e M. Born. Recordam-se *critérios de equilíbrio termodinâmico* em termos das funções características. Depois, deduz-se a *equação de Gibbs-Helmholtz*, que relaciona a entalpia com a variação da energia (função) de Gibbs em

ordem à temperatura e sugere que se explore a inter-relação de variáveis. De facto, numa das suas vertentes essenciais, a Termodinâmica ocupa-se do estabelecimento de relações exactas entre as diversas propriedades ou variáveis, aspecto que lhe confere um estatuto de singular relevância. Tendo presente que existem grandezas físicas mais fáceis de medir do que outras, a potencial utilidade da Termodinâmica torna-se evidente. E tanto mais quanto é certo que a medição de certas variáveis, ditas naturais – designadamente, a entropia – nem sequer é directamente acessível à experiência, ao passo que noutros casos as determinações podem fazer-se por métodos considerados triviais, ou quase, como acontece, entre outras, com a pressão, o volume e a temperatura (excluindo aspectos experimentais específicos que se prendem com o rigor das medidas). Não faremos aqui um inventário das propriedades termodinâmicas mensuráveis e dos respectivos métodos de determinação experimental, exercício pouco aliciante para o estudante comum. Definiremos, no entanto, certas variáveis (derivadas das anteriores) cuja introdução se nos afigura oportuna nesta fase do curso, referindo sem pormenores exaustivos alguns métodos experimentais adequados à sua determinação. Assim, depois de definirmos os chamados *coeficientes mecânicos*, *coeficientes adiabáticos* e *coeficientes térmicos*, estabeleceremos relações importantes entre eles, citando-se alguns dos métodos de medida correspondentes, para chamar a atenção para a natureza experimental da Termodinâmica e para a necessidade de rigor exigida por esta ciência às medidas que a sustentam. Em seguida fazemos uma breve digressão, pragmática, pelos aspectos operacionais da teoria das *capacidades caloríficas dos gases* e *dos sólidos*, dado que este assunto não está ainda satisfatoriamente resolvido para o *estado líquido*. Vê-se, depois, como se utiliza a informação sobre os coeficientes térmicos no *cálculo da entropia*, incluindo a determinação da *entropia absoluta*, por aplicação do t*erceiro princípio da termodinâmica*. Só depois entraremos no domínio da

Termodinâmica Química propriamente dita, com a introdução das variáveis de composição no formalismo, que concretizaremos na Parte II.

2. Sistema. Fases

Sistema

Em Termodinâmica, como nas outras ciências experimentais, a atenção do observador fixa-se, apenas, numa certa parcela do mundo objectivo, isto é, num dado sistema. Sendo assim, convém considerar que tal parcela está separada do resto do universo por uma superfície limítrofe, qualquer em princípio. Quer dizer, aqui entender-se-á por **sistema** uma porção macroscópica de matéria separada do **exterior** por uma **fronteira**, real ou fictícia. Por serem macroscópicos os sistemas hão-de conter um número elevado de partículas – átomos ou moléculas – número que convencionaremos ser de ordem vizinha da do número de Avogadro, N_A[(1)]. Tudo o que não for sistema considerar-se-á exterior, podendo a fronteira englobar-se num ou noutro conforme se achar conveniente face à especificidade da questão. Por exemplo, num vaso fechado contendo uma certa quantidade de substância, parcialmente líquida e parcialmente vaporizada, será possível definir o sistema como sendo constituído apenas pelo líquido, ou só pelo vapor, ou, eventualmente, pelo conjunto (líquido+vapor). Situações surgirão em que será aconselhável considerar o próprio vaso como parte integrante do sistema em estudo. É o que acontece nas experiências calorimétricas, onde, inclusive, certos instrumentos de medida – termómetros e resistências de aquecimento, em particular – colocados em contacto íntimo com o vaso ou o seu conteúdo podem ser (ou não) tratados como parte do sistema em observação.

Já se disse que a forma da superfície limítrofe (fronteira) de um sistema pode,

---

(1) $N_A = 6.0221367 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

em princípio, ser qualquer. É, no entanto, necessário especificar certas propriedades dessa fronteira para que fique definida a qualidade das interacções do sistema com o exterior. Assim, se a fronteira for impermeável, quer à matéria, quer à energia, o **sistema** diz-se **isolado;** se através da fronteira puder existir transferência de energia, mas não de matéria, estamos perante um **sistema fechado**; se ambos os fluxos forem possíveis, trata-se de um **sistema aberto**. Adoptaremos a **convenção** seguinte no que respeita ao sentido destes fluxos: considera-se positivo (sinal +) tudo aquilo, matéria ou energia, que for fornecido ao sistema (o sistema ficará com "mais qualquer coisa"); será negativo (sinal –) tudo o que for cedido (ao exterior) pelo sistema (o sistema ficará com "menos qualquer coisa"), conforme se esquematiza na Figura 1.

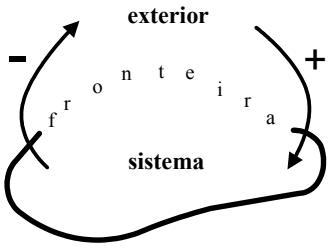


Figura 1. Convenção de sinais

Doravante, desde que se não indique explicitamente o contrário, consideraremos que os sistemas que nos interessam são fechados, uma vez que é esta a situação que corresponde à generalidade das aplicações para que estamos orientados. Pela mesma razão, iremos admitir que os sistemas em observação não estão sujeitos a acções de campos electrostáticos, electromagnéticos, etc. e que as suas dimensões são de molde a que as heterogeneidades resultantes da acção do campo gravítico são desprezáveis. Consideraremos, também, que os efeitos de superficie ou os de quaisquer outras tensões são inexistentes e excluiremos a possibilidade de ocorrência de reacções nucleares nesses sistemas. Acentue-se que estes casos não constituem limitações da teoria, podendo ser devidamente incorporados no

formalismo da Termodinâmica[2]. Tais condições estão longe das que se encontram na indústria química comum e não têm, portanto, interesse maior para os problemas que nos propomos focar aqui. Desde que não se explicite o contrário, admitiremos que nos sistemas de que vamos tratar as transformações envolvidas são de natureza física. Isto não impõe qualquer restrição quanto à validade do que vai dizer-se, tendo apenas intuitos de sistematização, já que as situações em que a existência de reacções químicas é relevante serão tratadas noutro contexto.

Fases

Uma vez definidos os limites dos sistemas e a qualidade das interacções com o exterior, interessa pormenorizar um pouco mais a sua descrição. Consoante sejam constituídos, respectivamente, por uma única ou por mais que uma fase, os **sistemas** dizem-se **homogéneos** ou **heterogéneos**. Entende-se por **fase** qualquer porção de sistema física e/ou quimicamente distinta das demais e que, além disto, exiba propriedades físicas e composição química uniformes em toda a sua extensão. Note-se que a definição não exige a continuidade física da fase, fazendo sentido, portanto, considerar fases dispersas[3]. As zonas de separação entre fases recebem a designação de interfases. Desta forma, uma **interfase** será, conceptualmente, uma superfície de descontinuidade relativamente aos valores de propriedades físicas e/ou químicas. Na realidade existem sempre camadas interfaciais de espessura finita, variável com a natureza das substâncias, a das fases em presença e as condições a que estão submetidas, sendo lícito admitir que as propriedades sofrem uma variação gradual de valor através das interfases. Nas situações que nos interessam pode considerar-se que a quantidade de matéria contida nas interfases é desprezável face à dimensão do sistema global. Consequentemente, omitiremos do nosso estudo estas zonas de estrutura e propriedades peculiares, de que outras disciplinas se ocuparão especificamente. Quer dizer: os fenómenos associados à tensão

---

(2) A este propósito podem ver-se, por exemplo, os interessantes casos apresentados em D. Kondepudi, I. Prigogine, *Modern Thermodynamics*, J. Wiley, New York, 1998.

(3) Por exemplo, os cristais de cloreto de sódio que constituem o precipitado duma solução aquosa sobressaturada são, no seu conjunto, uma única fase (sólida).

superficial e interfacial, à adsorção física ou química, e similares não serão aqui tratados. Como dissemos, interessa-nos considerar sistemas fechados. Se, todavia, esses sistemas forem heterogéneos, as fases que os constituem serão, geralmente, consideradas fases abertas.

3. Variáveis termodinâmicas. Estado.

Depois de fazer a caracterização qualitativa de qualquer sistema é necessário defini-lo em termos quantitativos: é preciso fixar o seu estado (termodinâmico) ou o das suas fases, se for heterogéneo, e conhecer a quantidade de substância nele existente. O **estado** de uma fase ou de um sistema define-se por meio dos valores de certas propriedades (ou variáveis) termodinâmicas denominadas propriedades intensivas. Por definição, os valores das **propriedades intensivas** não dependem da quantidade de substância existente na fase ou no sistema. Inversamente, as chamadas **propriedades extensivas** tomam valores proporcionais à quantidade de substância na fase (ou no sistema), isto é, as propriedades extensivas são aditivas. Exemplos de propriedades intensivas são, entre outros, a pressão, P, e a temperatura, T. A massa, m, a quantidade de substância, n, e o volume, V, pertencem, por seu lado, ao vasto conjunto de propriedades extensivas que poderemos imaginar. É evidente que o quociente do valor de cada propriedade extensiva pela quantidade de substância na fase (ou no sistema) é ele próprio uma propriedade intensiva. Como se sabe, a unidade SI de quantidade de substância, n, é a **mole** (cujo símbolo é: mol). Por conseguinte, as **propriedades molares**, identificadas pelo índice inferior $_{\mathrm{m}}$, definidas pelo quociente

$$M_{\mathrm{m}} = M/\sum_{\mathrm{i}} n_{\mathrm{i}} \quad , \tag{1}$$

onde M é uma variável extensiva qualquer e em que o somatório se estende a todas as substâncias presentes na fase considerada, são propriedades intensivas. O mesmo se diz em relação às **propriedades específicas**, dadas pelo quo-

ciente entre o valor de qualquer propriedade extensiva e a massa da fase respectiva. As propriedades específicas representam-se na notação convencional pela letra minúscula homóloga. Por exemplo, o **volume específico**, v:

$$v = V/\sum_i m_i \quad , \tag{2}$$

é o volume por unidade de massa do sistema constituído por massas m_i das substâncias i que ocupam o volume total V.

Os valores das **propriedades** ou **variáveis termodinâmicas**, quer intensivas, quer extensivas, são independentes da história do sistema (ou da fase) a que dizem respeito. Isto significa que a diferencial dX de qualquer variável termodinâmica X é necessariamente uma diferencial exacta: numa transformação entre dois estados A e B, o valor do integral

$$\int_A^B \mathrm{d}X = X_B - X_A = \Delta_A^B X \tag{3}$$

é independente do percurso A $\rightarrow$ B, dependendo apenas dos valores da propriedade X que caracterizam o estado inicial A e o estado final B. O mesmo é dizer que o integral cíclico de dX é nulo: $\oint \mathrm{d}X = 0$. Além disto, é essencial acentuar que a definição das propriedades termodinâmicas não envolve o conceito de fluxo[4]. É por esta razão que a corrente eléctrica e a condutibilidade térmica, por exemplo, não são propriedades termodinâmicas, visto que representam, respectivamente, o fluxo de carga eléctrica através de um condutor e o fluxo de energia (calor) através de uma substância sob a acção de um gradiente de temperatura.

---

(4) **Fluxo** de uma grandeza através de uma superfície é a quantidade dessa grandeza que atravessa (na ortogonal) a unidade de área da superfície por unidade de tempo. O fluxo de uma grandeza resulta da existência de um gradiente da propriedade que lhe dá origem.

■ ———————————————————————————————

Interessa recordar aqui a propriedade fundamental das diferenciais exactas. Considere-se um sistema a duas variáveis independentes, X_1 e X_2, e seja X_3 uma função de estado, $X_3=X_3(X_1, X_2)$. Nestas condições, como X_3 é uma propriedade termodinâmica, dX_3 é uma **diferencial exacta**. Por conseguinte,

$$dX_3 = \left(\frac{\partial X_3}{\partial X_1}\right)_{X_2} dX_1 + \left(\frac{\partial X_3}{\partial X_2}\right)_{X_1} dX_2 \quad , \tag{4}$$

e, necessariamente, o **critério de Euler** tem que ser satisfeito:

$$\left[\frac{\partial}{\partial X_2}\left(\frac{\partial X_3}{\partial X_1}\right)_{X_2}\right]_{X_1} = \left[\frac{\partial}{\partial X_1}\left(\frac{\partial X_3}{\partial X_2}\right)_{X_1}\right]_{X_2} . \tag{5}$$

——————————————————————————————— ■

Como se disse, são as propriedades intensivas que fixam o estado de um sistema ou de uma fase. Pressupõe-se que cada uma dessas variáveis tenha valor uniforme em todos os pontos do sistema, mas é claro que não se exige o conhecimento de todas para definir completamente o **estado termodinâmico** do sistema ou da fase. Basta conhecer os valores de um certo número dentre elas. A experiência mostra que, nas condições simplificativas atrás estabelecidas, é necessário e suficiente fixar os valores de duas das propriedades intensivas para definir o estado termodinâmico dos sistemas constituidos por substâncias puras; se se tratar de misturas será preciso, ainda, dispor dos valores de um certo número de variáveis de composição. A regra das fases de Gibbs, que estudaremos adiante, fornece um critério para o estabelecimento do número global, i, de variáveis intensivas que têm de ser conhecidas. Essas i propriedades cujos valores são especificados para fixar o estado de um sistema (ou de uma fase) recebem a designação de **variáveis independentes**. As restantes propriedades termodinâmicas denominam-se **funções de estado**. Como princípio, admite-se que existe sempre a possibilidade de conhecer o valor de qualquer função

de estado, $X_{j>i}$, desde que se conheçam os valores das i variáveis independentes, X_1, X_2, ... X_i. Quer dizer: em princípio,[5] existirão sempre funções $f_{j>i}$ tais que

$$X_j = f_j (X_1, X_2, ..., X_i) \quad , \tag{6}$$

embora a forma analítica explícita dessas funções possa não ser conhecida. Com toda a generalidade, as expressões como a anterior podem chamar-se **equações de estado**. Habitualmente, porém, tal designação costuma reservar-se para um caso particular da eq. (6), a que nos referiremos noutro passo desta secção. Seguiremos a nomenclatura corrente.

Põe-se, naturalmente, o problema de saber quais das propriedades intensivas devem ser tomadas como variáveis independentes. A termodinâmica não fornece nenhum critério de selecção para este efeito. *A priori*, portanto, quaisquer delas poderão sê-lo: existe liberdade de escolha quanto à identidade das variáveis independentes, embora essa liberdade já não exista no que se refere ao seu número. A selecção é feita em moldes empíricos, de acordo com a natureza do problema, a conveniência experimental ou outro critério que se revele adequado. Em regra, a pressão e a temperatura figuram entre as propriedades escolhidas para varáveis independentes, por serem geralmente mais fáceis de medir e controlar com rigor do que outras propriedades intensivas. Para sistemas a duas variáveis independentes poderemos escrever, então, por exemplo para o volume molar,

$V_m = f(P,T)$ ou, o que é o mesmo,

$$f(P,T,V_m) = 0 \,, \tag{7}$$

relação que é correntemente designada por **equação de estado** do sistema. O caso mais simples corresponde à conhecida **equação de estado dos gases perfeitos**:

---

[5] Enunciado que certos autores têm designado por **Princípio –1 da Termodinâmica**.

$$PV_m = RT \quad \text{ou} \quad PV = nRT \quad , \tag{8}$$

onde R é uma constante universal – **constante dos gases** – cujo valor se indica na Tabela 1, quer em unidades SI, quer noutras unidades qua a prática ainda vai justificando que se mencionem.

Tabela 1
Constante dos gases, R [(a)]

R =	8.314510 ± 0.00026 J·K^{-1}·mol^{-1}
	1.98722 ± 0.00006 cal·K^{-1}·mol^{-1}
	82.0578 ± 0.0026 atm·cm^3·K^{-1}·mol^{-1}
	62364.0 ± 2.0 (mm Hg)·cm^3·K^{-1}·mol^{-1}

(a) A conversão de valores é realizada com base nas seguintes equivalências
1 atm = 760 mm Hg = 101325 N·m^{-2} = 101325 Pa; 1 cal = 4.184 J

Quanto às variáveis de composição, normalmente há vantagem em que a escolha recaia sobre as **fracções molares**, x_i :

$$x_i = n_i / \sum_i n_i \quad , \tag{9}$$

em que n_i é a quantidade de substância da espécie i. Para um sistema (ou uma fase) constituído por c substâncias bastará conhecer (c-1) fracções molares, uma vez que

$$\sum_{i=1}^{c} x_i = 1 \quad . \tag{10}$$

Esta descrição não dá conta da quantidade de substância existente no sistema, para o que será necessário dispor do valor de $n = \sum_i n_i$. Atendendo à definição das fracções molares, x_i, o conhecimento do conjunto das c variáveis n, x_1, x_2, ... , x_{c-1} é equivalente a conhecer as c quantidades de substância n_1, n_2, ... , n_c. Em conclusão: nas condições admitidas para os sistemas de que estamos a tratar, conhecendo os valores de [2 + (c-1)] variáveis intensivas fica fixado o estado do sistema e pode, em princípio, determinar-se o valor de qualquer função de estado, desde que esta seja também uma propriedade

intensiva. Por exemplo, nas condições atrás indicadas, a propriedade molar M_m, que é intensiva, é dada por

$$M_m = f(P, T, x_1, x_2, \ldots, x_{c-1}) \quad . \tag{11}$$

Mas, para definir completamente o sistema é preciso conhecer, obviamente, a natureza das c substâncias que o compõem e, ainda, o valor de n (ou, o que é equivalente, o conjunto dos c valores $n_1, n_2, \ldots, n_c$, em vez de $n, x_1, x_2, \ldots, x_{c-1}$). Neste caso escreve-se, para a propriedade (extensiva) M do sistema:

$$M = f(P, T, n_1, n_2, \ldots, n_c) \quad . \tag{12}$$

4. Equilíbrio termodinâmico. Reversibilidade.

Como se sabe, a Termodinâmica clássica é aplicável apenas a determinados estados dos sistemas denominados estados de equilíbrio. Os chamados **estados estacionários** (para os quais $dM/dt=0$, em que t é o tempo e M é uma propriedade termodinâmica genérica cujo valor pode, todavia, variar de ponto para ponto no interior do sistema) estão fora do âmbito do presente curso, podendo ser tratados num ramo distinto da Termodinâmica: a Termodinâmica do estado estacionário (Denbigh), Termodinâmica dos processos irreversíveis (Prigogine), ou Termodinâmica do não-equilíbrio (De Groot e Mazur)[6].

A variável tempo, t, não é, em geral, relevante em Termodinâmica clássica, se bem que desempenhe papel central em Termodinâmica relativista.

Diz-se que um sistema está num **estado de equilíbrio termodinâmico** quando as suas propriedades intensivas tiverem valores bem definidos, uniformes e independentes do tempo, e não se observarem fluxos de matéria e/ou de energia

---

[6] Sobre as limitações da aplicabilidade à Engenharia pode ver-se o interessante e (então) polémico artigo de J. Wei: *Irreversible Thermodynamics in Engineering*, *I&EC*, **58** (1966) 55.

através da sua fronteira ou no seu interior. Nas condições simplificativas que admitimos para os sistemas que nos interessam, a situação de equilíbrio termodinâmico exige, pois, que no interior do sistema ou em pontos da sua fronteira

(i) - não existam forças não compensadas;

(ii) - não haja transferência de calor; e

(iii) - não tenham lugar fenómenos de difusão (macroscópica) de matéria.

A condição *(i)*, de **equilíbrio mecânico**, transforma-se, no nosso caso, na condição, mais restrita, de equilíbrio de pressões (equilíbrio hidrostático), na medida em que, na ausência de campos electromagnéticos, efeitos de superfície, etc., as únicas forças a considerar são as forças de pressão, que actuam segundo a normal à fronteira. Portanto, num sistema em equilíbrio termodinâmico exige-se que a pressão seja uniforme em todo o sistema. Em particular, para sistemas heterogéneos, é necessário que todas as fases α, β, ..., φ (neste texto indicadas por letras gregas em índice superior) estejam à mesma pressão:

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = \ldots = P^{\varphi} \quad . \tag{13}$$

Apesar de se saber já, da Física, qual o significado da segunda das condições anteriores, *(ii)*, de **equilíbrio térmico**, far-se-á uma breve observação a seu propósito na secção seguinte. Quanto à terceira, *(iii)*, bastará dizer por agora que terá de ser ampliada por forma a conter a condição de **equilíbrio de massa** (e de **equilíbrio químico**) quando tratarmos de sistemas ou fases abertas. Iremos, aliás, ocupar-nos quase exclusivamente deste assunto em capítulos subsequentes.

Numa transformação real, como as que se observam na natureza ou no laboratório, para levar um sistema do estado de equilíbrio inicial ao estado final, também de equilíbrio, é necessário fazer variar as suas propriedades intensivas. Entre aqueles dois estados (inicial e final) o sistema não satisfaz certamente as condições de equilíbrio: durante a transformação é improvável

que, em cada instante, as variáveis termodinâmicas tenham valores uniformes em toda a extensão do sistema (ou da fase) e, em consequência, pode não haver sequer a possibilidade de definir os estados intermédios. Pode no entanto conceber-se que a transformação se realize por etapas sucessivas, de tal forma que em cada uma delas os valores das propriedades do sistema (ou da fase) difiram apenas de uma quantidade infinitesimal em relação aos valores dessas mesmas propriedades nas etapas adjacentes da transformação. Se se admitir, ainda, que o sistema permanece em cada um desses estados intermédios durante um intervalo de tempo suficientemente dilatado para que em cada um deles as suas propriedades possam tomar valores uniformes em toda a extensão do sistema (ou da fase), então, cada um desses estados é um estado de equilíbrio. Uma transformação como esta diz-se que é uma transformação reversível ou que é efectuada segundo um percurso reversível. Assim, numa **transformação reversível** o sistema é levado do estado inicial ao estado final, ambos de equilíbrio, através de uma sucessão contínua de estados de equilíbrio, cada um deles diferindo infinitesimalmente dos que lhe são adjacentes. É daqui que vem o qualificativo "reversível" para este tipo de transformações: basta que se faça variar de uma quantidade infinitesimal (com sinal adequado) o valor de uma ou mais das variáveis independentes para que se inverta o sentido da transformação. Claramente, tais transformações são irrealizáveis na prática e, portanto, todas as transformações naturais serão em maior ou menor grau irreversíveis. A transformação reversível é um caso limite, inatingível nas condições reais. Porém, qualquer transformação entre dois estados de equilíbrio pode reduzir-se à transformação reversível equivalente mediante certos artifícios de raciocínio. Mais: desde que os estados inicial e final sejam de equilíbrio, a correspondente variação das propriedades termodinâmicas do sistema apenas depende daqueles dois estados (inicial e final), sendo independente da forma como se passa de um para o outro.

Neste contexto, para a generalidade do que vai seguir-se, é legítimo e torna-se adequado admitir que as transformações sofridas pelos sistemas de que nos vamos ocupar são reversíveis, isto é, que esses sistemas transitam sempre entre estados de equilíbrio.

5. O princípio zero da termodinâmica. Temperatura.

Comecemos por considerar dois sistemas isolados que tenham em comum uma parte das respectivas superfícies fronteiras. Se substituirmos essa parte comum por uma parede condutora do calor e impermeável à matéria passaremos a ter dois sistemas fechados, A e B**,** em contacto e observar-se-á, em geral, alteração no estado de ambos. Quando as propriedades intensivas, X_i, que definem o estado de cada um dos sistemas, deixarem de variar de valor, diz-se que A e B atingiram o **equilíbrio térmico**. Isto significa que, se A e B estiverem em equilíbrio térmico, as propriedades intensivas X_i^A e X_i^B não são independentes: se se variar o estado de A (isto é, as propriedades intensivas X_i^A), as propriedades intensivas X_i^B variarão, de forma por ora indeterminada, até que se atinja novo estado de equilíbrio térmico. Existe, portanto, uma relação, f, entre as referidas propriedades:

$$\text{A e B em equilíbrio térmico} \;\Rightarrow\; f(X_i^A, X_i^B) = 0 \quad . \qquad (14)$$

Alicerçado na experiência, o **princípio zero da termodinâmica** afirma que: se dois sistemas, A e B, estão, cada um deles, em equilibrio térmico com um terceiro, C, então também A e B estão em equilíbrio térmico entre si. Quer dizer, verifica-se que se existir equilíbrio térmico entre os sistemas A e C, por um lado, e C e B, por outro, então não é necessário levar B e A a contacto mútuo para que se possa garantir que estes dois sistemas estão, também eles, em equilíbrio térmico entre si [(7)].

[(7)] A afirmação parece trivial, mas não é. M. Zemansky [1] dá um exemplo: "se João ama Maria e Manuel ama Maria, não se pode concluir que João ama Manuel".

■ ———————————————————————————————

À luz do que se disse atrás, a tradução matemática do princípio far-se-á pelas relações (análogas à eq. 14):

$$\begin{cases} \mathrm{f}(X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}, X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{C}}) = 0 \\ \\ \mathrm{f}(X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{C}}, X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{B}}) = 0 \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{f}(X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}, X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{B}}) = 0 \,, \tag{15}$$

cuja validade simultânea requer que as três funções sejam da forma

$$\begin{aligned} &\mathrm{f}(X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}, X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{C}}) = \mathrm{g}(X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}) - \mathrm{g}(X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{C}}) \\ &\mathrm{f}(X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{C}}, X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{B}}) = \mathrm{g}(X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{C}}) - \mathrm{g}(X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{B}}) \\ &\mathrm{f}(X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{B}}, X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}) = \mathrm{g}(X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{B}}) - \mathrm{g}(X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}) \quad , \end{aligned} \tag{16}$$

onde g é uma função adequada. Repare-se que a soma das três equações (16) resulta nula. Consequentemente, em virtude de as funções f terem de ser nulas na situação de equilíbrio térmico, em resultado das eq. (16) as funções g terão que obedecer à relação de igualdade:

$$\mathrm{g}(X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}) = \mathrm{g}(X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{B}}) = \mathrm{g}(X_{\mathrm{i}}^{\mathrm{C}}) \quad . \tag{17}$$

——————————————————————————————— ■

O princípio zero implica, pois, a existência de uma propriedade intensiva, g, função de estado, tal que se dois ou mais sistemas estão em equilíbrio térmico aquela propriedade toma o mesmo valor em todos esses sistemas. A propriedade intensiva comum aos sistemas considerados chama-se **temperatura**, *T*. Por outras palavras: sistemas em equilíbrio térmico estão à mesma temperatura. Em particular, a condição *(ii)* de **equilíbrio térmico** (*cf.* secção **4**) para um sistema heterogéneo com φ fases escreve-se

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \ldots = T^{\varphi} \quad . \tag{18}$$

Escalas de temperatura

Do que se disse resulta a possibilidade de avaliar o estado térmico de três ou mais sistemas sem ser preciso levar cada um deles a contacto directo com todos os outros. Um dos sistemas é seleccionado – tomado para referência – e é posto

sucessivamente em contacto com cada um dos restantes. Esse sistema de referência é um **termómetro**[8]. Para atribuir valores numéricos à temperatura é necessário estabelecer uma relação entre esses valores e os de uma propriedade adequadamente escolhida da substância termométrica ou do próprio termómetro: por exemplo o seu volume, a sua resistência eléctrica, etc. Uma tal relação funcional deverá possuir características bem definidas: por razões óbvias, essa função terá de ser monótona, contínua e unívoca. É este o fundamento da construção de **escalas empíricas de temperatura**. Como é evidente, pode existir uma quase infinidade destas escalas. Porém, sabe-se já que, com base no segundo princípio da termodinâmica e no teorema de Carnot, é possível estabelecer uma escala de temperaturas independente da natureza e das propriedades da substância termométrica, isto é, uma **escala absoluta de temperatura**. Como se sabe, também, o zero de temperatura absoluta é inacessível à experiência.

A unidade SI de temperatura absoluta é o **kelvin** (símbolo: K), que se define por meio da relação

$$T_{\mathrm{tr}}(\mathrm{H_2O}) = 273.16\,\mathrm{K} \tag{19}$$

onde o índice inferior $_{\mathrm{tr}}$ designa o ponto triplo (sólido+líquido+gás) da água pura. O valor numérico 273.16 foi escolhido por forma a que desta definição não resultasse para a unidade de temperatura absoluta um valor muito diferente do que se obtinha em escalas (empíricas) anteriormente adoptadas [9].

O instrumento adequado à medição da temperatura absoluta é o termómetro de gás perfeito. Atendendo à equação de estado, eq. (8), tem-se

---

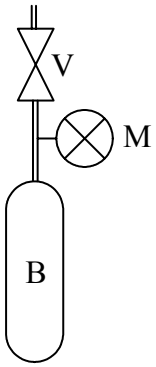
[8] Algumas das caracteristicas essenciais de um termómetro tornam-se, assim, desde já aparentes: deverá ter uma condutibilidade térmica elevada e uma capacidade calorífica relativamente baixa, para que a medição seja o mais rápida possível e para que dela resulte uma perturbação mínima do estado térmico do sistema cuja temperatura se pretende medir. O National Bureau of Standards (USA) tem publicado monografias muito detalhadas e rigorosas acerca da construção e modo de operar alguns tipos de termómetros [2,3].

[9] Em particular, na escala centigrada de Celsius (1742). A propósito desta questão pode ler-se um esclarecedor artigo de W.F. Giauque: " A proposal to redefine the thermodynamic temperature scale", *Nature*, **143** (1939) 623.

$$T_{\mathrm{A}} = T_{\mathrm{B}} \frac{(PV)_{\mathrm{A}}}{(PV)_{\mathrm{B}}} \quad . \tag{20}$$

Por conseguinte, identificando T_{B} com $T_{\mathrm{tr}}(H_2O)$, o valor numérico de outra temperatura absoluta T_{A}**,** qualquer em princípio, obtém-se por simples aplicação da relação anterior, conhecido que seja o valor do produto (PV) nos dois estados, A e B, ou o seu quociente. Este processo tem sido utilizado para fazer medidas desde cerca de 1.3 K até valores superiores a 1300 K. Porém, a medição rigorosa da temperatura absoluta, T, com este tipo de instrumentos é morosa e difícil, exigindo um vasto conjunto de aparelhagem muito sofisticada que hoje só os laboratórios-padrão de alguns países mantêm. Além disto, as correcções a aplicar são relativamente complexas.

Exercício 1
Na figura a seguir mostra-se um esquema de um termómetro de gás.



Este tipo de termómetro é essencialmente constituido por um reservatório (B), onde se introduz o gás utilizando a válvula (V) que permite controlar a quantidade de gás no reservatório medindo a pressão no manómetro (M). Quando se coloca o reservatório no interior duma célula de ponto triplo, na qual água líquida, gelo e vapor coexistem em equilíbrio, lê-se a pressão do gás à temperatura do ponto triplo da água. Introduzindo o reservatório, com a

mesma quantidade de gás, no sistema cuja temperatura se pretende medir lê-se a pressão nas condições do sistema. Admitindo ou retirando gás através da válvula, pode-se alterar a quantidade de substância no reservatório. Repetindo a operação n vezes tem-se acesso a n+1 pares de valores: pressão no sistema à temperatura desconhecida e pressão à temperatura do ponto triplo da água. A tabela seguinte refere-se a medições deste tipo em que o sistema a temperatura desconhecida é o zinco fundente à pressão de 1 atm.

P(ponto triplo da água) / mmHg	1000.0	750.0	500.0	250.0
P(imersão em Zn fundente) / mmHg	1535.3	1151.6	767.82	383.95

Determinar a temperatura absoluta de fusão do zinco a partir destes dados.

Resolução

O termómetro de gás constitui o instrumento adequado para a medição da temperatura absoluta. A determinação é efectuada com base na equação de estado dos gases perfeitos, $PV=n\mathrm{R}T$. O estado de gás perfeito é um estado limite, quando a pressão tende para zero. Os valores da pressão lidos no decurso da operação são significativamente diferentes de zero e, deste modo, o valor da temperatura θ na escala do termómetro de gás não corresponde ao valor da temperatura absoluta que se pretende medir. Mais rigorosamente deve escrever-se, para o termómetro de gás, que $PV=n\mathrm{R}\theta$. Aplicando a equação anterior às duas situações, aquela em que o reservatório é introduzido no sistema cuja temperatura se pretende medir, em que a pressão é P, e aquela em que o reservatório do termómetro é introduzido na célula de ponto triplo em que a leitura da pressão corresponde a $P_{\text{célula}}$, obtém-se

$$\frac{\theta}{\theta_{\text{célula}}} = \frac{(PV)}{(PV)_{\text{célula}}} \quad ,$$

uma vez que a quantidade de gás, n, se mantém constante no decurso das duas leituras. Desde que o volume do reservatório se mantenha constante será

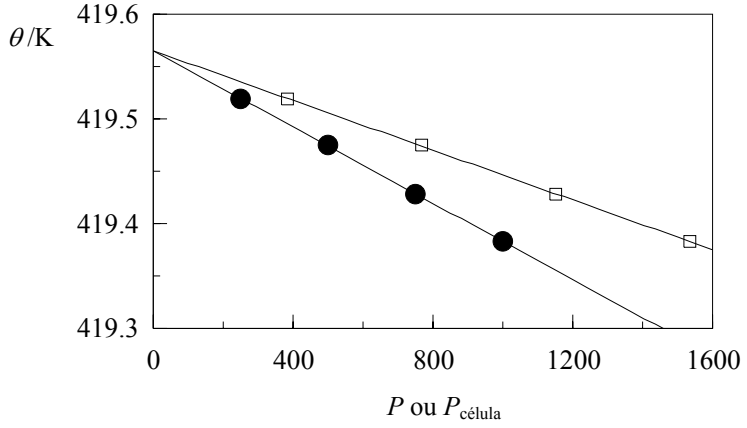
$$\theta = \theta_{\text{célula}} \frac{(P)}{(P)_{\text{célula}}} \quad .$$

A temperatura do ponto triplo da água é um ponto fixo primário na escala prática de temperatura ITS-90. A sua utilização no estabelecimento da escala de temperatura do termómetro de gás é feita de modo que $\theta_{\text{célula}} = T_{\text{célula}}(\mathrm{H_2O}) =$ 273.16 K, pelo que $\theta = 273.16\,(P)/(P)_{\text{célula}}$.

Podemos consequentemente construir a tabela seguinte:

$P_{\text{célula}}$ / mmHg	P / mmHg	θ
1000.0	1535.3	419.383
750.0	1151.6	419.428
500.0	767.82	419.475
250.0	383.95	419.519

e representar θ em função de $P_{\text{célula}}$ ou em função de P com o objectivo de encontrar o valor de θ à pressão zero (por extrapolação). Este valor de temperatura será coincidente com o da temperatura absoluta (de gás perfeito).



Representação de θ em função de P e de $P_{\text{célula}}$.

Às rectas assinaladas na figura correspondem as equações:
(□) $\theta = 419.565 - 1.820 \times 10^{-4} P_{\text{célula}}$ e (●) $\theta = 419.565 - 1.186 \times 10^{-4} P$
Consequentemente a temperatura de fusão do zinco na escala ITS-90 é de 419.565 K, valor que resulta de qualquer das equações quando P=0 ou $P_{\text{célula}}$=0.

Vulgarizou-se, por isso, o uso de termómetros que se prestem a uma utilização mais expedita – por exemplo, termómetros de resistência de platina – calibrados a certas temperaturas rigorosamente determinadas na escala absoluta. As temperaturas intermédias são obtidas através de funções interpoladoras, mais ou menos complexas, tais que as diferenças entre valores interpolados e valores exactos na escala absoluta sejam mínimas (da ordem de 10^{-3} K ou inferiores)[(10)]. Aparecem assim as chamadas escalas práticas de temperatura absoluta. Por decisão da Conférence Génerale de Poids et Mesures a escala prática de temperatura

(10) A este propósito pode ver-se: R. N. Goldberg, R. D. Weir, *Pure & Appl. Chem.* 64 (1992) 1545-1562.

hoje adoptada internacionalmente é a denominada escala **ITS-90** (abreviatura de International Temperature Scale, de 1990). Os pontos fixos primários desta escala são indicados na Tabela 2. Anteriormente a escala em vigor era a denominada IPTS-68, cujos pontos fixos primários estão também registados na Tabela 2, na versão revista em 1975[(11)].

Tabela 2
IPTS-68 e ITS-90: Pontos fixos primários e respectivas temperaturas

Pontos fixos primários (IPTS-68)	T/K
Ponto triplo do hidrogénio (eq.)	13.81
Ponto de ebuliçao normal do hidrogénio (eq.)	20.28
Ponto de ebulição normal do néon	27.102
Ponto triplo do oxigénio	54.361
Ponto triplo do argon	83.798
Ponto de condensação normal do oxigénio	90.188
Ponto triplo da água	273.16
Ponto de ebulição normal da água	373.15
Ponto de solidificação normal do estanho	505.1181
Ponto de solidificação normal do zinco	692.73
Ponto de solidificação normal da prata	1235.08
Ponto de solidificação normal do ouro	1337.58

Pontos fixos primários (ITS-90)	
Ponto triplo do hidrogénio (eq.)	13.8033
Ponto triplo do néon	24.5561
Ponto triplo do oxigénio	54.3584
Ponto triplo do argon	83.8058
Ponto triplo do mercúrio	234.3156
Ponto triplo da água	273.16
Ponto de fusão normal do gálio	302.9146
Ponto de solidificação normal do índio	429.7485
Ponto de solidificação normal do estanho	505.078
Ponto de solidificação normal do zinco	692.677
Ponto de solidificação normal do alumínio	933.473
Ponto de solidificação normal da prata	1234.93
Ponto de solidificação normal do ouro	1337.33
Ponto de solidificação normal do cobre	1357.77

(11) *Metrologia* **12** (1976) 7

Desde 1927 que existem escalas de temperatura absoluta internacionalmente adoptadas. Estão estabelecidas as metodologias para calcular com rigor a interconversão de temperaturas nas diferentes escalas[(12)].

Exercício 2

No laboratório químico da Universidade da Califórnia, em Berkeley, W. F. Giauque estabeleceu e utilizou durante cerca de trinta anos uma escala de temperaturas na qual aos pontos de fusão do gelo e de ebulição normal do oxigénio correspondiam, respectivamente, os valores 273.11 e 90.13 K.
A temperatura do ponto triplo do HCl, determinada por W. F. Giauque e R. Wiebe [*J Am. Chem. Soc.* **50** (1928)101] é, na escala supracitada, 158.91 K.
Determinar o valor da temperatura do ponto triplo do HCl nas escalas IPTS-68 e ITS-90.

Resolução

Sejam $T^{\mathrm{G}}_{\mathrm{H2O}}$, $T^{\mathrm{G}}_{\mathrm{HCl}}$, $T^{\mathrm{G}}_{\mathrm{O2}}$ as temperaturas do ponto triplo da água, do ponto triplo do HCl e do ponto de ebulição normal do oxigénio na escala utilizada por Giauque. Sejam T^{68}_{H2O}, T^{68}_{HCl}, T^{68}_{O2} as temperaturas correspondentes na escala IPTS-68. As duas escalas não são do mesmo comprimento. No entanto, $(T^{68}_{\mathrm{HCl}} - T^{68}_{\mathrm{O2}})$ e $(T^{\mathrm{G}}_{\mathrm{HCl}} - T^{\mathrm{G}}_{\mathrm{O2}})$ deverão representar igual fracção das escalas respectivas. Assim:

$$\frac{T^{68}_{\mathrm{HCl}} - T^{68}_{\mathrm{O2}}}{T^{68}_{\mathrm{H2O}} - T^{68}_{\mathrm{O2}}} = \frac{T^{\mathrm{G}}_{\mathrm{HCl}} - T^{\mathrm{G}}_{\mathrm{O2}}}{T^{\mathrm{G}}_{\mathrm{H2O}} - T^{\mathrm{G}}_{\mathrm{O2}}}$$

ou,

$$T^{68}_{\mathrm{HCl}} = T^{68}_{\mathrm{O2}} + \frac{T^{\mathrm{G}}_{\mathrm{HCl}} - T^{\mathrm{G}}_{\mathrm{O2}}}{T^{\mathrm{G}}_{\mathrm{H2O}} - T^{\mathrm{G}}_{\mathrm{O2}}} \times (T^{68}_{\mathrm{H2O}} - T^{68}_{\mathrm{O2}}) \quad .$$

Tendo em conta os valores de T^{68}_{H2O}, T^{68}_{HCl}, T^{68}_{O2} na Tabela 2, vem

$$T^{68}_{\mathrm{HCl}} = 90.188 + \frac{158.91 - 90.13}{273.11 - 90.13} 90.13 \times (273.16 - 90.188)$$
$$= 158.965 \text{ K} \quad ,$$

(12) Para isto podem ver-se as seguintes referências: R. L. Rusby, *J. Chem. Thermodynamics*, **23** (1991) 1153-1161 e T. B. Douglas, *J. Research NBS*, **5** (1969) 451-470. É também interessante a consulta de J. H. Hust, "A compilation and historical review of temperature scale differences", *Cryogenics* **9** (1969) 443.

que, atendendo à incerteza experimental das medidas originais, é 158.97 K.
Passemos agora a determinar o valor da temperatura do ponto triplo do HCl na escala ITS-90. Consultando na Tabela 2 os pontos fixos primários ITS-90 verificamos que o ponto de ebulição normal do oxigénio não é um ponto fixo primário nesta escala. Assim, não é possível comparar directamente a escala de Giauque com a ITS-90. No entanto, esta pode ser comparada com a IPTS-68. Para isso vamos ter que seleccionar novos pontos fixos primários comuns às duas escalas. Seleccionamos então, o ponto triplo da água e o ponto triplo do argon. A temperatura deste último é, aliás, próxima da do ponto de ebulição normal do oxigénio. Seguindo um raciocínio análogo ao da primeira parte do problema, somos conduzidos a :

$$T_{\mathrm{HCl}}^{90} = T_{\mathrm{Ar}}^{90} + \frac{T_{\mathrm{HCl}}^{68} - T_{\mathrm{Ar}}^{68}}{T_{\mathrm{H2O}}^{68} - T_{\mathrm{Ar}}^{68}} \times (T_{\mathrm{H2O}}^{90} - T_{\mathrm{O2}}^{90}) \quad .$$

Substituindo pelos valores respectivos, obtemos:

$$T_{\mathrm{HCl}}^{90} = 83.8058 + \frac{158.965 - 83.798}{273.16 - 83.798} 90.13 \times (273.16 - 83.8058)$$

$$= 158.970 \text{ K} \quad ,$$

ou seja 158.97 K.
Existe uma maneira mais expedita de converter a temperatura da escala IPTS-68 para ITS-90: a que utiliza a tabela das diferenças (T^{90}-T^{68}), dadas no Apêndice 1. A tabela, para temperaturas acima de 100 K, apresenta valores espaçados de 10 K: 150 K < T_{HCl}^{90} < 160 K. Neste intervalo é (T^{90}-T^{68}) = 0.014 K. Teremos então: $T_{\mathrm{HCl}}^{90} = T_{\mathrm{HCl}}^{68} + 0.014 = 158.965 + 0.014 = 158.979$ que, arredondado ao cK, é 158.98 K. A diferença que se verifica no valor de T_{HCl}^{90} obtido por um e outro método é de apenas 1cK, devido ao facto de no primeiro método se ter admitido que a temperatura entre os dois pontos fixos primários considerados (pontos triplos do argon e da água) varia duma forma linear, aproximação menos rigorosa do que a que é fornecida pela tabela em apêndice.

As escalas Celsius (ºC) e Fahrenheit (ºF) são talvez os mais conhecidos exemplos de escalas práticas de temperatura não absoluta. A escala prática de temperatura absoluta associada à escala Fahrenheit é a escala Rankine (ºR). As relações de **conversão da temperatura** entre as quatro escalas mencionadas sumariam-se da Tabela 3, fazendo-se na Figura 2 a comparação de alguns pontos notáveis em cada uma delas. Neste curso, em termodinâmica rigorosa, os valores da temperatura consideram-se expressos em kelvin (ITS-90).

Tabela 3
Relações para conversão de temperaturas[(a)]

T / θ	kelvin	Celsius	Rankine	Fahrenheit
kelvin	T	T+273.15	T/1.8	(T+459.67)/1.8
Celsius	T–273.15	T	(T–491.67)/1.8	(T–32)/1.8
Rankine	1.8T	1.8(T+273.15)	T	T+459.67
Fahrenheit	1.8T–459.67	1.8T+32	T–459.67	T

(a) T é a temperatura em qualquer das escalas que figuram na linha superior da tabela. θ é o valor da temperatura em qualquer das escalas indicadas na coluna da esquerda. Assim, ter-se-á, por exemplo, θ/(ºF) = 1.8 T/(K) –469.67 e θ/(ºR) = 1.8[T/(ºC)+273.15]. Na escrita destas expressões usámos a notação segundo a qual o valor de qualquer grandeza física (G) é igual ao produto de um número (N) pelas unidades (U) em que está expressa: G = N × U. O quociente G / U é, assim, um número puro. Manter-se-á esta convenção ao longo do texto.

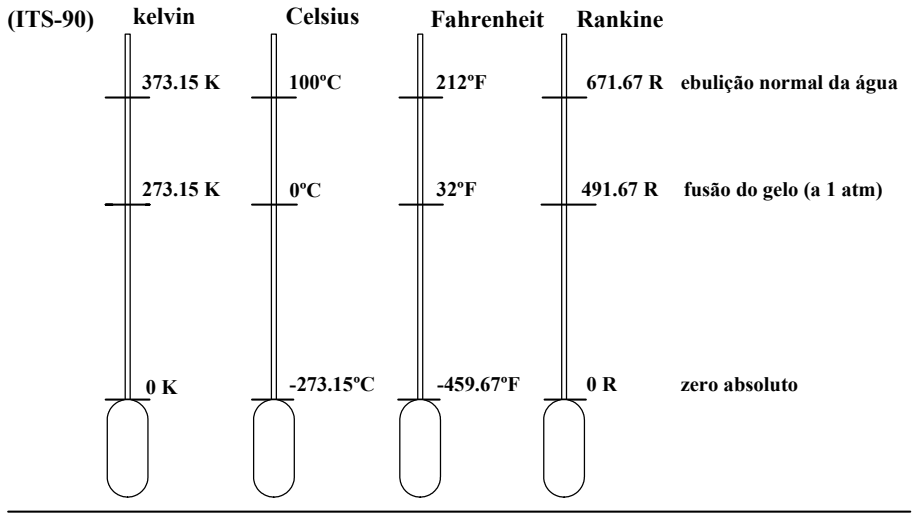
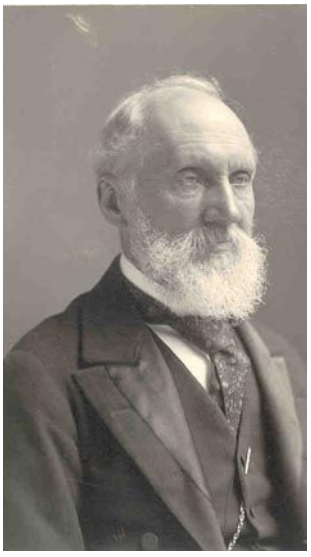


Figura 2. Comparação de valores notáveis em escalas de temperatura mais comuns.

Ao contrário do que possa pensar-se, está ainda viva a investigação científica no domínio da termometria, com o objectivo de definir uma escala prática cujos valores sejam os mais próximos possível dos da temperatura absoluta em intervalos de temperatura cada vez maiores e, também, com a finalidade de desenvolver e avaliar os instrumentos mais adequados à materializacão dessa escala. Para aprofundar

conhecimentos neste campo podem consultar-se as referências [4] e [5] que contêm óptimos artigos de revisão. Sobre o mesmo assunto existe uma série de publicações editadas sob o título genérico *Temperature: its measurement in science and industry*, na sequência de reuniões de especialistas patrocinadas pelo American Institute of Physics e pelo National Bureau of Standards (USA) desde 1919. Muito recentemente foi publicada a obra *Measurement of the thermodynamic properties of single phases* (in *Experimental Thermodynamics*, vol. V, A. R. H. Goodwin, K. N. Marsh, W. A. Wakeham eds., for IUPAC, Elsevier, Amsterdam, 2003) que contém detalhada análise e os pormenores para medição rigorosa da temperatura (e outras propriedades fundamentais: pressão, densidade, coeficientes de virial, etc.).



William Thomson (Lord Kelvin) (n. 1824, Belfast, Irlanda; f. 1907, Netherhall, Escócia)

Filho de um professor de Matemática da Universidade de Glasgow, W. Thomson começou a frequentar a universidade aos dez anos. Aos 15 anos foi-lhe atribuído um prémio universitário. Familiarizou-se com os trabalhos dos mestres franceses (Fourier, Lagrange, Laplace) e, em 1841, já na Universidade de Cambridge, publicou o seu primeiro trabalho científico. Foi nomeado professor da Universidade de Glasgow, onde colaborou com Stokes. Propôs a adopção da escala de temperatura termodinâmica, com fundamento nos trabalhos de S. Carnot, e observou o abaixamento de temperatura que acompanha a expansão dos gases no vazio (efeito de Joule-Thomson). Fez contribuições importantes para a Electricidade e a sua participação foi fundamental no estabelecimento do primeiro cabo submarino transatlântico. Foi nomeado barão.

Exercício 3

Suponha que das substâncias indicadas na tabela seguinte se pretendia seleccionar uma delas, com vista à sua aplicação em termometria. Cada um dos termómetros seria calibrado nos pontos de fusão e de ebulição normal da água, a que correspondem os valores 0 e 100 na escala centígrada (também chamada escala Celsius). Comparar os valores de temperatura lidos em cada um dos termómetros com o valor correspondente a 50^0C na escala que se usa como referência (Celsius). É dado o volume específico das duas substâncias em função da temperatura.

t/ºC	v/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	
	H_2O	Hg
0	1.00021	0.073556
50	1.01215	0.074225
100	1.04344	0.074898
200	1.15645	0.076266

Resolução

Em cada termómetro atribui-se o valor 0ºC à leitura realizada com o instrumento imerso em gelo fundente e o valor 100 ºC à leitura correspondente à imersão em água em ebulição à pressão de 1 atm. As variações de temperatura dão origem a variações de volume do fluido contido em cada um dos instrumentos. Assim, para o termómetro de água o aumento de volume originado pela variação de temperatura desde 0ºC até 100ºC é

$$\Delta V = 1.04344 - 1.00021 = 0.04323 \text{ cm}^3 \quad ,$$

supondo que a massa de fluido contida neste termómetro é 1 g. Portanto, a variação de volume que corresponde, em média, a uma variação de 1ºC de temperatura é

$$\Delta V/\Delta T = 0.04323 / 100.0 = 4.323\times10^{-4} \text{ cm}^3/\text{ºC}$$

que dá, portanto, a 50 ºC uma leitura de

$$(1.01215\text{-}1.00021) / 4.323\times10^{-4} = 27.6 \text{ ºC}$$

Como se vê este valor é muito diferente do que se lê na escala que serviu de padrão (50ºC). Procedendo de forma análoga obtém-se a tabela:

t/ºC	valor da temperatura lido em cada termómetro, em ºC	
	H_2O	Hg
0	0.0	0.0
50	27.6	49.9
100	100.0	100.0
200	361.4	201.2

Conclui-se que o mercúrio é um bom fluido no que respeita à sua possível aplicação em termometria no intervalo de temperaturas de 0ºC a 100ºC, ao contrário da água.

6. Expressão combinada dos primeiro e segundo princípios da termodinâmica (em sistemas homogéneos fechados). Energia interna e entropia.

Primeiro princípio. Energia interna

Continuando a rever questões já conhecidas, considere-se agora um sistema homogéneo fechado onde não tenham lugar reacções químicas, isto é, onde a quantidade de substância, n_i, de cada espécie química permaneça constante. Quer dizer, se existirem c espécies, será:

$$\mathrm{d}\,n_i = 0 \quad , \qquad i = 1, 2, \ldots, c \quad . \tag{21}$$

De acordo com o **primeiro princípio da termodinâmica** existe uma função de estado – denominada **energia interna**, U – tal que a variação dU dessa função numa transformação elementar é dada por

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W \quad , \tag{22}$$

onde δQ e δW representam, respectivamente, o calor e o trabalho transferidos nessa transformação elementar. Recorde-se que δQ e δW não são "variações" de Q e W, uma vez que calor e trabalho não são propriedades termodinâmicas do sistema; usámos o símbolo δ para significar "quantidade infinitesimal".[13]

A energia interna do sistema resulta, como se sabe, da energia potencial intermolecular, da energia cinética tranlacional das partículas e das energias electrónica, vibracional, rotacional, etc. das próprias moléculas. (Ignora-se aqui a contribuição das forças nucleares, cuja constância se admite ao longo dos processos que nos interessam.) Das várias parcelas só a primeira depende da posição e das orientações relativas das partículas que constituem o sistema, pelo que recebe a designação de **energia interna configuracional**, U_{conf}; as restantes contribuições são características de cada molécula considerada isoladamente e, por isso, à sua soma pode chamar-se **energia interna molecular** ou **intrínseca**, U_{int}; logo,

$$U = U_{conf} + U_{int} \quad , \tag{23}$$

---

[13] Em rigor, o primeiro princípio apenas exige que a soma algébrica de Q e W seja infinitesimal. Optou-se por escrever o segundo membro da equação (22) na forma indicada (δQ e δW) para uniformizar a notação.

onde se considerou englobada em U_{int} a contribuição da energia cinética translacional que, de acordo com a *Teoria Cinética dos Gases*,[14] depende exclusivamente da temperatura. Como é obvio, a energia interna, U, é uma propriedade extensiva do sistema.

James P. Joule (n. 1818, Salford, Inglaterra; f. 1889, Manchester, Inglaterra)
Filho de um próspero fabricante de cerveja, Joule foi educado em casa, onde J. Dalton foi seu tutor. Realizou notáveis experiências em laboratórios que concebeu e mandou construir na sua própria casa, das quais concluiu a lei da conservação da energia e o valor do equivalente mecânico do calor. Em associação com W. Thomson descobriu o chamado efeito de Joule-Thomson. Foi membro da Royal Society e gozou de grande prestígio no seu país. A unidade SI de energia tem o seu nome.

Nas condições simplificativas que temos vindo a admitir só há a considerar o **trabalho** das forças de pressão actuando segundo a normal à fronteira. Logo,

$$\delta W = -P\,dV \quad , \tag{24}$$

pois

$$-P\,dV = -(F/A)\,dV = -(F/A)\,A\,d\ell = -F\,d\ell = \delta W \quad ,$$

onde $dV = A d\ell$ é o elemento de volume do sistema e F é a resultante das forças (de pressão) que actuam sobre a área A da fronteira.

Segundo princípio. Entropia

Por outro lado, o **segundo princípio da termodinâmica** introduz a função **entropia**, S, tal que numa transformação (reversível) elementar é

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad , \tag{25}$$

onde T é a temperatura do sistema.

---

(14) Veja-se o vol 2, onde o assunto é desenvolvido.

Substituindo δW e δQ, dados pelas eqs. (24) e (25), na eq. (22) vem

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V \quad , \tag{26}$$

expressão combinada dos primeiro e segundo princípios da termodinâmica (para sistemas homogéneos fechados).

A interpretação física do conceito de entropia acha-se ligada ao grau de desordem do sistema ou, noutra acepção, à falta de **informação** que sobre ele existe. É oportuno recordar que esse grau de desordem ou essa falta de informação se exprimem quantitativamente, segundo Boltzmann, através do chamado **número de complexões**, Ω, do sistema:

$$S = \mathrm{k_B} \ln \Omega \quad , \tag{27}$$

como é sabido da Mecânica Estatística. Nesta expressão,

$$\mathrm{k_B} = \mathrm{R/N_A} = 1.380662\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

é a **constante de Boltzmann** (constante dos gases por molécula) e Ω representa o número de estados quânticos compatíveis com o estado termodinâmico macroscópico do sistema.[15]

---

[15] Quer dizer: se o estado termodinâmico de um sistema contendo N partículas for definido, por exemplo, pelos valores da sua energia interna, *U*, e do volume que ocupa, *V*, então Ω será o número de maneiras possíveis de distribuir as N partículas pelos estados quânticos (níveis de energia) que lhes são acessíveis, de tal forma que de cada uma das distribuições resultem, à escala macroscópica, os mesmos valores de *U* e de *V*. É evidente que quanto maior for Ω menor será a informação que possuímos sobre o sistema, visto que o estado quântico em que ele se encontra poderá ser qualquer um dentre os Ω estados possíveis. Do ponto de vista da Mecânica Estatística estes Ω estados quânticos são inteiramente equivalentes (igualmente prováveis), pois conduzem à mesma energia para o sistema.

7. Funções características. Relações de Maxwell.

A eq. (26) mostra que em sistemas homogéneos fechados a **energia interna** se escreve como função das variáveis independentes entropia e volume:

$$U = U(S,V) \quad . \tag{28}$$

Diz-se, então, que U é a **função característica** associada ao par, ou é a função caracterizada pelo par, de variáveis independentes (S ,V). Também se diz que S e V são as variáveis naturais associadas à função U. Nem sempre, porém, S e V constituirão a escolha mais apropriada para desempenhar o papel de variáveis independentes, surgindo, portanto, a necessidade de considerar outras funções características. Assim, definem-se as funções seguintes:

entalpia, H,

$$H = U + PV \quad , \tag{29}$$

energia ou **função de Helmholtz**,[16] A,

$$A = U - TS \quad , \tag{30}$$

energia ou **função de Gibbs**,[16] G

$$G = H - TS \ . \tag{31}$$

Na forma diferencial ter-se-á, então, para a entalpia

$$\begin{aligned} \mathrm{d}H &= \mathrm{d}U + \mathrm{d}(PV) \\ &= (T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V) + P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{dP} \end{aligned}$$

ou seja

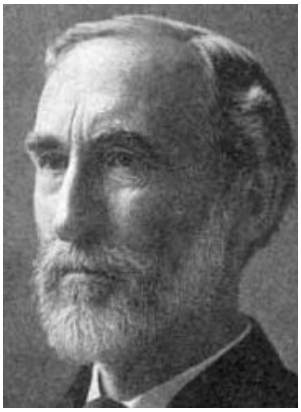
$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P \quad . \tag{32}$$

Portanto, conclui-se que:

$$H = H(S, P) \quad , \tag{33}$$

---

[16] Em alguns textos A e G aparecem designados por 'energias livres' de Helmholtz e de Gibbs, respectivamente. O uso destas designações não tem sido encorajado, para evitar uma possivel confusão. O mesmo se diz relativamente ao uso de 'energia livre' (para A) e 'entalpia livre' (para G), que se pode encontrar em livros mais antigos.



Josiah W. Gibbs (n. 1839, New Haven, EUA; f. 1903, New Haven, EUA)

Doutorou-se em Engenharia na Universidade de Yale, em 1863 (obtendo o segundo Ph.D concedido nos Estados Unidos). Durante um ano visitou universidades europeias (Paris, Berlim, Heidelberg) voltando a Yale, onde permaneceu durante todo o resto da sua vida e foi professor de Física Matemática a partir de 1871. Em 1878 publicou o original trabalho intitulado *On the equilibrium of heterogeneous substances*, em que introduziu o conceito de potencial químico e definiu a regra das fases. A partir de 1890 desenvolveu os trabalhos de Boltzmann no domínio da Mecânica estatística. Devido ao seu feitio modesto, à pouca circulação da revista em que os seus trabalhos foram publicados e às suas dificuldades de comunicação, só veio a ter reconhecimento científico mais tarde, devido à divulgação que Maxwell e van der Waals emprestaram às suas teorias.

Hermann von Helmholtz (n. 1821, Potsdam, Alemanha; f. 1894, Berlim, Alemanha)

Formou-se em Medicina na Universidade de Berlim. Em pagamento da sua bolsa de estudos serviu como cirurgião do exército durante oito anos. Foi professor de Fisiologia nas Universidades de Königsberg e de Heidelberg. Mais tarde, com cinquenta anos, foi nomeado professor de Física na Universidade de Berlim. Em 1847 apresentou argumentos importantes para a aceitação do princípio da conservação da energia. Dedicou-se, depois, à investigação nos domínios da Fisiologia e da Electroquímica. Só mais tarde (1880-1882) voltou à Termodinâmica, estabelecendo a função A, que tem o seu nome, e propondo a distinção entre energia "livre" e energia "ligada". É-lhe inteiramente devida a chamada equação de Gibbs-Helmholtz. Recebeu numerosas distinções e gozou de enorme prestígio científico. Foi director do Physikalische-technische Reichanstalt.

ou seja, conclui-se, que H é a função característica associada às variáveis independentes S e P, ou que é a função de estado caracterizada por este par de variáveis. A entalpia, H, é a função conveniente para tratar problemas envolvendo a quantidade de calor. Basta que reparemos que, a pressão constante ($dP = 0$), o segundo membro da eq. (32) se reduz a ($T dS$), produto que se identifica com a quantidade de calor transferida nas transformações a pressão constante (*i. e.*, em vaso aberto).

De forma análoga se chegaria a

$$dA = - S\, dT - P\, dV \quad , \tag{34}$$

donde

$$A = A\,(T, V) \quad . \tag{35}$$

A função de Helmholtz, A, é de conveniente utilização nos problemas em que se definem o volume e a temperatura do sistema. É importante em Termodinâmica Estatística.

De modo idêntico,

$$dG = V\, dP - S\, dT \quad , \tag{36}$$

que mostra ser

$$G = G\,(P, T) \quad . \tag{37}$$

Ver-se-á que a função de Gibbs, G, desempenha um papel fundamental em toda a termodinâmica do equilíbrio de fases (e em termodinâmica da reacção química).

À semelhança de U, as propriedades H, A e G são também extensivas,como se depreende das definições respectivas. Correspondem-lhes propriedades intensivas molares: U_m , H_m , A_m e G_m.

■ ———————————————————————————————

As funções H, A e G podem obter-se de U duma forma sistemática por aplicação da **transformação de Legendre**. Como se sabe da Matemática, se Y for função de n variáveis (naturais ou canónicas) $X_1, X_2, \ldots , X_n$, tal que

$$dY = C_1\, dX_1 + C_2\, dX_2 + \ldots + C_n\, dX_n \quad , \tag{38}$$

existem $(2^n - 1)$ funções τ_i, relacionadas com Y e denominadas transformadas de Legendre, definidas por

$$\begin{aligned}
&\tau_1 = \tau_1 (C_1, X_2, X_3, \ldots , X_n) = Y - C_1 X_1 \\
&\tau_2 = \tau_2 (X_1, C_2, X_3, \ldots , X_n) = Y - C_2 X_2 \\
&\ldots \quad \ldots \\
&\tau_n = \tau_n (X_1, X_2, X_3, \ldots , C_n) = Y - C_n X_n \\
&\tau_{1,2} = \tau_{1,2} (C_1, C_2, X_3, \ldots , X_n) = Y - C_1 X_1 - C_2 X_2 \\
&\ldots \quad \ldots \\
&\tau_{1,2,\ldots,n} = \tau_{1,2,\ldots,n} (C_1, C_2, \ldots , C_n) = Y - \sum_{i=1}^{n} C_i X_i \quad ,
\end{aligned} \tag{39}$$

cujas variáveis canónicas respectivas são as que se indicam entre parêntesis. No caso particular em que $Y \equiv U(S, V)$ tem-se n=2 e, por conseguinte, haverá $2^2 - 1 = 3$ transformadas de Legendre. Comparando as eqs. (26) e (38) é $C_1 = -P$, $C_2 = T$, $X_1 = V$ e $X_2 = S$, pelo que as transformadas serão:

$$\begin{aligned}
&\tau_1 = \tau_1 (-P, S) = U + PV \equiv H \\
&\tau_2 = \tau_2 (V, T) = U - TS \equiv A \\
&\tau_{1,2} = \tau_{1,2} (-P, T) = U + PV - TS \equiv G \quad ,
\end{aligned} \tag{40}$$

idênticas, portanto, às funções características que acabámos de definir. Se em vez da eq. (26) tivessemos considerado como ponto de partida a relação que dela resulta por explicitação da variação de entropia,

$$dS = \frac{P}{T} dV + \frac{1}{T} dU \quad , \tag{41}$$

isto é,

$$S = S (V, U) \quad , \tag{42}$$

e se aplicassemos, agora, a transformação de Legendre a $Y \equiv S$ obter-se-iam novas funções características, denominadas **funções de Massieu**:

$$\begin{aligned}
&\Lambda = \Lambda\left(\frac{P}{T}, U\right) = S - \frac{P}{T} V \\
&\Psi = \Psi\left(V, \frac{1}{T}\right) = S - \frac{1}{T} U \\
&\phi = \phi\left(\frac{P}{T}, \frac{1}{T}\right) = S - \frac{P}{T} V - \frac{1}{T} U \quad ,
\end{aligned} \tag{43}$$

onde ϕ é mais conhecida pela designação de **função de Planck**. A partir deste conjunto de quatro funções (S, Λ, Ψ, ϕ) é possivel desenvolver uma formulação da

termodinâmica paralela e equivalente à que tem por base as funções U, H, A e G. Porém, sendo P/T e $1/T$ as variáveis intensivas do novo conjunto de funções, facilmente se conclui que a sua utilidade para a descrição dos processos que nos interessam é limitada. Usaram-se por vezes em Termodinâmica dos processos irreversíveis.

■

Sendo U, H, A e G propriedades termodinâmicas, terão que satisfazer as relações (4) e (5) (*cf.* pg. 10). Assim, considerando sucessivamente $X_3 \equiv U$, H, A, G e notando que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \tag{44}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \tag{45}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \tag{46}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad , \tag{47}$$

obtêm-se as quatro expressões seguintes:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \tag{48}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \tag{49}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{50}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad , \tag{51}$$

conhecidas pela designação de **relações de Maxwell**, que são, portanto, relações entre as primeiras derivadas mútuas das variáveis naturais.

Todas as propriedades termodinâmicas podem ser expressas em termos de uma das funções características e das derivadas parciais desta em relação às variáveis naturais que lhe estão associadas. Por exemplo, em termos de $G = G(P, T)$, podemos escrever

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \tag{46}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \tag{47}$$

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \tag{52}$$

$$U = H - PV = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \tag{53}$$

$$A = U - TS = G - P\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad . \tag{54}$$

cujos segundos membros só envolvem G e as suas derivadas. É por isto que qualquer das expressões que relacionam as funções características com as respectivas variáveis independentes se diz uma **relação termodinâmica fundamental**: todas as propriedades termodinâmicas do sistema podem obter-se a partir de uma tal relação, através de simples operações matemáticas.

■ ———————————————————————————————

Existe uma forma de dispor as variáveis termodinâmicas (devida a F. König e M.Born, 1929) que permite relembrar rapidamente as equações diferenciais que relacionam as funções características com as variáveis independentes que lhes estão associadas, isto é, as eqs. (26), (32), (34) e (36), e que fornece, ainda, as quatro relações de Maxwell, eqs. (48) a (51). Trata-se do chamado **quadrado termodinâmico** (ou melhor, de um dos diagramas conhecidos por essa designação[17]), representado na Figura 3. Faz-se corresponder uma função

———————————————————

[17] Outros diagramas semelhantes e uma explanação da metodologia para os obter podem encontrar-se em H. B. Callen [6].

característica (*A*, *G*, *H*, *U*) a cada um dos lados do quadrado, por ordem alfabética no sentido directo. Orientam-se os sentidos das diagonais de modo que as setas apontem para os vértices adjacentes ao lado *A*. Nos vértices do quadrado escrevem-se as variáveis independentes de tal forma que cada uma das funções características fique ladeada pelas variáveis independentes que lhe estão associadas.

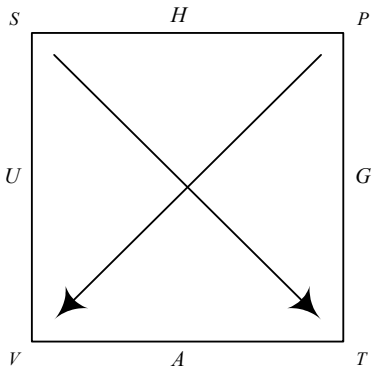


Figura 3. Um "quadrado termodinâmico".

(Notar que os produtos diagonais, *PV* e *TS*, têm as dimensões de uma energia.) A partir da observação do quadrado, a escrita de cada uma das expressões diferenciais citadas é imediata, para o que basta ter em conta que

- o coeficiente da diferencial de qualquer variável independente lhe está diagonalmente oposto no quadrado;
- uma variável independente que seja ponto de chegada de uma seta tem o coeficiente da sua diferencial afectado do sinal (−); o sinal (+) aplica-se no caso contrário.

Exemplificando: a função *G* encontra-se, no quadrado, ladeada pelas variáveis independentes *P* e *T*; logo, d*G* será escrita em termos das diferenciais d*P* e d*T*. O coeficiente de d*P* será *V*, visto que é esta a variável diagonalmente oposta a *P*, no quadrado. Como *P* é ponto de partida de uma seta, o coeficiente de d*P* será afectado do sinal (+). Portanto, (+)*V*d*P*. Analogamente, o coeficiente de d*T* será *S*, afectado

do sinal (–) em virtude de T ser ponto de chegada de uma seta diagonal. Isto é, o segundo termo de dG será (–)SdT. Em resumo, dG = VdP – SdT , que é a eq. (36).

Vejamos agora como, por observação do "quadrado", se podem tirar as relações de Maxwell. Observa-se o diagrama frontalmente a um dos lados do quadrado e escrevem-se as variáveis independentes, agrupadas em trios, com a disposição que ocupam no diagrama. Só interessam os dois trios cujo termo intermédio seja uma das duas variáveis independentes mais próximas do observador. Por exemplo, olhando de frente para o lado a que corresponde a função A, veremos o trio $\begin{matrix} S & \\ & \searrow \\ V & & T \end{matrix}$ à nossa esquerda e o trio $\begin{matrix} & P \\ \searrow & \\ V & & T \end{matrix}$ à nossa direita. Da disposição destas variáveis tira-se a correspondente relação de Maxwell, tendo em conta que se os sentidos das duas setas diagonais forem concordantes (do ponto de vista do observador) os sinais dos dois membros da relação procurada serão iguais; se aqueles sentidos forem discordantes os dois membros da relação de Maxwell correspondentes terão sinais contrários. No exemplo que estamos a considerar será, portanto,

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

ou, como é mais correcto escrever,

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

com o mesmo sinal nos dois membros visto que os sentidos das duas setas são concordantes (do ponto de vista do observador colocado de frente para o lado A). Se o observador olhar o quadrado da direita para a esquerda, isto é, de frente para o lado G, verá $\begin{matrix} V & \\ & \searrow \\ T & & P \end{matrix}$ e $\begin{matrix} & S \\ \searrow & \\ T & & P \end{matrix}$ e como, neste caso, os sentidos das diagonais são discordantes, a relação correspondente escrever-se-á

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

ou seja

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

As outras duas relações de Maxwell obtêm-se de forma semelhante.

■

Exercício 4
Um gás perfeito é comprimido, a temperatura constante e igual a 25 ºC, de tal modo que a sua pressão duplica de valor. Calcular a variação de entropia sofrida pelo gás nesta transformação.

Resolução
Tratando-se de uma variação da entropia com a pressão, a temperatura constante, temos, pela eq. (51):

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

Separando variáveis vem

$$\mathrm{d}S = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P \quad .$$

Integrando a relação anterior entre P e $2P$, virá:

$$\Delta S = -\int_P^{2P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P \quad .$$

Para uma mole de gás perfeito, para a qual $V=\mathrm{R}T/P$ e $(\partial V/\partial T)_P = \mathrm{R}/P$, teremos

$$\Delta S = -\int_P^{2P} \frac{\mathrm{R}}{P}\mathrm{d}P = -\mathrm{R}\int_{\ln P}^{\ln(2P)} \mathrm{d}\ln P = \mathrm{R}\ln 0.5 = -5.763\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}. \quad .$$

8. Critérios de equilíbrio.

Pelo **segundo princípio da termodinâmica** a entropia de um sistema isolado não pode diminuir de valor. Quer dizer:

$$\mathrm{d}S_{(\text{sistema isolado})} \geq 0 \quad , \qquad (55)$$

onde a igualdade e a desigualdade se referem, respectivamente, às transformações reversíveis e às transformações irreversíveis em que o sistema possa intervir. Por conseguinte, um sistema isolado só estará em equilíbrio termodinâmico estável quando a sua entropia tiver atingido o valor máximo compatível com a sua energia e o seu volume. Este critério de

equilíbrio, eq. (55), sendo o mais geral possível não é prático, uma vez que por norma não estamos interessados em sistemas isolados. Não é difícil, no entanto, fazer a adaptação ao caso de sistemas fechados, recorrendo às funções características atrás definidas. Consideremos, para isso, um sistema fechado (homogéneo, por hipótese) e o seu exterior. Supondo que a temperatura, T, é a mesma dos dois lados da fronteira[18], o conjunto (sistema fechado + exterior) constitui, globalmente, um sistema isolado. Portanto, atendendo à eq. (55),

$$[\, \mathrm{d}S_{\,(\mathrm{sistema})} + \mathrm{d}S_{\,(\mathrm{exterior})} \,] \geq 0 \quad .$$

Se numa transformação elementar o sistema fechado que nos interessa receber do exterior uma quantidade de calor infinitesimal δQ, virá:

$$\mathrm{d}S_{(\mathrm{sistema})} - \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \quad ,$$

visto que do ponto de vista do exterior (ele próprio, em si mesmo, um outro sistema, fechado também) a quantidade de calor δQ é cedida, e daí o sinal (–) do segundo termo, de acordo com a nossa convenção. Portanto, atendendo à eq. (26), poder-se-á escrever

$$\mathrm{d}S - \frac{(\mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V)}{T} \geq 0 \quad ,$$

onde se omitiu o índice inferior, pois nesta expressão todas as variáveis se referem agora ao sistema (fechado) que nos interessa. Nestas condições é

$$\mathrm{d}U \leq T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V \quad , \tag{56}$$

isto é, num sistema homogéneo fechado que evolua a entropia e volume constantes ($\mathrm{d}S = \mathrm{d}V = 0$) a energia interna não pode aumentar de valor:

$$\mathrm{d}U \leq 0 \qquad (S,\, V = \mathrm{ctes}) \quad . \tag{57}$$

Um tal sistema estará, pois, em equilíbrio estável se a sua energia interna, U,

---

(18) Isto corresponde a supor que o sistema fechado que nos interessa está imerso num banho termostático (o 'exterior'). Se a temperatura não fosse uniforme não haveria equilíbrio térmico.

for mínima. Efectivamente, depois de U atingir um mínimo, qualquer transformação real posterior do sistema, a S e V constantes, conduziria a um aumento da sua energia interna ($\mathrm{d}U>0$), situação incompatível com a condição (57). É por isso que o equilíbrio é estável quando U é mínima: o sistema não tem tendência para abandonar esse estado de equilíbrio desde que a sua evolução só possa fazer-se a S e V constantes. Em conclusão: nas transformações naturais (espontâneas) efectuadas a entropia e volume constantes a energia interna dos sistemas homogéneos fechados só pode diminuir de valor ($\mathrm{d}U<0$); no caso limite de transformações reversíveis é

$$\mathrm{d}U = 0 \qquad (S, V=\text{ctes}) \quad . \tag{58}$$

Obtivemos, assim, um **critério de equilíbrio termodinâmico** para sistemas fechados em termos da função característica U, muito mais cómodo que o critério inicial em termos da entropia, eq. (55), útil quando aplicado a sistemas isolados. A partir da eq. (56) chega-se com facilidade a critérios análogos envolvendo as funções H, A e G:

$$\mathrm{d}H = 0 \qquad (S, P=\text{ctes}) \quad , \tag{59}$$

$$\mathrm{d}A = 0 \qquad (T, V=\text{ctes}) \quad , \tag{60}$$

$$\mathrm{d}G = 0 \qquad (T, P=\text{ctes}) \quad , \tag{61}$$

Por exemplo, basta somar $\mathrm{d}(PV - TS)$ a ambos os membros da eq. (56) para, de imediato, se ser conduzido à eq. (61), válida para as transformações reversíveis isotérmicas e isobáricas de sistemas homogéneos fechados.

É das eqs. (58) a (61) que resulta a designação de **potenciais (termodinâmicos)** para as funções U, H , A e G, visto que é em termos delas que se pode estabelecer a condição de equilíbrio, quando o seu valor é mínimo, como acontece na Mecânica com a função energia potencial. E também porque U, H, A e G gozam da propriedade de que, quando expressas em termos das variáveis independentes que lhes estão associadas, todas as propriedades termodinâmicas de um sistema podem ser calculadas a partir delas por simples operações de derivação (ou diferenciação).

9. Equação de Gibbs-Helmholtz.

Dentre as funções características atrás definidas, as que mais frequentemente aparecem nas aplicações de Termodinâmica Química são a entalpia e a função de Gibbs. A energia interna e a função de Helmholtz, pelo contrário, tornam-se de maior relevância em problemas de natureza teórica, em particular no domínio da Mecânica Estatística. A importância prática da função H deriva de que a variação de entalpia a pressão constante se identifica com a quantidade de calor transferida na transformação. De facto, a maioria das transformações que interessam na prática realizam-se à pressão atmosférica (vaso aberto). Por outro lado, a função G é particularmente relevante porque as suas variáveis naturais (P e T) podem controlar-se com facilidade e medir-se com muito rigor. As duas funções características, G e H, relacionam-se sem dificuldade. De facto da definição de G, eq. (31), tira-se

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S \quad ,$$

donde

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right]_P = \left[\frac{\partial(H/T)}{\partial(1/T)}\right]_P - \left[\frac{\partial S}{\partial(1/T)}\right]_P$$

$$= H + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial H}{\partial(1/T)}\right]_P - \left[\frac{\partial S}{\partial(1/T)}\right]_P \quad .$$

Como, a pressão constante,

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}H \qquad (P = \text{cte}) \quad ,$$

a expressão anterior simplifica-se, vindo apenas

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right]_P = H \quad , \tag{62}$$

que é conhecida pela designação de **equação de Gibbs-Helmholtz**. Outra forma equivalente desta equação pode obter-se por derivação de G/T em

ordem a T (a P=cte), aplicando directamente a regra de derivação do quociente; vem[19]

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(T)}\right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad . \tag{63}$$

Uma vez que H é de fácil acesso experimental, por calorimetria, percebe-se de imediato o interesse das relações anteriores: conhecida que seja G a uma temperatura, pode calcular-se o seu valor a outra temperatura, qualquer em princípio, desde que se disponha do valor de H à temperatura intermédia adequada. Inversamente, tendo determinado G a duas ou mais temperaturas, pode calcular-se H nesse intervalo de temperaturas por simples aplicação das eqs. (62) ou (63).

Exercício 5

As funções termodinâmicas de excesso, designadas genericamente por X^E, encontram-se relacionas entre si por equações semelhantes às das funções de estado correspondentes. Em particular a relação de Gibbs-Helmholtz entre G^E e H^E é dada pela análoga da eq. (62):

$$\left[\frac{\partial(G^E/T)}{\partial(1/T)}\right]_{P,x} = H^E \quad ,$$

onde o índice inferior x (fracção molar) serve para referir que a composição da mistura se mantém constante. L. Q. Lobo e colaboradores [*J. Chem. Thermodynamics* **34** (2002) 1557-1566] determinaram a função de Gibbs de excesso G^E para as misturas líquidas de $\{x CH_3F+(1-x)\ HCl\}$ concluindo que para a mistura equimolecular (x=0.5) os valores de G^E são $-(924\pm24)$ J·mol^{-1} e $-(846\pm15)$ J·mol^{-1} a 159.01 K e 182.33 K, respectivamente. Determinar a entalpia de excesso, H^E, no intervalo de temperatura considerado, para a mistura equimolecular.

---

(19) Em alguns textos aparecem também com a designação de equação de Gibbs-Helmholtz as relações que ligam U a A, análogas às eqs. (62) e (63):

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial(1/T)}\right]_P = U \quad , \tag{64}$$

e

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{U}{T^2} \quad , \tag{65}$$

Estas relações deduzem-se de forma semelhante às eqs. (62) e (63).

Resolução

Começamos por supor que a variação de $G^{\mathrm{E}}(x{=}0.5)$ com a temperatura pode ser traduzida matematicamente por uma recta, já que as temperaturas 159.01 e 182.33 K são próximas. Com esta suposição, obtém-se

$$G^{\mathrm{E}} = -(1455.85 \pm 213.71) + (3.345 \pm 1.214)T \quad .$$

Para utilizar a equação de Gibbs–Helmholtz na forma dada pela eq. (62) convém escrever:

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{T} = \frac{-(1455.85 \pm 213.71)}{T} + (3.345 \pm 1.214) \quad .$$

Portanto, $H^{\mathrm{E}}(x{=}0.50) = -(1456{\pm}214)\ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}}$, como resulta da eq. (62).

10. Coeficientes mecânicos.

Tem interesse relacionar entre si as variáveis naturais: P, V, T e S. Assim, começamos por definir três grandezas, denominadas coeficientes mecânicos $-\alpha_P$, κ_T e γ_V – através das derivadas mútuas de P, V e T:

expansibilidade isobárica, $$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad , \qquad (66)$$

compressibilidade isotérmica, $$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad , \qquad (67)$$

coeficiente de pressão térmica, $$\gamma_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad , \qquad (68)$$

A designação de coeficientes mecânicos para estas três quantidades provém do facto de todas elas poderem ser medidas por meios puramente mecânicos, isto é, em experiências que não envolvem a determinação de quantidades de calor[20]. Todas estas grandezas (coeficientes) têm dimensões[21]. Regra geral, a expansibilidade isobárica (anteriormente denominada **coeficiente de expansão**

---

[20] Esta denominação não é inteiramente feliz visto que também a determinação dos chamados coeficientes adiabáticos pode ser efectuada sem intervenção de medidas da quantidade de calor.

[21] Duma maneira geral (mas nem sempre) as grandezas apelidadas de **"coeficientes"** têm dimensões, ao contrário das que são designadas por **"factores"**, que, geralmente, são adimensionais.

térmica ou, também, **coeficiente de dilatação cúbica**) determina-se a partir de medidas do volume molar realizadas a intervalos de temperatura regulares (da ordem de 1 a 10 K), com subsequente aplicação da definição, eq. (66).

Determinação experimental de α_P

Tratando-se de sólidos podem medir-se, por exemplo por difracção de raios-X, os parâmetros da rede cristalina em função da temperatura e, assim, calcular $V_m = V_m(T)$ de que se derivarão os valores de α_P.

Exercício 6

C. S. Barrett e L. Meyer [*J. Chem. Phys.* **41** (1964) 1078] mediram o pârametro da rede cristalina, a, para o argon sólido, concluindo que:

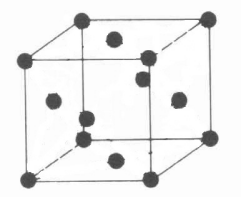
$$(a/\text{Å}) = 5.2998 + 5.6389\times10^{-4}(T/\text{K}) + 1.4231\times10^{-5}(T/\text{K})^2 + 3.552\times10^{-8}(T/\text{K})^3$$

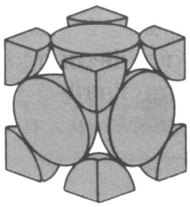
para temperaturas superiores a 21 K. Sabendo que a célula unitária do argon sólido é cúbica de faces centradas, determinar, para T= 60 K:

(a) o volume molar do sólido;
(b) a expansibilidade isobárica.

Resolução:

a) O volume molar da célula cúbica unitária é, obviamente, $V = a^3$. Como se pode observar na figura a seguir, numa célula unitária cúbica de faces centradas, no interior do volume V estão localizados:
1/8 de cada um dos átomos que ocupam os vértices da célula; e
1/2 de cada um dos átomos que estão situados no centro das faces.





Posição dos átomos de argon numa célula cúbica de faces centradas

Então, no interior do volume V existem (8×1/8+6×1/2) átomos = 4 átomos. Consequentemente, o volume molar da substância, será

$$V_m = \frac{V}{4}\times N_A = \frac{a^3}{4}\times N_A$$

em que N_A é o número de Avogadro. Efectuando as necessárias substituições obtém-se, a 60 K, a = 5.393 Å (= 5.393×10^{-8} cm) e, portanto,

$$V_m = \frac{(5.393\times10^{-8})^3}{4}\times 6.02214\times10^{23} = 23.615\,\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} \quad .$$

b) A expansibilidade isobárica define-se como

$$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

ou, tendo em conta que $V_m = \text{cte}\times a^3$ e que, portanto, $dV_m = 3\times\text{cte}\times a^2\,da$, será

$$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{\text{cte}\times a^3}\left(\frac{\partial(3\times\text{cte}\times a^2)}{\partial T}\right)_p = \frac{3}{a}\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_P$$

$$= 3\times\left[\frac{(\partial a/\partial T)_P}{a}\right]$$

A expressão anterior mostra que numa célula cúbica de faces centradas a expansibilidade isobárica equivale ao triplo da expansibilidade linear segundo uma das direcções do espaço. Efectuando os cálculos temos:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_P = 5.6389\times10^{-4} + 2.846\times10^{-5}\times60 + 1.066\times10^{-7}\times60^2$$

$$= 2.655\times10^{-3}\ \text{Å.K}^{-1}$$

e

$$\alpha_P = 3\times\left(\frac{2.655\times10^{-3}}{5.393}\right)\times\frac{\overset{\circ}{\text{A}}.\text{K}^{-1}}{\text{Å}} = 1.477\times10^{-3}\ \text{K}^{-1}\ .$$

Para gases é, também, conceptualmente simples a determinação da expansibilidade isobárica: observando a evolução do volume do gás contido num recipiente de volume variável, tipo pistão, à medida que se vai modificando a temperatura, tomando a precaução de manter constante a pressão aplicada. Na prática, porém, embora a generalidade das medidas volumétricas efectuadas com gases possa, em princípio, ser usada para determinar α_P, a expansibilidade isobárica é, como veremos, uma variável de reduzida utilização no tratamento do estado gasoso, uma vez que estabelecida uma equação de estado (a partir de dados *PVT*) ela condensa toda a informação recolhida, incluindo α_P. No caso dos líquidos a determinação de α_P é mais útil mas não é tão simples. Como para os sólidos e os gases, também aqui o que há a fazer é medir a variação do volume molar (ou a do seu inverso – a **densidade molar**, $\rho_m = 1/V_m$) com a temperatura e deduzir daí os valores da expansibilidade, α_P. É isso o que, efectivamente,

se tem feito em estudos volumétricos de gases liquefeitos a pressões elevadas. A pressões baixas ou moderadas, porém, o líquido contido no recipiente de medida está em equilíbrio com o seu próprio vapor, de modo que quando se aumenta a temperatura parte da fase líquida vaporiza-se havendo uma diminuição da quantidade de líquido no vaso e, simultaneamente, um aumento de pressão no interior do recipiente (suposto fechado). Nestas condições, as medidas não se referem a uma pressão constante: estão a ser realizadas ao longo de uma linha de saturação – a curva de vaporização da substância – ou, por outras palavras, efectuam-se para uma sucessão de estados de equilíbrio (líquido+gás) correspondentes a valores crescentes da pressão de vapor. Quer isto dizer que para os líquidos a grandeza que em regra se determina por este processo é um coeficiente α_σ, dito **expansibilidade de saturação**, tal que

$$\alpha_\sigma = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\sigma \quad , \tag{69}$$

onde o índice inferior σ significa "nas condições de saturação". Para pressões baixas ou moderadas a diferença entre esta expansibilidade de saturação e a expansibilidade isobárica é pequena, sendo os valores de α_σ e α_P praticamente iguais. Já o mesmo não acontece a pressões elevadas (*cf.* Tabela 4).

Frequentemente, o instrumento usado na medição do volume molar dos líquidos é um **picnómetro** – recipiente de volume rigorosamente conhecido, como o que se ilustra na Figura 4. O aparelho propriamente dito é constituído por um bolbo de vidro ligado a um tubo capilar no qual se gravaram um ou mais traços horizontais, para facilmente se poderem observar e medir as variações de volume do líquido nele contido (comparando as posições relativas do menisco de separação e do traço ou traços). Desta forma, equacionando os incrementos de volume com as variações de temperatura que lhes deram origem pode fazer-se a determinação quase directa da

Tabela 4

Algumas propriedades termodinâmicas do argon líquido [7].

T	P_σ	V_m	$10^3\alpha_\sigma$	$10^3\alpha_P$	$10^4\kappa_S$	$10^4\kappa_T$	γ_σ	γ_V	$C_{\sigma,m}$	$C_{P,m}$	$C_{V,m}$	u
K	10^5 Pa	$cm^3 \cdot mol^{-1}$	K^{-1}	K^{-1}	bar^{-1}	bar^{-1}	$bar \cdot K^{-1}$	$bar \cdot K^{-1}$		$J.mol^{-1} \cdot K^{-1}$		$m.s^{-1}$
83.80[tr]	0.689	28.24	4.37	4.39	0.949	2.037	0.0803	21.55	41.8	41.9	19.4	863
85	0.790	28.39	4.40	4.42	0.972	2.088	0.0894	21.17	42.1	42.2	19.7	855
87.28[b]	1.013	28.69	4.45	4.47	1.023	2.189	0.1082	20.42	42.8	42.9	20.0	838
90	1.338	29.04	4.54	4.57	1.078	2.330	0.134	19.61	43.4	43.6	20.2	821
95	2.137	29.72	4.77	4.82	1.213	2.674	0.190	18.03	44.6	44.9	20.4	783
100	3.247	30.47	5.13	5.21	1.367	3.154	0.259	16.5	45.9	46.3	20.1	747
105	4.735	31.29	5.55	5.68	1.563	3.79	0.341	15.0	47.0	47.6	19.6	708
110	6.665	32.21	6.02	6.22	1.81	4.60	0.437	13.5	48.1	49.1	19.3	667
120	12.13	34.43	7.41	7.91	2.50	7.34	0.672	10.8	51	53	18	587
130	20.23	37.48	9.9	11.3	3.99	14.0	0.971	8.1	57	62	18	485
140	31.67	42.40	16.0	21	7.59	38	1.35	5.6	73	90	18	374
150.86[C]	48.98	74.6	∞	∞	∞	∞	1.8	1.8	∞	∞	∞	0

[tr] Temperatura do ponto triplo; [b] temperatura de ebulição normal; [c] temperatura crítica

expansibilidade, através da eq. (69). A calibração do picnómetro faz-se com um líquido de volume molar conhecido, que se toma como referência, determinando a quantidade de substância (ou a massa de líquido) necessária para encher o aparelho até ao traço, a cada temperatura[22]. A secção recta do capilar é calibrada previamente, por pesagem com quantidades variáveis de mercúrio [9]. Para determinar o volume molar de um líquido com um aparelho deste tipo basta, pois, saber a quantidade de substância que nele se admite e medir o afastamento do menisco em relação ao(s) traço(s) existente(s) no capilar.

A expansibilidade isobárica, α_P, de substâncias líquidas a temperaturas vizinhas da temperatura ambiente e a pressões baixas ou moderadas tem, em muitos trabalhos, sido determinada com instrumentos de vidro, denominados **dilatómetros**[23] semelhantes ao que se indica na Figura 5.

O enchimento do aparelho apresenta algumas dificuldades, fazendo-se sob vazio numa instalação apropriada [10]. O princípio de funcionamento é análogo ao do picnómetro atrás descrito. Primeiramente, admite-se no bolbo uma quantidade conhecida do líquido cuja expansibilidade se quer medir; a seguir, é admitida uma quantidade de mercúrio tal que o menisco superior deste se situe numa zona do capilar que, apesar da dilatação ou contracção subsequentes, permita fazer leituras numa gama de temperaturas razoável. Depois de nova pesagem, para determinar a quantidade de mercúrio admitida no dilatómetro, coloca-se o aparelho no interior de uma câmara resistente a pressões moderadas e mergulha-se o conjunto num banho termostático. Através de uma das válvulas situadas no topo da câmara admite-se, então,

---

(22) Realizando calibrações do aparelho a diversas temperaturas não é preciso, depois, aplicar correcções devidas à dilatação do próprio vaso picnométrico, necessárias se se determinar o volume do picnómetro a uma só temperatura, diferente daquelas a que as medidas vão ser efectuadas.

(23) Também chamados **piezómetros** ou **piezodilatómetros** quando projectados para trabalhar a pressões moderadas ou altas.

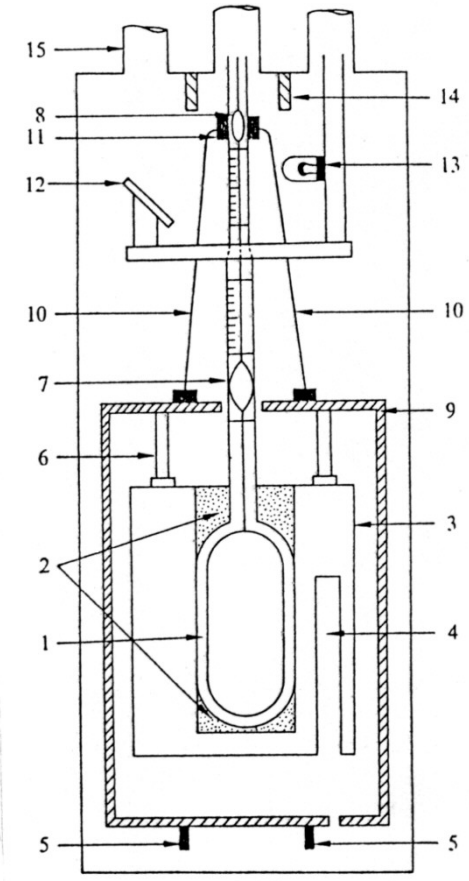


Figura 4. Picnómetro (e respectivo crióstato) para medição da densidade de líquidos a baixas temperaturas, usado por Terry *et al.*[8]. Legenda: 1- picnómetro de vidro; 2 - aparas de cobre e parafina; 3 - bloco de alumínio; 4- cavidade para termómetro de resistência de platina; 5 - caixas de ligação para fios eléctricos; 6 - varões de plástico para suporte; 7 e 8 - bolbos de segurança; 9 - cilindro de cobre, anti-radiação; 10 - fitas flexíveis em cobre; 11- anel de cobre; 12 - espelho em aço inox; 13 - pequena lâmpada; 14 - cilindro de cobre para enrolar os fios eléctricos; 15 - tubo de observação. O cilindro de aço exterior está imerso num refrigerante apropriado (azoto líquido, por exemplo) durante as medições.

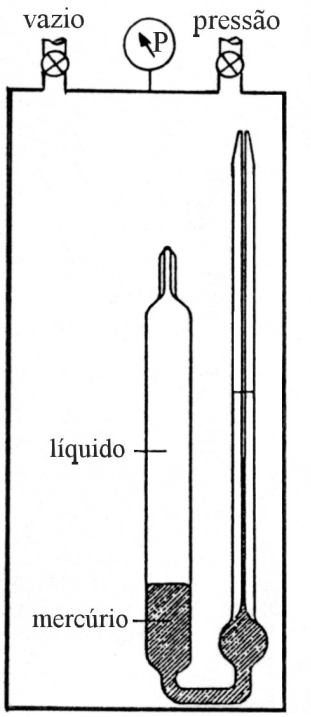


Figura 5. Dilatómetro, para determinação de α_P e κ_T de líquidos a pressões baixas ou moderadas. (Adaptado da ref. [10]).

um gás sob pressão (azoto, por exemplo). As medidas são, portanto, realizadas à pressão, P, que esse gás exercer sobre a superfície livre do mercúrio, podendo P ajustar-se de experiência para experiência. Deixa-se que a temperatura, cuja constância se avalia pela estacionaridade do nível do mercúrio no capilar, atinja o valor desejado[(24)], anotando-se a cota do menisco. Fazendo variar a temperatura do banho (cerca de 1 a 2K) lê-se a consequente variação do nível do mercúrio no capilar e calcula-se a correspondente alteração de volume sofrida pelo líquido contido no aparelho, já que a secção recta do capilar é rigorosamente conhecida (por calibração prévia).

---

(24) É indispensável um bom contacto térmico entre o dilatómetro e o meio circundante, o que se consegue, por exemplo, adaptando ao aparelho uma base metálica boa condutora de calor.

É claro que a variação total de volume resulta não só da dilatação (ou contracção) do líquido e do mercúrio, mas também da dilatação do próprio bolbo do dilatómetro, razão pela qual é necessário calibrar previamente o aparelho com uma substancia de referência, por norma a água ou o mercúrio. Num aparelho deste tipo, com um bolbo de aproximadamente 30 cm^3 e um capilar de 1 mm de diâmetro interno, pode determinar-se α_P com uma incerteza de 1 a 3 por cento, desde que as variações de temperatura do banho termostático sejam da ordem de 10^{-3}K.

Os dois métodos acima descritos são métodos relativos[(25)], uma vez que é preciso conhecer de antemão a densidade da substância pura que se toma como referência (na calibração). A IUPAC [11] publicou tabelas de densidades em função da temperatura para uma série de substâncias particularmente recomendas para servirem como padrão em intervalos de temperatura especificados. Na prática, quer α_P quer os restantes coeficientes mecânicos que aqui se definem são de utilização corrente na descrição do estado líquido, dada a escassez de equações de estado simples capazes de dar conta do comportamento volumétrico rigoroso da generalidade dos líquidos. Fica, assim, justificada a referência mais extensa aos correspondentes métodos de medida que acaba de se fazer. As definições (66) e (69) mostram que α_P e α_σ têm as dimensões do inverso da temperatura. O sinal de α_P, que pode em princípio ser qualquer, é geralmente positivo. Veremos adiante que, para líquidos, é sempre $\alpha_P > \alpha_\sigma$, como se pode verificar por exemplo na Tabela 4, referente ao argon. Na mesma tabela pode ver-se, também, que a dependência de α_P e de α_σ em relação à temperatura é fraca (do tipo linear ou quadrático) para a maioria dos líquidos, excepto na vizinhança do ponto crítico, onde ambos os coeficientes tomam valores infinitos. (*cf.* [7])

---

(25) Existem, é claro, métodos absolutos para determinação do volume molar de líquidos. Um deles, por exemplo, baseia-se no princípio de Arquimedes: determina-se a impulsão a que fica submetida uma bóia total ou parcialmente submersa no líquido. Esta técnica exige aparelhos mais sofisticados, como o que é descrito por W. M. Haynes, M. J. Hiza e N. V. Friederick em "Magnetic suspension densimeter for measurements of fluids of cryogenic interest", *Rev. Sci. Instrum.,* **47** (1976) 1237.

Um caso interessante é o da água, cuja densidade molar passa por um máximo a cerca de 4º C (mais precisamente, a 277.13 K), crescendo desde 0ºC. Isto significa que entre 0ºC e 4ºC o volume molar do líquido diminui com o aumento da temperatura sendo, portanto, α_P e α_σ negativos nesse intervalo, com

$$\alpha_\sigma\,(\mathrm{H_2O},\ \ell\ , 277.13\ \mathrm{K}) = 0 \quad .$$

Pode mostrar-se [7] que a compressibilidade isotérmica, κ_T, é sempre positiva (isto é, que, a temperatura constante, o volume diminui quando a pressão aumenta, para todas as substâncias puras, em qualquer estado físico).

Exercício 7

A compressibilidade isotérmica κ_T da água líquida a 25 ºC e a 1 atm é 4.5×10^{-5} atm^{-1}.

a) Exprimir κ_T em termos da densidade molar, ρ_m, e das suas derivadas.
b) A que pressão se deverá comprimir a água para provocar uma variação de 1% na sua densidade molar?

Resolução

a) Como se sabe, $\rho_\mathrm{m}=1/V_\mathrm{m}$, e daqui $\mathrm{d}V_\mathrm{m}= -(1/\rho_\mathrm{m}^2)\mathrm{d}\rho_\mathrm{m}$.
Substituindo na eq. (67) temos:

$$\kappa_T = -\rho_\mathrm{m}\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{1}{\rho_\mathrm{m}}\right)\right]_T = -\rho_\mathrm{m}\times\left(-\frac{1}{\rho_\mathrm{m}^{\,2}}\right)\left(\frac{\partial\rho_\mathrm{m}}{\partial P}\right)_T \quad ,$$

ou seja

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho_\mathrm{m}}\left(\frac{\partial\rho_\mathrm{m}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln\rho_\mathrm{m}}{\partial P}\right)_T$$

b) Da expressão a que chegámos na alínea anterior podemos tirar que:

$$\kappa_T \mathrm{d}P = \mathrm{d}\ln\rho_\mathrm{m} \qquad (T = \mathrm{cte.}) \ .$$

Admitindo que κ_T é independente da pressão, na gama de pressão que vamos considerar, e integrando obtemos:

$$\kappa_T \int_1^P \mathrm{d}P = \int_{\rho_\mathrm{m}}^{1.01\rho_\mathrm{m}} \mathrm{d}\ln\rho_\mathrm{m}$$

$$\kappa_T\,(P-1) = \ln(1.01\,\rho_\mathrm{m}) - \ln\rho_\mathrm{m}$$

$$\kappa_T\,(\mathrm{P}-1) = \ln 1.01$$

donde resulta após substituição de κ_T pelo seu valor,

$$P = 1 + \frac{\ln 1.01}{4.5 \times 10^{-5}} \quad = 222 \text{ atm.}$$

Quer dizer: para obter um aumento de 1 % no valor da densidade da água , à temperatura ambiente, é preciso submeter o líquido a uma pressão superior a duas centenas de atmosferas. Isto "justifica" que se diga que os líquidos são praticamente incompressíveis.

O coeficiente κ_σ, **compressibilidade de saturação**, que é usualmente negativo e, em valor absoluto, muito maior que o seu homólogo κ_T, tem pouco interesse.

Determinação experimental de κ_T

A medição rigorosa da compressibilidade isotérmica é difícil. Para o estado gasoso são válidas considerações análogas às que atrás fizemos para α_P: uma equação de estado capaz de reproduzir o comportamento *PVT* de um gás contém, implicitamente, o coeficiente κ_T. O mesmo se diria para os líquidos[26]; porém, pelas razões atrás apontadas, é útil conhecer a compressibilidade isotérmica das substâncias líquidas directamente a partir de experiências realizadas com esse desígnio. Estas determinações têm-se efectuado, na maioria dos casos, por um de dois métodos: um de baixa pressão e outro de pressões moderadas ou altas. Referir-nos-emos somente a este último já que o primeiro fornece resultados menos seguros. Para pressões até cerca de 50 atmosferas pode usar-se um dilatómetro de vidro de paredes grossas, como o que atrás se referiu (Figura 5), o qual depois de cheio[27] é colocado no interior de uma câmara suficientemente resistente, ligada a uma fonte de pressão (gás seco, não reactivo, contido num vulgar cilindro de ferro munido de válvula reguladora).

---

(26) Não abordaremos aqui o problema da determinação da compressibilidade isotérmica dos sólidos, já que o estudo das relações entre a deformação dos corpos sólidos e as forças que lhe dão origem é do domínio da Teoria da Elasticidade.

(27) Neste caso é vantajoso que de início o nível do mercúrio no capilar se situe à cota mais alta possível, dado que da subsequente aplicação de pressão resulta uma contracção de volume do líquido.

Termostatiza-se o conjunto e lê-se com um catetómetro – até à centésima de milímetro – a cota inicial do mercúrio no capilar. Essencialmente, o que se faz em seguida é medir os abaixamentos de cota resultantes de sucessivos incrementos da pressão aplicada por meio do gás auxiliar. Os incrementos são da ordem de 5 a 10 atmosferas. Fazem-se, também, leituras no sentido decrescente das pressões, a partir do limite superior de segurança, procedimento que permite tomar o valor médio da cota correspondente a cada uma das pressões de ensaio. O cálculo de κ_T a partir deste tipo de observações exige, como é obvio, o conhecimento da compressibilidade isotérmica do mercúrio e, até, a do próprio vidro do dilatómetro [10].

Uma técnica semelhante pode ser usada no caso em que as medidas são levadas até pressões muito altas, da ordem de 10^4 atm (a incrementos de cerca de 100 atm), com equipamento metálico adequado. A compressão do líquido é acompanhada de um acentuado aumento da sua temperatura (cerca de 2 a 3 K por cada 100 atm); existindo, porém, um bom contacto térmico entre o aparelho e o banho termostático a dissipação é relativamente rápida. Por outro lado, põe-se o problema da variação de volume sofrida pelo próprio vaso de medida, em consequência do aumento da pressão no seu interior, variação cujo cálculo não pode, em geral, ser feito com o rigor necessário. Para atenuar este inconveniente adopta-se a solução de aplicar ou transmitir a mesma pressão às duas faces, interior e exterior, das paredes da célula de medida (como na técnica descrita para pressões moderadas, onde o gerador de pressão é um gás auxiliar). Os erros inerentes ao método de pressões elevadas são, regra geral, superiores aos da técnica de pressões moderadas onde, com um dilatómetro semelhante ao que se referiu, a incerteza nos valores de κ_T é da ordem de 0.5 a 1 por cento.

Os valores experimentalmente obtidos para o volume molar, V_m, em função da pressão (a temperatura constante) podem ser mais facilmente trabalhados

ajustando-os a uma expressão do tipo da **equação de Tait** (1900),

$$V_{\mathrm{m}} = V_{\mathrm{m},\sigma}\left[1 - \mathrm{D}\ln\left(\frac{P+\mathrm{E}}{P_{\sigma}+\mathrm{E}}\right)\right] \quad (T = \mathrm{cte}) \quad , \tag{70}$$

onde D e E são parâmetros que dependem só da temperatura e $V_{\mathrm{m},\sigma}$ e P_{σ} se referem ao líquido nas condições de saturação (à temperatura considerada). Na generalidade dos casos $\mathrm{E} >> P_{\sigma}$ e a expressão simplifica-se, resultando:

$$\kappa_T = \frac{\mathrm{D}}{V_{\mathrm{m}}(P+\mathrm{E})} \quad , \tag{71}$$

em que V_{m} é dado pela eq. (70). Tratamento análogo pode, evidentemente, fazer-se usando qualquer equação de estado aplicável aos líquidos. A equação de Tait tem sido aplicada não apenas a líquidos mas também a sólidos após algumas modificações[28]. O significado fisico dos parâmetros D e E tem sido discutido por vários autores[29] bem como a sua dependência da temperatura[30]. É hoje possível estimar os parâmetros D e E de forma a calcular o volume molar de líquidos em largas gamas de pressão e de temperatura com rigor aceitável (desvios em média da ordem de 1 %). É o que se faz com o método de previsão devido a Thomson *et al.* como se ilustra a seguir (Exercício 8) para algumas substâncias simples.

Exercício 8

G. H. Thomson, K. R. Brobst, R. W. Hankinson [*AIChE J.* **28** (1982) 671-676] aplicaram a equação de Tait à previsão do volume molar de líquidos comprimidos e de misturas de líquidos até pressões de algumas centenas de atmosferas. Neste método os parâmetros D e E são dados por:

$$\mathrm{E} = P_{\mathrm{c}} \times \left[-1 - 9.07022\,(1 - T/T_{\mathrm{c}})^{1/3} + 62.45326(1 - T/T_{\mathrm{c}})^{2/3} - 135.1102\,(1 - T/T_{\mathrm{c}}) + \mathrm{e}^{(4.79594 + 0.25005\,\omega + 1.14188\,\omega^2)}\,(1 - T/T_{\mathrm{c}})^{4/3}\right]$$

$$\mathrm{D} = 0.086149 + 0.03448\,\omega \quad ,$$

onde (T_{c}, P_{c}) são as cordenadas do ponto crítico da substância e ω (factor acêntrico) é um parâmetro relacionado com características moleculares. Os valores de T_{c}, P_{c} e ω encontram-se tabelados para numerosas substâncias.

---

[28] R. Ginell, T. J. Quigley, *J. Phys. Chem. Solid*. **26** (1965) 1157.

[29] G. A. Neece, D. R. Squire, *J. Phys. Chem*. **72** (1968) 128.

[30] A. Kumagai, K. Date, H. Iwasaki, *J. Chem. Eng. Data* **21** (1976) 226.

Calcular o volume molar do líquido comprimido à pressão de 40 MPa e à temperatura de 110 K para o argon, de 473 K para a água, de 300 K para o amoníaco e de 140 K para o metano.

Resolução

Na tabela seguinte estão indicados o volume molar e a pressão nas condições de saturação à temperatura T. Para a mesma temperatura compara-se o valor calculado do volume molar do líquido comprimido com um valor seleccionado da literatura. Para ilustrar consideremos o caso do argon. Para esta substância: (*i*) T_c=150.66 K, P_c=4860 kPa; (*ii*) à temperatura de 110 K , $V_{\sigma,m}$=32.19 $cm^3 \cdot mol^{-1}$ e P_σ=669 kPa ; e (*iii*) à temperatura de 110 K , e à pressão de 40 MPa, V_m = 28.91 $cm^3 \cdot mol^{-1}$. Os prâmetros da equação de Tait resultantes das equações dadas são E=18773 kPa e D=0.08615, obtendo-se à temperatura de 110 K e à pressão de 40 MPa, V_m = 29.10 $cm^3 \cdot mol^{-1}$, valor que apresenta um desvio de 0.7 % em relação ao valor da literatura. Nos restantes casos obtêm-se os valores de V_m registados na tabela seguinte. Como se pode observar para as substâncias testadas, a diferença máxima entre o volume molar do líquido comprimido, calculado, e o valor experimental é de cerca de 1 %.

	P_c / kPa	T_c / K	ω	T/ K	$V_{\sigma,m}$ / $cm^3 \cdot mol^{-1}$	P_σ / kPa	$V_{m,lit}$/ $cm^3 \cdot mol^{-1}$	$V_{m,cal}$ / $cm^3 \cdot mol^{-1}$	Erro %
Ar	4860	150.66	0	110	32.19	669	28.91	29.10	0.7
H_2O	22064	647.14	0.344	473	20.83	1554	20.22	20.48	1.3
NH_3	11352	405.50	0.257	300	28.36	1062	26.96	27.25	1.0
CH_4	4595	190.57	0.011	140	42.54	642	38.11	38.29	0.5

Na Tabela 4 (p. 46) apresentaram-se valores de κ_T para o argon líquido em todo o domínio de coexistência das fases líquida e gasosa. À semelhança do que acontece com α_P, também os valores de κ_T crescem, em geral, com a temperatura. Para sólidos e líquidos o efeito da pressão em ambos os coeficientes é pequeno: à medida que P aumenta κ_T diminui (o que aliás, é intuitivo desde que pensemos nos fenómenos à escala molecular), o mesmo acontecendo a α_P. (Há, no entanto, excepções neste último caso.) A Tabela 5 e a Figura 6, respeitantes ao xenon líquido[31], ilustram o que acaba de se

[31] W. B. Streett, L. S. Sagan, L. A. K. Staveley, "An experimerntal study of the equation of state of liquid xenon", *J. Chem. Thermodynamics* **5** (1973) 633.

dizer relativamente ao mencionado andamento geral dos dois coeficientes. É oportuno referir que as variações de α_P com a pressão e de κ_T com a temperatura se encontram ligadas pela relação

$$\left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \kappa_T}{\partial T}\right)_P \quad . \tag{72}$$

Tal como se observa na Figura 6, a eq. (72) mostra que κ_T varia com T (a pressão constante) no sentido inverso da variação de α_P com P (a temperatura constante).

Exercício 9
Mostrar que a relação (72) é verdadeira.

Resolução
Considerando T e P como variáveis independentes, V é uma função de estado, $V = \mathrm{f}(T, P)$, e vem

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P \quad .$$

Como já se referiu uma das propriedades de que as funções de estado gozam é que as derivadas mistas são iguais. Neste caso,

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]_P \quad .$$

Substituindo na relação anterior as definições de α_P e de κ_T, eqs. (66) e (67), respectivamente, teremos:

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(V\alpha_P\right)\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(-V\kappa_T\right)\right]_P \quad ;$$

desenvolvendo:

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

$$\cancel{-V\kappa_T\alpha_P} + V\left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial P}\right)_T = \cancel{-V\alpha_P\kappa_T} - V\left(\frac{\partial \kappa_T}{\partial T}\right)_P \quad ,$$

obtendo-se o resultado pretendido:

$$\left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \kappa_T}{\partial T}\right)_P \quad .$$

Tabela 5

Expansibilidade isobárica, α_P, e compressibilidade isotérmica, κ_T, do xenon líquido (*cf.* W. B. Streett *et al.*[31]) .

$10^3 \alpha_P/K^{-1}$

P/atm	*T*/K 170	220	270
5	2.34	-	-
10	2.33	-	-
50	2.23	3.22	8.44
100	2.12	2.88	5.01
200	1.94	2.43	3.26
1000	-	1.34	1.34
2000	-	-	0.92

$10^4 \kappa_T/atm^{-1}$

P/atm	*T*/K 170	220	270
5	1.81	-	-
10	1.80	-	-
50	1.69	3.91	21.74
100	1.57	3.30	10.48
200	1.38	2.55	5.51
1000	-	1.00	1.33
2000	-	-	0.72

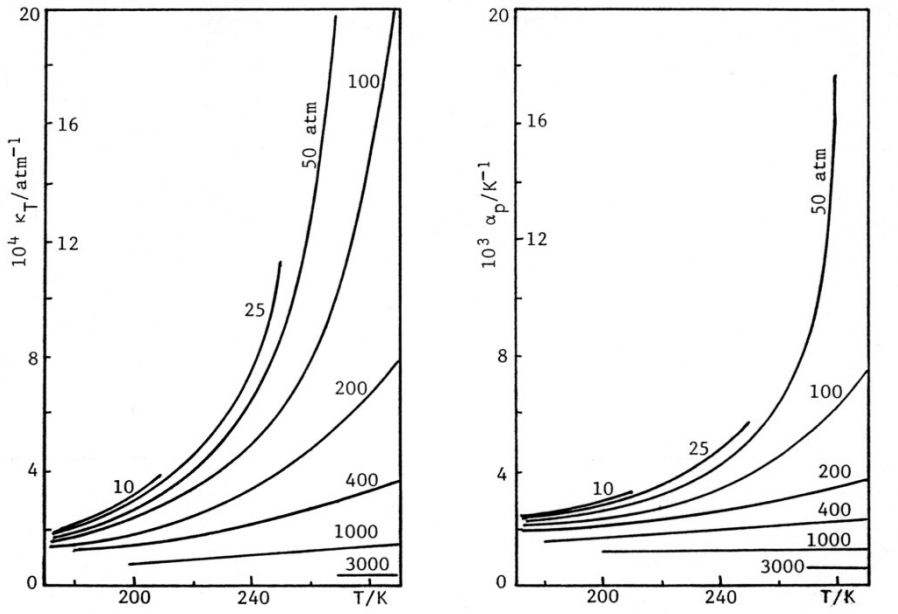


Figura 6. Coeficientes de compressibilidade isobárica, κ_T, e de expansibilidade isobárica, α_P, do xenon líquido. Representação a partir de resultados retirados de W. B. Streett *et al.*[31]

Os valores de α_P e κ_T tabelados na literatura para sólidos e líquidos são susceptíveis de utilização conjunta numa equação de estado como a eq.(7). Efectivamente, considerando T e P como variáveis independentes, V é uma função de estado, $V = \mathrm{f}(T, P)$, e vem

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P \quad .$$

Ou seja, dividindo por V,

$$\frac{\mathrm{d}V}{V} = \alpha_p \, \mathrm{d}T - \kappa_T \, \mathrm{d}P \quad . \tag{73}$$

Da integração entre os estados A e B resulta

$$\ln \frac{V_\mathrm{B}}{V_\mathrm{A}} = \int_{T_\mathrm{A}}^{T_\mathrm{B}} \alpha_P \, \mathrm{d}T - \int_{P_\mathrm{A}}^{P_\mathrm{B}} \kappa_T \, \mathrm{d}P \tag{74}$$

Se o intervalo de temperaturas (T_A, T_B) e o domínio de pressões (P_A, P_B) forem suficientemente pequenos para que dentro deles α_P e κ_T possam ser considerados constantes, obtém-se

$$\ln \frac{V_\mathrm{B}}{V_\mathrm{A}} = \alpha_P (T_\mathrm{B} - T_\mathrm{A}) - \kappa_T (P_\mathrm{B} - P_\mathrm{A}) \quad , \tag{75}$$

que é uma aproximação superior à que mais vulgarmente se faz, quando se admite que os líquidos (ou os sólidos) são incompressíveis.

Exercício 10

Uma mole de etileno líquido puro, inicialmente a 140 K e a 1 atm é levada a um estado definido por P=10 atm e T= 160 K. Determinar a variação de volume observada na transformação. São dados: para o etileno líquido V_m(140 K, 1 atm)= 46.14 $\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$; α_P=2.25×10^{-3} $\mathrm{K^{-1}}$ e κ_T= 1.25×10^{-4} $\mathrm{atm^{-1}}$ na vizinhança das temperaturas indicadas.

Resolução:

Pretende-se calcular uma variação de volume originada por variações da pressão e da temperatura. Portanto, interessa considerar V=V(P,T). Tendo em conta o estado inicial A, onde P=1 atm e T= 140K, e o estado final B, onde P= 10 atm e T= 160K, pela eq. (75) vem

$$\ln V_\mathrm{B} = \ln V_\mathrm{A} - k_T (P_\mathrm{B} - P_\mathrm{A}) + \alpha_P (T_\mathrm{B} - T_\mathrm{A}) \quad ,$$

e, substituindo valores,

$$\ln V_\mathrm{B} = \ln (46.140) - 1.25\times10^{-4} (10 - 1) + 2.25\times10^{-3} (160\text{-}140) = 3.876$$

donde $V_\mathrm{B} = 48.210 \ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$,

ou seja $\Delta_\mathrm{A}^\mathrm{B} V = V_\mathrm{B} - V_\mathrm{A} = 48.210 - 46.140 = 2.069 \ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$.

Dado que o volume, V, é uma função de estado, o valor do primeiro membro da eq. (74) terá que ser independente do caminho seguido para calcular os integrais do segundo membro. Ora, a transformação A $\rightarrow$ B (Figura 7) pode decompor-se nas transformações equivalentes A $\rightarrow$ C $\rightarrow$ B ou A $\rightarrow$ D $\rightarrow$ B e, embora o resultado final tenha de ser o mesmo nos dois casos, o cálculo dos integrais envolvidos exige dados diferentes. Em qualquer das hipóteses, porém, para o cálculo rigoroso terá sempre de se conhecer a dependência de

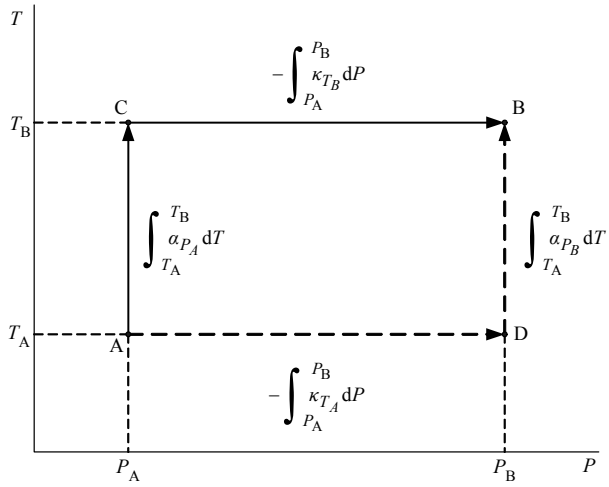


Figura 7. Transformações equivalentes para a integração da eq. (73).

α_P e de κ_T em ordem à temperatura e à pressão. Raramente é esta a situação real, existindo por norma limitações quanto aos dados disponíveis. A selecção do percurso de integração faz-se, portanto, com base na conveniência, de acordo com a informação existente, facto de que só em condições extremas resultarão erros significativos, na maioria dos casos.

Determinação experimental de γ_V

Embora o coeficiente de pressão térmica dos líquidos, γ_V, seja mais fácil de medir do que κ_T, as determinações experimentais correspondentes resumem-se quase

exclusivamente aos trabalhos de J. H. Hildebrand e colaboradores[32], iniciados no final dos anos vinte do século passado. Na Figura 8 esquematiza-se um aparelho concebido para a determinação de γ_V de líquidos a temperaturas não muito afastadas da ambiente. Depois de carregada, a célula (de paredes grossas) é metida numa câmara resistente à pressão e o conjunto mergulha-se, depois, num banho com um bom controlo de temperatura. Introduz-se na câmara um gás cuja pressão se ajusta até que o mercúrio, subindo no capilar e comprimindo o líquido, toque a ponta do fio metálico, o que é indicado pela passagem de corrente num circuito eléctrico em que o conjunto (fio+mercúrio) serve de interruptor. Pequenas variações da pressão darão origem a que o "interruptor" ligue ou desligue o circuito,

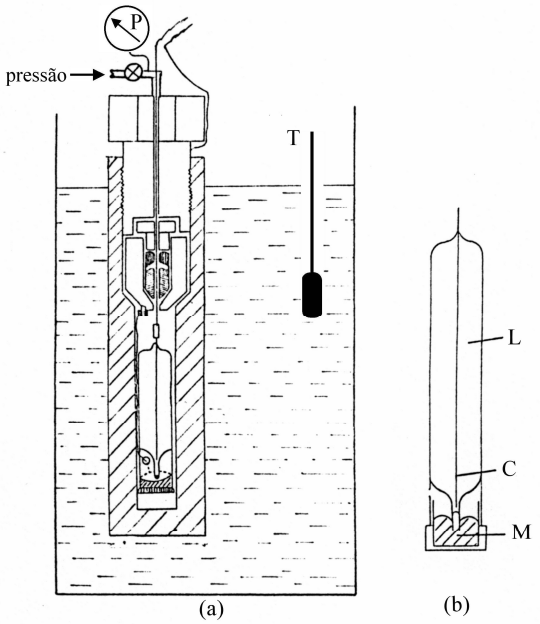


Figura 8. (a) Aparelho para determinação de γ_V; (b) pormenor da célula de medida: Legenda: L – líquido, C- contacto (fio) metálico, M- mercúrio. (Adaptado de W. Westwater *et al.*[32])

[32] W. Westwater, H. W. Frantz, J. H. Hildebrand, "The internal pressure of pure and mixed liquids", *Phys. Rev.* **31** (1928) 135 e, também, J. H. Hildebrand, "The compressibilities and thermal pressure coefficients of certain liquids", *Phys. Rev.* **34** (1929) 649.

consoante o mercúrio suba ou desça no capilar inferior da célula. Aumenta-se então a pressão aplicada e ajusta-se a temperatura do banho de forma a que o líquido retome o seu volume inicial; quer dizer, de forma a que pequenas variações da pressão num sentido ou noutro dêm origem ao "ligar" ou "desligar" do contacto eléctrico, situação que se pode avaliar por intermédio de um galvanómetro intercalado no circuito. Desta maneira obtém-se uma série de pares de valores (P,T) correspondentes ao mesmo volume ocupado pelo líquido. Note-se que a pressão aplicada no interior da câmara se exerce sobre as paredes externa e interna da célula sendo, pois, legítimo aceitar que o volume desta se mantém sensivelmente constante ao longo das experiências. Nestas condições, bastará ajustar uma função do tipo $P = P(T)$ aos pontos experimentais e calcular a derivada para obter o coeficiente $\gamma_V = \left(\partial P / \partial T\right)_V$. A referida função é sempre muito próxima de uma recta e, portanto, a sua tangente em qualquer ponto (mesmo para temperaturas vizinhas da do ponto crítico) pode obter-se sem dificuldade.

Tal como os outros coeficientes mecânicos atrás definidos, também γ_V tem um homólogo de saturação:

$$\gamma_\sigma = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\sigma \quad . \tag{76}$$

Este coeficiente de **pressão térmica de saturação**, γ_σ**,** representa, afinal, a inclinação (em cada ponto) da curva de saturação (líquido+vapor) no plano (P, T), dada a condição imposta no cálculo da derivada do segundo membro. O coeficiente γ_σ é sempre positivo para o equilíbrio (líquido+gás). Em geral, é também positivo para equilíbrios (sólido+fluido). Na Figura 9, referente ao argon, mostra-se a relação entre γ_σ e os γ_V do líquido saturado e do vapor saturado correspondentes às mesmas condições de pressão e temperatura. Os valores numéricos encontram-se na Tabela 4. No ponto crítico tem-se $\gamma_\sigma = \gamma_V$, que é uma propriedade geral [7].

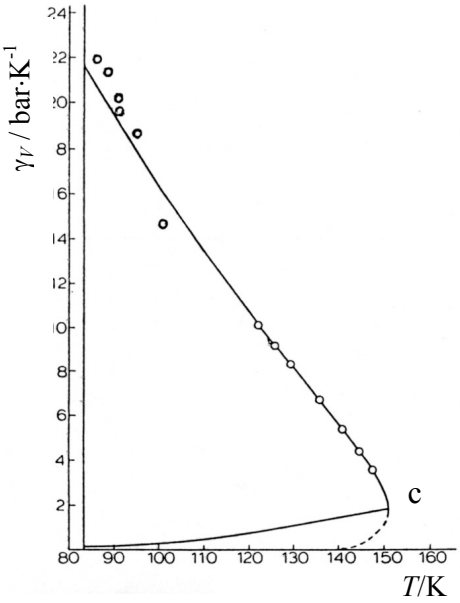


Figura 9. Coeficiente de pressão térmica do argon. Adaptado de [7].
Legenda: —○— $\gamma_V(\ell)$; - - - γ_V(g); — γ_σ . c- ponto crítico.

11. Coeficientes adiabáticos.

Podem definir-se coeficientes adiabáticos, formalmente análogos aos coeficientes mecânicos referidos na secção anterior. O mais importante dentre eles é a chamada **compressibilidade adiabática**[(33)],

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \quad , \tag{77}$$

que pode medir-se com um dilatómetro (Figura 5). É possível realizar a expansão ou compressão adiabática de um líquido procedendo ao isolamento térmico do aparelho e fazendo variar, depois, rapidamente, a pressão. Medindo os novos valores de V e P pode calcular-se κ_S. Em geral, basta uma

(33) Uma designação mais correcta seria compressibilidade isentrópica. Recorde-se que 'isentrópica' = 'adiabática' + 'reversível'.

variação de pressão da ordem de uma ou duas atmosferas para produzir variações de volume mensuráveis no capilar do dilatómetro. As determinações de κ_S fazem-se modernamente, com maior rapidez e comodidade, através de medidas da **velocidade do som**, u**,** no meio considerado. Efectivamente, as duas grandezas encontram-se relacionadas pela seguinte expressão

$$u^2 = \frac{V_m}{M\,\kappa_S} = \frac{1}{\rho\,\kappa_S} \quad , \tag{78}$$

onde M é a massa molar da substância e ρ (= $M\rho_m$) representa a massa específica. A velocidade u é independente da frequência e da amplitude das ondas sonoras, para uma vasta gama de valores de frequência. As medidas são realizadas na zona dos ultra-sons (com frequências da ordem de 10^5 a 10^8 Hz)[34]. As ondas sonoras, geradas por aplicação a um cristal de quartzo de um campo eléctrico de frequência apropriada, são reflectidas por uma parede paralela a uma das faces do cristal, medindo-se o comprimento das ondas estacionárias que atravessam o líquido ou o gás[35]. A posição do reflector é regulável, de forma que, entre duas posições consecutivas correspondentes a

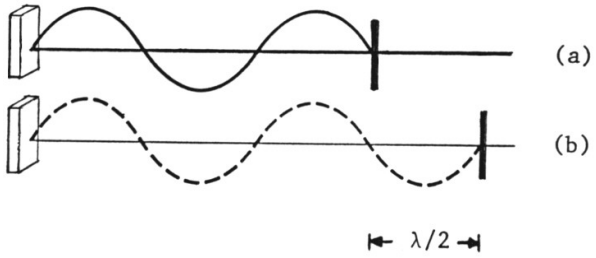


Figura 10. Esquema da medição da velocidade do som num fluido. Entre as posições (a) e (b) o reflector deslocou-se de meio comprimento de onda (λ/2).

---

(34) Para sons audíveis as dimensões do aparelho de medida seriam incomportáveis, devido aos grandes comprimentos de onda.

(35) Para sólidos a análise das experiências é mais complicada sendo necessário medir as velocidades longitudinal e transversal do som.

ondas estacionárias (Figura 10), a distância percorrida pelo reflector é igual a meio comprimento de onda (sonora)[36]. Como a velocidade do som, u, o comprimento de onda, λ, e a frequência, ν, estão relacionadas através de $u = \lambda\nu$, o cálculo de u é imediato. Torna-se, portanto, relativamente fácil executar medidas de u mesmo a temperaturas muito baixas ou a pressões muito elevadas. Na Tabela 4 apresentam-se valores da velocidade do som em argon líquido. Para líquidos simples u diminui quando a temperatura aumenta e cresce com o aumento da pressão. Existem na literatura bons artigos de revisão sobre este assunto, que referem outras técnicas para a medição de u [12].

Os restantes coeficientes adiabáticos não têm interesse prático e, por isso, não lhes faremos qualquer referência.

Exercício 11

Seleccionar os dados apropriados da Tabela 4 para verificar, com a eq. (78), que à temperatura de 100 K é $\kappa_S = 1.367\times10^{-4}$ bar^{-1}, para o árgon.

Resolução:

Os dados necessários são o volume molar do líquido e a velocidade do som à temperatura de 100 K: V_m=30.47 cm^3·mol^{-1} e u = 747 m·s^{-1}.

Da eq.(78),

$$\kappa_S = \frac{V_m}{M\,u^2} \quad .$$

Para o argon M = 39.948 g·mol^{-1}, pelo que

$$\kappa_S = \frac{30.47\times10^{-6} \quad (\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1})}{39.948\,(\mathrm{kg}\cdot\mathrm{mol}^{-1})\times 747^2\,(\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1})^2} = \; = 1.367\times10^{-9}\ \mathrm{Pa}^{-1} \quad ,$$

porque 1 Pa = 1N·m^{-2} = 1(kg·m·s^{-2})·m^{-2} = 1kg·m^{-1}·s^{-2}.

Por outro lado, 1 Pa = 10^{-5} bar, pelo que, substituindo,

$$\kappa_S = 1.367\times10^{-9}\ \mathrm{Pa}^{-1} = 1.367\times10^{-9}\ (10^{-5})^{-1}\ \mathrm{bar}^{-1} = 1.367\times10^{-4}\ \mathrm{bar}^{-1}.$$

(36) Nas medidas reais o deslocamento é de um múltiplo de $\lambda/2$.

12. Coeficientes térmicos. Calorimetria

Capacidades caloríficas

Os coeficientes térmicos são as capacidades caloríficas – C_P, C_V, e C_σ – cuja definição é, talvez, mais facilmente apreendida numa base fenomenológica. É sabido que quando se fornece calor a uma dada quantidade de substância a temperatura desta pode variar ou não. Na segunda hipótese estaremos perante uma mudança de fase, assunto que trataremos mais adiante. No primeiro caso, o aumento de temperatura será proporcional à quantidade de calor (energia) fornecida.

Sejam, então, T a temperatura do sistema, δQ a quantidade (infinitesimal) de calor transferida de modo reversível para o sistema, e dT o correspondente acréscimo de temperatura. Nestas condições, a grandeza

$$C = \lim_{dT \to 0} \frac{\delta Q}{dT} \tag{79}$$

chama-se **capacidade calorífica** da substância, à temperatura T considerada. C é proporcional à quantidade de substância existente no sistema; por outras palavras, C é uma propriedade extensiva. Quando referida à unidade de quantidade de substância, C é designada capacidade calorífica molar; quando referida a unidade de massa, é chamada capacidade calorífica específica[37]. É claro que para precisar a evolução do estado termodinâmico do sistema durante a transformação torna-se necessário especificar as condições em que δQ é transferida do exterior para o sistema (ou vice-versa), uma vez que o "calor" não é uma propriedade termodinâmica. São essas condições que vão, afinal, determinar o valor concreto da capacidade calorífica, C. Assim, torna-se conveniente considerar duas situações particulares na transferência de calor: a volume constante e a pressão constante. A selecção destes dois casos, dentre a enorme variedade de opções possíveis, justifica-se de imediato atendendo a que quando $V = \text{cte}$ é $(\delta Q)_V = (dU)_V$ e quando $P = \text{cte}$ é $(\delta Q)_P = (dH)_P$.

---

[37] Ou, simplesmente, **calor específico**, designação que se desaconselha.

Por conseguinte, definem-se duas grandezas:

a **capacidade calorífica a volume constante**,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad , \tag{80}$$

e a **capacidade calorífica a pressão constante**,

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad . \tag{81}$$

Determinação experimental de capacidades caloríficas. Calorímetros.

Os métodos para a determinação experimental de capacidades caloríficas são muito numerosos, existindo grande variedade de técnicas dentro de cada um.

Limitar-nos-emos a referir apenas alguns dos mais significativos. Do mesmo modo, a nossa atenção dirigir-se-á quase somente para a medição de C_P, muito mais comum que a de C_V. Em qualquer caso, a determinação experimental de capacidades caloríficas faz-se com aparelhos denominados calorímetros. Duma maneira geral, chama-se **calorímetro** a um instrumento capaz de medir a quantidade de calor posta em jogo nas transformações sofridas por uma dada quantidade de substância (a amostra) entre dois estados termodinâmicos. Essas transformações podem envolver mudanças de fase ou, simplesmente, dizer respeito a variações de temperatura, pressão, volume, composição, ou qualquer outra propriedade a que estejam associadas libertação ou absorção de calor. Isto significa que, na realidade, um calorímetro pode servir para medir propriedades diversas. Em sentido restrito, porém, denomina-se calorímetro a parte do aparelho que contém a amostra (*i.e.*, o vaso calorimétrico, construído num material bom condutor de calor), a que normalmente se associam um termómetro e uma resistência eléctrica[38] com os respectivos acessórios de medida.

---

[38] Na generalidade dos aparelhos, mas não em todos, a energia calorífica, Q, é fornecida ao sistema por meio da passagem de corrente eléctrica (de intensidade i) pela resistência de aquecimento durante um certo tempo (t), uma vez que com as técnicas modernas as medidas eléctricas podem ser realizadas com grande precisão e comodidade. Como se sabe,

$$Q = i^2 r t \quad , \tag{82}$$

onde r é o valor da resistência.

Na situação mais vulgar (Figura 11) o vaso calorimétrico isola-se do exterior – **calorímetro adiabático** – mas pode, também, usar-se a solução de o mergulhar num meio de temperatura constante – **ca1orímetro isotérmico** (Figura 12). Pode ainda, como acontece nos **calorímetros de isoperibol**[39] (Figura 13), providenciar-se para que o conjunto constituído pelo vaso calorimétrico, pela respectiva resistência de aquecimento e pelo termómetro fique rodeado por um envólucro – o escudo (isotérmico) – cuja temperatura

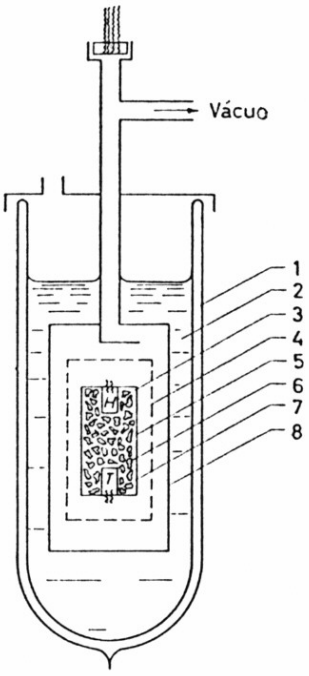


Figura 11. Calorímetro adiabático (representado de forma esquemática). Legenda: 1 – vaso Dewar; 2 - refrigerante (gás liquefeito); 3 - resistência de aquecimento (H); 4 - escudo adiabático; 5 - vaso calorimétrico; 6 - amostra (sólida); 7 - termómetro (T) ; 8 - envólucro (camâra de vazio). (Adapatado da ref. [13]).

---

(39) Isoperibol ≡ ambiente constante.

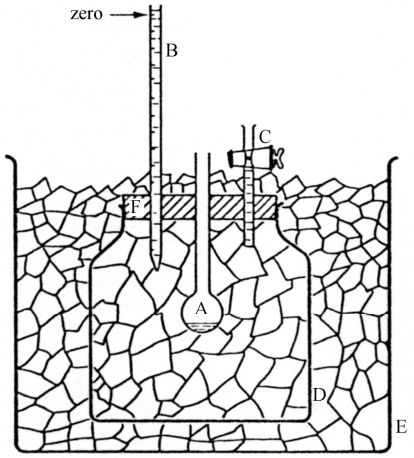


Figura 12. Um calorímetro isotérmico muito simples: calorímetro de gelo[40]. Legenda: A - vaso calorimétrico (com amostra líquida); B - pipeta graduada; C - tubo com torneira; D -frasco vulgar; E - copo (de vidro ou polietileno); F - rolha de borracha.

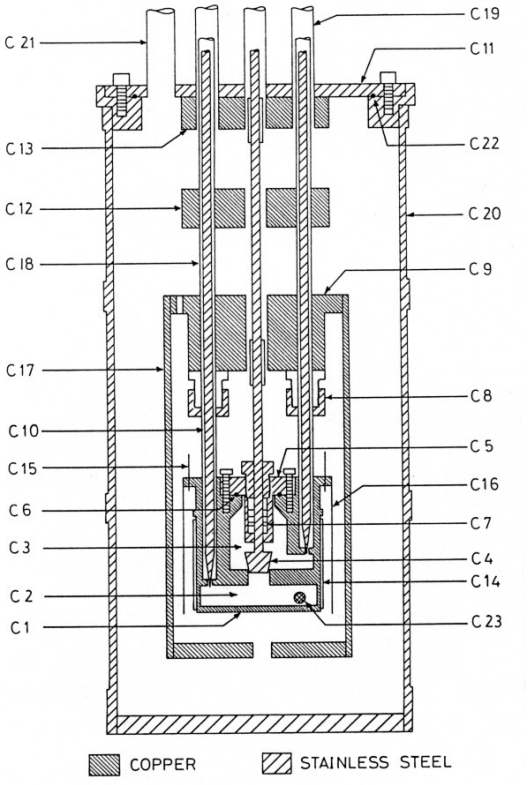


Figura 13.
Calorímetro (criogénico) de isoperibol, para determinação de calores de mistura[41]. C17 é o escudo isotérmico.
A sofisticação deste calorímetro contrasta com a simplicidade do que é representado na figura anterior.

---

(40) Adaptado de J. L. Latham, D. A. Jenkins, G. R. H. Jones, *Selected experiments in Physical Chemistry*, Butterworths, London (1964).

(41) Adaptado de L. Q. Lobo, *D. Phil. Thesis*, U. Oxford (1979).

se regula de modo a que se mantenha constante e, em princípio, relativamente próxima da do calorímetro própriamente dito. Todas estas variantes pertencem ao tipo geral dos **calorímetros estáticos**, assim chamados porque a quantidade de substância que se admite no vaso calorimétrico aí permanece do princípio ao fim da experiência. Pelo contrário, nos denominados calorímetros de fluxo a amostra é constantemente renovada, fluindo em estado estacionário através da câmara de medida. Regra geral, os **calorímetros de fluxo** são adiabáticos.

Apresenta-se a seguir uma classificação dos calorímetros com base no que acaba de ser dito. Trata-se de uma classificação simplificada dentre as que poderiam ter sido adoptadas.

Calorímetros
- estáticos
  - adiabáticos
  - isotérmicos
  - de isoperibol
- de fluxo

Convém fazer algumas observações acerca da operação dos calorímetros com vista às determinações de C_P e/ou C_V. Consideremos, para isso, um calorímetro contendo uma certa quantidade de substância no estado gasoso. O gás preenche, pois, completamente o volume interior do vaso calorimétrico. Admitamos que se fornece ao conjunto (vaso+amostra) uma certa quantidade de calor $Q_{(v+a)}$ através da resistência de aquecimento, de tal forma que a temperatura do conjunto passe de T_1 a T_2. Suponhamos, ainda, que o volume, V, da amostra (*i.e.*, o volume interno do vaso) se mantém constante durante a transformação (portanto, $dV = 0$ ou, o que é o mesmo, $W = 0$) e que, além disso, todo o calor $Q_{(v+a)}$ é absorvido pelo conjunto sem que haja qualquer dissipação para as peças vizinhas. Repetindo a experiência com o vaso vazio é necessário fornecer uma quantidade de calor $Q_{(v)}$, menor que a anterior, para obter o mesmo incremento de temperatura, de T_1 para T_2. Nestas condições, podemos concluir que a variação de energia interna da amostra é

$$\Delta U = U(T_2, V) - U(T_1, V) = Q_{(v+a)} - Q_{(v)}$$

Atendendo, porém, a que

$$\Delta U = U(T_2,V) - U(T_1,V) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T \quad ,$$

ficará

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T = \mathrm{Q}_{(v+a)} - \mathrm{Q}_{(v)} \quad .$$

Quer isto dizer que, em princípio, seria fácil determinar a capacidade calorífica C_V por meio de experiências como aquela que acaba de se descrever, já que

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \lim_{T_2 \to T_1} \frac{U(T_2,V) - U(T_1,V)}{T_2 - T_1} \quad .$$

Há, no entanto, dois pontos importantes a ter em conta:

1º – se, como no exemplo anterior, a amostra for gasosa a sua capacidade calorífica representará apenas, e quando muito, cerca de 1% da capacidade calorífica do conjunto constituído pelo vaso calorimétrico (metálico) e pelo próprio gás, facto que dá origem a erros consideráveis na determinação de C_V do gás; e

2º – se a amostra for sólida ou líquida, para conseguir manter o seu volume constante ao longo das experiências é necessário usar um vaso de paredes excessivamente grossas[(42)], originando inconvenientes análogos aos mencionados no ponto anterior.

Na prática é muito mais simples medir

$$\Delta H = H(T_2,P) - H(T_1,P) = \mathrm{Q}_{(v+a)} - \mathrm{Q}_{(v)}$$

---

(42) Para uma amostra de argon líquido, por exemplo, um aumento de temperatura de 90 para 100K corresponderia a um incremento de pressão igual a cerca de 180 bar se o volume da amostra tivesse de ser mantido constante, já que $\gamma_V = 18\ \mathrm{bar \cdot K^{-1}}$ (*cf.* Tabela 4).

isto é, a diferença entre as entalpias dos estados final e inicial da amostra mantida a uma pressão constante, P. Neste caso é

$$\Delta H = H(T_2, P) - H(T_1, P)$$
$$= \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \mathrm{d}T$$

e, portanto,

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P \mathrm{d}T = \mathrm{Q}_{(\mathrm{v+a})} - \mathrm{Q}_{(\mathrm{v})} \quad .$$

É por esta razão que para amostras condensadas se prefere fazer a determinação experimental da quantidade

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \lim_{T_2 \to T_1} \frac{H(T_2, P) - H(T_1, P)}{T_2 - T_1}$$

em vez de tentar a medição de C_V. Na prática, porém, é difícil (ou mesmo, impossível) encher completamente o vaso calorimétrico quando a amostra for sólida ou líquida. Parte do vaso fica ocupada por vapor da substância em equilíbrio com a amostra propriamente dita, donde se conlui que, em rigor, a grandeza que desta forma se mede não é C_P, mas sim uma **capacidade ca1orífica de saturação**, C_σ,

$$C_\sigma = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma \quad . \tag{83}$$

Para amostras sólidas, em virtude das baixas pressões de equilíbrio (sólido+vapor), a diferença entre os valores de C_P e C_σ é desprezável, para quase todos os efeitos. Para líquidos, porém, a pressão de vapor pode atingir valores consideráveis e a quantidade de substância que passa à fase gasosa pode tornar-se significativa[43], pelo que não é legitimo tomar C_σ por C_P ou

---

[43] Devido ao elevado valor das entalpias de vaporização, as correcções que é preciso fazer para compensar a vaporização parcial da amostra nunca são desprezáveis.

vice-versa. Como adiante se mostrará, em geral tem-se $C_\sigma < C_P$, sendo a diferença entre ambos tanto maior quanto mais elevada for a pressão de vapor do líquido, isto é, a pressão de equilíbrio no sistema. (Por outras palavras, em geral a diferença $C_P - C_\sigma$ cresce com a temperatura). A este propósito veja-se, por exemplo, na Tabela 4 e na Figura 14 o que acontece com o argon líquido.

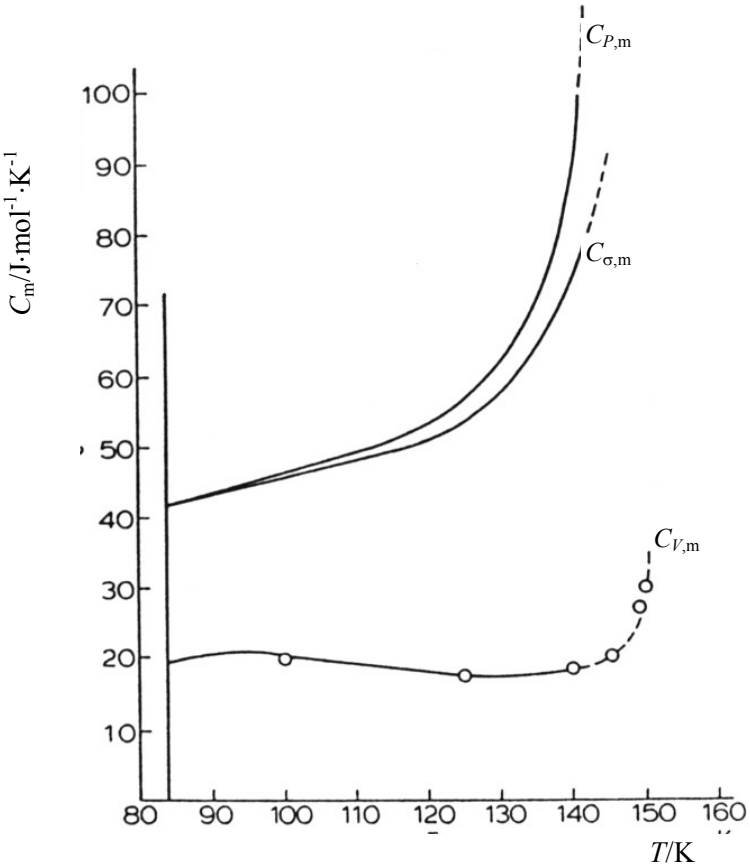


Figura 14. Capacidades caloríficas molares do argon líquido [7].

É útil fazer uma referência, ainda que breve, à operação dos diversos calorímetros, com vista à obtenção dos coeficientes térmicos. Os calorímetros adiabáticos, como o que se esquematizou na Figura 11, são usados para determinar capacidades caloríficas de sólidos ou líquidos a

baixas temperaturas e, duma maneira geral, sempre que as transformações sejam lentas. Depois de introduzida a amostra no vaso calorimétrico, selado este e montado no interior da câmara de vazio, arrefece-se o conjunto mergulhando-o num líquido criogénico[44]. Feito o vazio na câmara, ajusta-se a temperatura do escudo a um valor tão próximo quanto possível do da amostra e deixa-se estabilizar. Fazendo passar uma corrente eléctrica de intensidade conhecida através da resistência de aquecimento durante um certo tempo Δt (geralmente 30 a 60 s) a temperatura do calorímetro aumentará. Quando T volta a estabilizar, mede-se o incremento de temperatura, ΔT, originado pela passagem de corrente (Figura 15).

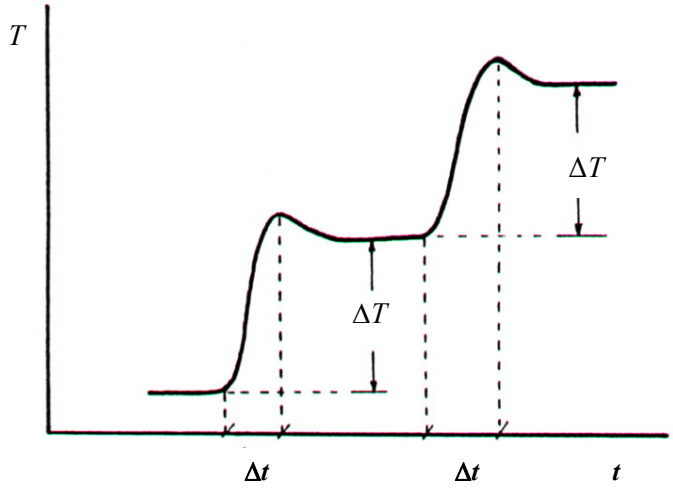


Figura 15. Curva temperatura (T) – tempo (t) para um calorímetro adiabático. O período de aquecimento é Δt.

(44) Azoto líquido (ou sólido) se se pretendem realizar medidas acima de cerca de 50 a 100 K ; hélio liquido se se deseja começar as leituras a temperaturas da ordem dos 8 a 10 K. Com dispositivos especiais, continuando a usar o hélio como meio criogénico, poderá arrefecer-se a amostra até cerca de 1.2 a 1.4 K. Para atingir temperaturas inferiores será preciso fazer o arrefecimento por **desmagnetização adiabática**, processo que se deve às investigações (independentes) de W. Giauque e P. Debye, contemplados ambos com o prémio Nobel. A leitura de *The Quest for Absolute Zero* (World Univ. Libr., Wallop, Hampshire, 1966) de K. Mendelson é uma boa introdução a este assunto particular e à termodinâmica das baixas temperaturas, dum modo geral.

Fazendo o balanço energético do aparelho tem-se

$$i^2 r \Delta t = m C \Delta T \quad ,$$

onde C é a capacidade calorífica do conjunto constituído pelo calorímetro propriamente dito e pela amostra. Descontando a este valor a capacidade calorífica do vaso (previamente determinada, em experiências efectuadas com o vaso vazio) e aplicando as correcções necessárias, obtém-se o valor da capacidade calorífica da amostra (C_P ou C_σ, consoante as condições em que as experiências forem realizadas).

Em calorimetria adiabática podem conseguir-se resultados afectados de uma incerteza que ronda 0.1 a 0.2% nos casos mais favoráveis. Porém, mesmo quando se usam aparelhos e técnicas muito sofisticados, são mais frequentes incertezas vizinhas de 1% do valor experimental da capacidade calorífica, sobretudo na região das baixas temperaturas. Tais resultados consideram-se, ainda, de alta qualidade.

Para temperaturas superiores a 500 K torna-se muito difícil determinar com rigor as correcções devidas às perdas por radiação, nos calorímetros adiabáticos. Por esta razão preferem-se os calorímetros isotérmicos quando se pretende trabalhar a temperaturas mais elevadas. A técnica que se utiliza é a do chamado **método das misturas.** Num aparelho semelhante ao que está esquematizado na Figura 12 a grandeza que verdadeiramente se determina é uma variação de entalpia. De facto, o aparelho opera-se como segue: o vaso calorimétrico mergulha-se numa câmara cheia de gelo fundente (*i.e.*, gelo e água líquida em equilíbrio), de tal forma que a pipeta graduada (ou, em sua substituição, um tubo capilar calibrado) fique cheia de líquido até uma certa altura. Devido à transferência de calor entre o exterior e o conteúdo do aparelho parte do gelo vai fundindo e o nível da água na pipeta vai baixando, porque o volume molar do gelo é maior que o da água líquida. Quando se atinge o estado estacionário a altura, h, do nível da água na pipeta vai baixando linearmente com o tempo (Figura 16). Entretanto,

fora do aparelho, aquece-se a amostra numa estufa ou forno até a temperatura desejada, T. Verte-se então a amostra, subitamente, para o interior do vaso calorimétrico. Em consequência do calor transmitido pela amostra a velocidade de fusão do gelo aumenta, crescendo também a velocidade de abaixamento do nível do líquido na pipeta. Ao fim de um certo tempo atinge-se, de novo, um estado estacionário ao qual corresponde uma variação de h com o tempo sensivelmente paralela à inicial. Conhecendo a secção recta da pipeta ou do capilar pode calcular-se a variação de volume correspondente ao degrau Δh e, portanto, a quantidade de gelo que fundiu devido à introdução da amostra no calorímetro. Dado que a entalpia de fusão do gelo é conhecida, torna-se imediato o cálculo da variação de entalpia da amostra entre a sua temperatura inicial, T, e a temperatura de fusão do gelo, T_0.

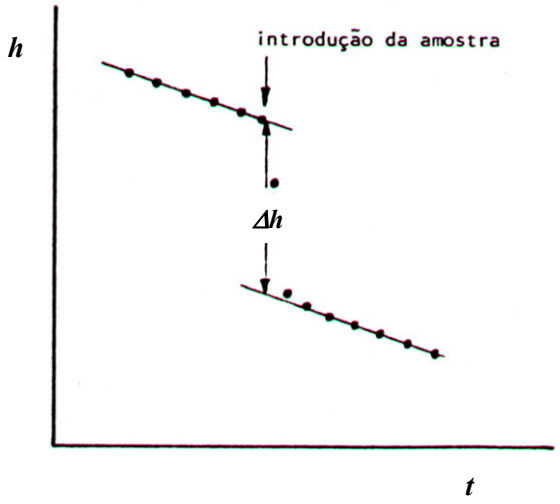


Figura 16. Curva de arrefecimento para um calorímetro isotérmico.

Normalmente o intervalo de temperatura entre T_0 e T é grande, pelo que não faz sentido associar-lhe um valor "médio" da capacidade calorífica. Fazendo, todavia, uma série de experiências com diversos valores da temperatura inicial, T, relativamente próximos uns dos outros, pode obter-se a correspondente

sucessão de valores de C através de uma simples derivação numérica, como resulta da própria definição.

O método das misturas pode, é claro, aplicar-se noutras situações e a outros calorímetros.

Os calorímetros de isoperibol são geralmente usados para transformações rápidas. O aparelho indicado na Figura 13 é um tipo de calorímetro particular, construído especificamente para a determinação da variação de entalpia associada ao processo de mistura de dois gases liquefeitos. Não vamos, por isso, entrar em detalhes, limitando-nos a referir o princípio de funcionamento para o caso das determinações de C_P (ou C_σ). A temperatura do escudo é fixada em certo valor e controlada do exterior. Normalmente a amostra encontra-se a temperatura ligeiramente superior à do escudo, de forma que, depois de feito o vazio no interior da câmara e mergulhada esta num líquido refrigerante, a temperatura no vaso calorimétrico tende a decrescer muito lentamente ao longo do tempo, devido ao baixo gradiente de temperatura entre a câmara e o escudo. A curva de arrefecimento é, portanto, como se indica na Figura 17. O fornecimento duma quantidade de calor através da resistência eléctrica provoca um deslocamento paralelo da recta de arrefecimento, podendo, pois, calcular-se a capacidade calorífica da amostra de modo semelhante ao que se referiu para os calorímetros adiabáticos.

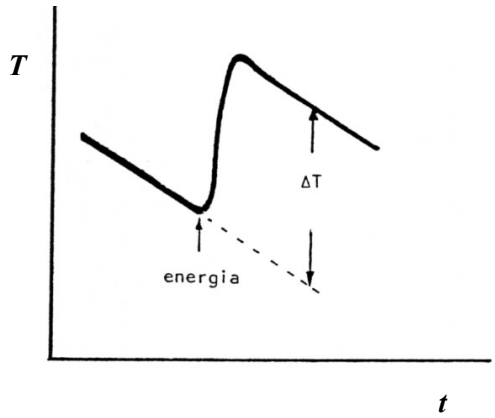


Figura 17. Curva de arrefecimento para um calorímetro de isoperibol.

A principal vantagem dos calorímetros de isoperibol sobre os adiabáticos reside na relativa facilidade de fixação e controle da diferença de temperatura entre o escudo e a amostra.

Voltando-nos, agora, para a determinação da capacidade calorífica a pressão constante, C_P, de amostras gasosas não pode deixar de notar-se que a desvantagem atrás apontada a propósito das medidas de C_V persistiria se se usassem calorímetros dos tipos até aqui indicados. É por isto que, para gases (e líquidos) a capacidade calorífica C_P é medida em calorímetros de fluxo (Figura 18).

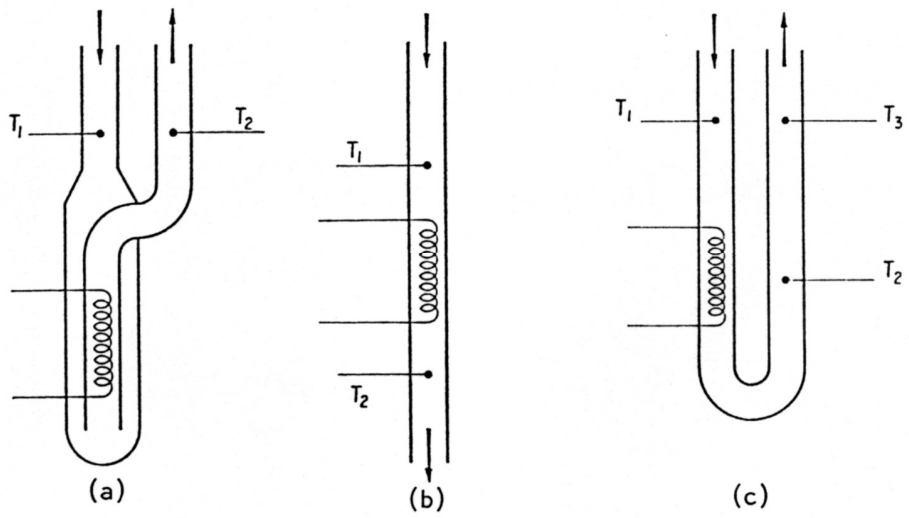


Figura 18. Três tipos de calorímetros de fluxo. No modelo (a) parte da energia fornecida ao gás através da resistência eléctrica é dissipada para a própria corrente gasosa que entra no calorímetro (a seguir a ter passado pelo termómetro T_1). No modelo (c), devido a K. Pitzer, usam-se três termómetros (ver texto). Para reduzir perdas de calor qualquer dos modelos apresentados é montado no interior de uma câmara de vazio. (Adaptado da ref. [14]).

O princípio de operação destes calorímetros é simples. Seja, por exemplo, o modelo (c) da figura anterior. Faz-se passar o fluido através do aparelho a um caudal molar, q_m, constante. O movimento é provocado por uma diferença entre as pressões de entrada e de saída que se regula de modo a que seja tão pequena quanto possível, para que se possa considerar que a pressão é constante. O calor é fornecido ao fluido através da resistência eléctrica, a uma taxa constante, Q, por unidade de tempo. Esta energia vai aumentar a temperatura do gás (ou líquido) de T_1 para T_2 e T_3. Apesar do isolamento, há sempre perdas de energia (por radiação) para o exterior. O aparelho opera-se em estado estacionário. Assim, o balanço energético do calorímetro, é

$$\text{Entrada} = \text{Saída} + \text{Perdas} \quad .$$

Resulta

$$Q = q_m \, C_{P,m} \, \Delta T + K \, \Delta T \quad ,$$

onde $C_{P,m}$ é a capacidade calorífica molar a pressão constante do gás ou líquido, $\Delta T = T_2 - T_1$ (ou $= T_3 - T_1$), e K é uma constante característica do aparelho, relacionada com a sua geometria e os materiais de construção. O produto $K\Delta T$ representa, pois, a energia perdida na unidade de tempo. A expressão anterior pode por-se na forma

$$\frac{Q}{q_m \Delta T} = C_{P,m} + \frac{K}{q_m} = C_{P,m}^{ap} \quad .$$

$C_{P,m}^{ap}$ é o valor aparente da capacidade calorífica molar, uma vez que é directamente deduzido das medidas efectuadas (Q, q_m, ΔT) antes de fazer as correcções devidas às perdas. O verdadeiro valor da capacidade calorífica molar do fluido, $C_{P,m}$, obtém-se procedendo a medidas para diversos valores do caudal[45], q_m , e fazendo, depois, a extrapolação para caudal infinito (isto

---

(45) Na prática ensaiam-se quatro valores do caudal; para gases, geralmente entre 0.05 e 0.20 $mol.min^{-1}$.

é, $1/q_m = 0$) dos $C_{P,m}^{ap}$ obtidos (ver Figura 20), visto que

$$\lim_{(1/q_m)\to 0} C_{P,m}^{ap} = C_{P,m} \quad .$$

No aparelho de Pitzer, havendo dois termómetros à saída (T_2 e T_3), calcula-se $C_{P,m}^{ap}$ quer a partir de $\Delta T = T_2 - T_1$, quer de $\Delta T = T_3 - T_1$. Quando se representa $C_{P,m}^{ap}$ em função de $1/q_m$ o resultado é diferente nos dois casos: o declive é mais acentuado ao usar $\Delta T = T_3 - T_1$, porque a perda de calor é maior (existe uma perda adicional entre T_2 e T_3). Porém, as duas rectas devem intersectar-se para $1/q_m = 0$, obtendo-se o verdadeiro valor de $C_{P,m}$ como ordenada na origem. A Figura 19 ilustra o que acaba de se dizer.

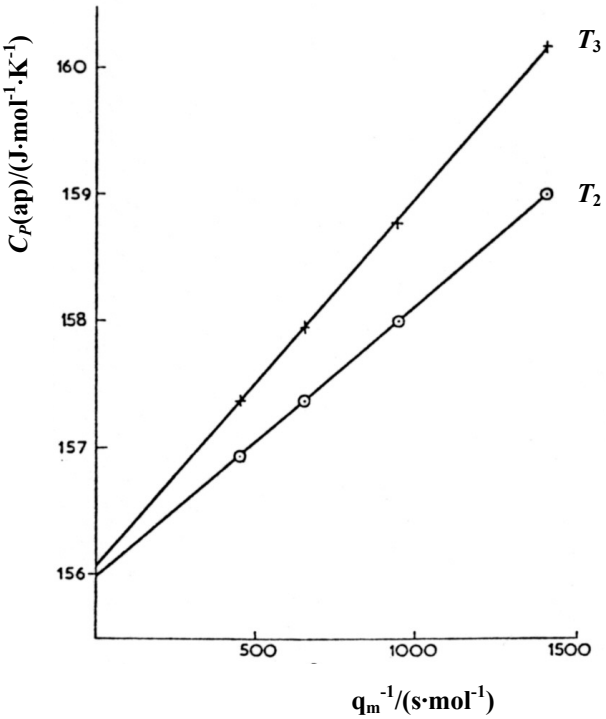


Figura 19. Capacidade calorífica aparente em função do inverso do caudal molar [15]. Os dados referem-se a um calorímetro como o do modelo (c) da Figura 18.

Os calorímetros de fluxo podem usar-se para líquidos ou gases. Atendendo, todavia, à grande quantidade de amostra que requerem são menos usados para líquidos. Com instrumentos deste tipo tem sido possível determinar capacidades caloríficas de substâncias no estado gasoso até temperaturas da ordem dos 1500 a 1700 K, com erros muito pequenos (0.1 a 0.2 por cento). Para temperaturas superiores as perdas aumentam muito fazendo subir consideravelmente a incerteza das medidas.

Capacidades caloríficas: representação analítica

Os valores de $C_{P,\mathrm{m}}$ dos gases medidos para uma vasta gama de temperaturas, podem representar-se por polinómios onde as constantes se determinam por ajustamento aos resultados experimentais. Em rigor $C_{P,\mathrm{m}}$ só é função exclusivamente da temperatura, T, no caso dos gases perfeitos. Consequentemente os valores dos parâmetros dependerão da pressão, uma vez que as experiências são realizadas com gases reais. Não sendo prático tabelar um conjunto de parâmetros para cada pressão e para cada gás, o que se faz é extrapolar os dados experimentais de $C_{P,\mathrm{m}}$ para a situação limite $P \rightarrow 0$ fazendo-se, só então, o ajustamento das constantes. Este procedimento permite obter para os parâmetros valores independentes da pressão, pois no limite da pressão nula todos os gases são perfeitos. Em conclusão: os valores das constantes que aparecem nas tabelas permitem obter as capacidades caloríficas dos gases à pressão nula, isto é, **capacidades caloríficas no estado de gás perfeito**, $C^{\mathrm{gp}}_{P,\mathrm{m}}$,

$$C^{\mathrm{gp}}_{P,\mathrm{m}} = \mathrm{a}_0 + \mathrm{a}_1 T + \mathrm{a}_2 T^2 + \mathrm{a}_3 T^3 = \sum_{\mathrm{i}=0}^{3} \mathrm{a}_{\mathrm{i}}\, T^{\mathrm{i}} \,, \qquad (84)$$

onde os a_{i} são parâmetros. Na Tabela 6 apresentam-se os valores das constantes a_{i} da equação (84) para alguns gases mais comuns. É importante fazer uma observação relativamente ao intervalo de temperaturas em que é legítimo aplicar a equação anterior. Geralmente ela só é válida para temperaturas compreendidas entre valores vizinhos da temperatura ambiente (273 K ou 300 K, conforme os casos)

Tabela 6
Capacidade calorífica a pressão constante no estado de gás perfeito (P=0), $C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}$, em função da temperatura, para alguns gases mais comuns,[16]. Os coeficientes a_i são os da eq. (84), vindo $C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}$ em cal·mol^{-1}·K^{-1}.

Substância	Fórmula (estado)	Intervalo de temperatura K	a_0	$a_1\times10^3$	$a_2\times10^6$	$a_3\times10^9$
hidrogénio	$H_2(g)$	273 - 2000	6.9469	-0.1999	0.4808	-
oxigénio	$O_2(g)$	273 - 2000	6.0954	-3.2533	-1.0171	-
azoto	$N_2(g)$	273 - 2000	6.4492	1.4125	-0.0807	-
cloro	$Cl_2(g)$	273 - 2000	7.5755	2.4244	-0.9650	-
monóxido de carbono	CO(g)	273 - 2000	6.3424	1.8363	-0.2801	-
dióxido de carbono	$CO_2(g)$	300 - 1500	5.1520	15.224	-9.681	2.313
amoníaco	$NH_3(g)$	273 - 2000	6.189	7.887	-0.728	-
água	$H_2O(g)$	273 - 2000	7.219	2.314	0.267	-
dióxido de enxofre	$SO_2(g)$	273 - 2000	6.147	13.844	-9.103	-
cloreto de hidrogénio	HCl(g)	273 - 2000	6.7319	0.4325	0.3697	-
argon	Ar(g)	300 - 1500	4.969	-0.00767	0.01234	-
metano	$CH_4(g)$	273 - 2000	4.171	14.450	0.267	-1.722
etano	$C_2H_6(g)$	273 - 2000	1.074	43.561	-17.891	2.581
propano	$C_3H_8(g)$	300 - 1500	-1.209	73.734	-38.666	7.961
n-butano	$C_4H_{10}(g)$	300 - 1500	-0.012	92.506	-47.998	9.706
etileno	$C_2H_4(g)$	273 - 2000	1.003	36.948	-19.381	4.019
acetileno	$C_2H_2(g)$	273 - 2000	12.183	3.879	-	-2.581
benzeno	$C_6H_6(g)$	273 - 2000	-8.102	112.780	-71.306	2.313
metanol	$C_2H_6(g)$	300 - 1500	4.398	24.274	-6.855	-
etanol	$CH_3OH(g)$	300 - 1500	3.578	49.847	-16.991	-
acetona	$(CH_3)_2CO(g)$	300 - 1500	2.024	64.401	-34.285	7.082

e cerca de 1500 K (que é o limite superior da generalidade das medidas). A utilização da equação (84) para temperaturas fora do intervalo especificado nas tabelas pode conduzir a erros grosseiros. Existem tabelas que indicam maiores intervalos de aplicabilidade, até 3000 K ou mesmo mais. Nestes casos os $C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}$ terão sido obtidos por uma técnica experimental diferente (e menos precisa) – a de explosão – ou, mais frequentemente, terão sido calculados a partir de dados espectroscópicos. Em trabalhos mais antigos podem aparecer expressões ligeiramente diferentes do polinómio da eq. (84); em particular (para sólidos) foi vulgarizado o uso da equação

$$C_{P,\mathrm{m}} = \mathrm{a} + \mathrm{b}T + \mathrm{c}T^{-2} \quad , \tag{85}$$

pelo que é preciso ficar alertado para evitar uma possível confusão.

Convém chamar a atenção para a diversidade das técnicas calorimétricas e para a preocupação de rigor que usualmente acompanha as determinações experimentais neste domínio. Para aprofundar o assunto pode consultar-se a obra de referência mandada editar pela IUPAC: "*Experimental Thermodynamics, Vol. I – Calorimetry of Non-Reacting Systems*"[13], indicada na bibliografia do presente texto.

Vimos que para um gás perfeito (*i.e.*, quando $P \to 0$) é $C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} = \mathrm{f}(T)$. Põe-se de imediato a questão de saber como se chegará aos valores de $C_{P,\mathrm{m}}$ a pressões significativamente mais elevadas a partir do conhecimento da capacidade calorífica do gás perfeito, à pressão nula (ou próxima disso), e à mesma temperatura. Por outras palavras, importa conhecer como é que C_P varia com a pressão. O cálculo de $(\partial C_P / \partial P)_T$ é quase imediato. Partimos da eq.(81):

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad . \tag{81}$$

Então,

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \left\{\frac{\partial}{\partial P}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right]\right\}_T$$

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

visto que a derivação em ordem a P é tomada a temperatura constante. Porém, como no segundo membro a sequência de derivação em ordem a P e a T é irrelevante, podemos invertê-la, ficando:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right]_P \quad .$$

Mas, por uma das relações de Maxwell (equação 50), é $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$, e a igualdade anterior vem

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_P \quad ,$$

ou seja

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad , \qquad (86)$$

que dá a variação que procuravamos. No caso dos gases, por exemplo, basta que conheçamos uma equação de estado, $V=V(T, P)$, para que se possa calcular a derivada no segundo membro da eq. (86), ficando habilitados a conhecer a **variação de C_P com a pressão**. Para as variações de C_V e C_σ com a pressão o raciocínio é análogo.

A equação (86) mostra claramente que a capacidade calorífica do gás perfeito não depende da pressão. Efectivamente, da equação de estado dos gases perfeitos, $PV=n\mathrm{R}T$, conclui-se de imediato que

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = 0$$

e, portanto,

$$\left(\frac{\partial C_P^{\mathrm{gp}}}{\partial P}\right)_T = 0$$

ou seja: C_P^{gp} não depende da pressão. Facilmente se mostraria, também, que

$$\left(\frac{\partial C_P^{\mathrm{gp}}}{\partial V}\right)_T = 0 \quad .$$

Quer dizer, a capacidade calorífica do gás perfeito só depende da temperatura.

A equação (86) permite-nos, por simples integração, obter o valor de C_P a uma pressão P, qualquer, a partir do conhecimento do valor de C_P à mesma temperatura e a uma pressão diferente, desde que se conheça uma equação de estado $V=V(T, P)$. Nomeadamente, se se conhecer C_P para o gás pefeito ($P \to 0$) a uma dada temperatura, então teremos, para a mesma substância gasosa, à mesma temperatura e a uma pressão P, superior (por hipótese):

$$C_P = C_P^{\mathrm{gp}} - \int_{P=0}^{P} \left[T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \right] \mathrm{d}P \quad . \tag{87}$$

13. Relações entre coeficientes

Pelo que ficou dito, é fácil aceitar como desejável o estabelecimento de relações entre as propriedades definidas nas secções anteriores – coeficientes mecânicos, adiabáticos, térmicos e de saturação – de modo a que se fique na posse de instrumentos eficazes para deduzir com rigor os valores de algumas dessas grandezas a partir de outras que a experiência tem mostrado serem de acesso mais simples ou mais cómodo.

Para chegar às expressões que aqui nos interessa estabelecer é quase sempre necessário lançar mão de igualdades conhecidas da Matemática.

■ ———————————————————————————————

Nomeadamente:

a relação de Euler,

$$\left(\frac{\partial X_3}{\partial X_2}\right)_{X_1}\left(\frac{\partial X_2}{\partial X_1}\right)_{X_3}\left(\frac{\partial X_1}{\partial X_3}\right)_{X_2} = -1 \qquad (88)$$

e

$$\left(\frac{\partial X_3}{\partial X_1}\right)_{X_4} = \left(\frac{\partial X_3}{\partial X_1}\right)_{X_2} + \left(\frac{\partial X_3}{\partial X_2}\right)_{X_1}\left(\frac{\partial X_2}{\partial X_1}\right)_{X_4} , \qquad (89)$$

onde X_1 e X_2 são variáveis independentes e X_3 e X_4 são funções de estado.

——————————————————————————————— ■

Por vezes é preciso conjugar estas expressões com alguma das relações de Maxwell para obter o resultado pretendido. Vejamos como se encontram algumas das relações a que nos referimos.

(*i*) Por aplicação da equação (88) a $V = V(T, P)$ vem

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1 \quad ,$$

donde

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

ou seja, atendendo às definições (66) e (67),

$$\gamma_V = \alpha_P / \kappa_T \quad . \qquad (90)$$

Desta relação conclui-se que γ_V e α_P têm de ser simultaneamente ou ambos positivos ou ambos negativos, pois $\kappa_T > 0$, como atrás se disse (àparte, é claro, a situação limite correspondente a T=0).

(*ii*) A partir de $V=V(T, P)$, usando a equação (89) e considerando $X_4 \equiv \sigma$, [46] temos

---

[46] Sublinhe-se que $X_4 \equiv \sigma$ significa "ao longo da linha de saturação" ou, o que é o mesmo, numa transformação que se realiza "em condições de saturação". Compare-se, por exemplo, com $X_4 \equiv P$, que significa "a pressão constante", ou seja, numa transformação que se realiza mantendo a pressão constante. O índice inferior σ utiliza-se, pois, como outra variável qualquer.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\sigma} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P} + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\sigma} \quad ,$$

ou, dividindo por V e reagrupando,

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\sigma} - \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\sigma} \quad .$$

Basta recordar agora as definições para concluir que esta expressão é:

$$\alpha_P = \alpha_\sigma + \kappa_T \gamma_\sigma \quad . \tag{91}$$

Como κ_T e γ_σ são ambos positivos, infere-se que será sempre $\alpha_P > \alpha_\sigma$, relação já referida anteriormente.

(*iii*) Considerando $S = S(V, P)$, obtém-se da eq. (88) :

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S} = \frac{(\partial S/\partial P)_V}{(\partial S/\partial V)_P} \quad .$$

O segundo membro pode desdobrar-se, ficando

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

$$= \frac{(\partial S/\partial T)_V}{(\partial S/\partial T)_P} \times \frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial P/\partial \mathrm{T})_V} \quad .$$

O último factor do segundo membro é, pelo que vimos, igual ao quociente $(V\alpha_P)/\gamma_V$. Consequentemente, fica

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S} = \frac{(\partial S/\partial T)_V}{(\partial S/\partial T)_P} \times \frac{\alpha_P}{\gamma_V} \quad .$$

Ora, o primeiro membro desta expressão é κ_S, por definição, de modo que, atendendo à eq. (90), fica, depois de reordenar,

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{(\partial S/\partial T)_P}{(\partial S/\partial T)_V} \quad .$$

Tendo presentes as equações de definição de C_V e C_P, respectivamente eqs. (80) e (81), vem, por fim:

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_P}{C_V} \quad . \tag{92}$$

(*iv*) Partindo de $S = S(T, P)$ e aplicando a equação (89), com $X_4 \equiv V$, teremos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad .$$

Por uma das relações de Maxwell, eq. (51), é $\left(\partial S / \partial P\right)_T = -\left(\partial V / \partial T\right)_P$ e, como $\left(\partial P / \partial T\right)_V = \gamma_V = \alpha_P / \kappa_T$, a expressão anterior transforma-se em

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{\alpha_P}{\kappa_T} \quad .$$

Atendendo às definições (66), (80) e (81) e reordenando, fica

$$C_{P,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = T V_{\mathrm{m}} \alpha_P^2 / \kappa_T \quad , \tag{93}$$

que é uma das mais importantes relações aqui tratadas. De facto, esta expressão mostra que, exceptuando os casos em que T=0 K ou $\alpha_P = 0$ (como acontece com a água a cerca de 4 ºC), é sempre $C_{p,\mathrm{m}} > C_{V,\mathrm{m}}$.

Como corolário, tendo em conta (92), pode-se concluir que $\kappa_T > \kappa_S$.

Das eqs. (92) e (93) resulta, ainda, que

$$\kappa_T - \kappa_S = T V_{\mathrm{m}} \alpha_P^2 / C_{P,\mathrm{m}} \quad . \tag{94}$$

Por outro lado, notando que $\gamma_V = \alpha_P / \kappa_T$, a equação (93) transforma-se em

$$C_{P,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = T V_{\mathrm{m}} \alpha_P \gamma_V \quad . \tag{95}$$

Para gases perfeitos o resultado anterior simplifica-se muito. Efectivamente, conjugando as definições (66) e (68) com a equação de estado (8), obtém-se

$$\alpha_P^{\mathrm{gp}} = \left(1/T\right) \quad \text{e} \quad \gamma_V^{\mathrm{gp}} = \frac{\mathrm{R}}{V} \quad ,$$

de modo que

$$C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} - C_{V,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} = \mathrm{R} \quad , \tag{96}$$

resultado que é conhecido pela designação de **fórmula de Mayer**. Esta equação só é válida para o gás perfeito.

(*v*) De maneira análoga à do parágrafo anterior, mas considerando agora $X_4 \equiv \sigma$, vem

$$C_{P,\mathrm{m}} - C_{\sigma,\mathrm{m}} = T V_{\mathrm{m}} \alpha_P \gamma_\sigma \quad . \tag{97}$$

(*vi*) Uma expressão semelhante a (97), mas envolvendo C_V em lugar de C_P, pode obter-se da mesma forma, partindo de $S(T, V)$, com $X_4 \equiv \sigma$:

$$C_{V,\mathrm{m}} - C_{\sigma,\mathrm{m}} = - T V_{\mathrm{m}} \alpha_\sigma \gamma_V \quad . \tag{98}$$

Para a generalidade dos líquidos α_P, γ_V e α_σ são positivos, como dissemos; como, por outro lado, as quantidades T, V e γ_σ são sempre positivas (exceptuando, obviamente, o caso trivial de temperatura nula), conclui-se que, em regra , a relação entre C_p, C_σ e C_V é

$$C_{P,\mathrm{m}} > C_{\sigma,\mathrm{m}} > C_{V,\mathrm{m}} \quad , \tag{99}$$

como se confirma por observação da Figura 14. Fique claro, todavia, que pode haver excepções no que respeita ao posicionamento relativo de C_σ. Além disso, deve desde já notar-se que quando $T \to 0$, se obtém, no limite, $C_P = C_\sigma = C_V$.

(*vii*) Pode ainda mostrar-se [7] que:

$$\kappa_T = \frac{\kappa_S C_\sigma + T V \alpha_\sigma (\alpha_\sigma + \kappa_S \gamma_\sigma)}{C_\sigma - T V \gamma_\sigma (\alpha_\sigma + \kappa_S \gamma_\sigma)} \quad . \tag{100}$$

Esta expressão permite calcular o coeficiente de compressibilidade isotérmica, κ_T, a partir de três quantidades experimentalmente mais acessíveis, C_σ, α_σ e γ_σ, e da compressibilidade adiabática κ_S, a qual, por sua vez, pode ser determinada a partir de medidas da velocidade do som, u.

Ficamos, assim, com um conjunto de relações que possibilita o cálculo de qualquer um dos coeficientes termodinâmicos desde que se diponha de informação experimental eventualmente mais simples de obter.

Exercício 12

Os seguintes dados referem-se ao azoto líquido à temperatura de 100 K.

$V_{m,\sigma}$/ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$10^3 \alpha_P$/ (K^{-1})	γ_σ/ ($Pa \cdot K^{-1}$)	C_σ/ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	u/ ($m \cdot s^{-1}$)
40.7	9.0	54.2	63.2	600

Determinar:

a) a compressibilidade isotérmica κ_T;

b) as capacidades caloríficas $C_{P,m}$ e $C_{V,m}$.

Resolução

a) Para podermos utilizar a equação (100) tem de se conhecer o valor de κ_S. Para o azoto $M = 28.01$ g·mol^{-1}, pelo que

$$\kappa_S = \frac{40.7\times10^{-6}\ (\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1})}{28.01\times10^{-3}\ (\mathrm{kg}\cdot\mathrm{mol}^{-1})\times 600^2\ (\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1})^2}$$

e após as necessárias conversões de unidades (vd. Exercício 11),

$$\kappa_S = 4.036\times10^{-9}\ \mathrm{Pa}^{-1}\ .$$

Na equação (100), trabalhando em unidades S I, teremos:

$\alpha_\sigma + \kappa_S \gamma_\sigma = 9.0\times10^{-3} + 4.036\times10^{-9}\times54.2\times10^3 = 9.22\times10^{-3}$ K^{-1};

$T V \alpha_\sigma = 100\times 40.7\times10^{-6} \times 9.0\times10^{-3} = 3.66\times10^{-5}$ m^3·mol^{-1};

$T V \gamma_\sigma = 100\times 40.7\times10^{-6} \times54.2\times10^3 = 220.59$ Pa·m^3·mol^{-1};

Substituindo na eq. (100) temos,

$$\kappa_T = \frac{(4.036\times10^{-9})(63.2) + (3.66\times10^{-5})(9.22\times10^{-3})}{63.2 - (220.59)(9.22\times10^{-3})} = 9.69\times10^{-9}\ \mathrm{Pa}^{-1}\ .$$

b) O cálculo de $C_{P,m}$ é feito com a eq. (97) após saber o valor de α_P. O valor deste coeficiente é determinado com a relação (91). Efectuando as necessárias substituições, temos

$\alpha_P = 9.0\times10^{-3} + (9.69\times^{-4})\ (54.2\times10^3) = 9.53\times10^{-3}$ K^{-1}.

Da eq. (97) obtemos:

$C_{P,m} = 63.2 + 220.59)\ (9.53\times^{-3})$

$= 63.2 + 2.10 = 65.3$ J·mol·K^{-1}.

Como, pela equação (92), $C_{V,m} = (\kappa_S/\kappa_T)\times C_{P,m}$, substituindo, virá

$$C_{V,m} = \left(\frac{4.036\times10^{-9}}{9.69\times10^{-9}}\right)\times 65.3 = 27.2\ \ \mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}^{-1}.$$

Como se pode observar, cumpre-se a relação (99) entre as capacidades caloríficas: $C_{P,m} > C_\sigma > C_{V,m}$.

14. Coeficiente de Joule-Thomson. Laminagem.

Antes de prosseguir vem a propósito referir um fenómeno conhecido por laminagem (*throttling*, em inglês), que corresponde à situação esquematizada a seguir. Considerem-se duas câmaras separadas por um orifício (por um canal ou por uma fenda) de secção relativamente reduzida, de modo que a pressão inicial de um gás real contido no semi-volume de um dos lados do orifício seja significativamente superior à pressão no interior da segunda câmara (*cf*. Figura 20). Se, por hipótese, $P_1>P_2$ o gás escoar-se-á de uma câmara à outra até se atingir o equilíbrio de pressões. Note-se que este esquema corresponde a uma situação de não equilíbrio, uma vez que há um gradiente de pressões. Trata-se como sendo de quase-equilíbrio, dada a constrição ao escoamento, derivada das pequenas dimensões do orifício. Admitamos que tudo isto se passa estando o conjunto isolado do exterior por uma parede adiabática.

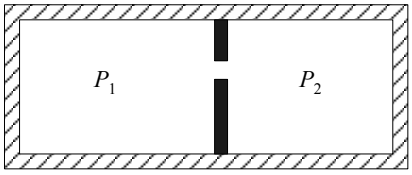


Figura 20. Esquema ilustrativo para o fenómeno de laminagem.

Fenomenologicamente o que se observa, no caso geral, é um abaixamento de temperatura à medida que o gás se vai escoando, de um lado ao outro. Este fenómeno, que se denomina **laminagem**, tem tradução físico-matemática; trata-se da variação de temperatura com a variação de pressão, a entalpia constante, quantidade que se designa por **coeficiente de Joule-Thomson**, μ_{JT}:

$$\mu_{\mathrm{JT}} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad . \tag{101}$$

Uma vez que $H=H(T, P)$ podemos aplicar aqui a eq. (88), de que resulta:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -1$$

donde

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial P)_T}{(\partial H/\partial T)_P} \quad ,$$

ou seja, atendendo às eqs. (81) e (101),

$$\mu_{\mathrm{JT}} = -\frac{1}{C_{P,\mathrm{m}}}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \quad . \tag{102}$$

Ora, uma vez que $C_{P,\mathrm{m}}$ é necessariamente positivo, o fenómeno de laminagem é acompanhado de aumento ou de diminuição de temperatura consoante $(\partial H/\partial P)_T$ seja negativo ou positivo, em consequência do comportamento volumétrico do gás em questão. Vimos que

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

de modo que, introduzindo a quantidade $z = PV_{\mathrm{m}}/\mathrm{R}T$ (denominada **factor de compressibilidade**, que mais adiante utilizaremos com frequência), teremos:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\frac{\mathrm{R}T^2}{P}\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P \quad .$$

Substituindo na eq. (102) vem:

$$\mu_{\mathrm{JT}} = \frac{\mathrm{R}T^2}{C_{P,\mathrm{m}}P}\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P \quad , \tag{103}$$

expressão que mostra que μ_{JT} tem necessariamente o mesmo sinal que $(\partial z/\partial T)_P$. Para o gás perfeito é $\mu_{\mathrm{JT}} = 0$, dado que neste caso $z=1$ e $(\partial z/\partial T)_P = 0$. Para os gases reais podem estabelecer-se com rigor os limites que separam as zonas de pressão e temperatura correspondentes a $\mu_{\mathrm{JT}} > 0$ e a $\mu_{\mathrm{JT}} < 0$, isto é, a laminagem acompanhada de subida ou de abaixamento de temperatura. A temperatura T_{i}, denominada temperatura de inversão, define o limite em que a expansão é acompanhada de arrefecimento da situação em que a expansão passa a produzir aumento da temperatura. A **curva de inversão** de Joule-Thomson é

o local geométrico dos pontos (P, T) tais que $\mu_{JT} = 0$. Esta curva, pode ser calculada pela eq. (103). Para equações de estado explícitas na pressão, do tipo $P=P(V, T)$, a curva de inversão obtém-se da relação:

$$V_m = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \quad . \tag{104}$$

Na Figura 21 mostra-se o andamento da curva de inversão do coeficiente de Joule-Thomson para o argon [17].

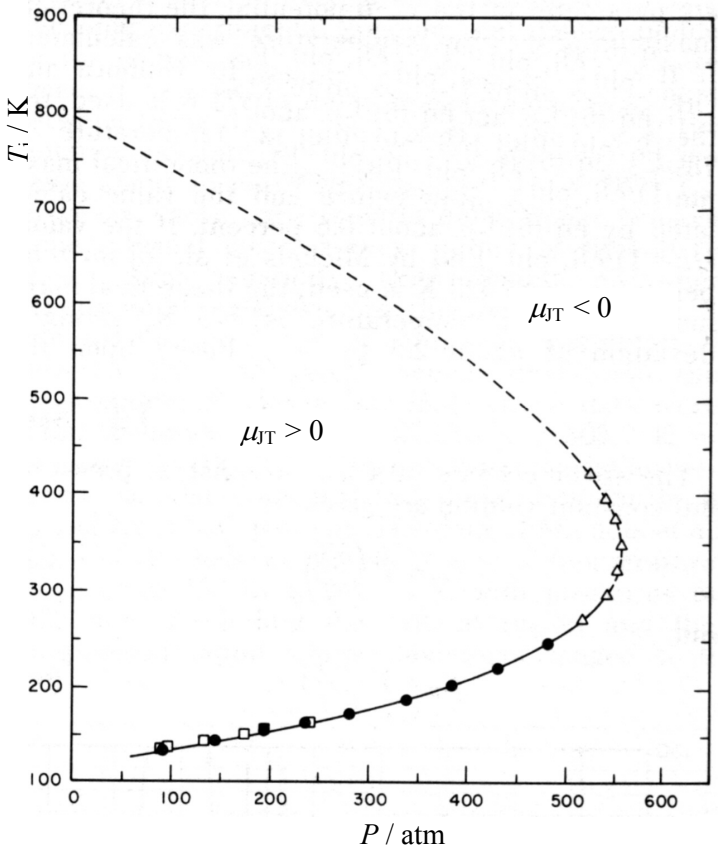


Figura 21. Curva de inversão para o argon. Os símbolos representam valores experimentais e a curva os valores calculados com uma equação de estado (Adaptado da ref. [17]).

Exercício 13

Mostrar que para $\mu_{JT} = 0$ se observa a relação (104).

Resolução

Partindo da eq. (103) temos

$$\mu_{JT} = \frac{RT^2}{C_{P,m}P}\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P$$

e, dado que $z = PV_m/RT$,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P = \left[-\frac{PV_m}{RT^2} + \frac{P(\partial V_m/\partial T)_P}{RT}\right] \quad .$$

Aplicando a relação de Euler, eq. (88),

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1 \quad ,$$

obtém-se

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

Quer dizer,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P = \left[-\frac{PV_m}{RT^2} - \frac{P}{RT}\times\frac{(\partial P/\partial T)_V}{(\partial P/\partial V)_T}\right]$$

Substituindo na eq. (103):

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_{P,m}}\left[V_m + T\times\frac{(\partial P/\partial T)_V}{(\partial P/\partial V)_T}\right] \quad .$$

Quando $\mu_{JT} = 0$, é

$$V_m = -T\times\frac{(\partial P/\partial T)_V}{(\partial P/\partial V)_T} \quad .$$

Exercício 14

Para o argon gasoso é $C_{P,m} = 20.79\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$. O comportamento volumétrico do gás é traduzido pela equação de estado $V_m = RT/P + B$, onde B é função apenas da temperatura, segundo a expressão

$$\frac{B}{cm^3\cdot mol^{-1}} = -4.0385 - \frac{8.6655\times10^2}{(T/K)} - \frac{1.7325\times10^6}{(T/K)^2} \quad .$$

Determinar:

a) o coeficiente de Joule -Thomson do argon gasoso a 25 ºC;

b) a temperatura final do gás quando se efectua a expansão de Joule-Thomson de 20 atm até 1 atm, sendo a temperatura inicial de 25 ºC.

Resolução

a) Para calcular μ_{JT} partimos da eq. (103),

$$\mu_{\mathrm{JT}} = \frac{\mathrm{R}T^2}{C_{P,\mathrm{m}}P}\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P \quad .$$

A equação de estado é $z = 1+(B/\mathrm{R}T)/P$. Logo

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P = \left[-\frac{B}{\mathrm{R}T^2}P + \frac{P}{\mathrm{R}T}\left(\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}\right)\right]$$

$$= \left(\frac{P}{\mathrm{R}T^2}\right)\left[-B + T\left(\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}\right)\right]$$

Substituindo na eq. (103)

$$\mu_{\mathrm{JT}} = -\frac{1}{C_{P,\mathrm{m}}}\left[B - T\left(\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}\right)\right] \quad .$$

Efectuando os cálculos necessários obtém-se

$$\left[B - T\left(\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}\right)\right]/(\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}) = -4.039\times10^{-6} - \frac{1.733\times10^{-3}}{(T/\mathrm{K})} - \frac{5.198}{(T/\mathrm{K})^2} \quad .$$

Portanto, o coeficiente de Joule-Thomson vem,

$$\frac{\mu_{\mathrm{JT}}}{\mathrm{K}\cdot\mathrm{Pa}^{-1}} = 1.943\times10^{-7} + \frac{8.336\times10^{-5}}{(T/\mathrm{K})} + \frac{0.250}{(T/\mathrm{K})^2}$$

expressão que mostra que, neste caso, μ_{JT} não depende da pressão.
A 298.15 K, μ_{JT}=3.290×$^{10-6}$ K·Pa^{-1} ou μ_{JT}=3.290 K·MPa^{-1}.

b) Pela eq. (101), separando variáveis, obtém-se dT = μ_{JT} dP. Integrando entre a temperatura inicial, 298.15 K, e a temperatura final, desconhecida, a que correspondem respectivamente P=2.02 MPa e 0.10 MPa, como μ_{JT} neste caso é independente da pressão, podemos supor μ_{JT}=3.290 K·MPa^{-1} no intervalo de pressão anteriormente referido. Será, então $(T-298.15) = 3.290\times(0.10-2.02)$, donde se retira T= 291.8 K. Quer dizer, a expansão provocou apenas um ligeiro arrefecimento do gás.

15. Capacidade calorífica dos gases.

Capacidade calorífica do gás perfeito

Como vimos, a capacidade calorífica define-se por intermédio da razão entre a energia fornecida ao sistema e a variação de temperatura que se observa em consequência disso. Isto sugere que uma teoria das capacidades

calorífica procure uma explicação envolvendo os diversos modos pelos quais as moléculas do sistema podem absorver a energia que lhes é fornecida do exterior, *i.e.* através das energias translacional, rotacional, vibracional, electrónica, etc. das próprias moléculas. Admite-se que estas diferentes energias moleculares são separáveis e que, portanto, a capacidade calorífica de uma substância aparecerá em resultado de contribuições devidas a cada uma dessas diferentes energias. Isto quer dizer que para um sistema gasoso confinado a um certo volume (V = cte), é:

$$C_V = C_{V,\text{trans}} + C_{V,\text{rot}} + C_{V,\text{vib}} + C_{V,\text{electr}} + \ldots \qquad (105)$$

em que $C_{V,\text{transl}}$, $C_{V,\text{rot}}$, $C_{V,\text{vibr}}$, $C_{V,\text{electr}}$ são, respectivamente, as contribuições das energias translacional, rotacional, vibracional, electrónica, etc. das moléculas para o valor de C_V da substância em questão. Vejamos, então, em linhas gerais, o que nos diz a teoria sobre este assunto. A Física Clássica conseguiu chegar a resultados interessantes, nomeadamente para sistemas gasosos e para sistemas sólidos, casos em que o modelo físico em que a teoria se baseia corresponde a uma aproximação adequada da realidade. Enquanto no gás as moléculas se movimentam de forma caótica, sem submissão a qualquer ordem estruturada, no estado sólido as partículas (átomos ou moléculas), embora possam apresentar movimentos de amplitude limitada – vibrações e/ou rotações, fazem-no em torno de posições mais ou menos fixas, que são os nós da rede cristalina, no modelo físico. Para o estado líquido não há ainda um modelo satisfatório. Abordaremos primeiramente o caso dos gases.

Partimos de um modelo físico em que se admite que as N moléculas do gás, cada uma de massa m, estão confinadas a um volume V. A pressão no interior do sistema é P, próxima de zero por hipótese. Admitamos, ainda, para começar, que as moléculas do gás são monoatómicas e que as distâncias entre elas são suficientemente grandes para que não se façam sentir quaisquer forças intermoleculares. Esta situação corresponde no seu

conjunto, muito aproximadamente, ao modelo do gás perfeito: movimento caótico (desordenado) das moléculas, ausência de forças intermoleculares, moléculas pontuais, de dimensões desprezáveis face às distâncias entre elas e às dimensões do vaso que contém o sistema gasoso. Nestas condições sabe-se, da teoria cinética dos gases,[47] que a pressão P exercida sobre as paredes do vaso (isto é, a pressão no interior do sistema) é dada por

$$P = \frac{1}{3}\frac{N}{V} m \, <c^2> \quad , \tag{106}$$

onde $<c^2>$ é a chamada velocidade quadrática média das partículas do gás, definida por

$$\begin{aligned} <c^2> &= (\sum_i N_i c_i^2) / (\sum_i N_i) \\ &= (\sum_i N_i c_i^2) / N \quad , \end{aligned} \tag{107}$$

em que N_i é o número de moléculas do gás que se movem com velocidade $\vec{c}_i$ e os somatórios se estendem a todas as partículas do sistema. A velocidade molecular $\vec{c}$ é função da temperatura [48].

Atendendo a que o número de moléculas, N, de um sistema está relacionado com a quantidade de substância, n (em mol), através da constante de Avogadro, N_A, tal que $n=N/N_A$, pode dar-se outra forma à equação (106):

---

(47) Assunto que é tratado com detalhe no vol. 2.

(48) A velocidade de cada molécula decompõe-se em ($\vec{u}$, $\vec{v}$, $\vec{w}$) segundo os três eixos cartesianos de tal forma que a relação dos respectivos módulos é

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2 \quad . \tag{108}$$

Com base em argumentos estatísticos e por razões de simetria, uma vez que o movimento molecular é caótico, em média tem-se

$$u^2 = v^2 = w^2 = \frac{1}{3} c^2 \quad . \tag{109}$$

Em teoria cinética demonstra-se que para um conjunto de partículas moleculares o valor médio de c^2 é dado por

$$<c^2> = 3 k_B T / m \quad , \tag{110}$$

em que k_B é a constante de Boltzmann. Esta expressão mostra que a velocidade média das partículas de um gás a baixa pressão é proporcional a $\sqrt{T}$.

$$PV = \frac{1}{3} n \, \mathrm{N_A} \, m \, \langle c^2 \rangle \quad . \tag{111}$$

Uma vez que o modelo físico que estamos a considerar corresponde ao modelo do gás perfeito, para o qual $PV = n\mathrm{R}T$, então, igualando os segundos membros destas duas equações ter-se-á, depois de simplificar e multiplicar por 1/2,

$$\mathrm{N_A} \times \left(\frac{1}{2} m \langle c^2 \rangle \right) = \frac{3}{2} \mathrm{R}T \quad . \tag{112}$$

Ora, a quantidade entre parêntesis não é mais do que a energia cinética translacional média de cada molécula do sistema e, consequentemente, o primeiro membro da igualdade (112) representa a energia cinética translacional média de uma mole de moléculas. Tendo em conta a interpretação física do conceito de energia interna, anteriormente esboçado, uma vez que não há forças intermoleculares a considerar e que neste modelo se admite que as moléculas são pontuais (portanto, sem possibilidade de sofrerem rotação molecular, vibração interna, etc.), conclui-se que a energia cinética translacional, dada pela eq. (112), se identifica com a própria energia interna molar, U_m, do sistema. Logo,

$$U_\mathrm{m} = \frac{3}{2} \mathrm{R}T \quad ,$$

e dado que

$$C_{V,\mathrm{m}} = \left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial T} \right)_V \quad ,$$

resulta a **contribuição translacional** para C_V do gás perfeito:

$$\begin{aligned} C^{\mathrm{gp}}_{V,\mathrm{transl}} &= \frac{3}{2} \mathrm{R} \\ &= 12.47 \, \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \end{aligned} \tag{113}$$

uma vez que, nas condições do modelo é, como se mostrou, $\mathrm{C}_{V,\mathrm{m}} = \mathrm{C}_{V,\mathrm{transl}}$. De acordo com a fórmula de Mayer, eq. (96), virá, então,

$$\begin{aligned} \mathrm{C}^{\mathrm{gp}}_{P,\mathrm{m}} &= \mathrm{C}^{\mathrm{gp}}_{V,\mathrm{m}} + \mathrm{R} \\ &= 20.78 \, \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \quad . \end{aligned}$$

Quer dizer: de acordo com a teoria cinética dos gases, a capacidade calorífica molar $C_{V,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}$ do gás perfeito é constante e igual a (3/2)R, identificando-se com a contribuição translacional para o valor de $C_{V,\mathrm{m}}$. Na verdade, os resultados experimentais da capacidade calorífica de substâncias constituídas por moléculas monoatómicas – os gases raros e os vapores de alguns metais, por exemplo – mostram que os valores de $C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}$ concordam perfeitamente com a previsão da teoria, como se constata por observação da Tabela 7. Esta concordância só poderia surpreender-nos tendo presente a simplicidade do modelo teórico de que partimos.

Tabela 7

Capacidade calorífica do gás perfeito, $C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}$ (a $T \cong 300$ K e $P \cong 0$ atm)[18].

gás	$C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}$/ (J·mol^{-1}·K^{-1})
perfeito	20.79
Ar	20.72
Kr	20.69
Xe	20.76
Hg	20.80

A conclusão anterior, eq. (113), é idêntica àquela a que se chegaria por aplicação de um outro resultado da Mecânica Estatística clássica: o **princípio da equipartição da energia**. Segundo este princípio, num sistema molecular em equilíbrio, à temperatura T, a energia total média de cada molécula divide-se em partes iguais pelos diversos graus de liberdade da molécula, cabendo a cada um deles uma contribuição igual a ½ $k_B T$. Convém esclarecer que, neste contexto, o número de graus de liberdade de uma molécula é igual ao número de termos quadráticos[(49)] que figuram na expressão da sua energia total.[(50)] Esta forma de definir os graus de liberdade das

(49) Termos da forma λq^2, onde λ é uma constante, e q se pode identificar com uma coordenada espacial (por exemplo, $q \equiv x$) ou com uma das componentes do momento linear (por exemplo, $q \equiv p_x = m\,u$).

(50) Portanto, um enunciado do princípio da equipartição da energia equivalente a este será o seguinte: a energia total média de uma molécula num sistema em equilíbrio, à temperatura T, é igual a uma soma de tantas parcelas iguais a ½ $k_B T$ quantos os termos quadráticos em que essa energia se pode decompor.

partículas de um sistema molecular não é perfeitamente coincidente com aquela que se usa em Mecânica (elementar), onde é comum identificar o número de graus de liberdade com o número de coordenadas espaciais necessárias para fixar a posição e a orientação de cada partícula. Para o que vai seguir-se, porém, o resultado é o mesmo, no que concerne à translação e à rotação moleculares.

Vejamos, então, que conclusões podemos tirar da aplicação do princípio da equipartição da energia ao caso de um gás monoatómico. Uma molécula monoatómica tem apenas três graus de liberdade: as coordenadas cartesianas x, y e z, ou outro trio equivalente. Consequentemente, a energia total duma tal molécula será $3\times\frac{1}{2}\mathrm{k_B}T$, ou sejam $\frac{3}{2}\mathrm{R}T$ por mole de moléculas. Esta energia, como é óbvio, é de natureza exclusivamente translacional, uma vez que neste modelo as moléculas são consideradas pontos materiais de massa m; daí que a sua contribuição para o valor de C_V se identifique com o resultado a que chegámos atrás, equação (113). Ou, doutra forma: atendendo a que as moléculas monoatómicas de massa m possuem apenas energia cinética translacional, tem-se,

$$\begin{aligned} E_{\text{total}} \equiv E_{\text{cinética}} &= \frac{1}{2}m<c^2> \\ &= \frac{1}{2}m(<u^2>+<v^2>+<w^2>) \\ &= \frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2) \quad . \end{aligned}$$

Como nestas expressões da energia total figuram três termos quadráticos, de acordo com o princípio da equipartição, resulta uma contribuição translacional igual a $3\times\frac{1}{2}\mathrm{R}$ para o valor de $C_{V,\mathrm{m}}$.

A aplicação do princípio da equipartição da energia pode levar-se um pouco mais longe. Consideremos para isso o caso das moléculas poliatómicas. Para uma molécula com a

átomos o número total de graus de liberdade é 3*a*, uma vez que há três coordenadas por átomo. Fixando o centro de gravidade da molécula (ou, o que é equivalente, as três coordenadas espaciais de qualquer dos átomos que a constituem) elimina-se o movimento de translação da molécula como um todo. Desta forma, ficarão ainda disponíveis para outros movimentos (3*a*-3) graus de liberdade. Como, por hipótese, a molécula em questão é poliatómica, estes (3*a*-3) graus de liberdade remanescentes dirão respeito, em princípio, à rotação da molécula (em bloco) e às vibrações dos átomos no interior da própria molécula. No que se refere à rotação há dois casos a considerar (*cf.* Figura 22).

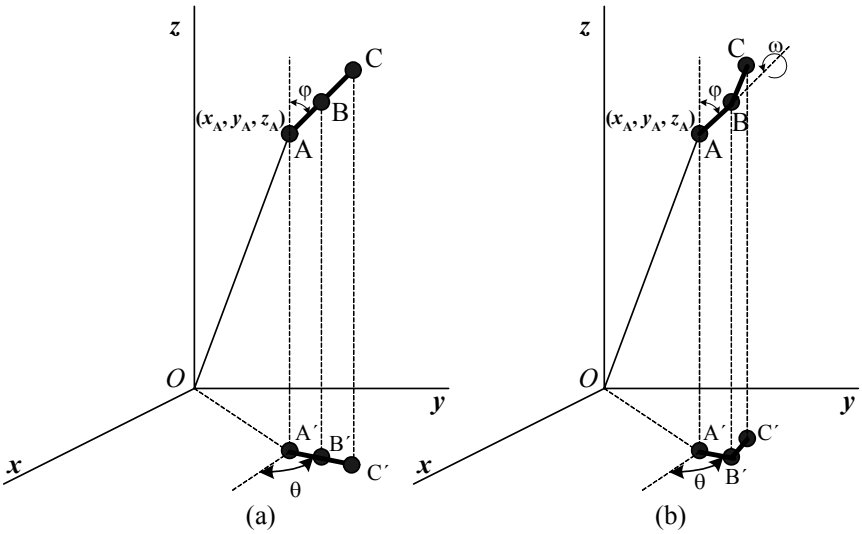


Figura 22. Graus de liberdade rotacionais:

(a) se a molécula ABC for linear, bastará fixar os ângulos θ e φ para impedir a sua rotação;

(b) se ABC for não-linear, será necessário fixar mais um ângulo, ω (para além de θ e φ), para conseguir a imobilização completa da molécula, no que respeita ao movimento de rotação.

Tratando-se de uma molécula linear bastará fixar duas coordenadas – os ângulos θ e φ, por exemplo – para impedir a sua rotação; se a molécula for não-linear, será necessário fixar mais uma coordenada, o ângulo ω ou

qualquer outro que lhe seja equivalente para conseguir o mesmo resultado: o impedimento de qualquer rotação molecular. A Figura 23 ilustra os movimentos de rotação independentes nos quais qualquer rotação das moléculas pode decompor-se.

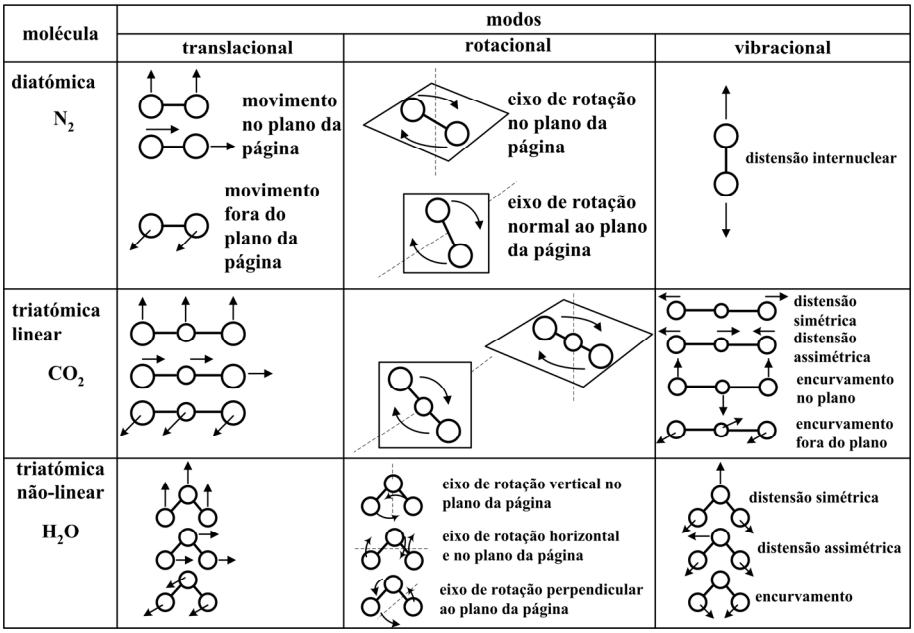


Figura 23. Modos de movimento em algumas moléculas simples.

Aplicando o princípio da equipartição da energia encontramos a **contribuição rotacional** para o valor da capacidade calorífica molar, $C_{V,\mathrm{m}}$:

(i) **para moléculas lineares**

$$C_{V,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} = 2 \times \frac{1}{2}\mathrm{R} \quad , \tag{115}$$

visto que cada grau de liberdade rotacional contribuirá, à luz do princípio de equipartição, com $\frac{1}{2}\,\mathrm{R}T$ para a energia interna; e

(ii) **para moléculas não lineares**

$$C_{V,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} = 3 \times \frac{1}{2}\mathrm{R} \quad , \tag{116}$$

pela mesma razão.

Estes resultados constituem uma boa aproximação da realidade observável.

Vejamos agora qual seria a contribuição vibracional para o valor de $C_{V,\mathrm{m}}$, segundo as conclusões da Física clássica. Descontando aos 3a graus de liberdade totais que tinhamos de início aqueles que são absorvidos na translação e na rotação, restam para a vibração de uma molécula um número de graus de liberdade igual a (3a-5) para moléculas lineares, ou (3a-6) no caso de moléculas não lineares. Embora os movimentos de vibração dos átomos nas moléculas sejam bastante complexos – distensão, encurvamento, torsão, etc. – como se aprecia na Figura 23, podem reduzir-se sempre a um certo número de vibrações mais simples: os chamados **modos normais de vibração**. Há tantos modos normais de vibração quantos os graus de liberdade vibracionais. A cada um destes chamados modos normais de vibração corresponde uma frequência de vibração característica.(51) Da soma da energia potencial de vibração com a energia cinética vibracional resulta a energia total associada à vibração considerada. Admitindo que o movimento oscilatório vibracional é harmónico e segue a lei de Hooke,(52) a energia potencial de vibração será

$$E_{\mathrm{potencial,vibr}} = \frac{1}{2}\mathrm{K}\,x^2 \quad ,$$

---

(51) Em cada modo normal todos os átomos da molécula vibram com a mesma frequência.

(52) A **lei de Hooke** admite que a força de restituição, F, é proporcional ao deslocamento linear, x, em relação à posição de equilíbrio; isto é: $F = -\,\mathrm{K}\,x$, sendo K a constante de proporcionalidade.

enquanto a energia cinética de vibração será dada por [53]

$$E_{\text{cinética,vibr}} = \frac{1}{2\mu} p_{\text{x}}^2 \quad ,$$

considerando, para simplificar, a vibração segundo o eixo *Ox* de duas partículas atómicas de massa reduzida μ. Cada uma destas energias é expressa por um termo quadrático e, consequentemente, utilizando o princípio da equipartição, a previsão da capacidade calorífica é $C_{V,\text{vibr}} = \text{R}$ (= ½ R + ½ R) por modo normal de vibração e por mole de substância. Ou seja, uma contribuição igual a (3*a*-5)×R ou (3*a*-6)×R por mole consoante as moléculas do gás sejam lineares ou não. Esta previsão da Física clássica não concorda, porém, com os resultados experimentais, como se observa na Tabela 8. Só com o advento da Mecânica Quântica foi possível ultrapassar esta incongruência entre previsões teóricas e valores experimentais. Efectivamente, sabe-se hoje que, ao contrário daquilo que a aproximação clássica admitia, as energias translacional, rotacional, vibracional, etc. das moléculas estão quantificadas, isto é, variam de modo descontínuo, por saltos entre níveis de energia. Sabemos, também, que se forem ε_0, ε_1, ..., ε_i, ... as energias desses níveis, as N moléculas de um sistema à temperatura *T* ocupam os diversos níveis energéticos de acordo com a **lei de distribuição de Boltzmann**:

$$\text{N}_\text{i} = \text{N}_0 \, \text{e}^{-\varepsilon_\text{i} / \text{k}_\text{B} T} \quad , \qquad (117)$$

onde N_0 é o número de moléculas no estado fundamental (estado de energia ε_0), N_i é a população do estado quântico de energia ε_i (medida em relação à energia do estado fundamental $\varepsilon_0 = 0$)[54] e k_B é a constante de Boltzmann.

---

(53) A **massa reduzida**, μ, de dois átomos cujas massas sejam, respectivamente, m_A e m_B, é $\mu = m_\text{A} \, m_\text{B} / (m_\text{A} + m_\text{B})$.

(54) Se se tomar como zero arbitrário da escala de energia a energia ε_0 do estado fundamental (em vez do valor nulo), então a lei de distribuição escrever-se-á na forma

$$\text{N}_\text{i} = \text{N}_0 \, \text{e}^{-\Delta\varepsilon_\text{i} / \text{k}_\text{B} T} \quad , \qquad (117)$$

onde $\Delta\varepsilon_\text{i} = \varepsilon_\text{i} - \varepsilon_0$.

Tabela 8
Capacidade calorífica molar, a volume constante, de alguns gases a 298.15 K.

substância	$C_{V,m}/R$		$C_{V,vibr}/R$
	experimental	previsão pelo princípio da equipartição	previsão pelo princípio da equipartição
He	1.501	1.5	0
H_2	2.468	3.5	1
O_2	3.152	3.5	1
I_2	3.450	3.5	1
CO_2	3.470	6.5	4
NH_3	3.310	9.0	6
C_2H_6	5.328	21.0	18

Exercício 13

Confirmar os valores da última coluna da Tabela 8.

Resolução:

Como se viu anteriormente, sendo a o número de átomos numa molécula o princípio da equipartição prevê $C_{V,vibr} = (3a-5)\times R$ ou $C_{V,vibr} = (3a-6)\times R$ conforme a molécula seja linear ou não linear. Para espécies monoatómicas (caso do hélio) não existe contribuição vibracional. Para as espécies diatómicas (H_2, O_2, I_2) a=2 pelo que $C_{V,vibr} = (3\times 2-5)R=R$. O dióxido de carbono ($CO_2$) é uma molécula triatómica linear (a=3) e será $C_{V,vibr} = (3\times 3-5)R=4R$. O amoníaco ($NH_3$) é uma molécula não linear com a=4 e então $C_{V,vibr} = (3\times 4-6)R=6R$. Para o etano (molécula não linear) com a = 8, virá, $C_{V,vibr} = (3\times 8-6)R=18R$.

Será, pois, necessária uma energia ε_1, para fazer passar (diz-se "excitar") uma molécula do estado fundamental (ε_0) para o primeiro estado excitado (ε_1) e assim sucessivamente. Ora, acontece que as energias ε_i dos níveis translacionais são tão baixas e tão próximas umas das outras que mesmo a temperaturas próximas de zero o quociente ε_i/k_BT é sempre muito pequeno[55], de modo que a

[55] Ou, doutra forma, $\Delta\varepsilon_i << k_BT$.

exponencial $e^{-\varepsilon_i / k_B T}$ toma valores praticamente iguais à unidade. Quer isto dizer que o número de moléculas, N_i, em qualquer dos níveis translacionais é aproximadamente igual ao número de moléculas, N_0, no estado de energia translacional fundamental. Pode mostrar-se, mesmo com cálculos simples, que o número de níveis de energia translacional ocupados pelas moléculas de um gás é extremamente elevado(56) e que, em contrapartida, o espaçamento $\Delta\varepsilon$ entre níveis translacionais consecutivos é muitíssimo pequeno(57). Deste modo, não é de estranhar que a aproximação clássica, que trata a energia como contínua, e as previsões da teoria quântica conduzam ao mesmo resultado no que respeita à contribuição do movimento translacional das moléculas para os valores das propriedades termodinâmicas de um gás perfeito: o espaçamento entre níveis de energia translacional é tão pequeno que, para efeitos práticos, a energia translacional pode ser considerada como variando de forma contínua. Estendendo este raciocínio às contribuições rotacional, vibracional e electrónica dir-se-á que sempre que o espaçamento $\Delta\varepsilon$ entre níveis de energia consecutivos seja muito inferior ao valor de $k_B T$ (ou de RT, para uma mole de moléculas) o efeito da quantificação dos níveis será desprezável e as previsões da Física clássica poderão utilizar-se sem erro detectável.

Na Figura 24 pode apreciar-se, de forma esquemática, a diferença de energias entre níveis consecutivos, a qual para níveis electrónicos nunca é desprezável

---

(56) Da ordem de 10^{10}, a temperaturas vizinhas da ambiente, para 1 mol de gás.

(57) Da ordem de 10^{-37} J por molécula. Comparando com o valor de $k_B T$ a temperaturas vizinhas da ambiente (isto é, a $T \cong 300\text{K}$) verifica-se que

$$k_B T \cong 1.380\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} \times 300\text{K} \cong 10^{-20}\ \text{J}.$$

Consequentemente,

$$\Delta\varepsilon_{i\ (\text{transl})} \sim 10^{-37}\ \text{J} \leq k_B T \sim 10^{-20}\ \text{J};$$

ou seja, em geral, à temperatura ambiente:

$$\Delta\varepsilon_{i\ (\text{transl})} << k_B T.$$

Em Química-Física molecular a quantidade $k_B T$ é muitas vezes designada por **energia térmica**, por motivos óbvios.

e entre níveis vibracionais (a temperaturas vizinhas da temperatura ambiente) é da ordem de $k_B T$. Para os modos de energia rotacional e translacional observa-se que a diferença de energia $\Delta\varepsilon_i$ é sempre muito menor que $k_B T$, pelo que os fenómenos que só envolvam estes tipos de energia poderão ser tratados pelos métodos da Física clássica, que supõe que as transições de energia se dão de forma contínua (e não entre níveis quânticos). Só para moléculas muito leves, como as de hidrogénio, deutério,

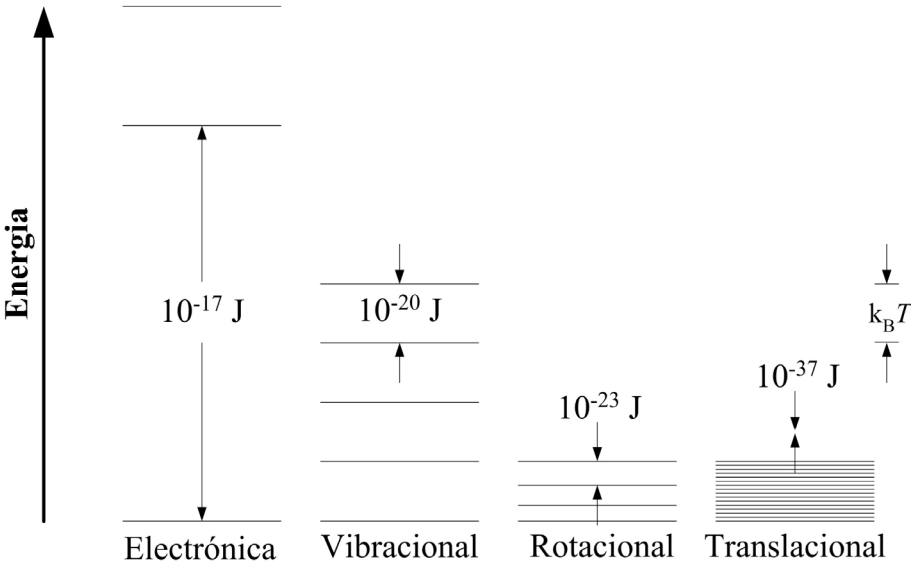


Figura 24. Níveis de energia associados aos movimentos translaccionais, rotacionais, vibracionais e electrónicos. $k_B T$ é a energia térmica (a 300 K).

trítio, metano e poucas mais, as transições entre níveis rotacionais terão que ser tratadas pelos métodos da Física quântica. Fica assim justificada a necessidade de recorrer sistematicamente à teoria quântica no cálculo da contribuição vibracional para a capacidade calorífica, $C_{V,\mathrm{vib}}$, de um gás perfeito, ao passo que no cálculo da contribuição rotacional, $C_{V,\mathrm{rot}}$, tal recurso apenas se justifica no caso das moléculas mais leves, dos chamados gases quânticos (H_2, D_2, HD e poucos mais). A Física quântica mostra que a

contribuição vibracional para $C_{V,\mathrm{m}}$ correspondente à frequência de vibração ν_i é dada por

$$C_{V,\mathrm{vibr}} = \frac{x_i\, e^{x_i}}{(e^{x_i}-1)^2} R \quad , \tag{118}$$

onde

$$x_i = \frac{h\,\nu_i}{k_B T} \tag{119}$$

ou

$$x_i = \frac{h\,c\,\overline{\nu}_i}{k_B T} \quad , \tag{120}$$

sendo

$h = 6.6260755 \times 10^{-24}$ J·s	a **constante de Planck**,
$c = 2.99792458 \times 10^{8}$ m·s^{-1}	a **velocidade da luz no vazio**,
$\nu_i = c/\lambda_i$	a frequência de vibração,
λ_i	o comprimento de onda,
$\overline{\nu}_i = 1/\lambda_i$	o chamado **número de ondas**.

Uma vez que o número de ondas, $\overline{\nu}_i$, é geralmente expresso em cm^{-1}, o quociente das constantes na equação (120) deve adoptar o valor $hc/k_B = 1.4388$ cm·K. A quantidade $hc\,\overline{\nu}_i/k_B$ (ou a sua equivalente $1.4388\,\overline{\nu}_i$) tem as dimensões da temperatura, designando-se por **temperatura característica**, θ_i. Quer dizer, $x_i = \theta_i / T$. O factor

$$f_E(x_i) = \frac{x_i^{\,2}\, e^{x_i}}{(e^{x_i}-1)^2} \quad , \tag{121}$$

que multiplica R no segundo membro da eq. (118), denomina-se **função de Einstein**. Há valores tabelados para esta função que, no entanto, pode calcular-se com facilidade. Quanto menores forem os valores de $\overline{\nu}_i$ mais baixa será a energia vibracional correspondente e, portanto, maior será a contribuição para $C_{V,\mathrm{vibr}}$. Até temperaturas moderadas (da ordem de 200 ou 300 K) a contribuição $C_{V,\mathrm{vibr}}$ é praticamente desprezável para a generalidade

Max Planck (n. 1858, Kiel, Alemanha; f. 1947, Göttingen, Alemanha)

Estudou nas Universidades de Berlim e de Munich (onde se doutorou em 1879). Foi um dos mais notáveis cientistas alemães, professor de Física teórica nas Universidades de Kiel, de Munich e de Berlim (onde sucedeu a Kirchhoff). Trabalhou em Termodinâmica, nos domínios da entropia, da termoelectricidade e da teoria das soluções e investigou a radiação do corpo negro. Formulou a ideia, então revolucionária, de que a energia é emitida (e absorvida) de forma descontínua, por *quanta* cuja grandeza está relacionada com uma constante universal (h), que hoje tem o seu nome. Os seus trabalhos estiveram na origem da Mecânica ondulatória e da Mecânica relativista, em que se baseia quase toda a Física moderna. Foi autor de textos didáticos notáveis, entre os quais a obra *Thermodynamik* (1897). Foi admirado também pelas suas qualidades humanas: permaneceu na Alemanha durante o período nazi, apesar de ser absolutamente contrário à política oficial. Isto valeu-lhe a destruição (à bomba) da sua casa de família. Recebeu o Prémio Nobel de Física em 1918. Pode ser considerado o fundador da Física quântica.

Albert Einstein (n. 1879, Ulm, Alemanha; f. 1955, Princeton, EUA)

Estudou em Zurich e foi professor de Física teórica em Praga, em Berlim (de cujo Instituto de Física foi director, desde 1914) e em Princeton. Tornou-se cidadão alemão em 1914 e cidadão americano em 1940. Em 1905 publicou um notável conjunto de artigos científicos sobre assuntos fundamentais de Física, que revolucionaram as concepções estabelecidas: desde a Mecânica e Estatística quânticas, à teoria da Relatividade, ao efeito fotoeléctrico e ao movimento browniano; e, pouco tempo depois, à teoria das capacidades caloríficas. Em 1916 apresentou a generalização da sua teoria da relatividade restrita, confirmada experimentalmente depois. A partir de 1920 dedicou-se à construção da teoria do campo unificado, assunto que ainda não está resolvido. Teve intervenção cívica importante contra o fabrico e utilização das armas nucleares. Por ser de origem judaica e ter proeminência mundial foi-lhe oferecida a presidência do estado de Israel logo após a criação deste, oferta que recusou. Foi-lhe atribuído o Prémio Nobel de Física em 1921.

dos gases. A temperaturas elevadas, superiores a θ_i, a quantidade x_i torna-se suficientemente pequena para que se possa considerar $(e^{x_i} - 1) \cong x_i$ e, portanto, $C_{V,\text{vibr}} \cong R$, que é o resultado da teoria clássica (ou seja, ½ R vindo da energia potencial de vibração adicionados a ½ R vindo da energia cinética vibracional). Isto é evidenciado na Figura 25 onde se mostra o andamento de $C_{V,\text{vibr}}$ /R em função da temperatura para o cloro e para o azoto, espécies diatómicas com valores de $\overline{\nu}_i$ muito diferentes.

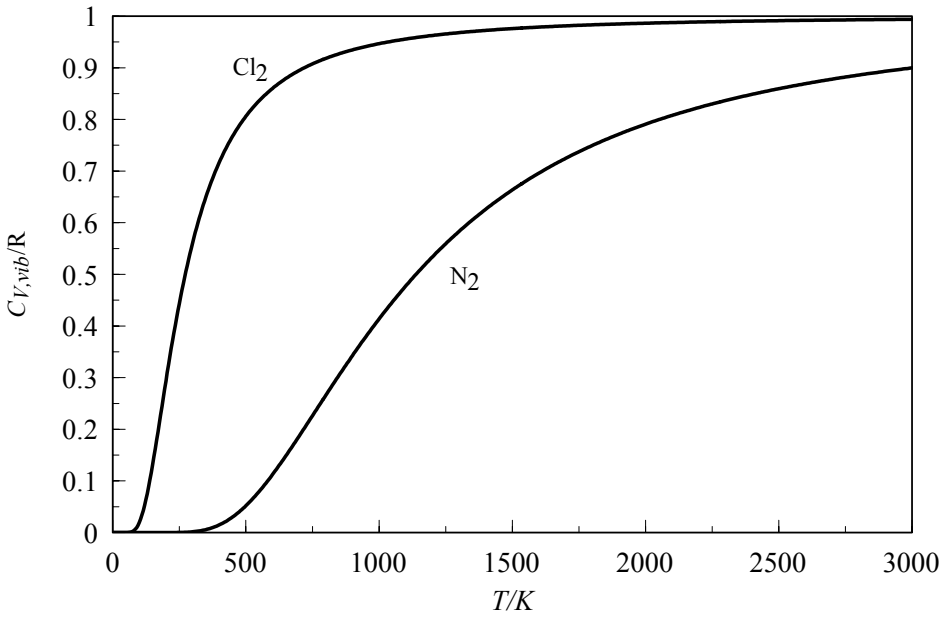


Figura 25. $C_{V,\text{vib}}$ /R em função da temperatura para o cloro e o azoto. Para o Cl_2, $\overline{\nu}_i$ = 565 cm^{-1}; e para o N_2, $\overline{\nu}_i$ = 2360 cm^{-1}.

É claro que haverá a considerar tantas contribuições vibracionais para $C_{V,\text{vibr}}$ quantos os modos normais de vibração, isto é, quantas as frequências (ou números de ondas) vibracionais. Na Tabela 9 registam-se os valores de $\overline{\nu}_i$ dos modos normais de vibração de algumas moléculas.

Tabela 9
Modos normais de vibração para algumas moléculas mais comuns.[(a)]

molécula	$\overline{\nu}_i$ /cm^{-1}	molécula	$\overline{\nu}_i$ /cm^{-1}
H_2	4405	CO_2	667(2), 1340, 2349
HD	3817	N_2O	596(2), 1300, 2276
D_2	3119	H_2O	1654, 3825, 3935
N_2	2360	H_2S	1290, 2611, 2684
O_2	1580	HCN	712(2), 2097, 3311
CO	2160	SO_2	519, 1151, 1361
NO	1907	C_2H_2	612(2), 729(2), 1974, 3287, 3374
Cl_2	565	CH_4	1358(3), 1390(2), 3330, 3157(3)
Br_2	323	CCl_4	218(2), 314(3), 461, 776(3)
I_2	214	NH_3	950, 1627(2), 3334, 3414(2)
HF	4141	CH_3Cl	732, 1020(2), 1355, 1460(2)
HCl	2989		2900, 3047(2)
HBr	2650	CH_3Br	610, 957(2), 1305, 1450(2)
HI	2309		2900, 3061(2)

[(a)] Entre parêntesis indica-se o grau de degenerescência do respectivo modo normal de vibração. Por exemplo, $\overline{\nu}_i = 667(2)$ indica que há dois (2) modos normais de vibração com a mesma frequência (667 cm^{-1}, em número de ondas). Valores para moléculas mais complexas poderão encontrar-se em diversas compilações e artigos, nomeadamente em *J. Chem. Phys. Ref. Data*.

A contribuição da energia electrónica para C_V é desprezável na generalidade dos casos que nos interessam, devido ao grande espaçamento relativo entre os níveis de energia electrónicos. Só para temperaturas da ordem dos 10^3K esta contribuição começa a ter alguma influência. Consequentemente, na prática, ignora-se a **contribuição electrónica** na maioria dos casos, uma vez que temperaturas da ordem dos milhares de kelvin não ocorrem

frequentemente nos processos que nos interessam. Em resumo, no cálculo de $C_{V,\mathrm{m}}$ por aplicação da equação (101), há que considerar as contribuições especificadas na Tabela 10.

Tabela 10
Contribuições translacional, rotacional e vibracional para a capacidade calorífica molar do gás pefeito, a volume constante, $C_{V,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}$

Tipo de moléculas		Contribuição para $C_{V,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}$		
		$C_{V,\mathrm{transl}}$	$C_{V,\mathrm{rot}}$	$C_{V,\mathrm{vibr}}$
monoatómicas		$\frac{3}{2}$ R	-	-
poliatómicas	lineares	$\frac{3}{2}$R	$\frac{2}{2}$ R	$\mathrm{R}\sum_{\mathrm{i}=1}^{3a-5}\mathrm{f_E(x_i)}$
	não lineares	$\frac{3}{2}$ R	$\frac{3}{2}$ R	$\mathrm{R}\sum_{\mathrm{i}=1}^{3a-6}\mathrm{f_E(x_i)}$

Exercício 14

Fazer uma estimativa da capacidade calorífica molar a pressão constante, $C_{P,\mathrm{m}}$, do CO_2 à temperatura T= 300 K, tendo em conta que o momento dipolar do CO_2 é nulo.

Resolução:
Vamos admitir que a T=300 K (e, por hipótese, P=1 atm) o CO_2 se comporta como um gás perfeito. Então,

$$C_{V,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} = C_{V,\mathrm{transl}} + C_{V,\mathrm{rot}} + C_{V,\mathrm{vibr}} \ .$$

Tratando-se de uma molécula linear, triatómica, com momento dipolar nulo teremos $C_{V,\mathrm{transl}}$ = 3/2 R e $C_{V,\mathrm{rot}}$ = R. Quanto à contribuição vibracional, há que considerar que à molécula de CO_2 (O=C=O) estão associados os seguintes modos normais de vibração (*cf.* Tabela 9):

$\bar{\nu}_1 = 1337\ \mathrm{cm^{-1}}$ $\quad \leftarrow$O=C=O$\rightarrow$ distensão ("stretching") simétrica

$\bar{\nu}_2 = 2349\ \mathrm{cm^{-1}}$ $\quad \overrightarrow{\mathrm{O}}$=C=O$\rightarrow$ distensão ("stretching") assimétrica

$\bar{\nu}_3 = 667.3\ \mathrm{cm^{-1}}$ $\quad \begin{matrix} & & \uparrow & & \\ \mathrm{O} & = & \mathrm{C} & = & \mathrm{O} \\ \downarrow & & & & \downarrow \end{matrix}$ encurvamento ("bending"), com duas frequências iguais.(*)

Como é óbvio, ao menor número de ondas corresponde a menor energia de vibração e, portanto, a maior contribuição para o valor de $C_{V,\mathrm{vibr}}$: é mais "fácil" (requer menos energia) encurvar uma molécula triatómica do que distendê-la ou comprimi-la. Então:

$$\mathrm{x_i} = \frac{\mathrm{hc}\overline{\nu}_\mathrm{i}}{\mathrm{k_B}T} = \begin{cases} 1.4388 \times \dfrac{1337}{300} = 6.412 \Rightarrow \mathrm{f_E}(\mathrm{x_1}) = 0.068 \\ 1.4388 \times \dfrac{2349}{300} = 11.265 \Rightarrow \mathrm{f_E}(\mathrm{x_2}) = 1.63 \times 10^{-3} \\ 1.4388 \times \dfrac{667.3}{300} = 3.200 \Rightarrow \mathrm{f_E}(\mathrm{x_3}) = 0.454 \end{cases}$$

Resulta daqui que a contribuição vibracional para o valor de $C_{V,\mathrm{vibr}}$ é

$$\mathrm{R} \sum_{\mathrm{i}=1}^{3\times 3-5} \mathrm{f_E}(\mathrm{x_i}) = 0.068\ \mathrm{R} + 1.63\times 10^{-3}\ \mathrm{R} + 2 \times 0.454\ \mathrm{R} = 0.978\ \mathrm{R} \quad .$$

Consequentemente a estimativa de $C_{V,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}$ do CO_2 resulta

$$C_{V,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} = \frac{3}{2}\ \mathrm{R} + \mathrm{R} + 0.978\ \mathrm{R} = 3.478\ \mathrm{R} \quad ,$$

donde

$$C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}\ (\mathrm{CO_2};\ T = 300\ \mathrm{K}) = 3.478\ \mathrm{R} + \mathrm{R} = 4.478\ \mathrm{R} = 37.23\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}.$$

A contribuição do modo correspondente a $\overline{\nu}_2$ (o de maior valor) é praticamente desprezável.

(*) Isto é, duplamente degenerada: uma como se indica, no plano do papel, e outra, perpendicular à anterior e ao plano do papel.

É importante recordar a equação (87),

$$C_{P,\mathrm{m}} = \mathrm{C}_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} - \int_{P=0}^{P} \left[T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \right] \mathrm{d}P \quad , \qquad (87)$$

que nos mostra que uma vez conhecido o valor de $C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}$ a uma dada temperatura, isto é, o valor da capacidade calorífica molar a essa temperatura e à pressão nula, pode calcular-se o valor de $C_{P,\mathrm{m}}$ do gás (real, não-perfeito) a uma pressão qualquer, bastando para isso conhecer uma equação de estado que descreva adequadamente o comportamento volumétrico do gás em questão permitindo fazer o cálculo da função integranda.

Exercício 15

Calcular a capacidade calorífica molar a pressão constante, $C_{P,\mathrm{m}}$, do CO_2 à pressão de 1.0 MPa e a T=300 K. Admitir que o comportamento volumétrico do dióxido de carbono pode ser descrito pela equação de virial $(PV_\mathrm{m}/RT) = 1+(B/RT)P$ onde B é função apenas da temperatura segundo a expressão

$$\frac{B}{\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}} = -274.14 + \frac{1.6261\times10^5}{(T/\mathrm{K})} - \frac{3.5036\times10^7}{(T/\mathrm{K})^2} \quad .$$

Resolução:

No exercício 14 foi calculada a capacidade calorífica do gás perfeito a 300 K, $C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}$ (CO_2; T= 300 K) = 37.23 J·mol^{-1}·K^{-1}. Temos agora que determinar apenas o valor do integral da eq.(87):

$$\int_{P=0}^{P=1\times10^6\ \mathrm{Pa}} \left[T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \right] \mathrm{d}P$$

Como $(PV_\mathrm{m}/RT) = 1+(B/RT)P$, temos sucessivamente:

$$V_\mathrm{m} = \frac{RT}{P} + B \quad ,$$

$$\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} - \frac{1.6261\times105}{T^2} + \frac{2\times3.5036\times10^7}{T^3} \quad ,$$

$$\left(\frac{\partial^2 V_\mathrm{m}}{\partial T^2}\right) = +\frac{2\times1.6261\times10^5}{T^3} - \frac{6\times3.5036\times10^7}{T^4} \quad ,$$

$$T\left(\frac{\partial^2 V_\mathrm{m}}{\partial T^2}\right) = +\frac{2\times1.6261\times10^5}{T^2} - \frac{6\times3.5036\times10^7}{T^3} \quad ;$$

e o integral

$$\int_{P=0}^{P=1\times10^6\ \mathrm{Pa}} \left(+\frac{3.2522\times10^5}{T^2} - \frac{2.1022\times10^8}{T^3} \right) \mathrm{d}P \quad .$$

Como a função integranda não depende da pressão, podemos substituir desde logo T= 300 K, e, tendo o cuidado de transformar as unidades no sistema SI,

$$\int_{P=0}^{P=1\times10^6\ \mathrm{Pa}} (-11.40\times10^{-6})\,\mathrm{d}P = -4.17\times10^{-6}\times(10^6-0)\,(\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{Pa})$$

$$= -4.17\ \mathrm{Pa\cdot m^3\cdot mol^{-1}.K^{-1}} = -4.17\ \mathrm{J.mol^{-1}\cdot K^{-1}} \quad ,$$

já que 1 J = 1 Pa.m^3. Portanto,

$$C_{P,\mathrm{m}}\ (CO_2;\ T\text{= 300 K},\ P\text{= 1.0 MPa}) = (37.23+ 4.17)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$= 41.40\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}.$$

Pode observar-se que a compressão do gás desde zero até 1 MPa (cerca de 10 atm) provocou um aumento da capacidade calorífica de 4.17 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ou seja um acréscimo de aproximadamente 11 por cento da capacidade calorífica do gás perfeito.

Quando uma molécula possui grupos atómicos ligados entre si por ligações simples têm lugar movimentos de rotação interna em torno dessa ligação. Como exemplos característicos de moléculas onde ocorre este tipo de movimento rotacional podem citar-se o etano ($H_3C–CH_3$), a acetona ($H_3C–(CO)–CH_3$) e a hidoxilamina ($H_2N–OH$). Em todas estas espécies moleculares a rotação envolve grupos vizinhos ligados directamente entre si. No entanto, pode também observar-se rotação interna em moléculas onde os grupos que rodam estão separados por duas ligações simples, como acontece, por exemplo, no dimetil-cádmio ($H_3C–Cd–CH_3$). Convém comparar estes exemplos com o que acontece na molécula de etileno ($H_2C=CH_2$) na qual não se observa rotação livre, mas um movimento vibracional dos grupos CH_2 em torno da ligação dupla. A vibração correspondente a este movimento (de torsão) contribui para a capacidade calorífica como se de um modo normal de vibração se tratasse. Pelo contrário, na rotação livre perde-se um modo normal de vibração, que aparece contabilizado como rotação livre. Em termos gerais, se uma molécula possuir a átomos e ℓ grupos capazes de rodar livremente teremos $3a$-6-ℓ graus de liberdade vibracionais. Deste modo, ℓ =1 para o etano, onde um dos dois grupos ($–CH_3$) é capaz de rodar em torno da ligação simples; e ℓ =2 para o propano, onde os dois grupos metilo podem efectuar rotação livre em torno das ligações ao grupo CH_2. Devido à proximidade dos grupos que rodam haverá uma variação da energia potencial de interacção entre eles, que é função do ângulo de rotação em torno da ligação que os une. Na rotação interna surgem três situações distintas entre si. Se a energia potencial de rotação interna é elevada quando

comparada com o produto $k_B T$, a rotação diz-se fortemente impedida; estamos colocados perante uma rotação equivalente a uma vibração torsional, que pode ser tratada como qualquer modo normal de vibração (ou vibração harmónica). Se, pelo contrário, a energia potencial é muito pequena quando comparada com $k_B T$ a rotação é livre. Neste caso a **contribuição da rotação interna** (livre) para $C_{V,m}$ é $C_{V m,rot.liv}$ = ½ R. O caso mais difícil de tratar é aquele em que a energia potencial apresenta valores da ordem de $k_B T$. Nesta situação (rotação impedida) têm de determinar-se os níveis de energia rotacionais possíveis pelos métodos da Mecânica Quântica, recorrendo a modelos apropriados. Resultam daqui expressões complexas para a determinação dos níveis de energia, difíceis de utilizar. Felizmente, para muitos problemas de interesse prático, a contribuição da rotação impedida para as propriedades termodinâmicas em geral e para $C_{V,m}$ em particular pode ser calculada de forma expedita segundo um método proposto por Pitzer [19], que envolve apenas duas variáveis: U_{max}/RT e $1/Q_{rot,liv}$. A quantidade U_{max} é o valor máximo de energia potencial ou barreira de potencial[(58)] e $Q_{rot,liv}$ é a função de partição para um rotor

---

(58) A energia potencial associada à rotação interna de um grupo relativamente a um outro que lhe está próximo em torno do eixo definido pela ligação ente eles é uma função da coordenada rotacional (angular) e, assim sendo, ela será uma função periódica com período igual a $2\pi/n$ onde n é o número de vezes que a molécula assume configurações equivalentes por cada rotação completa do grupo. Por exemplo, para o grupo metilo é n=3, porque uma rotação completa origina três configurações possíveis que são equivalentes entre si – com a mesma energia: a energia potencial é máxima ($U=U_{max}$) para as configurações em que os hidrogénios de ambos os grupos $-CH_3$ se encontram frente a frente (configuração em eclipse) e é mínima quando os hidrogénios dos grupos metilo ocupam posições que definem uma configuração alternada, quando a molécula é vista de frente e perpendicularmente ao eixo da ligação simples entre os átomos de carbono.

rígido[59]. Para moléculas em que U_{max} seja de valor apreciável, quando a temperatura é suficientemente baixa de modo que se possa considerar $k_B T << U_{max}$, pode utilizar-se o tratamento do oscilador harmónico ou, por outras palavras, considera-se que $C_{V\text{m,rot.int}}$ é dado pela eq. (118). Em gamas de temperatura onde $k_B T >> U_{max}$, a rotação é livre e $C_{V\text{m,rot.int}} = ½$ R. Quando $k_B T$ é da ordem de U_{max} costumam utilizar-se as tabelas devidas a Pitzer, para calcular $C_{V\text{m,rot.int}}$ a partir de U_{max}/RT e $1/Q_{rot,liv}$. As tabelas de Pitzer para a estimativa de $C_{V\text{m,rot.int}}$ são dadas na literatura [19].

Na Figura 26 mostra-se a variação de $C_{V\text{m,rot.int}}/R$ em função da temperatura para o etano considerando dois valores de U_{max}. Observa-se que para temperaturas intermédias $C_{V\text{m,rot.int}}/R$ diminui rapidamente com a temperatura, tanto mais quanto menor for a barreira de potencial. A temperaturas elevadas $C_{V\text{m,rot.int}}$ tende para ½ R, correspondente à rotação livre.

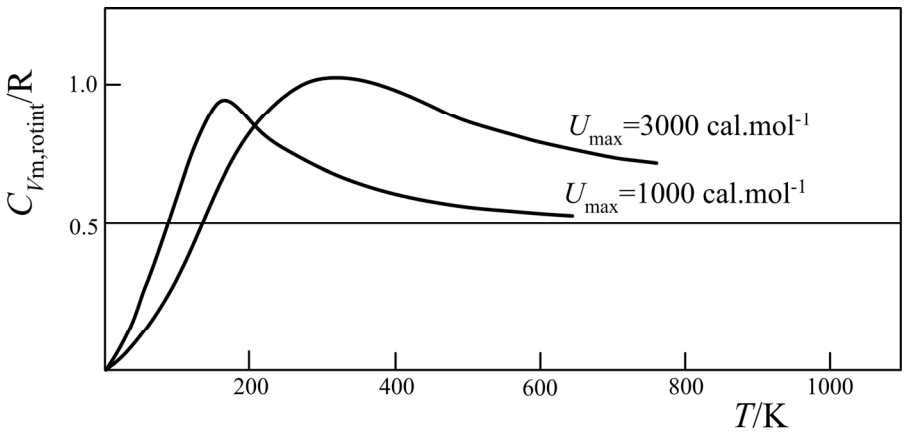


Figura 26. Contribuição da rotação interna dos grupos metilo para a capacidade calorífica do etano. Representa-se a variação de $C_{V\text{m,rot.int}}/R$ em função da temperatura para dois valores da barreira de potencial U_{max}.

---

(59) A função de partição para a rotação livre é dada por

$$Q_{rot.liv} = \left(\frac{\sqrt{\pi}}{n}\right)\left(\frac{8\pi^2 I_{red}\, k_B T}{h^2}\right)^{1/2}, \qquad (122)$$

onde I_{red} é o momento de inércia reduzido ao longo do eixo em torno do qual o ângulo de rotação é medido.

Exercício 16

J. Chao, R. C. Wilhoit, B. J. Zwolinski, [*J. Phys. Chem. Ref. Data* **2** (1973) 427-437] determinaram os parâmetros para a rotação interna dos grupos metilo na molécula de etano: U_{max} = 12.38 kJ·mol^{-1} e I_{red} = 2.62×10^{-47} kg·m^2. Calcular a capacidade calorífica a volume constante para a rotação interna $C_{V\text{m,rot.int}}$ a 25 ºC e comparar o valor obtido com o valor de $C^{gp}_{P,m}$ e de $C^{gp}_{V,m}$ à mesma temperatura. A 25 ºC, é $C^{gp}_{P,m}$ = 52.47 J·mol^{-1}·K^{-1}.

Resolução:

O valor de $C_{V\text{m,rot.int}}$ é calculado das tabelas de Pitzer a partir dos valores de U_{max} e da função de partição, $Q_{rot,liv}$ dada pela eq. (122). Para usar as tabelas entra-se com U_{max} /RT e 1/ $Q_{rot,liv}$. Temos:

$$U_{max}/RT=(12.38\times10^3)/(8.3145\times298.15) = 4.997 \approx 5.0$$

A constante de Planck é h= 6.6260755×10^{-34} J·s e a constante de Boltzmann é k_B= 1.380658×10^{-23} J·K; logo $Q_{rot,liv}$ vem:

$$Q_{rot.liv} = \left(\frac{\sqrt{\pi}}{3}\right)\left(\frac{(8\pi^2)(2.62\times10^{-47})(1.380658\times10^{-23})(298.15)}{(6.626076\times10^{-34})^2}\right)^{1/2}$$

$$= 2.6$$

1/ $Q_{rot,liv}$= 0.384.

Das tabelas de Pitzer, para U_{max} /RT=5.0 vem

1/ $Q_{rot,liv}$	$C_{V\text{m,rot.int}}$
0.35	8.602
0.40	8.251

pelo que, interpolando para 1/$Q_{rot,liv}$= 0.384, se obtém $C_{V\text{m,rot.int}}$ = 8.363 J·mol^{-1}·K^{-1}. Este valor representa 16 por cento de $C_{P,m}$ a 25 ºC. Dado que, pela relação de Mayer, $C_{V,m}$=52.47–8.3145=44.15 J·mol^{-1}·K^{-1} a contribuição da rotação interna dos grupos metilo corresponde a uma contribuição de cerca de 19 por cento do valor total de $C_{V,m}$.

16. Capacidade calorífica dos sólidos.

Ao contrário do que sucede com os gases, em que o movimento das partículas é caótico, no modelo físico do estado sólido é suposto que as partículas ocupem posições fixas, regularmente espaçadas, nos nós de uma

rede cristalina tridimensional. Admite-se que as moléculas constitutivas do sólido podem oscilar em torno dessas posições (que, por comodidade, designámos por posições fixas). Quer dizer, enquanto o movimento das partículas de um gás é caracterizado pela translação molecular, nos sólidos o movimento molecular é essencialmente oscilatório (vibracional). Isto não significa que as partículas de um sólido molecular não possam, também, exibir rotação própria (em torno das respectivas posições de equilíbrio na rede cristalina) e vibração intramolecular à semelhança do que acontece com as moléculas gasosas. A contribuição electrónica é, nos sólidos metálicos, especialmente relevante. Como já se referiu, não vamos fazer aqui o desenvolvimento detalhado da teoria das capacidades caloríficas dos sólidos, assunto a que se deve, em parte significativa, o estabelecimento e aceitação da teoria quântica. Faremos, apenas, uma breve introdução à questão, com o objectivo de apresentar resultados operacionais para o engenheiro que se confronta com a necessidade de dispor de valores tão aproximados quanto possível das propriedades termofísicas mais frequentemente encontradas na prática projectual. A primeira aproximação quantitativa relevante, no que toca à capacidade calorífica de sólidos, é a conhecida **lei de Dulong e Petit** (1803): a capacidade calorífica molar dos sólidos monoatómicos à temperatura ambiente é aproximadamente constante e igual a 6 $cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; é, portanto, sensivelmente igual a 3R. Este resultado corresponde ao que é espectável por aplicação do princípio da equipartição da energia: considerando que cada átomo na rede cristalina é um oscilador harmónico, teremos uma contribuição para a capacidade calorífica igual a ½ R devida à energia potencial de vibração e uma contribuição (também) igual a ½ R devida à energia cinética de vibração; ou seja uma contribuição igual a R (= ½R+½R) por grau de liberdade, de que resulta uma capacidade calorífica do sólido igual a 3R, uma vez que cada átomo tem três graus de liberdade na rede tridimensional cristalina (*i.e.* , são precisas três coordenadas por átomo

para fixar a sua posição espacial). Embora este resultado seja de extrema utilidade, verifica-se que só é aplicável a temperaturas suficientemente próximas da temperatura ambiente (ou superiores). Observa-se que à medida que a temperatura diminui a capacidade calorífica dos sólidos vai baixando, tendendo para zero com a temperatura:

$$\lim_{T\to 0} C_{V,\mathrm{m}} = 0 \quad .$$

Na Figura 27 mostra-se o andamento de $C_{V,\mathrm{m}}$ e $C_{P,\mathrm{m}}$ com a temperatura para o argon sólido. A temperaturas muito baixas é irrelevante escrever $C_{V,\mathrm{m}}$ ou $C_{P,\mathrm{m}}$ uma vez que nessas condições as duas quantidades não se distinguem.

No princípio do séc. XX a Física clássica não sabia ainda explicar porque é que C_V diminui com a temperatura, tendendo para zero com esta. Foi preciso esperar pelo advento da Física quântica e por um importante trabalho de A. Einstein (1907) para se encontrar uma primeira explicação quantitativa para este problema. Einstein admitiu que os átomos nos seus pontos de equilíbrio numa rede cristalina se comportam como osciladores quânticos independentes. Deste modelo e do tratamento matemático subsequente resulta que

$$C_{V,\mathrm{m}} = 3\mathrm{R} \times \mathrm{f_E}(\mathrm{x_i}) \quad , \tag{123}$$

onde $\mathrm{f_E}(\mathrm{x_i})$ é a função de Einstein, já atrás definida (*cf.* eq. 121), sendo agora

$$\mathrm{x_i} = \frac{\mathrm{h}\nu_\mathrm{i}}{\mathrm{k_B}T} \quad . \tag{124}$$

Nestas expressões ν_i é a frequência correspondente à vibração atómica i (e ao comprimento de onda $\lambda_\mathrm{i} = \mathrm{c}/\nu_\mathrm{i}$). Estas frequências ν_i são descontínuas: são-lhe apenas admitidos certos valores, quantificados. No **modelo de Einstein** supõe-se que todos os átomos da rede cristalina vibram segundo um único valor de frequência, a designada frequência de Einstein, ν_E. Assim sendo, a equação (124) vem

$$\mathrm{x_E} = \frac{\mathrm{h}\nu_\mathrm{E}}{\mathrm{k_B}T} = \frac{\theta_\mathrm{E}}{T} \quad .$$

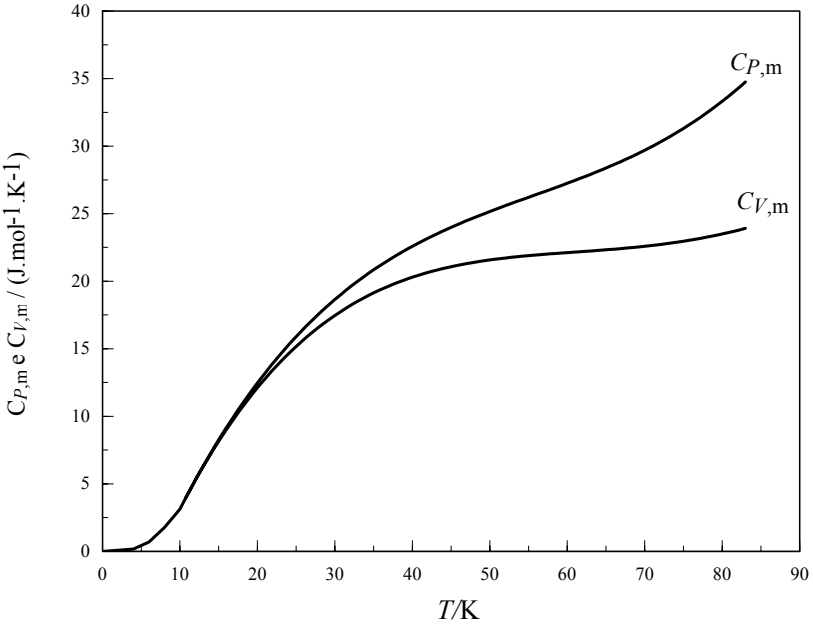


Figura 27. Representação de $C_{V,\mathrm{m}}$ e $C_{P,\mathrm{m}}$ em função de T para o argon sólido.

O quociente

$$\mathrm{h}\nu_{\mathrm{E}} / \mathrm{k}_{\mathrm{B}} = \theta_{\mathrm{E}} \quad , \tag{125}$$

é a chamada **temperatura característica de Einstein**. Assume um certo valor para cada substância (função de ν_{E}), valor que é determinado empiricamente. Deve notar-se que as frequências de vibração dos átomos nos cristais são muito menores que as frequências de vibração interna nas moléculas (gasosas), pelo que as vibrações nos cristais ficam activas a temperaturas muito inferiores às necessárias para activar as vibrações internas das moléculas no estado gasoso. A teoria de Einstein prevê duas situações limite:

a) quando $T \to \infty$, $\mathrm{e}^{\theta_{\mathrm{E}}/T} \cong 1 + (\theta_{\mathrm{E}} / T)$ de que resulta $C_{V,\mathrm{m}} \cong 3\mathrm{R}$;

b) quando $T \to 0$, $\mathrm{e}^{\theta_{\mathrm{E}}/T} - 1 \cong \mathrm{e}^{\theta_{\mathrm{E}}/T}$ de que resulta $C_{V,\mathrm{m}} \cong 0$;

mas a temperaturas intermédias chega a valores de $C_{V,\mathrm{m}}$ que são inferiores aos observados experimentalmente, como se ilustra na Figura 28.

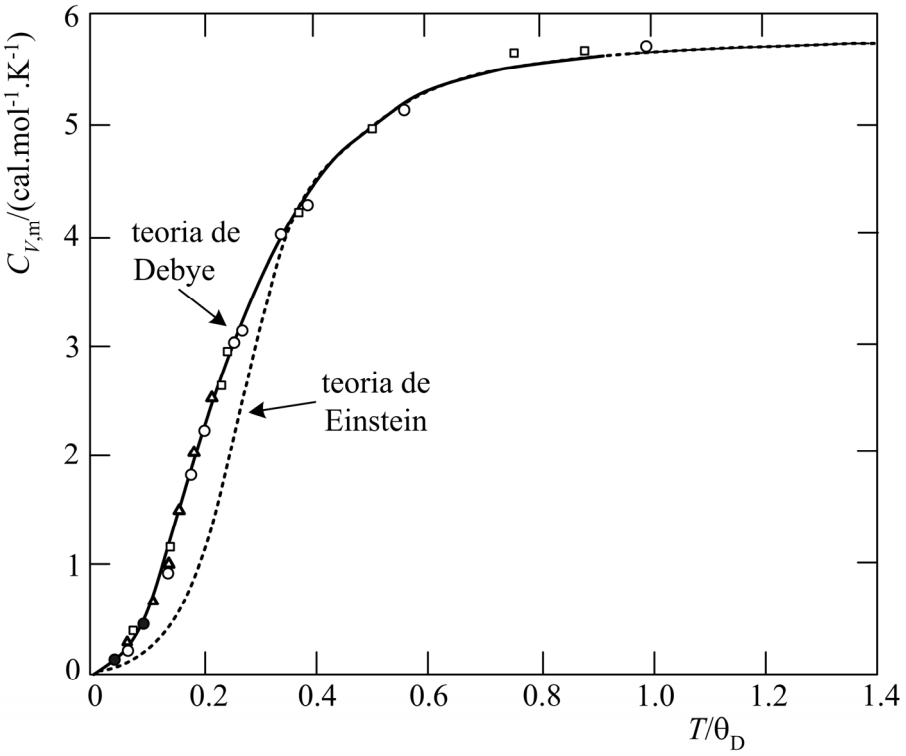


Figura 28. Capacidade calorífica dos sólidos. Comparação entre valores experimentais, a teoria de Einstein e a teoria de Debye. Os simbolos designam valores experimentais: F. Setz, *The Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, (1940).

O aspecto que importa realçar é que a teoria de Einstein prevê o mesmo valor de $C_{V,m}$ para todos os sólidos monoatómicos com o mesmo quociente θ_E/T. A temperatura característica é, como se disse, determinada de forma a obter o melhor ajustamento aos valores experimentais. Para os sólidos monoatómicos das substâncias simples mais correntes θ_E é da ordem de 10^2 ou 10^3 K. Em 1912, P. Debye formulou uma teoria mais aperfeiçoada, também quântica. Admitiu que as vibrações dos átomos no cristal não são independentes e que a frequência dessas vibrações atómicas tem que ser compatível com a frequência da vibração elástica do cristal sólido macroscópico (contínuo). A equação da capacidade calorífica dada pela

teoria de Debye pode ser escrita formalmente como a equação (123), da teoria de Einstein,

$$C_{V,\mathrm{m}} = 3\mathrm{R} \times \mathrm{f_D}(\mathrm{x}) \quad , \tag{126}$$

onde $f_D(x)$ é a **função de Debye**,

$$\mathrm{f_D}(\mathrm{x}) = 3\left(\frac{T}{\theta_\mathrm{D}}\right)\int_0^{\mathrm{x}=\theta_\mathrm{D}/T} \frac{\mathrm{x}^4\,\mathrm{e}^\mathrm{x}}{(\mathrm{e}^\mathrm{x}-1)^2}\,\mathrm{dx} \quad . \tag{127}$$

A quantidade θ_D é a chamada **temperatura característica de Debye**. O integral que figura na eq. (127) encontra-se tabelado em função de θ_D/T, o que simplifica muito as aplicações práticas da teoria ao cálculo da capacidade calorífica. A teoria de Debye conduz a resultados analíticos relativamente simples em dois casos específicos:

a) quando a temperatura é moderada ou alta,

$$C_{V,\mathrm{m}} = 3\mathrm{R} \times \left[1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\theta_\mathrm{D}}{T}\right)^2 + \frac{1}{560}\left(\frac{\theta_\mathrm{D}}{T}\right)^4 - \ldots\right] \tag{128}$$

b) quando a temperatura é baixa (T<20 a 30 K)

$$C_{V,\mathrm{m}} = 3\mathrm{R} \times \left[\frac{4}{5}\pi^4\left(\frac{T}{\theta_\mathrm{D}}\right)^3 - \ldots\right] \quad . \tag{129}$$

Na Tabela 11 indicam-se valores de θ_D para algumas substâncias simples.

Quanto menor for o valor de θ_D mais baixa é a temperatura à qual a capacidade calorífica molar da substância, $C_{V,\mathrm{m}}$, atinge o valor clássico (3R), como se ilustra na Figura 29. A teoria de Debye permite concluir que a representação de $C_{V,\mathrm{m}}$ em função da temperatura reduzida T/θ_D será a mesma para todos os sólidos monoatómicos (*cf.* Fig. 30).

A solução para baixas temperaturas mostra que $C_{V,\mathrm{m}}$ é proporcional a T^3; isto é, a baixas temperaturas (T < 30 K) observa-se uma **lei cúbica**:

$$C_{V,\mathrm{m}} = \mathrm{a}\,T^3 \quad , \tag{130}$$

onde a é uma constante que pode ser determinada a partir de medidas experimentais. A importância deste resultado deriva do facto de não se poderem levar as medidas da capacidade calorífica até zero kelvin, pelo que a lei cúbica permite fazer extrapolações até esse limite.

Tabela 11
Temperatura característica de Debye para algumas substâncias.

substância	θ_D/K	substância	θ_D/K
Al	398	Si	636
Ag	215	Ni	375
Au	169	Pb	88
Be	980	Pt	225
Bi	111	Sn	165
C(diamante)	1855	Zn	235
C(grafite)	420	He	26
Ca	230	Ar	93
Cu	315	Kr	72
Fe	453	Xe	55
Hg	90	HCl	128
K	90	KCl	230
Na	157	NaCl	281
Cs	40	KBr	177
Li	419	CaF_2	474
Mg	290	FeS_2	645
Cd	172	CO_2	162
Co	385	NH_3	231

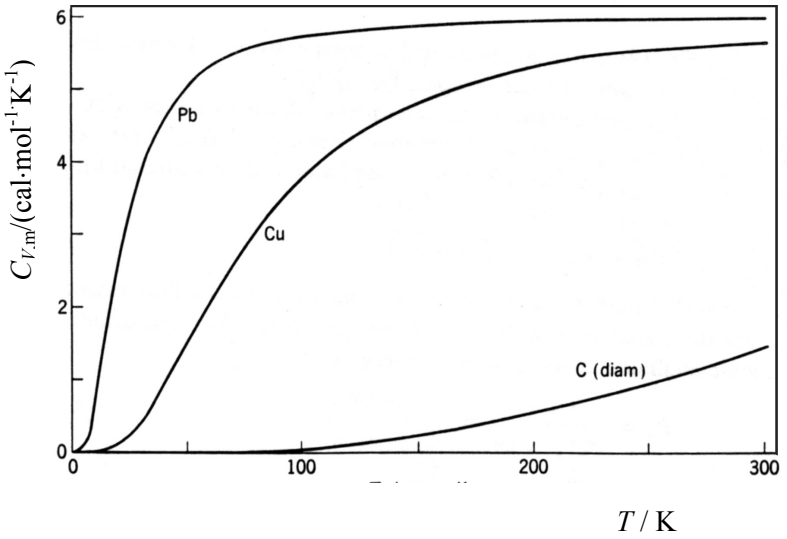


Figura 29. Capacidade calorífica de alguns sólidos. Legenda: (C,diamante), θ_D=1860 K; (Cu), θ_D=315 K; (Pb), θ_D=88 K. Adapatado de D. P: Shoemaker, C. W. Garland, *Experiments in Physical Chemistry*, 2nd ed. McGraw-Hill, (1967).

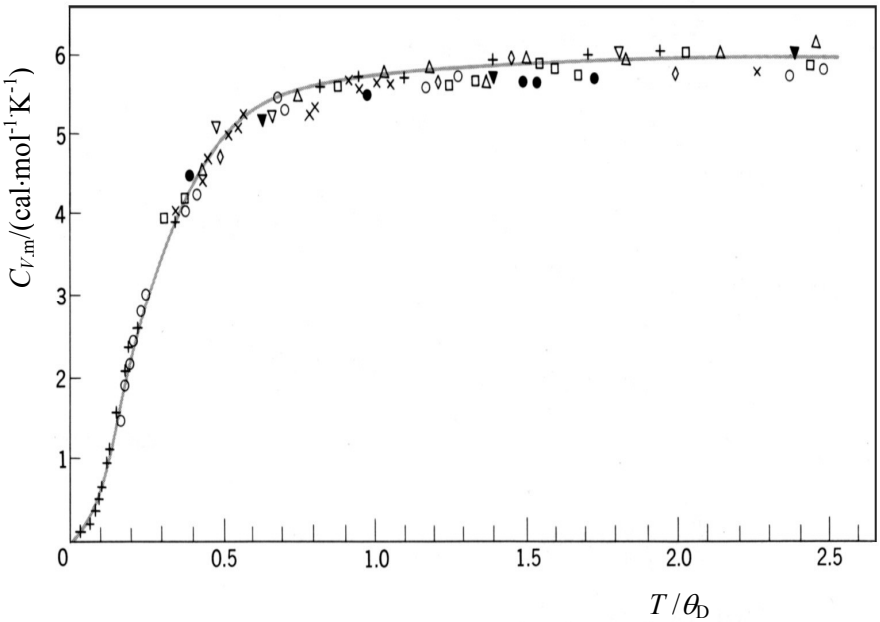


Figura 30. Representação de $C_{V,m}$/3R em função de T/θ_D para vários sólidos monatómicos. A linha a cheio representa os resultados da teoria de Debye com os valores de θ_D da Tabela 11. Legenda: (×) Pb; (•) Ag; (∇) KCl; (□) Zn; (◊) NaCl; (Δ) Cu; (+) Al; (○) CaF_2; (▼) C. Adaptado de J. P. Holman, *Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York (1969).

Exercício 17

Considere as seguintes substâncias: chumbo (Pb), prata (Ag), ferro (Fe) e diamante (C). Determinar os valores de $C_{V,\mathrm{m}}$ à temperatura de 25 ºC pelo modelo de Debye.

Resolução:

Utilizando os valores de θ_D dados na Tabela 11 e consultando as tabelas retiram-se os valores de $C_{V,\mathrm{m}}/3\mathrm{R}$ em função de θ_D/T. Os resultados estão resumidos na tabela seguinte. Foi necessário realizar interpolações para valores de θ_D/T não tabelados.

Substância	θ_D/T	$C_{V,\mathrm{m}}/3\mathrm{R}$	$C_{V,\mathrm{m}}$ / $(\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})$
Pb	88/298.15=0.30	0.996	24.84
Ag	215/298.15=0.72	0.974	24.29
Fe	453/298.15=1.52	0.893	22.28
C(diamante)	1855/298.15=6.22	0.247	6.16

Como se pode verificar o diamante à temperatura de 25ºC possui uma capacidade calorífica muito baixa, enquanto o chumbo apresenta o valor mais elevado do conjunto. Referiu-se anteriormente que quanto menor for o valor de θ_D mais baixa será a temperatura à qual $C_{V,\mathrm{m}}$ atingirá o valor clássico de 3R. Segundo o modelo de Debye existe um valor máximo de frequência, ν_D, admissível para as vibrações no cristal, função de θ_D : $\nu_\mathrm{D} = \theta_\mathrm{D} k_\mathrm{B} / h$ (comparar com o modelo de Einstein, eq. 126). Este valor de frequência máxima de Debye controla o espectro de frequências, o qual se estende desde praticamente zero até ν_D. O valor da frequência máxima de Debye do chumbo é muito pequeno quando comparado com o do diamante. Os átomos de chumbo são mais pesados que os de carbono e executam movimentos a que correspondem pequenos valores da frequência, ao contrário do que acontecerá com os átomos de carbono no diamante.

Duma forma grosseira, diz-se que quanto maior for a dureza de um material sólido maior será o seu valor de θ_D.

Exercício 18

H. Chihara e A. Inaba (*J. Chem. Thermodynamics* **8** (1976) 915-934) determinaram a capacidade calorífica do HCl sólido. A baixas temperaturas registaram os seguintes valores:

T/ K	2	3	4	5	6	8	10
$C_{P,\mathrm{m}}/(\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})$	0.005	0.018	0.043	0.088	0.161	0.429	0.920

Calcular o valor da constante a da eq. (130) e o da temperatura característica de Debye, θ_D. Comparar o valor obtido de θ_D com o que é dado na Tabela 11.

Resolução

Na gama de temperaturas indicada na tabela pode considerar-se que $C_{P,\mathrm{m}} = C_{V,\mathrm{m}}$. A eq. (130) pode ser escrita como

$$\frac{C_{V,\mathrm{m}}}{T} = \mathrm{a}T^2 \quad .$$

Quer dizer, a representação de $C_{V,\mathrm{m}}/T$ em função de T^2 deve ser uma recta com declive (*cf.* eq. (129)):

$$\mathrm{a} = \left[\frac{(12/5)\,\pi^4\,\mathrm{R}}{\theta_\mathrm{D}}\right] \quad .$$

Por regressão linear (de mínimos quadráticos) de $C_{V,\mathrm{m}}/T$ em função de T^2 obtém-se $C_{V,\mathrm{m}}/T = (8.72\times10^{-4}\pm2.9\times10^{-5})T^2$. Portanto a=$(8.72\times10^{-4} \pm 2.9\times10^{-5})$, donde resulta θ_D=(131 ±1) K. Este valor é comparável ao referido na Tabela 11 .

Exercício 19

Os dados a seguir apresentados são respeitantes ao argon sólido: $C_{P,\mathrm{m}}$ (T=10K) = 3.305 J·mol^{-}1·K^{-1} ; para T= 60 K:

V_m / (cm^3·mol^{-1})	$\alpha_P \times10^3$ / K^{-1}	$k_T \times 10^{10}$ / Pa^{-1}
23.61	1.450	5.38

Utilizando o modelo de Debye, calcular:

a) a capacidade calorifica $C_{P,\mathrm{m}}$ à temperatura de 6 K. Comparar com o valor experimental: 0.691 J·mol^{-1}·K^{-1};
b) a capacidade calorífica $C_{P,\mathrm{m}}$ do argon sólido a 60 K. Comparar com o valor experimental: 27.31 J·mol^{-1}·K^{-1}.
c) Repetir os cálculos das alíneas a) e b) considerando o modelo de Einstein, com θ_E = 64 K.

Resolução

a) Para baixas temperaturas o modelo de Debye simplifica-se, reduzindo-se à eq. (130): $C_{V,\mathrm{m}} = \mathrm{a}T^3$. Admitindo que esta aproximação é válida desde zero Kelvin até pelo menos 10 K e que nesta região de temperatura $C_{V,\mathrm{m}}= C_{P,\mathrm{m}}$,

$$\frac{C_{P,\mathrm{m}}(T=6\mathrm{K})}{C_{P,\mathrm{m}}(T=10\mathrm{K})} = \frac{\mathrm{a}\times6^3}{\mathrm{a}\times10^3}$$

ou seja

$$C_{P,\mathrm{m}}\,(T\text{=}6\mathrm{K})\text{=}3.305\times(6/10)^3\text{=}0.714\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \quad ,$$

que é um resultado próximo do experimental (difere 3 %).

b) Para calcular $C_{P,\mathrm{m}}$ temos de determinar primeiramente $C_{V,\mathrm{m}}$ pelo modelo de Debye e depois utilizar a relação entre coeficientes térmicos, eq. (93):

$$C_{P,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = T\,V_\mathrm{m}\,\alpha_P^2 / \kappa_T \quad .$$

É necessário conhecer θ_D para obter os valores de $C_{V,m}/3R$ em função de θ_D/T a partir das tabelas. O valor da temperatura característica de Debye pode ser determinado conhecendo um valor da capacidade calorífica na região de baixa temperatura, onde é válida a aproximação (130) ou a equação equivalente (129), considerando apenas o primeiro termo da série:

$$C_{V,m} = 3R \times \left[\frac{4}{5} \pi^4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \right] \quad .$$

Desta relação vem:

$$\theta_D = \left(\frac{(12/5)\,\pi^4 T^3}{(C_{V,m}/R)} \right)^{0.333} \quad .$$

Substituindo valores,

$$\theta_D = \left(\frac{(12/5)\,\pi^4 (10)^3}{(3.305/8.31451)} \right)^{0.333} = 83.7 \text{ K} \quad \text{e} \quad \theta_D/T = 1.395.$$

Recorrendo às tabelas, após interpolação em θ_D/T, obtém-se $C_{V,m}/(3R)$= 0.9089. Quer dizer $C_{V,m}$=22.67 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Voltando à eq. (93), substituindo valores:

$$C_{P,m} - C_{V,m} = (60)\,(23.61 \times 10^{-6})\,(1.45 \times 10^{-3})^2/(5.38 \times 10^{-10})$$
$$= 5.54 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

Portanto $C_{P,m}$=22.67+5.54=28.21 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, valor que quando comparado com o experimental está afectado de um desvio de 3 %.

c) Para os cálculos com o modelo de Einstein, utilizamos a eq. (123),

$$C_{V,m} = 3R \times f_E(x_i) \quad ,$$

onde $f_E(x)=x^2e^x/(e^x-1)^2$ sendo $x=\theta_E/T$.
Admitindo que à temperatura de 6 K é $C_{V,m}=C_{P,m}$, obtemos $C_{V,m}(T=6K)$=0.066 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ (um valor dez vezes inferior ao tabelado ou ao obtido pelo modelo de Debye). A 60 K tem-se $C_{V,m}$=22.71 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$e tendo em conta que $C_{P,m}-C_{V,m}$= 5.54 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, obtém-se $C_{P,m}$= 28.24 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, um valor próximo do tabelado (igual ao obtido pela teoria de Debye).

O que se disse é válido para os sólidos monoatómicos. Para os sólidos constituídos por moléculas poliatómicas, com *a* átomos por molécula, é preciso multiplicar o resultado da teoria de Debye por *a*. Nomeadamente, a temperaturas moderadas ou altas tem-se:

$$C_{V,m} = a \times 3R \quad . \qquad (131)$$

Isto concorda com a **regra de Kopp** (1865), segundo a qual a capacidade calorífica molar de um composto sólido à temperatura ambiente é igual à soma das capacidades

calorífica atómicas dos elementos que o constituem. Os valores das contribuições a considerar para aplicação da regra de Kopp são indicados na Tabela 12.

A regra de Kopp, de natureza empírica, é bastante grosseira, sendo de aplicar somente quando não se dispuser de informação mais fidedigna.

Antes de deixar este assunto importa referir que no caso dos **sólidos metálicos** a contribuição da nuvem electrónica para o valor de $C_{V,\mathrm{m}}$ pode tornar-se relevante, sobretudo a temperaturas muito baixas, conduzindo a uma alteração significativa da eq. (130):

$$\mathrm{C}_{V,\mathrm{m}} = \mathrm{a}T^3 + \mathrm{b}T \tag{132}$$

Isto resulta de se admitir que os núcleos atómicos ocupam posições fixas na rede, havendo uma nuvem de electrões ("gás de electrões") que se move preenchendo o espaço interatómico. Não entraremos aqui em mais detalhes sobre este assunto, uma vez que o seu tratamento levaria a que nos envolvessemos em considerações sobre as teorias quânticas do estado sólido (Estatística de Fermi-Dirac) que obviamente extravasam o âmbito das matérias que à partida nos propusemos abordar neste curso.

Tabela 12
Contribuições atómicas para $C_{V,\mathrm{m}}$ dos sólidos à temperatura ambiente, segundo a regra empírica de Kopp.

átomo	$\Delta C_{V,\mathrm{m}}$	
	$\mathrm{cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
C	1.8	7.5
H	2.3	9.6
B	2.7	11.3
Si	3.8	15.9
O	4.0	16.7
F	5.0	20.9
P, S	5.4	22.6
Restantes elementos	6.0 a 6.2	25.1 a 25.9

Exercício 20
Fazer estimativas da capacidade calorífica molar, à temperatura ambiente, do cloreto de amónio (NH_4Cl) e da sílica (SiO_2). Comparar com os valores experimentais: 84.1 e 44.4 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, respectivamente.

Resolução
Por aplicação da regra de Kopp (Tabela 12) teremos:
a) para o NH_4Cl: $C_{V,m} = (25.1 + 4 \times 7.5 + 25.1)\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$= 88.6\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
b) para o SiO_2: $C_{V,m} = (15.9 + 2 \times 16.7)\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$= 49.3\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
Os erros são, portanto, da ordem de 5 a 10 por cento.

17. Capacidade calorífica dos líquidos

Não há ainda uma teoria consistente que permita prever a capacidade calorífica dos líquidos. Isto resulta da ausência de um modelo físico adequado à descrição do estado líquido, ao contrário do que sucede com os gases e com os sólidos, em que o modelo de gás perfeito e o modelo da rede cristalina, respectivamente, permitem chegar a resultados próximos da realidade. Em consequência temos que nos limitar à aplicação de regras empíricas, como a regra de Kopp, que na versão adaptada às substâncias líquidas à temperatura ambiente (*i.e*, a cerca de 20 ºC) considera que as contribuições atómicas para o valor de $C_{V,m}$ são as que se registam na Tabela 13[59]. Desta constatação resulta a utilização corrente de métodos baseados na contribuição de grupos (atómicos) para a estimativa da capacidade calorífica molar dos líquidos (e, também, de sólidos e gases). Embora existam hoje métodos mais detalhados para realizar essas estimativas,[60] vale a pena recordar, a título de exemplo, o método de Johnson e Huang [20] que, por ser simples, conheceu a preferência de engenheiros e projectistas. Baseia-se nos valores (contribuições de grupos) que se registam na Tabela 14.

---

(59) P. I. Gold, *Chem. Eng*, April, 1969 (Reprint)

(60) *cf*. B. E.Poling, J. M. Prausnitz, J. O´Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed. McGraw-Hill, New York (2001)

Tabela 13
Contribuições atómicas para $C_{V,\mathrm{m}}$ dos líquidos, a 20 ºC, segundo a regra empírica de Kopp.

átomo	$\Delta C_{V,\mathrm{m}}$	
	$\mathrm{cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
C	2.8	11.7
H	4.3	18.0
B	4.7	19.7
Si	5.8	24.3
O	6.0	25.1
F	7.0	29.3
P	7.4	31.0
Restantes elementos	8.0	33.5

Tabela 14
Contribuições dos grupos atómicos para o valor de $C_{P,\mathrm{m}}^{\ell}$ dos líquidos, a 20 ºC, segundo o método de Johnson e Huang [20].

Grupo	Contribuição para $C_{P,\mathrm{m}}^{\ell}$ /($\mathrm{cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$)	Grupo	Contribuição para $C_{P,\mathrm{m}}^{\ell}$ /($\mathrm{cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$)
$-CH_3$	9.9	–OH	11.0
$-CH_2-$	6.3	$-NH_2$	15.2
$-\overset{|}{\underset{|}{C}}H$	5.4	–Cl	8.6
		–Br	3.7
–COOH	19.1	$-NO_2$	15.3
–COO–(ésteres)	14.5	–O–	8.4
>C=O	14.7	–S–	10.6
–CN	13.9	C_6H_5-	30.5

Exercício 21

Fazer estimativas das capacidades caloríficas molares dos seguintes líquidos à temperatura ambiente: a) n-C_7H_{16} ; b) C_6H_5–CH_3 ; c) $(CH_3)_2S$; d) C_6H_5–NH_2 ; e) C_6H_5–CN ; f) $(CH_3)_2CO$; g) CH_3Cl ; h) $CH_3COOC_2H_6$; i) C_3H_7OH. Comparar com os valores experimentais.

Resolução

Por aplicação da Tabela 14 (método de Johnson e Huang) tem-se:

a) n-C_7H_{16}:
estimativa: $2(-CH3) + 5(-CH_2-) = (2\times9.9 + 5\times6.3) = 51.3\ \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$= 214.6\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
valor experimental: $C^{\ell}_{P,\text{m}} = 222.8\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
desvio : +3.7 %

b) C_6H_5–CH_3 :
estimativa: $1(-CH3) + 1(-C_6H_5-)=(1\times9.9 + 1\times30.5)=40.4\ \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$=169.03\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
valor experimental: $C^{\ell}_{P,\text{m}} = 156.0\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
desvio : +8.4 %

c) $(CH_3)_2S$:
estimativa: $2(-CH3) + 1(-S-) = (2\times9.9 + 1\times10.6) = 30.4\ \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$= 127.2\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
valor experimental: $C^{\ell}_{P,\text{m}} = 117.7\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
desvio : +8 %

d) C_6H_5–NH_2 :
estimativa: $1(-NH_2) + 1(-C_6H_5-)=(1\times15.2 + 1\times30.5)=45.7\ \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$= 191.2\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
valor experimental: $C^{\ell}_{P,\text{m}} = 193.3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
desvio : –1.0 %;

e) C_6H_5–CN:
estimativa: $1(-CN)+ 1(-C_6H_5-)=(1\times13.9 + 1\times30.5)= 44.4\ \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$= 185.8\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
valor experimental: $C^{\ell}_{P,\text{m}} = 154.3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
desvio : +20.4 %;

f) $(CH_3)_2CO$:
estimativa: $2(-CH_3) + 1(\ >C=O)=(2\times9.9 + 1\times14.7) = 34.5\ \text{cal}\cdot\text{mol}^{-}1\cdot\text{K}^{-1}$
$= 144.4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-}1\cdot\text{K}^{-1}$;
valor experimental: $C^{\ell}_{P,\text{m}} = 125.6\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
desvio : +15.0 %;

g) CH_3Cl :
estimativa: $1(-CH_3) + 1(-Cl) = (1\times9.9 + 1\times8.6) = 18.5\ \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$= 77.4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;

valor experimental: $C_{P,\mathrm{m}}^{\ell} = 78.37\ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}}$;

desvio : –1.3 %;

h) $CH_3COOC_2H_6$:

estimativa: $2(-CH_3) + 1(-COO-) + 2(-CH_2-) = (2{\times}9.9 + 1{\times}14.5 + 2{\times}6.3) = 40.6\ \mathrm{cal{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}} = 169.9\ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}}$;

valor experimental: $C_{P,\mathrm{m}}^{\ell} = 168.5\ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}}$;

desvio : +0.8 %;

i) C_3H_7OH :

estimativa: $1(-CH_3) + 1(-OH) + 2(-CH_2-) = (1{\times}9.9 + 1{\times}11.0 + 2{\times}6.3) = 33.5\ \mathrm{cal{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}} = 140.2\ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}}$;

valor experimental: $C_{P,\mathrm{m}}^{\ell} = 141.6\ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}}$;

desvio : –1.0 %;

Como podemos observar os erros são muito variáveis.

Esta situação em que, na ausência de uma teoria fidedigna, se recorre às estimativas empíricas baseadas nas contribuições de grupos atómicos para encontrar os valores de certas propriedades das substâncias moleculares tem justificação no facto de se poder chegar a esses valores para uma enorme quantidade de moléculas a partir da adição ou combinação adequada das contribuições de um número relativamente restrito de grupos moleculares. Como é evidente, o número destes grupos (algumas dezenas) é muito inferior ao número de compostos com estruturas moleculares resultantes da sua combinação (muitos milhares ou, mesmo, milhões). E, em Engenharia, como aliás noutras Ciências, a aproximação pragmática é essencial: é melhor dispor de estimativas aproximadas do que não ter qualquer referência. O que acaba de se expor para a situação da capacidade calorífica dos líquidos é generalizável a um conjunto significativo de outras propriedades, em que se torna necessário recorrer a este tipo de procedimentos. Importa, no entanto, sublinhar que os métodos de contribuição de grupos são úteis, sobretudo, para a estimativa dos valores de propriedades de substâncias moleculares

poliatómicas (nomeadamente para moléculas orgânicas) já que para substâncias elementares ou para as substâncias constituídas por moléculas simples tais métodos carecem, obviamente, de objecto.

18. O terceiro princípio. Entropia absoluta.

Vem a propósito relacionar o que acabámos de concluir sobre as capacidades caloríficas com o terceiro princípio da Termodinâmica. Este princípio tem uma natureza diferente dos anteriores, uma vez que não introduz nenhuma nova função termodinâmica. Podemos considerá-lo, quase, como uma convenção. Na verdade, pelo que se disse, não é possível atribuir valores absolutos aos potenciais termodinâmicos que se definiram: energia interna, entalpia, funções de Gibbs e de Helmhotz. Limitámo-nos a estabelecer relações e a calcular variações dessas grandezas entre um estado inicial e um estado final. É claro que essas diferenças têm interesse para os cálculos, mas não pode ignorar-se que lhes falece o significado que a qualquer grandeza é conferido por um valor concreto, absoluto. Isto deriva da complexidade do processo de atribuição de um número absoluto a essas grandezas, processo que não é essencial nem compromete a sua utilidade em Termodinâmica. Esta dificuldade tem sido torneada através da atribuição de valores convencionais a estados de referência que são tomados como "zero" dos valores concretos das variáveis termodinâmicas. É esta, aliás, a origem das tabelas de valores das propriedades termodinâmicas, de que são exemplo as tabelas de propriedades da água e do seu vapor. Por exemplo, quando nas **"*Steam Tables*"** se indica que para $P = 611$ Pa e $T = 273.16$ K (*cf.* Tabela 15) a energia interna do vapor saturado é $u = 2375.3\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}$, isso significa que nestas condições de pressão e temperatura a energia interna específica do vapor saturado é $2375.3\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}$ relativamente à da água líquida a $P = 611$ Pa e $T = 273.16$ K, tomada como estado de referência. É , afinal, o valor de $\Delta u = u(P = 611\ \mathrm{Pa}, T = 273.16\ \mathrm{K}, \mathrm{g}) - u(P = 611\ \mathrm{Pa}, T = 273.16, \ell)$. Nas "*Steam Tables*" o estado de referência é a água líquida no ponto

Tabela 15
Excerto das tabelas de propriedades do vapor de água ("*steam tables*")[21].

P= 611 Pa (ponto triplo)			
t_σ / ºC	0.01		
	v_σ /(cm^3·g^{-1})	u_σ /(J·g^{-1})	h_σ/(J·g^{-1})
líquido saturado:	1.0002	0.0	0.01
vapor saturado:	206136	2375.3	2501.4
P=0.1 MPa			
t_σ / ºC	99.63		
	v_σ/(cm^3·g^{-1})	u_σ/(J·g^{-1})	h_σ/(J·g^{-1})
líquido saturado:	1.0432	417.36	417.46
vapor saturado:	1694	2506.1	2675.5
t / ºC	*v*/(cm^3·g^{-1})	*u*/(J·g^{-1})	*h*/(J·g^{-1})
0	1.0002	-0.03	0.07
60	1.0172	251.12	251.22
100	1695.8	2506.7	2676.2
200	2172.0	2658.1	2875.3
500	3565.0	3131.6	3488.1
1000	5875.0	4052.8	4640.3
P=5.0 Mpa			
t_σ / ºC	263.99		
	v_σ/(cm^3·g^{-1})	u_σ/(J·g^{-1})	h_σ/(J·g^{-1})
líquido saturado:	1.2859	1147.8	1154.2
vapor saturado:	39.44	2597.1	2794.3
t / ºC	*v*/(cm^3·g^{-1})	*u*/(J·g^{-1})	*h*/(J·g^{-1})
0	0.9977	0.04	5.04
100	1.0410	417.52	422.72
200	1.1530	848.1	853..9
300	45.32	2698.0	2924.5
500	68.57	3091.0	3433.8
1000	117.07	4040.4	4625.7
P=10.0 Mpa			
t_σ / ºC	311.06		
	v_σ/(cm^3·g^{-1})	u_σ/(J·g^{-1})	h_σ/(J·g^{-1})
líquido saturado:	1.4524	1393.0	1407.6
vapor saturado:	18.026	2544.4	2724.7
t / ºC	*v*/(cm^3·g^{-1})	*u*/(J·g^{-1})	*h*/(J·g^{-1})
0	0.9952	0.09	10.04
100	1.0385	416.12	426.50
200	1.1480	844.5	856.0
300	1.3972	1328.4	1342.3
500	32.79	3045.8	3373.7
1000	58.32	4027.8	4611.0

triplo. Podem utilizar-se estados de referência diferentes. É o que acontece nas tabelas da IUPAC [22] onde se toma para estado de referência o gás perfeito a 298.15 K e a 1 atm: H(gp, P=1 atm, T=298.15 K)= 0 e, de forma muito semelhante, nas tabelas JANAF [23].

Situação quantitativamente distinta é a da propriedade entropia. A partir de medidas das propriedades termodinâmicas nas reacções químicas W. Nernst estabeleceu o **terceiro princípio da termodinâmica**, posteriormente reexaminado por Max Planck e, separadamente, por G. N. Lewis, que lhe conferiu o seguinte enunciado: se se tomar o valor zero para a entropia dos elementos no estado sólido cristalino à temperatura do zero absoluto (0K), todas as substâncias terão uma entropia finita e positiva; à temperatura do zero absoluto, porém, a entropia poderá anular-se e assim acontece de facto para todos os cristais perfeitos. Daqui resulta (*cf.* eq. 81) que o integral

$$\int_{S(T=0)}^{S(T=T)} \mathrm{d}S = \int_0^T \frac{C_P}{T}\,\mathrm{d}T = \int_0^T C_P\,\mathrm{d}\ln T$$

tem que tomar um valor finito; consequentemente C_P deve tender para zero quando a temperatura tender para zero. Por outras palavras o que o terceiro princípio nos diz, em termos gerais, é que: a zero kelvin a entropia dos cristais perfeitos é nula.

Neste contexto, o terceiro princípio torna possível que se calculem valores absolutos da entropia. Vamos ver como. Antes, porém, é conveniente esclarecer algumas questões que previamente se põem em consequência do enunciado do princípio. De facto, admitir que ao zero absoluto da temperatura a entropia dos cristais perfeitos é nula corresponde a admitir que as contribuições translacional, rotacional, vibracional, etc., para a entropia são nulas e, por outro lado, implica que se ignorem as contribuições entrópicas devidas ao eventual não alinhamento dos spins nucleares e que se despreze, também, o efeito entrópico resultante da existência de diferentes espécies isotópicas no cristal. Ora isto não corresponde, efectivamente, à situação física real. Na verdade, há sempre um certo não alinhamento dos spins nucleares e coexistem no cristal diversas espécies isotópicas.

Porém, torna-se legítimo adoptar estas hipóteses simplificativas, porque na ausência de reacções nucleares e de campos electromagnéticos externos (como temos vindo a considerar ao longo deste curso) não há alteração do estado dos núcleos nem da composição isotópica dos sistemas. Consequentemente, tais contribuições eliminam-se no cálculo das variações de entropia: os seus valores respectivos mantêm-se sensivelmente, a todas as temperaturas, entre os estados inicial e final. Também é preciso esclarecer porque é que no terceiro princípio se considera que a zero kelvin a entropia é nula só para os chamados cristais perfeitos. Em primeiro lugar há que ter presente que se excluem deste conceito os cristais resultantes das soluções sólidas, para os quais, mesmo à temperatura nula, seria preciso considerar a entropia de mistura, resultante do facto de não ser indiferente a localização que as diversas espécies em solução ocupam na rede cristalina e a sua orientação relativa. Para além disso, mesmo as substâncias puras, nem sempre exibem a zero kelvin um arranjo estrutural correspondente à noção de cristal perfeito: há um número significativo de casos em que a $T = 0$ K existem fases metastáveis com alguma desordem estrutural. O exemplo clássico desta situação é o do glicerol, estudado por Gibson e Giauque (1923)[(61)] que concluiram, a partir de resultados experimentais calorimétricos, que a entropia do líquido sobrearrefecido (um estado vítreo, metastável) à temperatura do zero absoluto é 23.4 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ superior à entropia do sólido cristalino (fase estável) à mesma temperatura. Outros casos notáveis de desvio em relação ao conceito de cristal pefeito, para substâncias puras a zero kelvin, têm sido relatados (e explicados) na literatura. Entre os compostos mais simples, são exemplos desta situação: CO, NO, N_2O, H_2, D_2, H_2O, D_2O, CH_3D e (felizmente) poucas outras substâncias puras. Para as moléculas lineares não quânticas incluidas neste grupo a interpretação do facto

---

(61) G. E. Gibson, W. F. Giauque *J. Am. Chem. Soc.* **5** (1923) 93-104.

de não formarem cristais perfeitos a zero kelvin é relativamente simples. Por exemplo, no caso da molécula de CO os átomos de carbono e oxigénio são semelhantes em dimensão e o momento dipolar da molécula é muito baixo (μ = 0.16 D)[62]. Assim, mesmo a T = 0 K, é de esperar que as moléculas desta substância se distribuam na rede cristalina com (quase) igual probabilidade segundo duas orientações possíveis a que corresponde sensivelmente a mesma energia, como se exemplifica na Figura 31.

CO	CO	CO	ou	CO	OC	CO
CO	CO	CO		OC	CO	OC
CO	CO	CO		CO	OC	CO
(a)				(b)		

Figura 31. Duas orientações possíveis das moléculas de CO numa rede cristalina (esquemática).

Quer dizer, para cada molécula de CO há duas orientações possíveis na rede cristalina: ou o átomo de carbono de cada molécula se orienta para o átomo de oxigénio de uma molécula sua vizinha ou, em alternativa, se orienta para outro átomo de carbono na sua vizinhança. Portanto, se para cada molécula há duas orientações possíveis igualmente prováveis, o número de maneiras distintas de agrupar uma mole (N_A) de moléculas (ou seja, o número de complexões do sistema) é:

$$\Omega = 2^{N_A} \quad .$$

Consequentemente, mesmo ao zero absoluto teremos uma entropia residual (segundo a formulação do segundo princípio devida a Boltzmann) dada por

$$S = k_B \ln\Omega$$
$$= \left(\frac{R}{N_A}\right) \ln(2^{N_A}) = R \ln 2 = 5.8 \text{ J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1} \quad .$$

(62) *cf.* Tabela 6, do vol. 2.

Experimentalmente, para o CO chega-se a um valor de 4.6 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, muito próximo do que é previsto pela teoria. O facto de o valor experimental ser inferior ao valor teórico indica que as duas orientações possíveis não são igualmente prováveis de forma exacta, embora a diferença seja muito pequena, em resultado do baixo valor do momento dipolar.

Cálculo da entropia absoluta

Posto isto, vejamos então como se pode fazer o cálculo e chegar ao valor da entropia absoluta de qualquer substância a partir do conhecimento das capacidades caloríficas das suas diversas fases, por aplicação do terceiro princípio da Termodinâmica[(63)]. Geralmente os valores absolutos da entropia são referidos à temperatura de 298.15 K e à pressão atmosférica (101.325 kPa). Se a esta temperatura a substância for estável na fase gasosa, o valor da entropia assim calculado é "corrigido", transformando-o na entropia de um gás perfeito à mesma temperatura e pressão, designada por **entropia-padrão**. As medidas da capacidade calorífica não podem levar-se até 0 K, temperatura que, como se sabe, é inatingível na prática. As técnicas criogénicas permitem, todavia, conseguir iniciar as experiências a temperaturas suficientemente baixas para que os cálculos se tornem fiáveis: abaixo de cerca de 10 a 15 K usando hidrogénio ou hélio líquidos como meio criogénico, hélio para determinações a temperaturas ainda inferiores a esta, até cerca de 1.5 K (em calorímetros já muito sofisticados), ou ainda mais baixas se se usarem processos de desmagnetização adiabática, que permitem atingir temperaturas da ordem dos 10^{-3} K[(64)]. Em qualquer caso, em experiências suficientemente rigorosas podem obter-se valores da capacidade calorífica desde cerca de 10 K (ou poucas dezenas de kelvin) para as substâncias no estado sólido, até à temperatura ambiente (passando pelas diversas mudanças de fase observáveis) ou, pelo menos, até temperaturas

---

(63) Tendo em conta o que se disse e o enunciado do terceiro princípio, a entropia dos elementos a $T = 0$ K é nula.

(64) As temperaturas mais baixas atingidas no laboratório, até hoje, rondaram os 10^{-5} K.

para as quais a pressão de sublimação do sólido (ou de vaporização do líquido, se entretanto se tiver observado fusão da amostra) seja suficientemente baixa de modo a evitar correcções importantes (e eventualmente falíveis). Admitamos, então, que a experiência fornece valores da capacidade calorífica do sólido desde uma temperatura baixa (por hipótese, da ordem dos 10 a 30 K), que designamos por T_{min}. Por exemplo, considerem-se os resultados experimentais de Giauque e Wiebe para o HCl (*cf.* Figura 32)[65]. Entre zero kelvin e T_{min} pode aplicar-se a lei cúbica de Debye com suficiente segurança para a estimativa da capacidade calorífica.

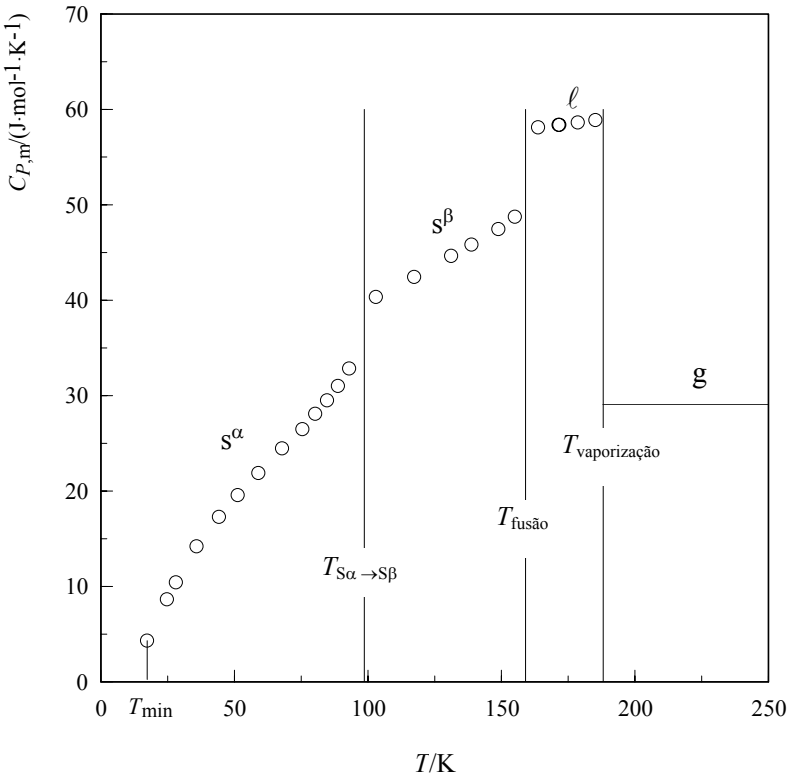


Figura 32. Capacidade calorífica do HCl experimentalmente determinada por W. F. Giauque e R. Wiebe (○).

(65) W. F. Giauque, R. Wiebe, *J. Am. Chem. Soc.*, **50** (1928) 101

A estas temperaturas é indiferente considerar C_P ou C_V, uma vez que a diferença entre ambos é desprezável. Nestas condições, o valor experimental de $C_{P,\mathrm{m}}$ à temperatura $T_{\min}$ (e suas vizinhas) permite obter a constante da lei de Debye, a, (*cf*. eq. 130) ou, o que é equivalente, o valor de θ_{D}. Com o valor de a (ou θ_{D}) assim determinado pode fazer-se a extrapolação para as temperaturas inferiores a $T_{\min}$, até à temperatura nula. E isto permite calcular a contribuição para o valor da entropia absoluta:

$$\int_0^{T_{\min}} \mathrm{d}S = \int_0^{T_{\min}} \frac{\mathrm{a}T^3}{T}\mathrm{d}T = \frac{\mathrm{a}}{3}{T_{\min}}^3 \quad .$$

O cálculo da entropia prossegue com a determinação do integral $\int \frac{C^{\alpha}_{P,\mathrm{m}}}{T}\mathrm{d}T$ entre $T_{\min}$ e a temperatura a que se observa a primeira mudança de fase, sólido $\alpha \rightarrow$ sólido β (ou sólido $\rightarrow$ líquido se a substância não tiver formas alotrópicas). No cálculo deste integral os valores de $C^{\alpha}_{P,\mathrm{m}}$ a usar são os da fase sólida estável às mais baixas temperaturas, usualmente designada por sólido-α ou sólido I. Nas mudanças de fase, por exemplo na transição sólido $\alpha \rightarrow$ sólido β, sabemos que $\Delta^{\beta}_{\alpha}G_{\mathrm{m}} = 0$ e, portanto,

$$\Delta^{\beta}_{\alpha}S_{\mathrm{m}} = \frac{\Delta^{\beta}_{\alpha}H_{\mathrm{m}}}{T_{\alpha/\beta}} \quad . \tag{133}$$

Teremos, assim, que ir calculando as diversas parcelas que contribuem para o valor da entropia, utilizando os valores experimentais de $C_{P,\mathrm{m}}$ das fases que forem aparecendo à medida que a temperatura for crescendo e as contribuições como a da eq. (133) para cada uma das transições de fase observadas. Na Tabela 16 exemplifica-se o cálculo da entropia absoluta do HCl.

Em resumo, no caso geral a **entropia absoluta** da substância à temperatura de ebulição normal, *i. e.* à pressão atmosférica (P=101.325 kPa) é obtida através de uma soma de contribuições:

$$S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}} = S_0 + \int_0^{T_{\min}} \frac{C_{P,\mathrm{m}}\,(\mathrm{Debye})}{T}\,\mathrm{d}T \quad + \int_{T_{\min}}^{T_{\alpha/\beta}} \frac{C_{P,\mathrm{m}}^{\alpha}}{T}\,\mathrm{d}T \quad + \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_{\mathrm{m}}}{T_{\alpha/\beta}}$$

$$+ \text{(termos análogos para outras mudanças de fase no estado sólido)}$$

$$+ \int_{T_{\alpha/\beta}}^{T_{\mathrm{f}}} \frac{C_{P,m}^{\beta}}{T}\,\mathrm{d}T \quad + \frac{\Delta_{\beta}^{\ell} H_{\mathrm{m}}}{T_{\mathrm{f}}} \quad + \int_{T_{\mathrm{f}}}^{T_{\mathrm{b}}} \frac{C_{P,\mathrm{m}}^{\ell}}{T}\,\mathrm{d}T \quad + \frac{\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}}{T_{\mathrm{b}}} \quad , \quad (134)$$

onde S_0 é o valor da entropia a T = 0 K (que, como vimos, é nula para a generalidade das substâncias) e os restantes símbolos têm o significado habitual. Este valor de $S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}$ é a entropia molar da substância no estado gasoso, à temperatura T_{b}, de ebulição normal, *i. e.*, à pressão atmosférica. Ora, nestas condições de pressão e temperatura nem todas as substâncias têm comportamento de gás perfeito, pelo que para encontrar valores referidos ao estado de gás perfeito é preciso aplicar uma correcção (*cf.* última contribuição na última coluna da Tabela 16). Vejamos como se encontra o valor desse termo correctivo. Uma das relações de Maxwell, eq. (51), é

$$\mathrm{d}S = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P \qquad .$$

Daqui se conclui que para o gás perfeito (para o qual $PV_{\mathrm{m}} = \mathrm{R}T$) vem, após integração,

$$S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}\ (P{=}101.325\ \mathrm{kPa}) - S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}\ (P{=}0) = -\int_{P=0}^{P=101.325\,\mathrm{kPa}} \frac{\mathrm{R}}{P}\,\mathrm{d}P\,;$$

e, para o gás real,

$$S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}\ (P{=}101.325\ \mathrm{kPa}) - S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}\,(P{=}0) = -\int_{P=0}^{P=101.325\,\mathrm{kPa}} \left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P \quad .$$

À pressão nula todos os gases são perfeitos, e portanto $S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}\,(P{=}0) = S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}\ (P{=}0)$, de modo que, subtraindo membro a membro as duas equações anteriores,

Tabela 16
Entropia absoluta do HCl. Dados experimentais de W. F. Giauque e R. Wiebe.[66]

Transições	Parcelas a considerar	Contribuição para o valor de S /(J·mol^{-1}·K^{-1})
	0 K →16K (lei de Debye, θ_D=128K)	1.26
	16 K → 98.36 K $\left(\int \frac{C^{\alpha}_{P,\mathrm{m}}}{T}\mathrm{d}T\right)$	29.54
sólido α → sólido β $T_{\alpha/\beta}$= 98.36 K	$S^{\alpha}\rightarrow S^{\beta}$ $\left(\frac{\Delta^{\beta}_{\alpha}H_{\mathrm{m}}}{T_{\alpha/\beta}}=\frac{1190}{98.36}\right)$	12.10
	98.36 K → 158.91 K $\left(\int \frac{C^{\beta}_{P,\mathrm{m}}}{T}\mathrm{d}T\right)$	21.13
fusão T_f = 158.91 K	$S^{\beta}\rightarrow \ell$ $\left(\frac{\Delta^{\ell}_{\beta}H_{\mathrm{m}}}{T_{\mathrm{f}}}=\frac{1192}{158.91}\right)$	12.53
	158.91 K → 188.07 K $\left(\int \frac{C^{\ell}_{P,\mathrm{m}}}{T}\mathrm{d}T\right)$	9.87
vaporização T_b=188.07 K	$\ell\rightarrow \mathrm{g}$ $\left(\frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell}H_{\mathrm{m}}}{T_{\mathrm{b}}}=\frac{16150}{188.07}\right)$	85.87
	Total : S (gás real, a P=1 atm e T= T_b)	172.3
	Correcção para o estado de gás perfeito à mesma temperatura (T_b)	0.42
	Entropia absoluta $S^{\mathrm{gp}}_{\mathrm{m}}(T_{\mathrm{b}})$	172.7

(66) W. F. Giauque, R. Wiebe, *J. Am. Chem. Soc.*, **50** (1928) 101

fica:

$$S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}(P{=}101.325\ \mathrm{kPa}) = S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}(P{=}101.325\ \mathrm{kPa}) + \int_{P=0}^{P=101.325\,\mathrm{kPa}} \left[\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial T} \right)_P - \frac{\mathrm{R}}{P} \right] \mathrm{d}P \quad . \quad (135)$$

Consequentemente, para encontrar o valor da entropia, $S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}$ (P=101.325 kPa), precisamos de conhecer o valor de $S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}$ (P=101.325 kPa) calorimetricamente determinado e uma equação de estado que permita encontrar a forma da função integranda na segunda parcela do segundo membro da expressão anterior e daí calcular o valor do integral respectivo. No exemplo que a Tabela 16 ilustra, para o HCl, esta correcção à temperatura de ebulição normal, T_{b} = 188.07 K, tem o valor de 0.42 J·mol^{-1}·K^{-1}. Para obter a **entropia padrão** da substância, ou seja o valor de $S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}$ (T=298.15 K), há que somar à entropia absoluta assim obtida (à temperatura T_{b}) o valor do integral

$$\int_{T_{\mathrm{b}}}^{298.15\mathrm{K}} \frac{C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}}{T} \mathrm{d}T \quad .$$

A correcção para o estado de gás perfeito é bastante pequena, sendo em geral inferior a 1 J·mol^{-1}·K^{-1} em todos os casos. É, no entanto, essencial considerar esta correcção uma vez que o interesse em tabelar a entropia-padrão das substâncias puras está em que conjugando esses valores com os da entalpia de reacção padrão ($\Delta_{\mathrm{r}}H_{\mathrm{m}}^{0}$) pode obter-se a **variação da função de Gibbs padrão** nas reacções químicas, $\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{0}$:

$$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{0} = \Delta_{\mathrm{r}}H_{\mathrm{m}}^{0} - T\,\Delta_{\mathrm{r}}S_{\mathrm{m}}^{0} \quad . \quad (136)$$

Como se sabe $\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{0}$ está relacionada com a **constante de equilíbrio** K_P da reacção,

$$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{0} = -\mathrm{R}T\ln \mathrm{K}_P \quad . \quad (137)$$

Ora, à temperatura de 298.15 K, um erro de 1 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ em $\Delta_r S_m^0$ (variação da entropia-padrão molar da reacção) provocará um desvio de cerca de 300 $J \cdot mol^{-1}$ em $\Delta_r G_m^0$, de que resulta uma incerteza de cerca de cinco por cento na constante de equilíbrio da reacção. Daqui vem a necessidade desta correcção.

Antes de finalizar este assunto é oportuno chamar a atenção para a grandeza relativa das contribuições para o valor final da entropia padrão das substâncias puras (*cf*. Tabela 16). Deve notar-se que a maior contribuição é devida à vaporização, facto que não surpreende tendo em atenção que a entropia no estado gasoso é muito superior à entropia no estado líquido. Duma maneira geral, as contribuições das mudanças de fase para o valor final da entropia absoluta das substâncias nunca são desprezáveis.

Verificação experimental do terceiro princípio

Nos anos 1930 a 1950 conceituados laboratórios de investigação dedicaram parte significativa do seu esforço de pesquisa à verificação experimental do terceiro princípio. Usando substâncias com formas alotrópicas, α e β, no estado sólido, pode conceber-se o ciclo termodinâmico que se ilustra na Figura 33.

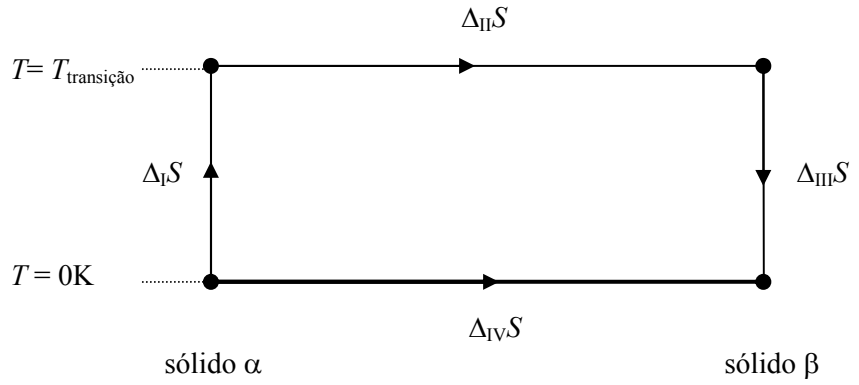


Figura 33 . Ilustração de um ciclo termodinâmico envolvendo a transição $\alpha \rightarrow \beta$.

Este ciclo implica que

$$\Delta_{IV}S = \Delta_{I}S + \Delta_{II}S + \Delta_{III}S \quad .$$

Para que o terceiro princípio seja obedecido é necessário que $\Delta_{IV}S=0$. Consequentemente, terá que ser

$$\Delta_{II}S = -(\Delta_{I}S + \Delta_{III}S) \qquad . \tag{138}$$

Ora, $\Delta_{II}S = \Delta_{II}H / T_{\text{transição}}$, onde $\Delta_{II}H$ pode medir-se calorimetricamente à temperatura de transição $\alpha \rightarrow \beta$. Por outro lado, os valores de $\Delta_{I}S$ e $\Delta_{III}S$ podem obter-se a partir da determinação experimental das capacidades caloríficas das duas fases (formas alotrópicas) α e β entre $T=T_{\text{transição}}$ e temperaturas suficientemente próximas de $T=0$ K para que as extrapolações não introduzam erros significativos no cálculo de $\Delta_{I}S = \int_{0}^{T\text{trans}} \frac{C_P^{\alpha}}{T}\mathrm{d}T$ e de $\Delta_{III}S = \int_{0}^{T\text{trans}} \frac{C_P^{\beta}}{T}\mathrm{d}T$. Se, em resultado das medidas calorimétricas que fundamentam este cálculo, se concluir que a relação (138) é obedecida, pode concluir-se que o terceiro princípio da Termodinâmica foi verificado experimentalmente. Um caso paradigmático é o do enxofre, que exibe duas formas alotrópicas em equilíbrio a 368.5 K e à pressão atmosférica. A entalpia de transição entre as duas fases sólidas ($S_{\text{monoclínico}}$ e $S_{\text{ortorrômbico}}$) a T = 368.5 K é $\Delta_{II}H_{\text{m}}$= 400 J·mol^{-1}. Como o enxôfre monoclínico pode ser sobrearrefecido (*i.e.*, obtido como fase sólida metastável) com facilidade, as capacidades caloríficas das duas fases sólidas puderam ser medidas experimentalmente[(67)] abaixo de 368.5 K obtendo-se

$$\Delta_{I}S = \int_{0}^{368.5\ \text{K}} \frac{C_{P(\text{rômbico})}^{\alpha}}{T}\mathrm{d}T = 36.86\ \text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}$$

$$\Delta_{III}S = \int_{0}^{368.5\,\text{K}} \frac{C_{P(\text{monoclínico})}}{T}\mathrm{d}T = -37.8\ \text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1} \quad .$$

---

(67) E. D. Eastman, W. C. McGavock, J. *Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 145 e E. D. West, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 29.

Então, vem:

$$-(\Delta_{\mathrm{I}}S + \Delta_{\mathrm{III}}S) = -(36.86 - 37.8) = 0.94 \text{ J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1} ,$$

que, dentro do erro experimental para este tipo de medidas, é praticamente coincidente com

$$\Delta_{\mathrm{II}}S = \frac{\Delta_{\mathrm{II}}H}{T_{\mathrm{trans}}} = \frac{400}{368.15} = 1.09 \text{ J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1} \quad .$$

Este resultado e outros semelhantes têm sido interpretados como sendo uma verificação experimental do terceiro princípio da Termodinâmica.

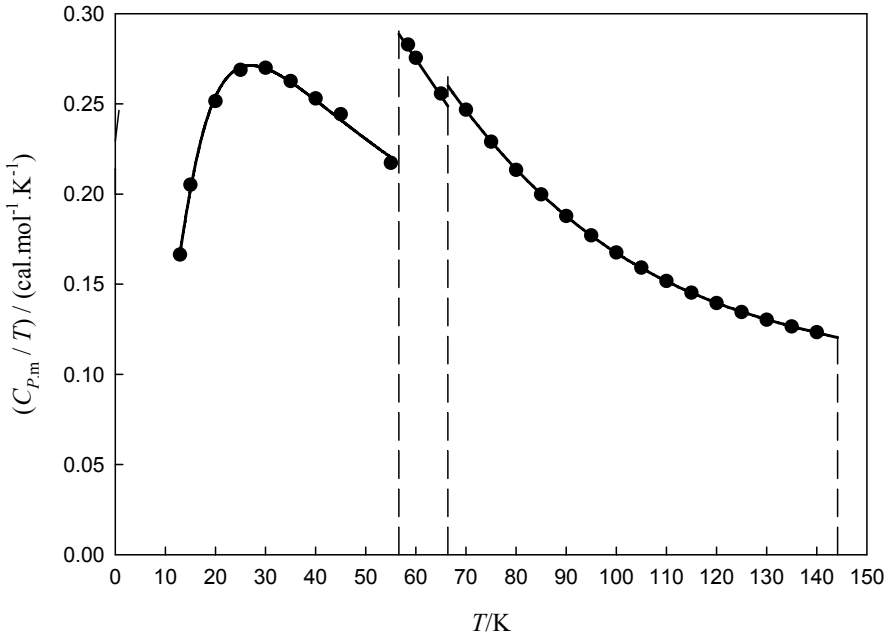
Exercício 22

Das determinações calorimétricas de L. Pierce e F. L. Pace [*J. Chem. Phys*., **23** (1955) 531], realizadas com uma amostra de trifluoreto de azoto (NF_3), resultaram a tabela e o gráfico seguintes:

T/K	$C_{P,\mathrm{m}}$ /(cal·mol^{-1}·K^{-1})	T/K	$C_{P,\mathrm{m}}$ /(cal·mol^{-1}·K^{-1})
12.95	2.154	80.00	17.070
15.00	3.077	85.00	16.980
20.00	5.031	90.00	16.900
25.00	6.719	95.00	16.820
30.00	8.100	100.0	16.750
35.00	9.193	105.0	16.710
40.00	10.120	110.0	16.690
45.00	10.990	115.0	16.700
55.00	11.950	120.0	16.740
58.41	16.520	125.0	16.810
60.00	16.530	130.0	16.930
65.00	16.620	135.0	17.080
70.00	17.270	140.0	17.260
75.00	17.170		

Existe uma transição no estado sólido, a 56.62 K, sendo $\Delta^{\beta}_{\alpha}H_{\mathrm{m}} = 361.8$ cal·mol^{-1}. A temperatura de fusão é T_{f} =66.37 K e a entalpia de fusão é, $\Delta^{\ell}_{\beta}H_{\mathrm{m}} = 95.10$ cal·mol^{-1}. A temperatura de ebulição normal é 144.15 K, com $\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell}H_{\mathrm{m}} = 2769$ cal·mol^{-1}.

Calcular a entropia do NF_3 gasoso a 144.15 K.



Resolução

Nas gamas de temperatura em que existe apenas uma fase, temos que a contribuição para a entalpia total será dada por:

$$\Delta S_{\mathrm{i}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{P,\mathrm{m}}}{T}\,\mathrm{d}T$$

Nas zonas onde exista transição, a temperatura mantém-se constante e a contribuição é dada por

$$\Delta S_{\mathrm{i}} = \frac{\Delta H_{\mathrm{m(transição)}}}{T_{\mathrm{transição}}} \quad .$$

Vamos começar por calcular a contribuição para a entropia total no intervalo de 0 K a 12.95 K. Neste intervalo de temperatura não possuimos qualquer valor da capacidade calorífica, C_P, para podermos efectuar o cálculo. Vamos portanto, utilizar a teoria de Debye que nos diz que para gamas de temperaturas baixas:

$$C_{P,\mathrm{m}} \cong C_{V,\mathrm{m}} \cong \mathrm{a}T^3$$

onde a é uma constante, a determinar. A temperatura mais baixa a que nos é dada a capacidade clorífica é 12.95 K e esta é suficientemente baixa para que se possa aplicar a lei cúbica de Debye. Teremos:

$$T\text{=}12.95\ \mathrm{K} \Rightarrow C_{P,\mathrm{m}} = 2.154\ \mathrm{cal{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}} \approx \mathrm{a}T^3$$

donde

$$a = \frac{2.154}{(12.95)^3} = 9.92\times10^{-4}\ \text{cal·mol}^{-1}\text{·K}^{-4} \quad .$$

Podemos agora calcular:

$$\Delta S_1 = \int_{0\,\text{K}}^{12.95\ \text{K}} \frac{C^{\alpha}_{P,\text{m}}}{T}\,\text{d}T = \int_{0\,\text{K}}^{12.95\ \text{K}} \frac{aT^3}{T}\,\text{d}T =$$

$$= \frac{9.92\times10^{-4}}{3}\left[(12.95)^3 - 0^3\right] = 0.718\ \text{cal·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}.$$

No cálculo dos restantes integrais – entre 12.95 K e 56.62 K, entre 56.62 K e 66.37 K e entre 66.37 K e 144.15 K – vamos ter de aplicar um método numérico; optamos pela regra dos trapézios. No entanto para aplicar este método os valores da temperatura devem estar igualmente espaçados, o que não acontece com os dados experimentais. Podemos, no entanto, ultrapassar esta dificuldade dividindo o cálculo do integral em duas ou mais partes. Assim:

– no intervalo 12.95 K a 56.62 K

$$\Delta S_2 = \int_{12.95\,\text{K}}^{56.62\ \text{K}} \frac{C^{\alpha}_{P,\text{m}}}{T}\,\text{d}T$$

e podemos construir a seguinte tabela:

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta T}{\text{K}}$	$\frac{C_{P,\text{m}}/T}{(\text{cal·mol}^{-1}\text{·K}^{-1})}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta T}{\text{K}}$	$\frac{C_{P,\text{m}}/T}{(\text{cal·mol}^{-1}\text{·K}^{-1})}$
12.95		0.166	35.00		0.263
	2.05			5.00	
15.00		0.205	40.00		0.253
	5.00			5.00	
20.00		0.252	45.00		0.244
	5.00			10.00	
25.00		0.269	55.00		0.217
	5.00			1.62	
30.00		0.270	56.62		0.215[(a)]
	5.00				

[(a)] valor lido no gráfico.

Deste modo

ΔS_2=(2.05/2)(0.166+0.205)+(5.00/2)[0.205+2(0.252+0.269+0.270+0.263 +0.253)+0.244]+(10.00/2)(0.244+0.217)+(1.62/2)(0.217+0.215) =10.693 cal·mol^{-1}.

– na transição a $T_{\alpha/\beta}$= 56.62 K, tem-se $\Delta S_3 = \frac{\Delta^{\beta}_{\alpha} H_{\text{m}}}{T^{\alpha/\beta}} = \frac{361.8}{56.62} = 6.390\ \text{cal·mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

– no intervalo 56.62 K a 66.37 K

$$\Delta S_4 = \int_{56.62\,\text{K}}^{66.37\ \text{K}} \frac{C^{\beta}_{P,\text{m}}}{T}\,\text{d}T$$

e podemos construir a seguinte tabela:

$\frac{T}{\mathrm{K}}$	$\frac{\Delta T}{\mathrm{K}}$	$\frac{C_{P,\mathrm{m}}/T}{(\mathrm{cal\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})}$
56.62		0.293[(a)]
	1.79	
58.41		0.283
	1.59	
60.00		0.276
	5.00	
65.00		0.256
	1.37	
66.37		0.250 [(a)]

[(a)] valores lidos no gráfico.

Deste modo

ΔS_3=(1.79/2)(0.293+0.283)+(1.59/2)(0.283+0.276)+(5.00/2)(0.276+0.256)
+(1.37/2)(0.256+0.256) =2.637 cal·mol^{-1}K^{-1}.

– na fusão do sólido β a T_f= 66.37 K; tem-se $\Delta S_4 = \dfrac{\Delta^{\ell}_{\beta} H_\mathrm{m}}{T_\mathrm{f}} = \dfrac{95.10}{66.37} = 1.433$ cal·mol^{-1}K^{-1}.

– no intervalo 66.37 K a 144.15K

$$\Delta S_5 = \int_{66.37\,\mathrm{K}}^{144.15\,\mathrm{K}} \frac{C^{\ell}_{P,\mathrm{m}}}{T}\,\mathrm{d}T$$

e podemos construir a seguinte tabela:

$\frac{T}{\mathrm{K}}$	$\frac{\Delta T}{\mathrm{K}}$	$\frac{C_{P,\mathrm{m}}/T}{(\mathrm{cal\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})}$	$\frac{T}{\mathrm{K}}$	$\frac{\Delta T}{\mathrm{K}}$	$\frac{C_{P,\mathrm{m}}/T}{(\mathrm{cal\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})}$
66.37		0.263[(a)]	110.00		0.152
	3.63			5.00	
70.00		0.247	115.00		0.145
	5.00			5.00	
75.00		0.229	120.00		0.140
	5.00			5.00	
80.00		0.213	125.00		0.134
	5.00			5.00	
85.00		0.200	130.00		0.130
	5.00			5.00	
90.00		0.188	135.00		0.127
	5.00			5.00	
95.00		0.177	140.00		0.123
	5.00			4.15	
100.00		0.168	144.15		0.122[(a)]
	5.00				
105.00		0.159			
	5.00				

[(a)] valores lidos no gráfico.

Deste modo

ΔS_5=(3.63/2)(0.263+0.247)+(5.00/2)[0.247+2×(0.229+0.213+...+0.127)
+0.123]+(4.15/2)(0.123+0.122) =13.169 cal·mol^{-1}K^{-1}.

– na ebulição a T_b= 144.15 K, tem-se $\Delta S_6 = \dfrac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_\mathrm{m}}{T_\mathrm{b}} = \dfrac{2769}{144.15} = 19.209$ cal·mol^{-1}K^{-1}.

Finalmente a variação de entropia total será dada pelo somatório das diversas contribuições:

$$\Delta S = \sum_{i=1}^{7} \Delta S_i = 0.718+10.693+6.390+2.637+1.433+13.169+19.209$$
$$= 54.25 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

Acabámos de calcular a variação de entropia sofrida pelo NF_3 desde 0 K até à sua vaporização a 144.15 K. No entanto, o que é pedido é a entropia do NF_3 gasoso a 144.15 K (e não a variação de entropia). Sabemos que:

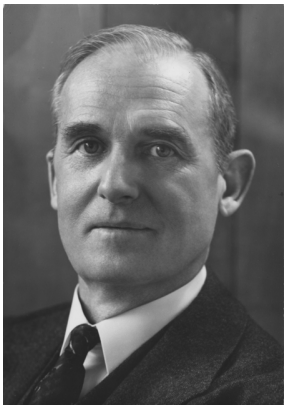
$\Delta S = S(\text{g}, 144.15\text{K}) - S(\text{s}, 0\text{K})$.

O terceiro princípio da termodinâmica diz-nos que a 0 K a entropia dos cristais perfeitos é nula. Admitindo que o NF_3 sólido-α a 0 K se comporta como um cristal perfeito, então $S(\text{s}, 0\text{K}) = 0$ e virá:

$S(\text{g}, 144.15\text{ K}) = \Delta S = 54.25 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Walther Nernst (n. 1864, Briessen, Prússia, hoje Polónia; f. 1941, Zibelle, Alemanha, hoje Polónia)

Estudou nas universidades de Zurich, Berlim, Graz e Würzburg com Helmholtz, Boltzmann e Kohlrausch. Doutorou-se em Würzburg (1887). Foi assistente de Ostwald em Leipzig, tornando-se professor de Química-Física em Göttingen (1891) e, depois, em Berlim (1905). Foi presidente do Physikalisch-technische Reichsanstalt de Berlim, que nessa época se estabeleceu como laboratório-padrão no mundo inteiro. Investigou no domínio da Electroquímica das soluções e no da Termodinâmica dos sólidos a baixas temperaturas. Propôs os primeiros enunciados do terceiro princípio da Termodinâmica. Recebeu o Prémio Nobel de Química em 1922.



William F. Giauque (n. 1895, Niagara Falls, Canada; f. 1982, Berkeley, EUA)

Obteve o doutoramento (1922) em Química na Universidade da Califórnia, sob supervisão de G. E. Gibson. Nessa universidade, em que foi professor durante décadas, foi contemporâneo de G. N. Lewis. Investigou, com rigor inexcedível, numerosos sistemas criogénicos, com o objectivo de testar o terceiro princípio da Termodinâmica. Descobriu os isótopos 17 e 18 do oxigénio. Deve-se-lhe o processo de desmagnetização adiabática para obtenção de temperaturas muito próximas do zero absoluto. Recebeu o Prémio Nobel de Química em 1949.

Referências

[1] M. W. Zemanky, *Temperatures very low and very high*, Dover, New York (1964)

[2] J. A. Wise, *Liquid-in-glass thermometry*, NBS Monograph 150 (1976)

[3] J. L. Ridle, G. T. Furukawa, H. H. Plumb, *Platinum resistance thermometry*, NBS Monograph 126 (1973)

[4] R. P. Hudson, "Measurement of temperature", *Rev. Sci. Instrum*., 51 (1980) 871

[5] L. G. Rubin, B. L. Brandt, H. H. Sample, "Cryogenic thermometry: a review of recent progress, II", *Cryogenics,* 22 (1982) 491

[6] H. B. Callen, *Thermodynamics*, 2nd ed., J. Wiley, New York (1985)

[7] J. S. Rowlinson, F. L. Swinton, *Liquids and liquid mixtures*, 3rd ed., Butterworths, London (1982)

[8] M. J. Terry, J. T. Lynch, M. Bunclark, K. R. Mansell, L. A. K. Staveley, "The densities of liquid argon, krypton, xenon, oxygen, nitrogen, carbon monoxide, methane, and carbon tetrafluoride along the orthobaric liquid curve", *J. Chem. Thermodyn*., 1 (1969) 413

[9] F. A. Gonçalves, "Sobre a determinação de raios capilares de vidro", *Técnica*, XLI (1979) 51

[10] M. Diaz Peña, M. L. McGlashan, "An apparatus for the measurement of the isothermal compressibility of liquids. The compressibility of mercury, of carbon tetrachloride, and water", *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959) 2018

[11] "Recommended reference materials for realization of physicochemical properties. Section: density", editor E.F. G. Herington, *Pure & Appl. Chem*., 45 (1976) 1

[12] W. van Dael, in *Experimental thermodynamics of non-reacting fluids*, vol. II, B. Le Neindre and B. Vodar editors, for IUPAC, Butterworths, London (1975)

[13] a. E. F. Westrum, G. T. Furukawa, J. P. McCullough in *Experimental Thermodynamics of Non-Reacting Systems*, [I], editors J. P. McCullough and D. W. Scott, for IUPAC, Buterworths, London, (1968), Chp. 5

b. J. P. McCullough, G. Wadington in *Experimental Thermodynamics of Non-Reacting Systems*, [I], editors J. P. McCullough and D. W. Scott, for IUPAC, Buterworths, London, (1968), Chp. 10

[14] J. S. Rowlinson, *The Perfect Gas*, Pergamon Press, Oxford (1963)

[15] J. F. Counsell, in *Specialist Periodical Reports - Chemical Thermodynamics*, [I], editor M. L. McGlashan, The Chemical Society, London (1973)

[16] a. H. M. Spencer, J. L. Justice, "Empirical heat capacity equations for simple gases", *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 2311

b. H. M. Spencer, G. N. Flanagan, "Empirical heat capacity equations for simple gases", *J. Am. Chem. Soc*., 64 (1942) 2511

c. H. M. Spencer, "Empirical heat capacity equations of gases and graphite", *Ind. Eng. Chem*., 40 (1948) 2152

[17] A. L. Gosman, R. D. McCarty, J. G. Hust, *Thermodynamic properties of argon from the triple point to 300 K at pressures to 1000 atm*, NBS, 27 (1969)

[18] R. T. DeHoff, *Thermodynamics in materials science*, McGraw-Hill, New York (1993)

[19] a. K. S. Pitzer, *Thermodynamics*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (1995)

b. K. S. Pitzer, W. D. Gwinn, "Energy levels and thermodynamic functions for molecules with internal rotation", *J. Chem. Phys.*, 10 (1942) 428

[20] A. I. Johnson, C. J. Huang, *Can. J. Technol*., 33 (1955) 421

[21] J. H. Keenan, F. G. Keyes, P. G. Hill, J. G. More, *Steam tables-Thermodynamic properties of water including vapour, liquid, and solid phases*, John Wiley, New York (1969)

[22] a. S. Angus, K. M. de Reuck, B. Armstrong, R. T. Jacobsen, R. B. Stewart, *International thermodynamic tables of the fluid state-6 Nitogen*, IUPAC, Pergamon, Oxford (1979)

b. S. Angus, B. Armstrong, K. M. de Reuck, *International thermodynamic tables of the fluid state-5 Methane*, IUPAC, Pergamon, Oxford (1978)

c. R. T. Jacobsen, M. Jahangiri, R. B. Stewart, R. D. McCarty, J. M. H. Levelt Sengers, H. J. White, J. V. Sengers, G. A. Olchowy, *Ethylene- International thermodynamic tables of the fluid state-10*, IUPAC, ed. K. M. de Reuck, S. Angus, W. A. Cole, R. J. B. Graven, W. A. Wakeham, Blackwell, Oxford (1988)

[23] JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, supplement (1985)

PARTE II

Termodinâmica Química: fases de composição variável

(Página deixada propositadamente em branco)

19. Introdução

Na Parte II começamos por definir o que é o *número de componentes* de um sistema, com vista à *incorporação das variáveis de composição no formalismo* da termodinâmica, de que resulta a definição da grandeza denominada *potencial químico*, que é central em todo o estudo do equilíbrio de fases. O potencial químico é uma das *propriedades molares parciais* cujas relações mútuas e *métodos de determinação* (experimentais e analíticos) são examinados a seguir. A propósito chega-se à *equação de Gibbs-Duhem* e definem-se *propriedades de mistura*. Estabelecem-se, depois, os *critérios de equilíbrio de fases em sistemas heterogéneos fechados*, essenciais para tudo o que se estuda a seguir. Deduz-se a *regra das fases de Gibbs*. Usam-se *diagramas de equilíbrio* numa primeira *aproximação, qualitativa e fenomenológica* ao estudo do *equilíbrio de fases das substâncias puras*. Examinam-se os *diagramas G=G(T)* com vista a definir os domínios de estabilidade das fases em equilíbio, as curvas de equilíbrio bifásico e pontos notáveis dos diagramas, designadamente o *ponto triplo*. Referem-se os fenómenos de *polimorfismo*. A seguir, ainda sob o ponto de vista qualitativo, estudam-se os *diagramas (P, V_m) e (P,T)*, sendo analisadas as diversas *curvas de equilíbrio de fases*, nomeadamente as curvas de *sublimação*, *vaporização* e *fusão*. Enuncia-se a *lei dos diâmetros rectilíneos*. Passa-se, então ao *tratamento quantitativo*, rigoroso e detalhado, do *equilíbrio de fases das substâncias puras*, começando por estabelecer a *equação de Clapeyron*, que é a referência fundamental em todo este estudo. Depois de se desenvolverem os métodos de integração aproximada desta equação comparam-se as características das *equações empíricas das curvas de vaporização* e *de sublimação* e apresenta-se a *equação de Simon*, também empírica, para a *curva de fusão*. Examina-se com detalhe o poblema das pressões de vapor e opta-se pela selecção da *equação de Wagner* como instrumento adequado às representações hoje consideradas mais fidedignas

das medidas experimentais. Referem-se algumas regras empíricas para estimativa das entalpias de transição das substâncias puras, nomeadamente a *regra de Trouton*, a *de Kistiakowsky* e a *de Watson*. Faz-se a *integração exacta da equação de Clapeyron*, desenvolvida por nós, e examinam-se resultados da nossa investigação recente. Depois do estudo das linhas de equilíbrio de fases, passa-se à descrição das superfícies monofásicas através das *equações de estado*. Amplia-se a *equação de estado do gás perfeito* em dois sentidos: pela *equação de estado de virial* (e outras dela derivadas) e através da *equação de van der Waals*. Neste contexto examinam-se, por um lado, as chamadas *equações de estado de corpos rígidos* e, por outro, as *equações de estado cúbicas*. Apresentam-se métodos de determinação e de estimativa dos *coeficientes de virial*. Mostra-se que as equações de estado cúbicas podem ser usadas na descrição do equilíbrio de fases fuidas e desenvolve-se a metodologia para a sua aplicação ao cálculo do equilíbrio (líquido+vapor). A este propósito referem-se as chamadas *regras de mistura* e *regras de combinação*. Passa-se em seguida ao estabelecimento, análise e aplicações do *princípio dos estados correspondentes*, que é fundamental em problemas de engenharia, para estimativa de propriedades termofísicas. Depois disto examina-se o *equilíbrio de fases* em sistemas constituídos por *misturas* de dois ou mais componentes. Numa primeira *aproximação, qualitativa*, utilizam-se *diagramas binários* e *diagramas ternários* em conjunção com a análise fenomenológica das transformações. A seguir são introduzidos os *instrumentos termodinâmicos para o tratamento quantitativo do equilíbrio de fases* neste tipo de sistemas. É justificada a conveniência da definição de novas funções auxiliares: a *fugacidade* e a *actividade*, apresentando-se processos de cálculo para cada uma delas e a sua dependência das variáveis naturais. Introduz-se o conceito de *mistura ideal* e estabelecem-se as suas *propriedades de mistura*. Explicitam-se a *lei de Henry* e a *regra das fugacidades de Lewis e Randall* e definem-se as chamadas *funções termodinâmicas de excesso* dedicando-se especial atenção à relação destas com os *coeficientes de actividade*. Finalmente, utilizam-se os instrumentos

termodinâmicos, atrás definidos, em aplicações quantitativas ao *cálculo do equilíbrio de fases com misturas* nos casos que consideramos mais relevantes como tratamento específico destes assuntos: *equilíbrio líquido+vapor*, *solubilidade* de gases em líquidos e de sólidos (e líquidos sob pressão) em gases, *equilíbrio líquido+líquido* e *equilíbrio sólido+líquido*; no fim, apresenta-se um exemplo relevante de cálculo de *equilíbrios trifásicos*.

20. Constituintes e componentes

Até aqui tratámos de sistemas homogéneos fechados. Tais sistemas são constituídos por uma só fase, com quantidades de substância e composição fixas, em estados termodinâmicos definidos através da especificação dos valores de duas variáveis intensivas. Em Termodinâmica Química, porém, o nosso interesse dirige-se essencialmente para os sistemas que, embora globalmente fechados, são constituídos por fases de composição variável, isto é, por fases abertas. Interessam-nos agora, sobretudo, os sistemas heterogéneos cujas fases têm um conteúdo variável em qualidade e/ou em quantidade, mercê quer de reacções químicas ocorrendo no interior de cada uma das próprias fases (caso que não trataremos ainda nesta aproximação), quer da simples transferência de massa, sem reacção química, entre duas ou mais dessas fases. Para tratar as questões que envolvam sistemas heterogéneos torna-se, portanto, necessário considerar as variáveis que caracterizam a quantidade de substância e a distribuição das diversas espécies químicas pelas fases presentes. Sejam, então, as quantidades de substância n_1, n_2, ... , n_c dos c componentes do sistema. Antes de prosseguir, convém definir rigorosamente este número, c, a fim de que, no que vai seguir-se, se considere apenas o número de variáveis de composição estritamente necessário.

Entre as quantidades de substância das N espécies químicas presentes num dado sistema (designadas por **constituintes** do sistema) é possível estabelecer um número, R, de relações independentes. À diferença

$$c = N - R \qquad (135)$$

dá-se o nome de **número de componentes** (ou ordem) do sistema. Atendendo a que aqui nos interessam quase exclusivamente as espécies moleculares, poderemos traduzir em palavras a expressão anterior adoptando a definição de Nernst: o número de componentes de um sistema é o número mínimo de espécies moleculares em termos das quais a composição de todas as fases pode ser quantitativamente expressa. Daremos dois exemplos clássicos para concretizar esta ideia. No sistema constituído por água líquida à temperatura ambiente podem considerar-se três espécies químicas (*i.e.*, três constituintes): H_2O, $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$. Teremos, pois, N=3. Mas, como se sabe do estudo do equilíbrio químico, estas três espécies encontram-se ligadas pela equação de equilíbrio:

$$H_2O(l) \leftrightarrows H^+(aq) + OH^-(aq) \quad ,$$

que impõe a restrição

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K \quad ,$$

onde K é a constante de equilíbrio, ou, o que é o mesmo, a seguinte relação entre as quantidades de substância, n_i, das espécies presentes:

$$\frac{n_{H^+}\, n_{OH^-}}{n_{H_2O}} = K \quad .$$

Como, por outro lado, o sistema tem que ser electricamente neutro (o número de cargas positivas tem que ser igual ao número de cargas negativas), é

$$[H^+]=[OH^-] \quad ,$$

ou seja

$$n_{H^+} = n_{OH^-} \quad .$$

Por conseguinte, entre as quantidades de substância dos três constituintes estabelecem-se duas relações independentes (R=2) e será c= N–R = 3–2 =1.

Trata-se, portanto, de um sistema com um só componente (c=1). Não interessa objectar que em solução aquosa haveria a considerar, igualmente, as espécies $H_3O^+(aq)$, $H_5O_2^+(aq)$, etc., do hidrogenião hidratado. Na verdade, a cada uma destas novas espécies corresponderia uma restrição adicional:

$$H^+(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows H_3O^+(aq)$$

$$H_3O^+(aq) + H_2O(l) \leftrightarrows H_5O_2^+(aq)$$

e o resultado final seria o mesmo: c=5-4=1. Se se tratasse, por exemplo, do sistema gasoso constituído por H_2O, H_2 e O_2 (onde N=3) a temperatura e pressão tais que a ocorrência da reacção química

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2 \leftrightarrows H_2O$$

fosse significativa, então a restrição a considerar seria

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = K_p \quad ,$$

onde os

$$p_i = y_i P \quad , \tag{139}$$

são as **pressões parciais dos constituintes i**. Não havendo outras restrições a ter em conta, tem-se

$$c = N - R = 3 - 1 = 2$$

e o **sistema** é, portanto, **binário** (*i.e.*, tem dois componentes). Outros exemplos poderiam dar-se, de sistemas com três componentes (*i.e.*, **sistemas ternários**), quatro componentes (**sistemas quaternários**), etc.

21. Incorporação das variáveis de composição no formalismo da Termodinâmica. Sistemas homogéneos abertos. Potencial químico.

Para sistemas homogéneos fechados, *i.e.*, em sistemas com uma quantidade de substância definida (n=constante), concluimos que a energia interna é a função característica associada ao par de variáveis independentes entropia e volume:

$$U=U(S,\ V) \quad . \tag{27}$$

Em sistemas homogéneos abertos, nos quais existe a possibilidade de troca de matéria entre a única fase do sistema e o exterior (para além da possibilidade de existirem trocas de energia entre ambos), haverá que ter em conta as quantidades de substância dos c componentes do sistema. Uma vez que a energia interna é uma propriedade extensiva, para sistemas homogéneos abertos com c componentes deve-se escrever:

$$U=U(S,V,n_1,n_2,\ ...,n_{\mathrm{c}}) \quad . \tag{140}$$

Como U é uma função de estado, a sua diferencial dU é dada por:

$$\mathrm{d}U=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_{\mathrm{i}}}\mathrm{d}S+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_{\mathrm{i}}}\mathrm{d}V+\left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{S,V,n_{\mathrm{i}\neq 1}}\mathrm{d}n_1$$

$$+\left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{S,V,n_{\mathrm{i}\neq 2}}\mathrm{d}n_2+\ ...\ +\left(\frac{\partial U}{\partial n_{\mathrm{c}}}\right)_{S,V,n_{\mathrm{i}\neq \mathrm{c}}}\mathrm{d}n_{\mathrm{c}}$$

ou seja

$$\mathrm{d}U=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_{\mathrm{i}}}\mathrm{d}S+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_{\mathrm{i}}}\mathrm{d}V+\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}}\left(\frac{\partial U}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right)_{S,V,n_{\mathrm{j}\neq \mathrm{i}}}\mathrm{d}n_{\mathrm{i}} \quad .$$

Nesta expressão as derivadas que figuram nos dois primeiros termos do segundo membro são calculadas a n_{i}=cte e, portanto, dizem respeito a um sistema fechado (de composição fixa). Ora, para sistemas homogéneos fechados, já vimos que

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-P\mathrm{d}V \quad , \tag{26}$$

donde, por comparação, resulta :

$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_{\mathrm{i}}} \tag{141}$$

$$P=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_{\mathrm{i}}} \quad , \tag{142}$$

que são variantes, mais explícitas, das eqs. (44) e (45). Então, podemos escrever

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} \left(\frac{\partial U}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right)_{S,V,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} \mathrm{d}n_{\mathrm{i}} \quad . \tag{143}$$

Potencial químico

Definindo a quantidade

$$\mu_{\mathrm{i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right)_{S,V,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} \quad , \tag{144}$$

que designamos por **potencial químico do componente i** no sistema (ou na fase que o constitui), a equação (143) toma uma forma mais condensada:

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} \mu_{\mathrm{i}}\,\mathrm{d}n_{\mathrm{i}} \quad . \tag{145}$$

O potencial químico, μ_{i}, tem uma interpretação física trivial que decorre da leitura da equação (144): o potencial químico é a variação de energia interna do sistema resultante da variação elementar $\mathrm{d}n_{\mathrm{i}}$ da quantidade de substância do componente i, mantendo constantes a entropia e o volume do sistema e as quantidades de substância de todos os restantes componentes. A mesma equação mostra que o potencial químico é uma propriedade intensiva, já que resulta do quociente de uma propriedade extensiva (U) por uma quantidade de substância (n_{i}). Mais sugestiva que a anterior é a interpretação de μ_{i} resultante da análise da equação (145). De facto, recordando as condições de equilíbrio termodinâmico a que fizemos referência na secção **4** (*cf.*, pg. 13) , poderemos, agora, afirmar o seguinte: assim como é necessário que no sistema exista um gradiente de temperatura (T) para que se observe transferência de energia sob a forma de calor ($T\mathrm{d}S=\delta Q$), e que exista um gradiente de pressão (P) para que haja transferência de energia sob a forma de trabalho ($-P\mathrm{d}V=\delta W$), também é necessário que se estabeleça um gradiente do potencial químico (μ_{i}) para que haja transferência de energia associada à difusão de matéria no sistema considerado. O somatório

$\sum_{i=1}^{c} \mu_i \, dn_i$ representa, assim, a variação de energia interna do sistema devida a fenómenos de transferência de massa entre pontos no seu interior ou entre o sistema e o exterior. Por esta razão, ao potencial químico, μ_i, também se pode chamar potencial mássico ou potencial de massa do componente i no sistema (tal como T, coeficiente de dS, é um potencial térmico e P, coeficiente de dV, é um potencial mecânico).

O potencial químico relaciona-se, também, com as outras funções características: H, A e G. Para isso, podemos, por exemplo, partir da equação (145) somando a ambos os seus membros a quantidade d(PV–TS); vem:

$$dU+d(PV-TS)= TdS-PdV + \sum_{i=1}^{c} \mu_i \, dn_i + (PdV + VdP - TdS - SdT) \quad ,$$

donde

$$d(U+PV-TS)= VdP-SdT + \sum_{i=1}^{c} \mu_i \, dn_i \quad ,$$

ou seja

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^{c} \mu_i \, dn_i \quad . \qquad (146)$$

Por outro lado, á semelhança da eq. (140), podemos escrever

$$G = G(P, T, n_1, n_2, \ldots , n_c)$$

e, consequentemente,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} dn_i \quad .$$

Comparando com a eq. (36) vem,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -S \quad .$$

Logo, tendo em atenção a eq. (146),

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right)_{P,T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} = \mu_{\mathrm{i}} \quad . \tag{147}$$

Portanto,

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} \mu_{\mathrm{i}}\, \mathrm{d}n_{\mathrm{i}} \quad . \tag{148}$$

Analogamente se chegaria a

$$\mathrm{d}H = V\mathrm{d}P + T\mathrm{d}S + \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} \mu_{\mathrm{i}}\, \mathrm{d}n_{\mathrm{i}} \quad , \tag{149}$$

e a

$$\mathrm{d}A = -P\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T + \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} \mu_{\mathrm{i}}\, \mathrm{d}n_{\mathrm{i}} \quad , \tag{150}$$

concluindo-se, afinal, que o potencial químico de i é:

$$\mu_{\mathrm{i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right)_{S,V,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right)_{S,P,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right)_{V,T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right)_{P,T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} \quad . \tag{151}$$

22. Propriedades molares parciais

Na sequência da definição de potencial químico vem a propósito introduzir o conceito de propriedade molar parcial. Para isso, consideremos um sistema homogéneo (monofásico) com c componentes e seja M uma sua propriedade extensiva qualquer. Por definição, chama-se **propriedade M molar parcial do componente i** na fase considerada a quantidade $M_{\mathrm{m,i}}$ definida por:

$$M_{\mathrm{m,i}} = \left(\frac{\partial M}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right)_{P,T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} \quad . \tag{152}$$

Sendo M uma propriedade extensiva, podemos escrever:

$$M = M(P, T, n_1, n_2, \ldots, n_{\mathrm{c}}) \quad , \tag{153}$$

e tem-se, em consequência, duma maneira geral,

$$M_{\mathrm{m,i}} = M_{\mathrm{m,i}}(P, T, n_1, n_2, \ldots, n_{\mathrm{c}}) \quad . \tag{154}$$

Isto significa que, embora a propriedade molar parcial $M_{\mathrm{m,i}}$ se refira a um componente particular – o componente i – ela é uma propriedade do sistema em observação, uma vez que $M_{\mathrm{m,i}}$ é função das quantidades de substância de todos os c componentes (n_1, n_2, ... , n_{c}). Por outras palavras, $M_{\mathrm{m,i}}$ depende da natureza e das quantidades de substância de todos os componentes do sistema. Por exemplo, não faz sentido dizer simplesmente que "o volume molar parcial da água" tem um certo valor; para que a frase tenha sentido é preciso especificar quais são os outros componentes do sistema e quais as suas quantidades respectivas (e, naturalmente, também, a pressão e a temperatura).

Para assentar ideias, admitamos que $M \equiv V$, isto é, que a propriedade extensiva M se identifica com o volume do sistema (ou fase) que estamos a considerar. Teremos que

$$V_{\mathrm{m,i}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right)_{P,T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} \tag{155}$$

é o **volume molar parcial do componente i** no sistema. Se for $M \equiv G$,

$$G_{\mathrm{m,i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right)_{P,T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} \quad ;$$

que é a **função de Gibbs molar parcial do componente i**, tendo em atenção a equação (147), concluiremos que

$$\mu_{\mathrm{i}} = G_{\mathrm{m,i}} \quad ; \tag{156}$$

ou seja, o potencial químico identifica-se com a função de Gibbs molar parcial. Da equação (151) poderemos concluir, ainda, que: embora o potencial químico, μ_{i}, seja a função de Gibbs molar parcial do componente i, não é: nem a energia interna molar parcial, nem a entalpia molar parcial, nem a função de Helmholtz molar parcial desse componente. Isto porque na

definição de propriedade molar parcial a derivada $(\partial M/\partial n_i)$ é tomada (arbitrariamente) a pressão e temperatura constantes, situação que não se mantém na eq. (151) para a energia interna, para a entalpia ou para a função de Helmholtz.[68]

23. Equação de Gibbs-Duhem

Em consonância com o que vimos atrás, partimos do princípio de que a propriedade extensiva M é função das propriedades intensivas naturais pressão e temperatura e das quantidades de substância dos c componentes na fase que vamos considerar:

$$M = M(P, T, n_1, n_2, \ldots, n_c) \quad . \tag{153}$$

A pressão e temperatura constantes a diferencial dM reduz-se a

$$\mathrm{d}M = \left(\frac{\partial M}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_{j\neq 1}} \mathrm{d}n_1 + \left(\frac{\partial M}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_{j\neq 2}} \mathrm{d}n_2 + \ldots + \left(\frac{\partial M}{\partial n_c}\right)_{P,T,n_{j\neq c}} \mathrm{d}n_c \quad ,$$

ou seja

$$\mathrm{d}M = M_{m,1}\,\mathrm{d}n_1 + M_{m,2}\,\mathrm{d}n_2 + \ldots + M_{m,c}\,\mathrm{d}n_c \quad ,$$

que abreviadamente se poderá escrever:

$$\mathrm{d}M = \sum_{i=1}^{c} M_{m,i}\,\mathrm{d}n_i \quad . \tag{157}$$

A integração desta equação faz-se por recurso a argumentos de natureza física. Para isso, admita-se que a quantidade de substância no sistema é multiplicada (aumentada) de K vezes o seu valor inicial, mantendo constantes as proporções relativas dos c componentes. Nesta transformação todas as variáveis extensivas do sistema verão os respectivos valores aumentados de K vezes; nomeadamente: se no estado inicial tivermos o valor M, no estado final esse valor será KM; se no estado inicial tivermos o valor n_1,

---

[68] Há autores que têm generalizado o conceito de propriedade molar parcial por forma a nele incluir as derivadas $(\partial M/\partial n_i)$ calculadas tomando como constante qualquer par das variáveis naturais (para além de $n_{j\neq i}$). (Ver, por exemplo, J. C. Reis, *J. Chem. Soc.*, *Faraday* 2, **78** (1982) 1595).

no final esse valor será Kn_1; e assim sucessivamente. Por outro lado, porém, como as proporções relativas dos componentes se mantêm (*i.e.*, as fracções molares $x_1, x_2, \ldots, x_c$ não se alteram), os valores das propriedades intensivas não vão variar entre os estados inicial e final: se no estado inicial tivermos o valor $M_{m,1}$, no estado final esse valor será $M_{m,1}$ também; e o mesmo para $M_{m,2}, \ldots, M_{m,c}$. Logo, por integração da eq. (157), escreve-se:

$$\int_{M}^{\mathrm{K}M} \mathrm{d}M = \int_{n_1}^{\mathrm{K}n_1} M_{\mathrm{m},1}\, \mathrm{d}n_1 + \int_{\mathrm{n}_2}^{\mathrm{K}n_2} M_{\mathrm{m},2}\, \mathrm{d}n_2 + \ldots + \int_{\mathrm{n_c}}^{\mathrm{K}n_\mathrm{c}} M_{\mathrm{m,c}}\, \mathrm{d}n_\mathrm{c} \quad ;$$

donde

$$(\mathrm{K}-1)\, M = M_{\mathrm{m},1}\, (\mathrm{K}-1) n_1 + M_{\mathrm{m},2}\, (\mathrm{K}-1)\, n_2 + \ldots + M_{\mathrm{m,c}}\, (\mathrm{K}-1)\, n_\mathrm{c} \quad ,$$

a qual, simplificada, dá

$$M = M_{\mathrm{m},1}\, n_1 + M_{\mathrm{m},2}\, n_2 + \ldots + M_{\mathrm{m,c}}\, n_\mathrm{c}$$

ou seja

$$M = \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} n_\mathrm{i}\, M_{\mathrm{m,i}} \quad . \tag{158}$$

Para uma mole de mistura é:

$$M_\mathrm{m} = \sum_{\mathrm{i}} x_\mathrm{i}\, M_{\mathrm{m,i}} \, . \tag{159}$$

É claro que, no limite, se o sistema tiver um só componente a eq. (158) reduzir-se-á a

$$M = M_{\mathrm{m},1}\, n_1 \quad ,$$

ou seja

$$M_{\mathrm{m},1} = \frac{M}{n_1} \quad .$$

Como, por definição, a propriedade M molar da substância 1, pura,[69] simbolicamente representada por $M^*_{\mathrm{m},1}$, é

$$M^*_{\mathrm{m},1} = \frac{M}{n_1} \quad ,$$

concluiremos que, para substâncias puras,

$$M^*_{\mathrm{m},1} \equiv M_{\mathrm{m},1} \quad , \tag{160}$$

---

(69) Doravante as propriedades das substâncias puras serão asinaladas com um asterisco superior *. Quando não houver lugar a quaquer possível confusão o asterisco poderá ser omitido.

i.e., em sistemas com um só componente as propriedades molares parciais identificam-se com as propriedades molares homólogas da substância pura. Por outro lado, se, por exemplo, considerarmos o caso particular em que $M \equiv V$, a eq. (158) devém:

$$V = \sum_{i=1}^{c} n_i \, V_{m,i} \quad ,$$

que esclarece melhor o significado dessa equação. Diz-nos que o volume do sistema se obtém pela soma dos volumes molares parciais de todos os componentes, afectados de um factor de ponderação que é igual à quantidade de substância do componente respectivo. Como corolário conclui-se que o volume do sistema não é, em geral, igual à soma ponderada dos volumes molares dos componentes puros; *i.e.*, em geral:

$$V \neq \sum_{i=1}^{c} n_i \, V^*_{m,i} \quad ,$$

Como é óbvio, este exemplo particular, em que $M \equiv V$, é generalizável às outras propriedades extensivas.

Exercício 22

O volume das soluções de NaBr em água em função da molalidade, m, (a P e T constantes) varia de acordo com

$$V = 1002.93 + 23.189\, m + 2.197\, m^{3/2} - 0.178\, m^2 \quad ,$$

em que V é o volume de uma solução contendo m moles de NaBr e 1000 g de água. Determinar os volumes molares parciais do brometo de sódio e da água para as soluções com m=0.25 e m=0.50.

Resolução:

De acordo com a eq. (152) teremos

$$V_{m,2} = V_m(\mathrm{NaBr}) = \left(\frac{\partial V}{\partial m}\right)_{P,T,n_1}$$

$$= 23.189 + \frac{3}{2} \times 2.197\, m^{1/2} - 2 \times 0.178\, m$$

donde, para $m = 0.25$ é $V_{m,2} = 24.748\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$

e para $m = 0.50$ é $V_{m,2} = 25.340\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$.

Como, pela eq. (157),

$$V = n_1 V_{m,1} + n_2 V_{m,2} \quad ,$$

será

$$V_{m,1} = V_m(H_2O) = \frac{V - n_2 \times V_{m,2}}{n_1}$$

e fica, para $m = 0.25$: $V_{m,1} = 18.067\ cm^3 \cdot mol^{-1}$

e para $m = 0.50$: $V_{m,2} = 18.045\ cm^3 \cdot mol^{-1}$.

Partindo da eq. (158) e diferenciando obtém-se:

$$\begin{aligned} dM = {} & n_1\, dM_{m,1} + n_2\, dM_{m,2} + \ldots + n_c\, dM_{m,c} \\ & + M_{m,1}\, dn_1 + M_{m,2}\, dn_2 + \ldots + M_{m,c}\, dn_c \end{aligned} \quad ,$$

ou seja

$$dM = \sum_{i=1}^{c} n_i\, dM_{m,i} + \sum_{i=1}^{c} M_{m,i}\, dn_i \quad .$$

Comparando esta expressão com a eq. (157) conclui-se de imediato que:

$$\sum_{i=1}^{c} n_i\, dM_{m,i} = 0 \quad , \tag{161}$$

que é a **equação de Gibbs-Duhem**. Em particular, se, por exemplo, $M \equiv G$, vem, atendendo à igualdade (156),

$$\sum_{i=1}^{c} n_i\, d\mu_i = 0 \quad . \tag{162}$$

Seguindo o mesmo raciocínio é possível chegar à equação mais geral, que engloba a anterior,

$$S\, dT - V\, dP + \sum_{i=1}^{c} n_i\, d\mu_i = 0 \quad . \tag{163}$$

A relevância da equação de Gibbs-Duhem poderá, talvez, ser mais facilmente evidenciada através de um exemplo concreto. Seja, então, $M \equiv V$ numa mistura binária. A eq. (161) escreve-se

$$n_1\,\mathrm{d}V_{\mathrm{m},1} + n_2\,\mathrm{d}V_{\mathrm{m},2} = 0 \quad ,$$

donde

$$\mathrm{d}V_{\mathrm{m},2} = -\frac{n_1}{n_2}\,\mathrm{d}V_{\mathrm{m},1} \quad ,$$

ou seja

$$\mathrm{d}V_{\mathrm{m},2} = -\frac{x_1}{x_2}\,\mathrm{d}V_{\mathrm{m},1}$$

ou, atendendo a que $x_1+x_2=1$,

$$\mathrm{d}V_{\mathrm{m},2} = \frac{x_1}{x_1 - 1}\,\mathrm{d}V_{\mathrm{m},1} \quad . \qquad (164)$$

Desta equação podemos retirar duas conclusões importantes. Primeiro, é evidente que as variações do volume molar parcial dos dois componentes de uma mistura binária não são independentes: se o volume molar parcial de um dos componentes aumentar, o do outro terá que diminuir, uma vez que a fracção $x_1/(x_1\text{-}1)$ é sempre negativa. É isto que se evidencia na Figura 34, onde se mostra o andamento dos volumes molares parciais da água e do etanol nas misturas água(1)+etanol(2) a 25 ºC. Verifica-se que o volume molar parcial do etanol, $V_{\mathrm{m},2}$, exibe um mínimo para x_1=0.936 e que, para a mistura com esta composição, o volume molar parcial da água possui um valor máximo, observação que se torna mais nítida na representação das diferenças $V_{\mathrm{m,i}} - V^{*}_{\mathrm{m,i}}$ (Figura 34). Este resultado é extensível a qualquer outra propriedade e generalizável a fases com mais que dois componentes. Por outro lado, se se conhecer a variação de $V_{\mathrm{m},1}$ com a composição (x_1), os valores correspondentes de $V_{\mathrm{m},2}$ podem obter-se da eq. (164) por integração:

$$\int_{V_{\mathrm{m},2}(x_1=0)}^{V_{\mathrm{m},2}(x_1=x_1)} \mathrm{d}V_{\mathrm{m},2} = \int_{V_{\mathrm{m},1}(x_1=0)}^{V_{\mathrm{m},1}(x_1=x_1)} \frac{x_1}{x_1 - 1}\,\mathrm{d}V_{\mathrm{m},1} \quad ,$$

donde

$$V_{\mathrm{m},2}\,(x_1 = x_1) - V_{\mathrm{m},2}\,(x_1 = 0) = \int_{V_{\mathrm{m},1}(x_1=0)}^{V_{\mathrm{m},1}(x_1=x_1)} \frac{x_1}{x_1 - 1}\,\mathrm{d}V_{\mathrm{m},1} \quad .$$

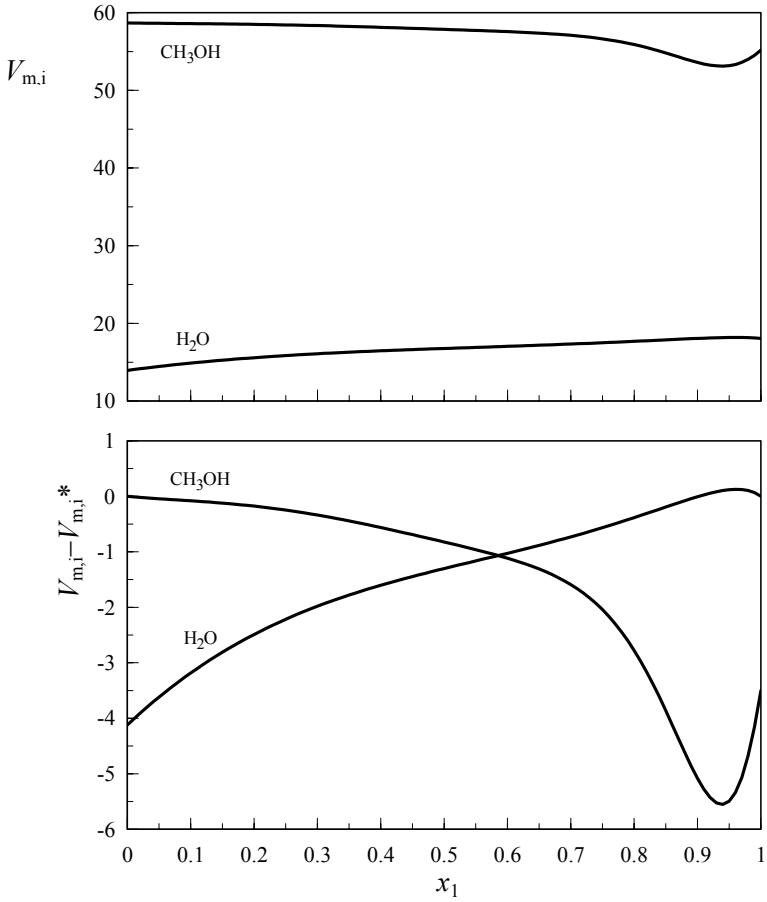


Figura 34. Variação dos volumes molares parciais da água e do etanol com a composição x_1, no sistema água (1) + etanol (2) a 25 ºC.

Atendendo a que quando x_1=0 existe apenas o componente 2 no sistema, teremos $V_{m,2}(x_1 = 0) = V_{m,2}^*$ (*i.e.*, o volume molar parcial do componente 2 identifica-se com o volume molar da substância 2 pura)[70]. E então:

---

[70] Quando x_1=0 será, também, $V_{m,1}(x_1 = 0) = V_{m,1}^{\infty}$, onde o símbolo $^{\infty}$ significa que o componente 1 está infinitamente diluido: $V_{m,1}^{\infty}$ é o **volume molar parcial do componente 1 a diluição infinita** . De forma análoga se define $V_{m,2}^{\infty}$, o volume molar parcial do componente 2 a diluição infinita .

$$V_{\mathrm{m},2}\,(x_1 = x_1) - V^*_{\mathrm{m},2} = \int_{V_{\mathrm{m},1}(x_1=0)}^{V_{\mathrm{m},1}(x_1=x_1)} \frac{x_1}{x_1 - 1}\,\mathrm{d}V_{\mathrm{m},1}\ . \qquad (165)$$

Quer dizer: para conhecer o valor do volume molar parcial do componente 2 numa mistura binária de composição x=x_1 basta-nos conhecer o volume molar da substância 2 pura, $V^*_{\mathrm{m},2}$, e calcular o integral que figura no segundo membro da eq. (165). Este integral pode ser calculado analiticamente se conhecermos a forma da função integranda, ou por integração numérica a partir da representação de $x_1/(x_1\text{-}1)$ em função de $V_{\mathrm{m},1}$ (dado que, por hipótese, se conhece a variação de $V_{\mathrm{m},1}$ com a composição).

Exercício 23

Para o sistema benzeno(1)+ciclohexano(2), à temperatura de 40 ºC e à pressão atmosférica, a variação do volume molar parcial do ciclohexano, $V_{\mathrm{m},2}$/(cm^3·mol^{-1}), com a fracção molar de benzeno, x_1, é dada por

$$V_{\mathrm{m},2} = V^*_{\mathrm{m},2} + x_1^{\,2}\left[\mathrm{A} + \mathrm{B}(4x_1 - 3)\right]$$

onde A= 2.641cm^3.mol^{-1} e B= 0.094 cm^3.mol^{-1}. Sabendo que a 40 ºC é $V^*_{\mathrm{m},1}$ = 90.91cm^3.mol^{-1} e $V^*_{\mathrm{m},2}$ = 110.81cm^3.mol^{-1}, determinar as quantidades de benzeno e ciclohexano que devem ser misturadas para preparar 500 cm^3 de uma mistura equimolecular à temperatura indicada.

Resolução:

As quantidades de benzeno e ciclohexano que devem ser utilizadas para preparar a mistura pretendida podem ser calculadas a partir do volume molar da mistura equimolecular, V_{m}(x_1=x_2=0.5). Sendo n a quantidade de substância da mistura equimolecular, ter-se-á n=500 cm^3/V_{m}(x_1=x_2=0.5). A partir da eq. (158), dividindo ambos os membros por (n_1+n_2), a quantidade de substância existente na mistura líquida, obtemos para o volume molar, V_{m}:

$$V_{\mathrm{m}} = x_1 V_{\mathrm{m},1} + x_2 V_{\mathrm{m},2} \quad ,$$

onde $V_{\mathrm{m},1}$ e $V_{\mathrm{m},2}$ são os volumes molares parciais do benzeno e do ciclohexano, respectivamente. O cálculo de $V_{\mathrm{m},2}$ para x_1=0.5 é imediato a partir dos dados, resultando $V_{\mathrm{m},2}$(x_1=x_2=0.5)= 111.45 cm^3·mol^{-1}. Quanto a $V_{\mathrm{m},1}$, teremos de utilizar a equação de Gibbs-Duhem aplicada ao volume. Para uma mistura binária, é:

$$x_1\,\mathrm{d}V_{\mathrm{m},1} + x_2\,\mathrm{d}V_{\mathrm{m},2} = 0$$

obtendo-se uma relação análoga à eq. (165):

$$V_{\mathrm{m},1}\,(x_1 = 0.5) - V^{*}_{\mathrm{m},1} = \int_{V_{\mathrm{m},2}(x_1=1)}^{V_{\mathrm{m},2}(x_1=0.5)} -\frac{x_2}{x_1}\,\mathrm{d}V_{\mathrm{m},2} \quad . \quad (23.1)$$

A partir da expressão dada para $V_{\mathrm{m},2}$, podemos diferenciar em ordem a x_1 e relacionar $\mathrm{d}V_{\mathrm{m},2}$ com $\mathrm{d}x_1$:

$$\mathrm{d}V_{\mathrm{m},2} = \left[2(\mathrm{A} - 3\mathrm{B})x_1 + 12\mathrm{B}x_1^{\,2}\right]\mathrm{d}x_1 \quad .$$

Substituindo na eq. (23.1) obtém-se, após alguma manipulação algébrica e substituição dos parâmetros A e B:

$$V_{\mathrm{m},1}\,(x_1 = 0.5) - V^{*}_{\mathrm{m},1} = \int_{x_1=1}^{x_1=0.5} \left(-4.7192 + 3.592\,x_1 + 1.127\,x_1^{\,2}\right)\mathrm{d}x_1 \quad ,$$

donde $V_{\mathrm{m},1}(x_1{=}0.5) = 91.59\ \mathrm{cm^3{\cdot}mol^{-1}}$. Consequentemente $V_{\mathrm{m}}(x_1{=}0.5) = 0.5 \times 91.59 + 0.5{\times}111.45{=}101.52\ \mathrm{cm^3{\cdot}mol^{-1}}$. Daqui resultam $n{=}4.93$ moles (de solução), ou seja $n_1{=}n_2{=}\ 0.5{\times}4.93 = 2.47$ moles. Quer dizer, para obtermos 500 $\mathrm{cm^3}$ de solução equimolecular teremos que juntar os seguintes volumes dos componentes puros: V(benzeno)$=2.47 \times 90.91= 224.09$ e V(ciclohexano)$= 2.47{\times}110.81{=}273.70\ \mathrm{cm^3}$. Pode observar-se que a soma dos volumes dos componentes puros dá $224.09 + 273.70 = 497.79\ \mathrm{cm^3}$. Confrontando este valor com os 500 $\mathrm{cm^3}$ de solução obtidos, verifica-se que em consequência do processo de mistura ocorreu uma expansão de aproximadamente $500 - 498 = 2\ \mathrm{cm^3}$.

Interessa notar que, duma maneira geral, a forma das relações entre as variáveis termodinâmicas se mantém quando tais relações são escritas em termos das correspondentes propriedades molares parciais. Por exemplo, considerando

$$G{=}\ H - T\,S \quad (31)$$

e derivando em ordem a n_{i}, mantendo constantes P, T e $n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}$, vem:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right)_{T,P,n_{\mathrm{j}}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right)_{T,P,n_{\mathrm{j}}} - T\left(\frac{\partial S}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right)_{P,\mathrm{T},n_{\mathrm{j}}}$$

que, atendendo à definição, eq. (149), se escreve

$$G_{\mathrm{m,i}} = H_{\mathrm{m,i}} - T\,S_{\mathrm{m,i}} \quad ,$$

como queriamos ilustrar.

24. Determinação de propriedades molares parciais.

Método analítico

Em geral não se dispõe do conhecimento da forma analítica da função

$$M = M(P, T, n_1, n_2, \ldots, n_c) \quad , \tag{153}$$

que permite o cálculo imediato das propriedades molares parciais $M_{m,i}$ a partir da definição, eq. (152). Uma excepção importante a esta situação geral é o caso das misturas de gasosas, para as quais geralmente se conhece uma equação de estado que permite calcular analiticamente os volumes molares parciais (e outras propriedades molares parciais) dos componentes da mistura.

No caso de misturas líquidas, embora conceptualmente a situação seja análoga, os resultados do cálculo pelo método analítico são menos fiáveis em consequência das limitações das equações de estado na descrição do comportamento volumétrico do estado líquido. Normalmente o que se conhece é um conjunto de valores experimentais de uma propriedade intensiva molar da mistura, que genericamente designaremos por M_m, para diversos valores da composição. Fixando-nos novamente, para simplificar a notação, no caso de uma mistura binária teremos:

$$M=(n_1+n_2)\, M_m \quad .$$

Então, da definição de propriedade molar parcial, eq. (152), virá:

$$\begin{aligned} M_{m,1} &= \left(\frac{\partial M}{\partial n_1}\right)_{T,P,n2} \\ &= \left\{\frac{\partial}{\partial n_1}\left[(n_1+n_2)\, M_m\right]\right\}_{P,T,n2} \\ &= M_m + (n_1+n_2)\left(\frac{\partial M}{\partial n_1}\right)_{T,P,n2} \end{aligned} \quad .$$

Porém,

$$\frac{\partial M_m}{\partial n_1} = \frac{\partial M_m}{\partial x_2} \times \frac{\partial x_2}{\partial n_1} \quad ;$$

mas como

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

vem

$$\frac{\partial x_2}{\partial n_1} = \frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{n_2}{n_2 + n_1}\right)$$

$$= -\frac{n_2}{(n_2 + n_1)^2}$$

$$= -\frac{x_2}{(n_2 + n_1)} \quad .$$

Substituindo, teremos:

$$M_{\mathrm{m},1} = M_{\mathrm{m}} + (n_1 + n_2)\left(\frac{\partial M}{\partial x_2}\right)_{T,P,n2}\left(\frac{-x_2}{n_1 + n_2}\right) \quad ,$$

de que resulta a equação que permite o **cálculo da propriedade** M **molar parcial do componente 1** da mistura:

$$M_{\mathrm{m},1} = M_{\mathrm{m}} - x_2\left(\frac{\partial M}{\partial x_2}\right)_{T,P} \quad , \qquad (166)$$

onde se não explicitou a constância de n_2 no cálculo da derivada, porque é irrelevante que a variação de x_2 tenha sido obtida por variação de n_2 ou de n_1. Analogamente, chegariamos a:

$$M_{\mathrm{m},2} = M_{\mathrm{m}} - x_1\left(\frac{\partial M}{\partial x_1}\right)_{T,P} \quad . \qquad (167)$$

Exercício 24

Considerar que a mistura gasosa etano(1) +propano(2), a 5 atm e a 40 ºC, satisfaz a equação de estado $z = 1 + B\,P/\mathrm{R}T$, sendo, por definição de factor de compressibilidade, $z = PV_{\mathrm{m}}/(\mathrm{R}T)$ e $B = y_1^2\,B_{11} + 2\,y_1\,y_2\,B_{12} + y_2^2\,B_{22}$, onde y_1 e y_2 são as fracções molares dos componentes 1 e 2 na mistura gasosa e B_{11}, B_{22} e B_{12} são parâmetros da equação de estado, denominados coeficientes de virial.

Calcular os volumes molares parciais dos dois componentes na mistura gasosa de composição $y_1 = 0.3$, nas condições indicadas.
São dados, a 40ºC : $B_{11} = -170.4$ cm^3 mol^{-1}, $B_{22} = -358.2$ cm^3 mol^{-1} e $B_{12} = -247.7$ cm^3 mol^{-1} .

Resolução:
O volume molar parcial, $V_{m,1}$, do componente 1 (etano) na mistura gasosa é dado pela eq. (166):

$$V_{m,1} = V_m - y_2 \left(\frac{\partial V_m}{\partial y_2} \right)_{T,P} \quad .$$

Dividindo ambos os membros da eq. (158) por (n_1+n_2), a quantidade de substância existente na mistura gasosa, obtemos para o volume molar, V_m, da mistura:

$$V_m = y_1 V_{m,1} + y_2 V_{m,2} \quad ,$$

onde $V_{m,1}$ e $V_{m,2}$ são os volumes molares parciais do etano e do propano, respectivamente. Da equação de estado a que o gás é suposto obedecer retira-se que

$$V_m = \frac{RT}{P} + B \quad .$$

Substituindo V_m, na equação que dá $V_{m,1}$ obtém-se

$$V_{m,1} = \frac{RT}{P} + \left[B - y_2 \left(\frac{\partial B}{\partial y_2} \right)_{P,T} \right] \quad .$$

Para determinar a derivada $(\partial B/\partial y_2)_{P,T}$ é conveniente desenvolver B em função de y_2 , já que para uma mistura binária é $y_1=1-y_2$. Vem:

$$\begin{aligned} B &= y_1^2 B_{11} + 2 y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \\ &= (1-y_2)^2 B_{11} + 2(1-y_2) y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \\ &= B_{11} + 2(B_{12} - B_{11}) y_2 - \delta_{12} y_2^2 \end{aligned}$$

onde se considerou que

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad . \qquad (168)$$

Consequentemente,

$$\left(\frac{\partial B}{\partial y_2} \right)_{P,T} = 2(B_{12} - B_{11}) - 2\delta_{12} y_2$$

e, portanto,

$$\left[B - y_2 \left(\frac{\partial B}{\partial y_2} \right)_{P,T} \right] = B_{11} + \delta_{12} y_2^2 \quad .$$

Então,

$$V_{m,1} = \frac{RT}{P} + B_{11} + y_2^2 \delta_{12} \quad .$$

Substituindo valores,

$$\delta_{12} = 2 \times (-248) + 170 + 358 = 33.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$V_{\mathrm{m},1} = \frac{8.31451 \times 313.15}{5 \times 10^5} - 170 + 0.7^2 \times 33 = 4.99 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}} \quad ,$$

ou seja, $V_{\mathrm{m},1}$ = 4990 $\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$. O volume molar parcial do propano, $V_{\mathrm{m},2}$, pode ser encontrado da expressão do volume molar:

$$V_{\mathrm{m},2} = \frac{V_{\mathrm{m}} - y_1 V_{\mathrm{m},1}}{y_2} \quad .$$

Obtém-se $B = -295\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$ e $V_{\mathrm{m}} = 4844\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$. Resulta $V_{\mathrm{m},2} = 4784\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$.

É possível generalizar estas expressões, estendendo-as a misturas com qualquer número de componentes. O resultado é[71]:

$$M_{\mathrm{m,i}} = M_{\mathrm{m}} - \sum_{\mathrm{k}=1}^{\mathrm{c}} \left[x_{\mathrm{k}} \left(\frac{\partial M_{\mathrm{m}}}{\partial x_{\mathrm{k}}} \right)_{\mathrm{P,T.x_{l \neq i,k}}} \right] \quad . \qquad (169)$$

Método das intersecções

Antes da generalização dos processos informáticos de ajustamento estatístico, no cálculo das propriedades molares parciais de sistemas binários recorria-se ao chamado **método das intersecções**, que a seguir se examina, como aspecto com interesse sobretudo pedagógico. Admitamos, então, para isso, que dispomos de um conjunto de pares de valores (M_{m}, x), medidos para a propriedade molar, M_{m}, de uma mistura binária em função da composição (em fracção molar, x), a pressão e temperatura constantes. A representação gráfica dessas medidas esquematiza-se na Figura 35. A curva (B B′′ B′) representa o ajustamento às medidas experimentais. Por um ponto de abcissa genérica $x \equiv x_2$, trace-se a tangente (CC′) à curva anterior. Os valores da propriedade molar parcial M_{m} dos dois componentes da mistura serão dados, respectivamente, pelos segmentos $M_{\mathrm{m},1} \equiv \overline{\mathrm{AC}}$ e $M_{\mathrm{m},2} \equiv \overline{\mathrm{A'C'}}$. De facto, por simples observação, tem-se

$$\overline{\mathrm{AD}} = \overline{\mathrm{AC}} + \overline{\mathrm{CD}} \quad .$$

[71] *cf.* M. B. King, *Phase Equilibrium in Mixtures*, Pergamon, Oxford (1969); e L. Q. Lobo, *Termodinâmica Química I*, DEQ, ULM, Lourenço Marques (1971)

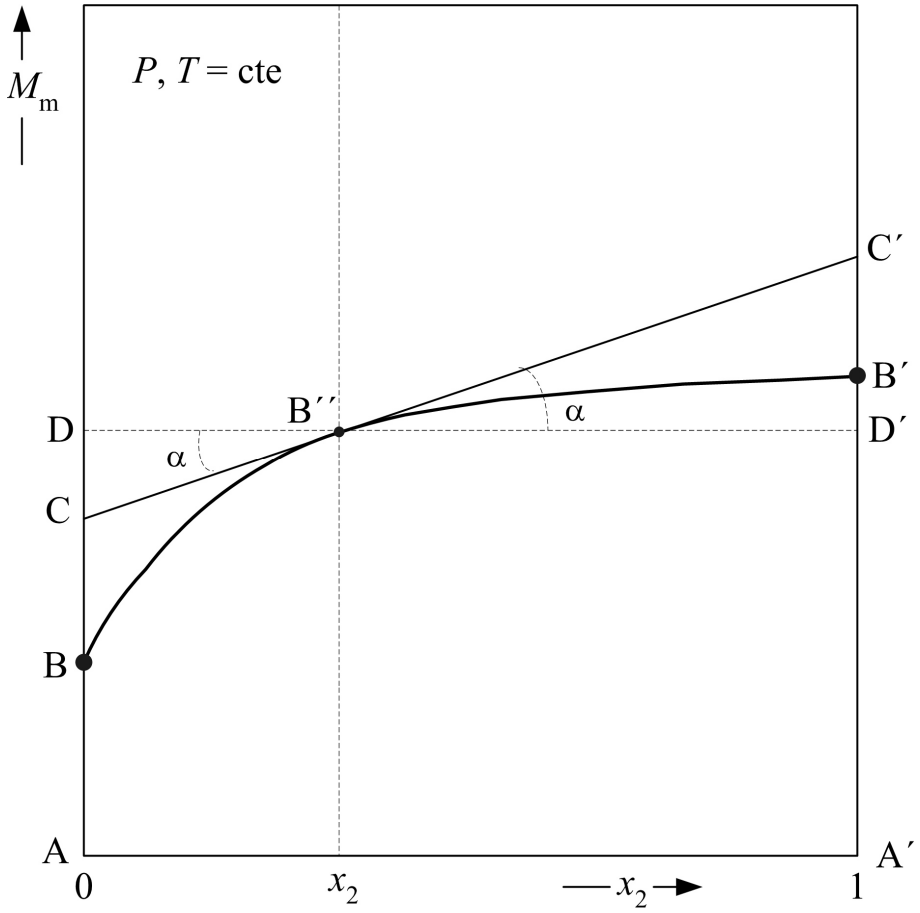


Figura 35. Variação da propriedade molar, M_m, com a composição, expressa em fracção molar, x, para uma mistura líquida (fluida) binária, a pressão e temperatura constantes. Ilustração do método das intersecções.

Vejamos: para a composição $x \equiv x_2$, é $\overline{\mathrm{AD}} \equiv M_m$. Como, por outro lado, $\overline{\mathrm{CD}} \equiv x_2 \operatorname{tg}\alpha$ e $\operatorname{tg}\alpha = (\partial M_m/\partial x_2)_{P,T}$ vem:

$$M_m = \overline{\mathrm{AC}} + x_2 \operatorname{tg}\alpha \quad ,$$

ou seja,

$$\overline{\mathrm{AC}} = M_{\mathrm{m}} - x_2 \left(\frac{\partial M}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad .$$

Por comparação com a eq. (166) conclui-se que

$$M_{\mathrm{m},1} = \overline{\mathrm{AC}} \quad ,$$

como queriamos mostrar. Analogamente, $M_{\mathrm{m},2} = \overline{\mathrm{A'C'}}$. Em suma, para misturas binárias, com uma dada composição (x), os valores de $M_{\mathrm{m},1}$ e $M_{\mathrm{m},2}$ obtêm-se pelas intersecções da tangente à curva (no ponto de abcissa x) com o eixo das ordenadas para x=0 e x=1.

Para soluções diluídas também se usou o chamado método das propriedades molares aparentes, com vista à determinação das propriedades molares parciais, nomeadamente as do soluto.[72] Este método será ilustrado mais adiante.

Método das funções de mistura

Para além dos anteriores, pode também usar-se o chamado **método das funções de mistura** para o cálculo de propriedades molares parciais, que é elucidativo como ligação a certas técnicas de medida, como veremos. Por definição, **função de mistura** (ou **propriedade de mistura**) é a diferença entre o valor que uma dada propriedade (ou variável) exibe na mistura considerada e a soma dos valores dessa mesma propriedade para os componentes puros, nas mesmas proporções e nas mesmas condições de pressão e temperatura. Quer dizer: se M for o valor de uma certa propriedade da mistura e M_1^*, M_2^*, etc. forem os valores da mesma propriedade para os componentes puros então a

[72] Numa mistura chama-se **soluto** à espécie (ou espécies) existente(s) em menor quantidade relativa. A(s)espécie(s) em maior quantidade chama(m)-se **solvente**(s). É daqui que vem a denominação de **solução** para as misturas em que há assimetria considerável entre as quantidades de substância de alguns dos componentes característicos da mistura. Nas soluções, o soluto (ou solutos) e o solvente (ou solventes) são encarados e tratados de forma distinta. Pelo contrário, quando se usa o termo **mistura** está implícito nesta designação que todos os componentes serão, em princípio, tratados em pé de igualdade.

propriedade (ou **função)** M **de mistura**, $\Delta_{mix}M$, é definida pela diferença:[73]

$$\Delta_{mix}M = M - \sum_{i=1}^{c} M_i^* \qquad (P, T \equiv \text{cte}) \quad . \tag{170}$$

Considerando as correspondentes propriedades molares, tem-se

$$\Delta_{mix}M_m = M_m - \sum_{i=1}^{c} x_i \, M_{m,i}^* \quad , (P, T \equiv \text{cte}) \quad , \tag{171}$$

sendo $\Delta_{mix}M_m$ a propriedade (ou função) M molar de mistura. Para misturas binárias é:

$$\Delta_{mix}M_m = M_m - x_1 \, M_{m,1}^* - x_2 \, M_{m,2}^* \quad .$$

Designando a variável composição (em fracção molar) por $x \equiv x_2$, teremos:

$$\Delta_{mix}M_m = M_m - (1-x) M_{m,1}^* - x M_{m,2}^* \quad . \tag{172}$$

Por outro lado, dividindo ambos os membros da eq. (158) por (n_1+n_2) fica (para c=2)

$$M_m = x_1 M_{m,1} + x_2 M_{m,2} \quad , \tag{173}$$

ou seja

$$M_m = (1-x) M_{m,1} + x \, M_{m,2} \quad . \tag{174}$$

Combinando agora as eqs. (172) e (174), vem

$$\Delta_{mix}M_m = (1-x)(M_{m,1} - M_{m,1}^*) + x(M_{m,2} - M_{m,2}^*) \quad , \tag{175}$$

de que resulta, diferenciando (a P e T constantes),

$$d(\Delta_{mix}M_m) = \left[(M_{m,2} - M_{m,2}^*) - (M_{m,1} - M_{m,1}^*) \right] dx \quad ,$$

ou seja

$$(M_{m,2} - M_{m,2}^*) = \left[\frac{\partial(\Delta_{mix}M_m)}{\partial x} \right]_{P,T} + (M_{m,1} - M_{m,1}^*) \quad . \tag{176}$$

---

(73) Note-se bem que propriedade M **de** mistura, $\Delta_{mix}M$, é diferente de propriedade M **da** mistura.

Atendendo às relações (175) e (176) fica:

$$\Delta_{\mathrm{mix}}M_{\mathrm{m}} = (1-x)(M_{\mathrm{m},1} - M^{*}_{\mathrm{m},1}) + x\left\{\left[\frac{\partial(\Delta_{\mathrm{mix}}M_{\mathrm{m}})}{\partial x}\right]_{P,T} + (M_{\mathrm{m},1} - M^{*}_{\mathrm{m},1})\right\}$$

$$= (M_{\mathrm{m},1} - M^{*}_{\mathrm{m},1}) + x\left[\frac{\partial(\Delta_{\mathrm{mix}}M_{\mathrm{m}})}{\partial x}\right]_{P,T} \quad .$$

Daqui se conclui que

$$(M_{\mathrm{m},1} - M^{*}_{\mathrm{m},1}) = \Delta_{\mathrm{mix}}M_{\mathrm{m}} - x\left[\frac{\partial(\Delta_{\mathrm{mix}}M_{\mathrm{m}})}{\partial x}\right]_{P,T} \quad ,$$

e, analogamente,

$$(M_{\mathrm{m},2} - M^{*}_{\mathrm{m},2}) = \Delta_{\mathrm{mix}}M_{\mathrm{m}} + (1-x)\left[\frac{\partial(\Delta_{\mathrm{mix}}M_{\mathrm{m}})}{\partial x}\right]_{P,T} \quad .$$

Ou seja:

$$(M_{\mathrm{m},1} - M^{*}_{\mathrm{m},1}) = \Delta_{\mathrm{mix}}M_{\mathrm{m}} - x_2\left[\frac{\partial(\Delta_{\mathrm{mix}}M_{\mathrm{m}})}{\partial x_2}\right]_{P,T} \quad , \qquad (177)$$

e

$$(M_{\mathrm{m},2} - M^{*}_{\mathrm{m},2}) = \Delta_{\mathrm{mix}}M_{\mathrm{m}} - x_1\left[\frac{\partial(\Delta_{\mathrm{mix}}M_{\mathrm{m}})}{\partial x_1}\right]_{P,T} \quad . \qquad (178)$$

Estas duas expressões admitem óbvio paralelo com as eqs. (166) e (167).

Como dissemos, este método de determinação de propriedades molares parciais está intimamente ligado à experiência. De facto, embora as funções H_{m}, G_{m}, etc. , por exemplo, não sejam acessíveis à experiência, as funções de mistura suas homólogas ($\Delta_{\mathrm{mix}}H_{\mathrm{m}}$, $\Delta_{\mathrm{mix}}G_{\mathrm{m}}$, etc.) podem medir-se. Na verdade, $\Delta_{\mathrm{mix}}H_{\mathrm{m}}$ não é mais que o **calor de mistura**, que se obtém medindo o efeito energético resultante de misturar os componentes puros a pressão e temperatura constantes. Assim, representando $\Delta_{\mathrm{mix}}M_{\mathrm{m}}$, obtida a partir de medidas experimentais, em função da composição, podem determinar-se de imediato os valores das propriedades molares parciais $M_{\mathrm{m},1}$ e $M_{\mathrm{m},2}$ (no

pressuposto de que M_1^* e M_2^* são conhecidas), como se exemplifica na Figura 36, que não é mais do que uma adaptação óbvia do método das intersecções. É claro que à construção geométrica corresponde, aqui também, um método analítico, bastando para isso fazer o ajustamento estatístico dos dados experimentais com vista a obter a função $\Delta_{mix}M_m = f(x_2)$. Da aplicação das eqs. (177) e (178) resultam facilmente os valores de $M_{m,1}$, e $M_{m,2}$.

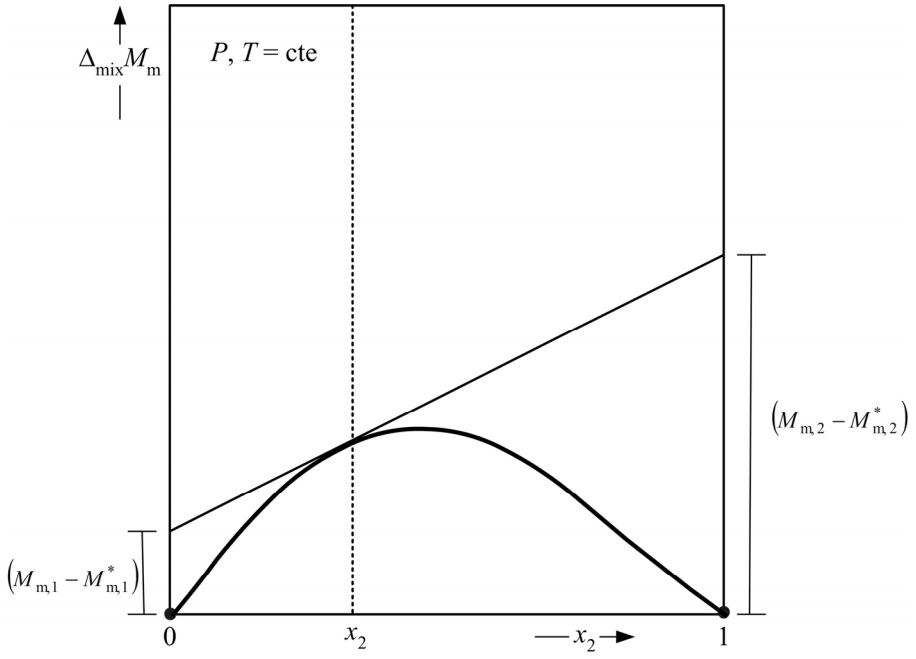


Figura 36. Determinação de propriedades molares parciais a partir dos valores da função de mistura $\Delta_{mix}M_m$.

Determinação experimental de volumes molares parciais

A identificação da propriedade M com o volume torna bastante claras as vantagens deste método, do ponto de vista experimental, nomeadamente para misturas líquidas binárias. Considere-se, para isso, um dilatómetro de vidro como o que se esquematiza na Figura 37.

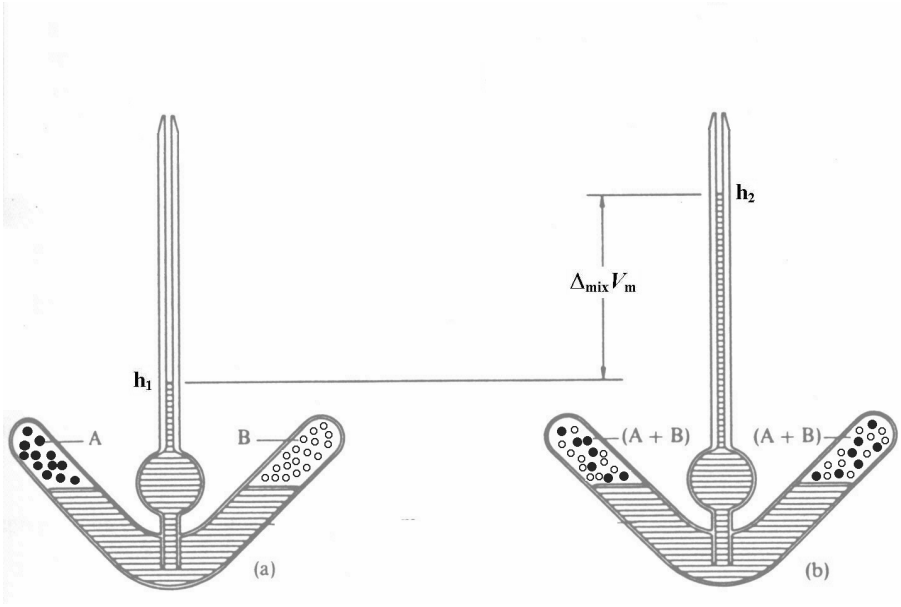


Figura 37. Dilatómetro, para medição de volumes de mistura, de liquidos. Legenda: (=) mercúrio; (•) líquido A; (○) líquido B. (a) – antes de misturar os líquidos A e B; (b) – depois da mistura. (Adaptado de M. McGlashan, [1]).

A haste de vidro capilar (destacável do conjunto) calibra-se previamente por pesagem com enchimento de mercúrio. Fazendo pesagens de um segmento de capilar com mercúrio a diversos níveis (o que se consegue injectando o líquido em sucessivas porções no capilar) e conjugando esses valores com os da densidade do mercúrio, obtém-se o valor da secção recta da haste capilar com suficiente rigor para as determinações subsequentes. No bolbo (em V) do dilatómetro introduz-se primeiramente uma quantidade adequada de mercúrio. Seguidamente, com a ajuda de uma seringa munida de agulha longa e flexível introduz-se um dos componentes da mistura a estudar (líquido A) numa das cavidades do bolbo. Repete-se a operação, desta vez

introduzindo o líquido B (*i.e.*, o segundo componente) na outra cavidade. É preciso ter o cuidado de não deixar bolhas de gás em qualquer dos dois compartimentos, para não falsear as medidas. Pesam-se a agulha e a seringa antes e depois da introdução de cada um dos componentes para obter, por diferença, a quantidade de substância de cada um dos líquidos que foi injectada nos dois compartimentos. Findas estas operações adapta-se a haste calibrada ao gargalo (esmerilado) do bolbo, de modo que o mercúrio suba até um certo nível (h_1). O conjunto é termostatizado à temperatura requerida para as medições e, depois de se ter atingido o equilíbrio térmico, uma rotação cuidadosa do bolbo (que na figura será uma rotação no plano do papel) leva a que os dois componentes líquidos se misturem. Repete-se esta operação de modo a que após rotações sucessivas o nível final, h_2, não varie. Como a secção recta do capilar é conhecida (por calibração prévia), da diferença de níveis ($h_2 - h_1$) resulta de imediato a quantidade $\Delta_{mix} V_m$. Efectuando medidas com quantidades adequadas dos dois líquidos obtém-se um conjunto de pontos experimentais correspondentes a cada uma das composições ensaiadas (em fracção molar, x, ou equivalente). Atendendo ao que se disse para as funções de mistura, a obtenção dos volumes molares parciais dos dois componentes na mistura é imediata. Importa fazer aqui uma chamada de atenção. Pode conceber-se que ao misturar os dois componentes se observe que o volume molar da mistura resultante seja simplesmente a combinação linear dos volumes molares dos componentes puros, como se ilustra na Figura 38 (a). Esta situação é muito rara. No entanto, se assim for, teremos:

$$V_m \equiv V_m^{id} = x_1 V_{m,1}^* + x_2 V_{m,2}^* \quad . \tag{179}$$

E se o mesmo acontecer para outras propriedades termodinâmicas da mistura, nomeadamente para a entalpia, diz-se que estamos perante uma **mistura ideal**. Tais situações observam-se apenas, com maior ou menor aproximação, quando os componentes da mistura são muito semelhantes na forma, dimensão e propriedades das suas moléculas. Mesmo quando se trata de misturas de espécies isotópicas tem sido possível detectar, em experiências muito rigorosas,

afastamentos mensuráveis relativamente ao comportamento daquilo que seria uma mistura ideal.[74] Na esmagadora maioria dos casos o volume molar das misturas

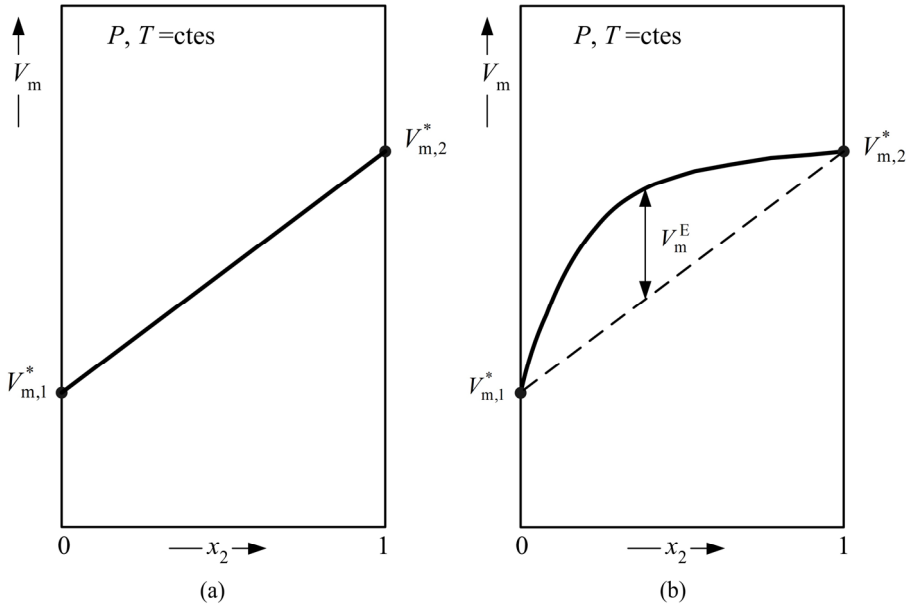


Figura 38. Variação do volume molar de uma mistura binária, V_m, com a composição, em fracção molar, x. Legenda: (a) – mistura ideal; (b) – mistura não ideal. $V^*_{m,1}$ e $V^*_{m,2}$ são os volumes molares dos componentes puros. V^E_m é o volume de excesso molar.

não segue a relação anterior, como já se referiu: a relação geral, válida em todos os casos, é

$$V_m = x_1 V_{m,1} + x_2 V_{m,2} \quad , \tag{180}$$

em que $V_{m,1}$ e $V_{m,2}$ são os volumes molares parciais dos dois componentes na mistura. Quer dizer, no caso geral a diferença

$$V_m - V^{id}_m = V^E_m \quad , \tag{181}$$

---

(74) D. G. Lewis, L. A. K. Staveley, L. Q. Lobo, *J. Phys. Chem.*, **90** (1986) 5456

denominada **volume de excesso molar**, não é nula. Portanto, com toda a generalidade, escreve-se:

$$V_{\mathrm{m}} = x_1 V^*_{\mathrm{m},1} + x_2 V^*_{\mathrm{m},2} + V^{\mathrm{E}}_{\mathrm{m}} \quad . \tag{182}$$

É claro que $V^{\mathrm{E}}_{\mathrm{m}}$ pode ser positivo ou negativo, consoante a natureza e propriedades das moléculas das duas espécies componentes da mistura. Como é patente, $V^{\mathrm{E}}_{\mathrm{m}}$ varia com a composição, satisfazendo frequentemente uma função empírica do tipo

$$V^{\mathrm{E}}_{\mathrm{m}} = x_1 x_2 \left[\mathrm{A} + \mathrm{B}(x_1 - x_2) + \mathrm{C}(x_1 - x_2)^2 + ...\right] \quad . \tag{183}$$

Um ou mais dos parâmetros A, B, C, ... poderão ser nulos. Mais adiante voltaremos a analisar a questão das funções de excesso (*cf*. secção 34).

Exercício 25

O volume de excesso molar das misturas líquidas de argon e krípton, a 115.77 K e a baixas pressões, varia com a fracção molar, x_1, do argon segundo:

$$\frac{V^{\mathrm{E}}_{\mathrm{m}}}{\mathrm{cm^3\ mol^{-1}}} = x_1 x_2 \left[-2.071 - 0.734(2x_1 - 1)\right]$$

Calcular os volumes molares parciais dos dois componentes na mistura equimolecular, sabendo que $V^*_{\mathrm{m},1} = 33.301\ \mathrm{cm^3\ mol^{-1}}$ e $V^*_{\mathrm{m},2} = 34.222\ \mathrm{cm^3\ mol^{-1}}$.

Resolução:

A relação entre volume de excesso e volume molar da mistura é dada pela eq. (182),

$$V_{\mathrm{m}} = x_1 V^*_{\mathrm{m},1} + x_2 V^*_{\mathrm{m},2} + V^{\mathrm{E}}_{\mathrm{m}} \quad ,$$

ou, em termos de x_1,

$$V_{\mathrm{m}} = x_1 (V^*_{\mathrm{m},1} - V^*_{\mathrm{m},2}) + V^*_{\mathrm{m},2} + V^{\mathrm{E}}_{\mathrm{m}} \quad ,$$

onde $V^*_{\mathrm{m},1}$ e $V^*_{\mathrm{m},2}$ são os volumes molares do argon e do krípton, puros, respectivamente. O cálculo de $V_{\mathrm{m},1}$ e $V_{\mathrm{m},2}$ é feito utilizando as eqs. (166) e (167) com $M \equiv V$. Tem-se:

$$V_{\mathrm{m},1} = V_{\mathrm{m}} - x_2 \left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial x_2}\right)_{T,P}$$

ou

$$V_{\mathrm{m},1} = V_{\mathrm{m}} + x_2 \left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial x_1} \right)_{T,P}$$

e

$$V_{\mathrm{m},2} = V_{\mathrm{m}} - x_1 \left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial x_1} \right)_{T,P} \quad ,$$

tendo em consideração que $x_1+x_2=1$ e que, por isso, $\mathrm{d}x_1 = -\mathrm{d}x_2$.
Da equação (182) retira-se, por derivação, que:

$$\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial x_1} \right)_{P,T} = (V^*_{\mathrm{m},1} - V^*_{\mathrm{m},2}) + \left(\frac{\partial V^E_m}{\partial x_1} \right)_{P,T} \quad ,$$

e da expressão dada no enunciado para descrever o volume molar de excesso em termos da composição vem

$$\left(\frac{\partial V^{\mathrm{E}}_{\mathrm{m}}}{\partial x_1} \right) = -1.468\ x_1(1-x_1) + (1-x_1)\left[-2.071 - 0.734(2x_1 - 1) \right] \quad .$$

Substituindo na equação anterior, vem

$$\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial x_1} \right)_{P,T} = V^*_{\mathrm{m},1} - V^*_{\mathrm{m},2} - 1.468\,x_1(1-x_1) + (1-x_1)\left[-2.071 - 0.734(2x_1 - 1) \right] \quad .$$

Efectuando os cálculos para $x_1=x_2=0.5$ obtêm-se

$$V^{\mathrm{E}}_{\mathrm{m}} = -0.518\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}} \quad , \qquad V_{\mathrm{m}} = 33.244\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}} \quad ,$$

e

$$\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial x_1} \right)_{\mathrm{P,T}} = V^*_{\mathrm{m},1} - V^*_{\mathrm{m},2} - 0.367 = -1.288\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}.$$

Substituindo os valores encontrados anteriormente nas equações de $V_{\mathrm{m},1}$ e de $V_{\mathrm{m},2}$ vem, finalmente,

$$V_{\mathrm{m},1} = 33.244 + 0.5 \times (-1.288) = 32.600\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$$

e

$$V_{\mathrm{m},2} = 33.244 - 0.5 \times (-1.288) = 33.888\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$$

Repare-se no valor negativo obtido para o volume de excesso molar ($V^{\mathrm{E}}_{\mathrm{m}} = -0.518\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$), o que significa que o processo de mistura de argon e krípton líquidos a 115.77 K de modo a formar 1 mol de uma mistura equimolecular é acompanhado por um decréscimo (ou contracção) de volume.

Método das propriedades molares aparentes

Antes de prosseguir convém notar que o método das funções de mistura para determinação de volumes de excesso molares (e de volumes molares parciais) não tem utilidade se um dos componentes for sólido, como facilmente se depreende por observação da Figura 37 e da técnica experimental que lhe está

associada. Quando um dos componentes puros é sólido e, sobretudo, se o seu grau de diluição na mistura a estudar é acentuado, é frequente recorrer ao chamado **método dos volumes molares aparentes**, para determinação dos volumes molares parciais, nomeadamente do componente que se encontra em muito menor quantidade, *i.e.*, do soluto. Neste método considera-se que a variação de volume associada ao processo de mistura resulta apenas da alteração do volume molar do soluto (sólido) e que o volume molar do solvente (componente 1, geralmente a água ou outro líquido), que está presente em muito maior quantidade, não é afectado. Esta forma de ver o assunto, que não corresponde ao que efectivamente se passa na realidade, tem a vantagem de permitir simplificar o cálculo que conduz ao volume molar parcial do soluto. Na verdade, nas condições que consideramos, pode-se escrever:

$$V = n_1 V^*_{\mathrm{m},1} + n_2 V_{\mathrm{m},\varphi} \quad , \tag{184}$$

em que $V_{\mathrm{m},\varphi}$ é o **volume molar aparente do componente 2 na mistura**. Por definição de propriedade molar parcial, eq. (152), combinada com a eq. (184), virá para o soluto:

$$V_{\mathrm{m},2} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} = V_{\mathrm{m},\varphi} + n_2 \left(\frac{\partial V_{\mathrm{m},\varphi}}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} \quad . \tag{185}$$

Para uma quantidade fixa de solvente (n_1=cte), mede-se o volume da mistura correspondente à adição de diferentes quantidades (n_2) de soluto. Deste conjunto de pares experimentais (n_2, V) calculam-se os correspondentes valores de $V_{\mathrm{m},\varphi}$, por aplicação directa da eq. (184). Em seguida, representando os $V_{\mathrm{m},\varphi}$, assim obtidos, em função de n_2, a quantidade $\left(\partial V_{\mathrm{m},\varphi} / \partial n_2\right)_{P,T,n_1}$ resulta imediata, quer a partir do ajustamento estatístico da função $V_{\mathrm{m},\varphi}$=f(n_2) aos pontos experimentais, quer por simples construção geométrica, já que a derivada em questão é dada, para cada valor de n_2, pela tangente trigonométrica do ângulo que a tangente (geométrica) à curva faz com a parte positiva do eixo das abcissas (n_2).

Exercício 26

À pressão e temperatura ambientes o volume molar aparente, $V_{m,\varphi}$, do cloreto de hidrogénio em solução aquosa varia com a molalidade, m, de acordo com a seguinte tabela:

m	0.00	0.04	0.016	0.36	0.64
$V_{m,\varphi}$ / ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	18.07	18.26	18.45	18.63	18.79

Nas mesmas condições a densidade da água pura é igual a 0.9991 $g \cdot cm^{-3}$.

a) Calcular os volumes molares parciais do HCl em água, para as molalidades indicadas na tabela anterior, nas condições de pressão e temperatura do enunciado;
b) Determinar o volume da solução 0.64 molal, contendo 1000 g de água;
c) Confirmar o resultado da alínea anterior utilizando a equação de Gibbs-Duhem;
d) Fazer a comparação crítica dos valores numéricos obtidos em b) e c).

Resolução:

a) Vamos adoptar a seguinte notação: 1- solvente (água) ; 2 – soluto (HCl).
Vimos que, eq. (185),

$$V_{m,2} = V_{m,\varphi} + n_2 \left(\frac{\partial V_{m,\varphi}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n1} .$$

Atendendo à definição de **molalidade**: número de moles de soluto em 1000 g de solvente, como $M(H_2O) = 18.015$, temos

$$n_2 \equiv m \quad \text{e} \quad n_1 = \frac{1000}{18.015} = 55.51 \text{ mol.}$$

Para determinar $V_{m,2}$ vamos representar V_φ em função de n_2 (Figura A). Do gráfico tiram-se os valores das tangentes $(\partial V_{m,\varphi} / \partial n_2)_{P,T,n1}$, e pode, assim, construir-se a tabela seguinte, que contém a resposta à pergunta.

n_2/ mol	$V_{m,\varphi}$ / ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$(\partial V_{m,\varphi} / \partial n_2)_{P,T,n1}$ / ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$V_{m,2}$ / ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
0	18.07	7.28	18.07
0.04	18.26	3.00	18.38
0.16	18.45	1.06	18.62
0.32	18.63	0.68	18.85
0.64	18.79	0.58	19.16

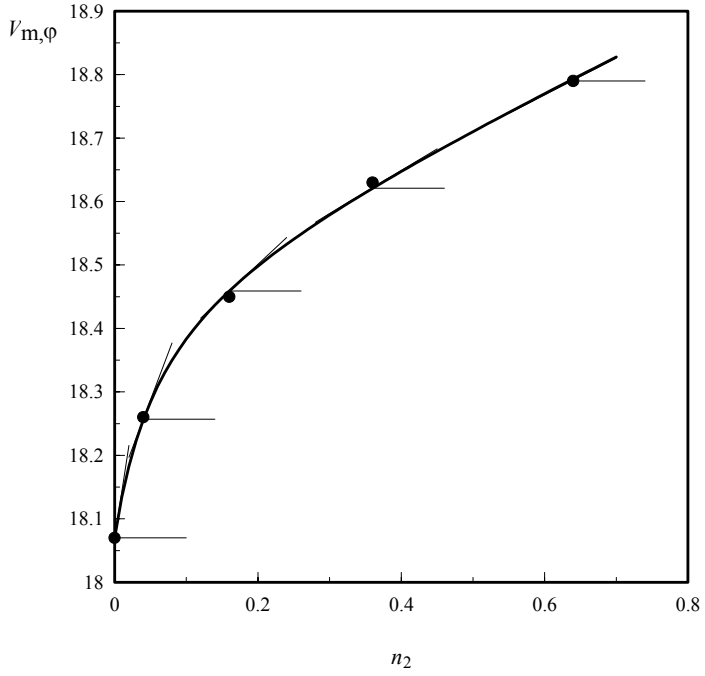


Figura A. Representação de $V_{m,\varphi}$ em função de n_2 . Os pontos dizem respeito aos valores experimentais e a curva traduz o andamento geral. Mostram-se as tangentes à curva nos pontos dados no enunciado.

b) Da eq. (184) vem

$$V = 55.51 \times \left(\frac{18.015}{0.9991} \right) + 0.64 \times 19.16$$
$$= 1013.176 \ \text{cm}^3.$$

c) Da equação de Gibbs-Duhem,

$$n_1 \, \mathrm{d}V_{m,1} + n_2 \, \mathrm{d}V_{m,2} = 0 \quad ,$$

resulta

$$dV_{m,1} = -\frac{n_2}{n_1} \mathrm{d}V_{m,2} \quad .$$

Se integrarmos esta equação entre limites convenientes podemos obter o valor de $V_{m,1}$ para n_2=0.64. Sabemos que

$$V = n_1 V_{m,1} + n_2 V_{m,2}$$

ficando, assim, resolvido o problema, desde que $V_{m,1}$ e $V_{m,2}$ sejam conhecidos.

Portanto (atendendo a que n_1 é constante)

$$\int_{V_{\mathrm{m},1}(n_2=0)}^{V_{\mathrm{m},1}(n_2=0.64)} dV_{\mathrm{m},1} = -\frac{1}{n_1}\int_{V_{\mathrm{m},2}(n_2=0)}^{V_{\mathrm{m},2}(n_2=0.64)} n_2\,\mathrm{d}V_{\mathrm{m},2} \quad ,$$

$$V_{\mathrm{m},1}(n_2=0.64) = V_{\mathrm{m},1}(n_2=0) - \frac{1}{n_1}\int_{V_{\mathrm{m},2}(n_2=0)}^{V_{\mathrm{m},2}(n_2=0.64)} n_2\,\mathrm{d}V_{\mathrm{m},2} \quad .$$

Temos que $V_{\mathrm{m},1}(n_2=0)=V_{\mathrm{m},1}^*$ (quando n_2=0, o solvente encontra-se puro). Fazendo a representação gráfica de n_2 em função de $V_{\mathrm{m},2}$ (Figura B), o integral no segundo membro da expressão anterior pode ser encontrado integrando numericamente entre $V_{\mathrm{m},2}(n_2=0)$=18.07cm^3·mol^{-1} e $V_{\mathrm{m},2}(n_2=0.64)$= 19.16 cm^3·mol^{-1}. Pela regra dos trapézios, vem

$$\int_{V_{\mathrm{m},2}(n_2=0)}^{V_{\mathrm{m},2}(n_2=0.64)} n_2\,\mathrm{d}V_{\mathrm{m},2} = \Delta V_{\mathrm{m},2}\times\left(\frac{n_2^0+n_2^{\mathrm{i}}}{2}+n_2^1+n_2^2+\ldots+n_2^{\mathrm{i}-1}\right)$$, onde os índices superiores ^{0} e $^{\mathrm{i}}$ se referem, respectivamente, aos extremos inferior e superior do intervalo de integração. Tomando $\Delta V_{\mathrm{m},2}$=0.109 cm^3·mol^{-1}, do gráfico retiramos os pares ($V_{\mathrm{m},1}$, n_2):

$V_{\mathrm{m},1}$/ (cm^3·mol^{-1})	18.07	18.18	18.29	18.40	18.51	18.62	18.73	18.83
n_2/mol	0	0.009	0.023	0.045	0.085	0.150	0.237	0.332

$V_{\mathrm{m},1}$/ (cm^3·mol^{-1})	18.94	19.05	19.16
n_2/mol	0.433	0.534	0.640

E vem:

$$\int_{V_{\mathrm{m},2}(n_2=0)}^{V_{\mathrm{m},2}(x_{\mathrm{n}2}=0.64)} n_2\,\mathrm{d}V_{\mathrm{m},2} = (0.109)\times\left(\frac{0+0.64}{2}+0.009+0.023+0.045+\right.$$
$$\left.+0.085+0.150+0.237+0.332+0.433+0.534\right)$$
$$= 0.236\ \mathrm{cm}^3.$$

Portanto,

$$V_{\mathrm{m},1} = \frac{18.015}{0.9991}-\frac{1}{55.51}\times 0.236 = 18.031-0.004 = 18.027\ \mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}.$$

Finalmente, teremos:

$$V = n_1V_{\mathrm{m},1}+n_2V_{\mathrm{m},2} =$$
$$=55.51\times 18.031+0.64\times 19.16$$
$$=1013.163\ \mathrm{cm}^3.$$

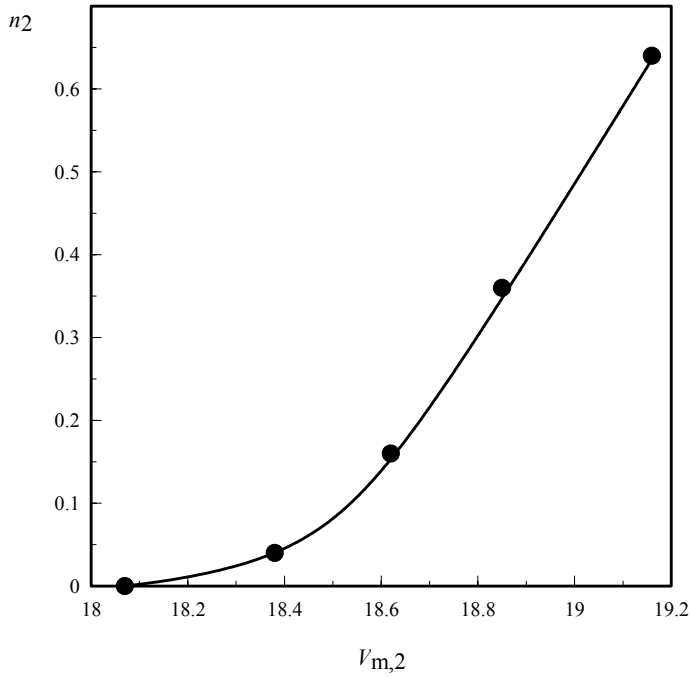


Figura B. Representação de n_2 em função de $V_{m\varphi}$. Os pontos dizem respeito aos valores calculados na alínea a) e a curva traduz o andamento geral.

d) Os valores obtidos pelos dois processos diferem muito pouco, como seria de esperar. De facto, como em ambos os casos foram usadas relações de validade geral, as imprecisões apenas advêm, no primeiro caso, de erros no traçado das tangentes (alínea a); e no segundo caso, da integração numérica, que contitui sempre uma aproximação.

25. Equilíbrio de fases em sistemas heterogéneos fechados

Em secção anterior vimos como podem incorporar-se as variáveis de composição no formalismo da Termodinâmica. Isso conduziu-nos à definição de potencial químico, μ_i, do componente genérico i e escrevemos

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} \mu_{\mathrm{i}}\, \mathrm{d}n_{\mathrm{i}} \quad . \tag{145}$$

Daqui extraímos um primeiro significado físico, qualitativo, de μ_{i} : dissemos, então, que para que haja transferência de energia associada à difusão de matéria entre dois pontos do sistema em observação é preciso que exista um gradiente do potencial químico da(s) espécie(s) que se difunde(m) entre esses dois pontos. Quer dizer, à difusão de matéria está associada uma relação de desigualdade dos valores do potencial químico. Agora vamos mostrar que para que um sistema heterogéneo fechado esteja em equilíbrio termodinâmico é necessário que sejam satisfeitas certas relações de igualdade entre os potenciais químicos dos componentes do sistema, para além de terem de ser observadas as condições triviais de equilíbrio mecânico e de equilíbrio térmico.

Considere-se, então, um sistema heterogéneo fechado, constituído por φ fases com c componentes. A função de Gibbs, G, do sistema é uma propriedade extensiva. Isto significa que como o sistema tem φ fases (α, β, γ, ..., φ) deveremos escrever a partir da eq. (148):

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{sistema}} = \sum_{\alpha}^{\varphi} V^{\alpha}\mathrm{d}P^{\alpha} - \sum_{\alpha}^{\varphi} S^{\alpha}\mathrm{d}T^{\alpha} + \sum_{\alpha}^{\varphi} \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} \mu_i^{\alpha}\, \mathrm{d}n_i^{\alpha} \quad . \tag{186}$$

Mas, as condições de equilíbrio mecânico e de equilíbrio térmico das fases pressupõem que

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = \ldots = P^{\varphi} = P \tag{13}$$

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \ldots = T^{\varphi} = T \quad , \tag{18}$$

de modo que, a pressão e a temperatura constantes ($\mathrm{d}P=0$ e $\mathrm{d}T=0$), a condição geral de equilíbrio termodinâmico do sistema (fechado),

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{sistema}} = 0 \quad , \tag{61}$$

pode agora escrever-se, atendendo à eq. (186),

$$dG_{\text{sistema}} = \sum_{\alpha}^{\varphi} \sum_{i=1}^{c} \mu_i^{\alpha}\, dn_i^{\alpha} = 0 \qquad (187)$$

Repare-se, no entanto, que, como o sistema é fechado (e as suas fases α, β, ..., φ são abertas) terá que ser, para cada um dos componentes, i:

$$\sum_{\alpha}^{\varphi} dn_i^{\alpha} = dn_i^{\alpha} + dn_i^{\beta} + \ldots + dn_i^{\varphi} = 0 \quad , \quad (i=1, 2, \ldots, c) \ .$$

Portanto, teremos

$$dn_1^{\alpha} = -dn_1^{\beta} - dn_1^{\gamma} \ldots - dn_1^{\varphi} \quad , \quad (i=1)$$

$$dn_2^{\alpha} = -dn_2^{\beta} - dn_2^{\gamma} \ldots - dn_2^{\varphi} \quad , \quad (i=2)$$

$$\ldots$$

$$dn_c^{\alpha} = -dn_c^{\beta} - dn_c^{\gamma} \ldots - dn_c^{\varphi} \ . \quad (i=c)$$

Consequentemente, a igualdade (187) transforma-se em

$$\begin{aligned} dG_{\text{sistema}} &= 0 \\ &= \mu_1^{\alpha}(-dn_1^{\beta} - dn_1^{\gamma} \ldots - dn_1^{\varphi}) + \mu_1^{\beta} dn_1^{\beta} + \mu_1^{\gamma} dn_1^{\gamma} + \ldots + \mu_1^{\varphi} dn_1^{\varphi} \\ &\quad + \mu_2^{\alpha}(-dn_2^{\beta} - dn_2^{\gamma} \ldots - dn_2^{\varphi}) + \mu_2^{\beta} dn_2^{\beta} + \mu_2^{\gamma} dn_2^{\gamma} + \ldots + \mu_2^{\varphi} dn_2^{\varphi} \\ &\quad + \ldots \\ &\quad + \mu_c^{\alpha}(-dn_c^{\beta} - dn_c^{\gamma} \ldots - dn_c^{\varphi}) + \mu_c^{\beta} dn_c^{\beta} + \mu_c^{\gamma} dn_c^{\gamma} + \ldots + \mu_c^{\varphi} dn_c^{\varphi} \end{aligned}$$

ou seja, reagrupando os termos no segundo membro,

$$\begin{aligned} dG_{\text{sistema}} &= 0 \\ &= (\mu_1^{\beta} - \mu_1^{\alpha}) dn_1^{\beta} + (\mu_1^{\gamma} - \mu_1^{\alpha}) dn_1^{\gamma} + \ldots + (\mu_1^{\varphi} - \mu_1^{\alpha}) dn_1^{\varphi} \\ &\quad + (\mu_2^{\beta} - \mu_2^{\alpha}) dn_2^{\beta} + (\mu_2^{\gamma} - \mu_2^{\alpha}) dn_2^{\gamma} + \ldots + (\mu_2^{\varphi} - \mu_2^{\alpha}) dn_2^{\varphi} \\ &\quad + \ldots \\ &\quad + (\mu_c^{\beta} - \mu_c^{\alpha}) dn_c^{\beta} + (\mu_c^{\gamma} - \mu_c^{\alpha}) dn_c^{\gamma} + \ldots + (\mu_c^{\varphi} - \mu_c^{\alpha}) dn_c^{\varphi} \ . \end{aligned}$$

Ora, como as variações das quantidades de substância $\mathrm{d}n_1^{\beta}$, $\mathrm{d}n_1^{\gamma}$, ..., $\mathrm{d}n_2^{\beta}$, ..., $\mathrm{d}n_c^{\varphi}$ são independentes entre si e, em princípio, poderão ser quaisquer, a condição

$$\mathrm{d}G_{\text{sistema}} = 0$$

exige que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1^{\beta}}\right)_{n_{i\neq 1}} = 0 \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial n_1^{\gamma}}\right)_{n_{i\neq 1}} = 0 \qquad \ldots \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial n_1^{\varphi}}\right)_{n_{i\neq 1}} = 0$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_2^{\beta}}\right)_{n_{i\neq 2}} = 0 \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial n_2^{\gamma}}\right)_{n_{i\neq 2}} = 0 \qquad \ldots \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial n_2^{\varphi}}\right)_{n_{i\neq 2}} = 0$$

...

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_c^{\beta}}\right)_{n_{i\neq c}} = 0 \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial n_2^{\gamma}}\right)_{n_{i\neq c}} = 0 \qquad \ldots \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial n_c^{\varphi}}\right)_{n_{i\neq c}} = 0$$

Em conclusão, terá que ser:

$$\mu_1^{\beta} - \mu_1^{\alpha} = 0 \qquad \mu_1^{\gamma} - \mu_1^{\alpha} = 0 \qquad \ldots \qquad \mu_1^{\varphi} - \mu_1^{\alpha} = 0$$

$$\mu_2^{\beta} - \mu_2^{\alpha} = 0 \qquad \mu_2^{\gamma} - \mu_2^{\alpha} = 0 \qquad \ldots \qquad \mu_2^{\varphi} - \mu_2^{\alpha} = 0$$

...

$$\mu_c^{\beta} - \mu_c^{\alpha} = 0 \qquad \mu_c^{\gamma} - \mu_c^{\alpha} = 0 \qquad \ldots \qquad \mu_c^{\varphi} - \mu_c^{\alpha} = 0 \quad ,$$

ou, o que é o mesmo,

$$\mu_1^{\beta} = \mu_1^{\alpha} \qquad \mu_1^{\gamma} = \mu_1^{\alpha} \qquad \ldots \qquad \mu_1^{\varphi} = \mu_1^{\alpha}$$

$$\mu_2^{\beta} = \mu_2^{\alpha} \qquad \mu_2^{\gamma} = \mu_2^{\alpha} \qquad \ldots \qquad \mu_2^{\varphi} = \mu_2^{\alpha}$$

...

$$\mu_c^{\beta} = \mu_c^{\alpha} \qquad \mu_c^{\gamma} = \mu_c^{\alpha} \qquad \ldots \qquad \mu_c^{\varphi} = \mu_c^{\alpha} \quad ,$$

que são as **condições de equilíbrio termodinâmico em sistemas heterogéneos fechados**. Estas igualdades, devidas a Gibbs, podem escrever-se de forma condensada:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \ldots = \mu_i^{\varphi} \qquad (i = 1, 2, \ldots, c) \tag{188}$$

Conclui-se, portanto, que para que um sistema heterogéneo fechado esteja em equilíbrio termodinâmico, a pressão e temperatura constantes, *i.e.*, para que haja equilíbrio entre as fases que o constituem, é preciso que o potencial químico de cada um dos seus componentes tenha o mesmo valor (seja igual) em todas as fases do sistema. Esta é a relação fundamental de toda a Termodinâmica química (e da Termodinâmica das fases, em particular).

26. Regra das fases (Gibbs)

Quando tratámos de sistemas de composição fixa vimos que é preciso fixar os valores de duas variáveis intensivas independentes (*P* e *T*, por exemplo) para definir o estado do sistema. Põe-se agora o problema de saber quantas variáveis intensivas independentes é preciso conhecer (fixar) para definir o estado (de equilíbrio) termodinâmico de um sistema heterogéneo fechado, com φ fases e c componentes. Este problema foi, igualmente, tratado e resolvido por J. W. Gibbs. Vejamos como.

Num sistema com φ fases e c componentes, teremos, à partida, as seguintes variáveis intensivas a ter em conta:

- a pressão de cada uma das fases: P^{α}, P^{β}, ... ,P^{φ};
- a temperatura de cada uma das fases: T^{α} , T^{β} , ... , T^{φ};
- a composição (fracção molar) de todas as fases presentes:
  - para a fase α: x_1^{α} , x_2^{α} , ..., x_{c-1}^{α} ;
  - para a fase β: x_1^{β} , x_2^{β} , ..., x_{c-1}^{β} ;

  ...
  - para a fase φ: x_1^{φ} , x_2^{φ} , ..., x_{c-1}^{φ} .

(Não é preciso ter em conta os valores de x_c^{α} , x_c^{β} , ..., x_c^{φ} uma vez que em cada fase é, necessariamente, $\sum_{i=1}^{c} x_i^{\alpha} = 1$). Portanto, teremos de considerar

2φ pressões e temperaturas e [(c-1)×φ] fracções molares. As variáveis intensivas, ao todo, serão:

$$2\varphi + (c-1)\,\varphi = \varphi\,(c+1) \quad . \tag{189}$$

Porém, estas φ (c+1) variáveis intensivas não são todas independentes entre si. Há relações entre elas. Para que o sistema esteja em equilíbrio termodinâmico quantas são essas relações? Vejamos:

- a condição de equilíbrio mecânico exige que :

  $P^{\alpha} = P^{\beta} = ... = P^{\varphi}$;

- a condição de equilíbrio térmico diz que:

  $T^{\alpha} = T^{\beta} = ... = T^{\varphi}$;

- a condição de equilíbrio químico (mássico) impõe:

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} = ... = \mu_1^{\varphi}$$
$$\mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta} = ... = \mu_2^{\varphi}$$
$$...$$
$$\mu_c^{\alpha} = \mu_c^{\beta} = ... = \mu_c^{\varphi} \quad .$$

Teremos, então, (φ-1) relações de igualdade entre as pressões, (φ-1) entre as temperaturas e, também, (φ-1) igualdades para o potencial químico de cada um dos c componentes. Ao todo serão:

$$2(\varphi-1) + c(\varphi-1) = (c+2)\,(\varphi-1) \quad . \tag{190}$$

relações de igualdade. Isto significa que o número de variáveis intensivas independentes será obtido pela diferença entre (189) e (190), isto é;

$$\mathcal{V} = \varphi\,(c+1) - (c+2)\,(\varphi-1) \quad .$$

Ou seja:

$$\mathcal{V} = c + 2 - \varphi \quad , \tag{191}$$

que é a chamada regra das fases. A grandeza $\mathcal{V}$ é denominada **variância do sistema** ou **número de graus de liberdade do sistema**. O número de graus de liberdade, $\mathcal{V}$, é, sempre, uma quantidade não-negativa. Consequentemente, como

$$\mathcal{V} \geq 0 \quad ,$$

terá que ser

$$c + 2 - \varphi \geq 0 \quad ,$$

ou

$$c + 2 \geq \varphi \quad . \tag{192}$$

Portanto, num sistema heterogéneo fechado em equilíbrio termodinâmico, o número de fases em equilíbrio (φ) não pode exceder o número de componentes (c) do sistema em mais que duas unidades. Este enunciado é conhecido pela designação de **regras das fases (Gibbs)**. A variância $\mathcal{V}$ é, por conseguinte, o número máximo de variáveis intensivas cujos valores podemos fixar (ou fazer variar) arbitrariamente sem modificar o número e a natureza das fases em equilíbrio. Por outras palavras, quando um sistema heterogéneo fechado está em equilíbrio termodinâmico é preciso conhecer os valores de $\mathcal{V}(= c + 2 - \varphi)$ variáveis intensivas independentes para definir o estado (termodinâmico) do sistema; os valores das restantes variáveis intensivas ficam automaticamente fixados, por imposição da regra das fases.

Dois exemplos simples ajudarão a esclarecer o que acaba de se dizer. Num sistema com um só componente (c=1), a variância ($\mathcal{V}$) poderá tomar os seguintes valores: (i) $\mathcal{V}=0$, se $\varphi=3$; tendo três fases em equilíbrio não haverá qualquer grau de liberdade e estaremos perante um ponto triplo; (ii) $\mathcal{V}=1$, se $\varphi=2$; com duas fases em equilíbrio existe um grau de liberdade – se se fizer variar a temperatura, para que se mantenham as (mesmas) duas fases em equilíbrio é necessário que a pressão varie de uma certa quantidade, determinada pelo andamento da linha de equilíbrio bifásica; (iii) $\mathcal{V}=2$, se $\varphi=1$; neste caso estaremos a observar um ponto no interior de uma região monofásica e teremos a liberdade de poder fazer variar a pressão e a temperatura (dentro de certos limites) sem sairmos da região (fase) considerada. Se tomarmos como exemplo um sistema com dois componentes (c=2) em que existam duas fases em equilíbrio ($\varphi=2$) teremos quatro variáveis intensivas independentes a considerar:

P, T, x_1^{α} e x_1^{β}. A variância será $\mathcal{V}$=2; isto significa que conhecendo os valores de duas variáveis intensivas o estado termodinâmico do sistema ficará fixado e os valores das duas variáveis restantes poderão ser calculados sem qualquer ambiguidade a partir das relações de equilíbrio termodinâmico.

27. Equilíbrio de fases das substâncias puras: aproximação qualitativa. Diagramas de equilíbrio.

Diagramas G(P, T)

Para sistemas heterogéneos fechados constituídos por um só componente, *i.e.*, para substâncias puras, a função de Gibbs, G, é apenas função de duas variáveis intensivas independentes. Para cada fase, α, poderemos então escrever

$$G^{\alpha} = G^{\alpha}(P, T) \tag{193}$$

e

$$\mathrm{d}G^{\alpha} = V^{\alpha}\mathrm{d}P - S^{\alpha}\mathrm{d}T \quad . \tag{194}$$

A eq. (193) diz-nos que a função G^{α} é representada por uma superfície em termos das variáveis independentes pressão e temperatura. Por outro lado, a eq. (194) mostra que

- a temperatura constante (T = constante)

  $$\mathrm{d}G^{\alpha} = V^{\alpha}\mathrm{d}P \quad ,$$

  ou seja

  $$\left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial P}\right)_T = V^{\alpha} \tag{195}$$

  e

  $$\left(\frac{\partial^2 G^{\alpha}}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V^{\alpha}}{\partial P}\right)_T \quad ; \quad \text{e} \tag{196}$$

- a pressão constante (P = constante)

  $$\mathrm{d}G^{\alpha} = -S^{\alpha}\mathrm{d}T \quad ,$$

  ou seja

$$\left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial T}\right)_{P} = -S^{\alpha} \tag{197}$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 G^{\alpha}}{\partial T^2}\right)_{P} = -\left(\frac{\partial S^{\alpha}}{\partial T}\right)_{P} \quad . \tag{198}$$

Sendo o volume, V^{α}, de qualquer fase uma quantidade sempre positiva, a eq. (195) implica que a função de Gibbs, G^{α}, seja uma função crescente com a pressão. Por outras palavras: como $V^{\alpha} > 0$, os cortes na superfície $G^{\alpha}(P, T)$ efectuados a temperatura constante serão sempre representados por curvas crescentes. Socorrendo-nos, agora, da eq. (196) concluiremos que essas curvas terão concavidade voltada para baixo, uma vez que a segunda derivada, $(\partial^2 G^{\alpha}/\partial P^2)_T$ é sempre negativa. De facto, em qualquer transformação isotérmica, quando a pressão aumenta o volume diminui e, portanto $(\partial V^{\alpha}/\partial P)_T < 0$. Em conclusão: os cortes isotérmicos nas superfícies $G^{\alpha}(P, T)$, qualquer que seja α, serão sempre curvas crescentes, com a concavidade voltada para baixo, como se ilustra na Figura 39 (a).

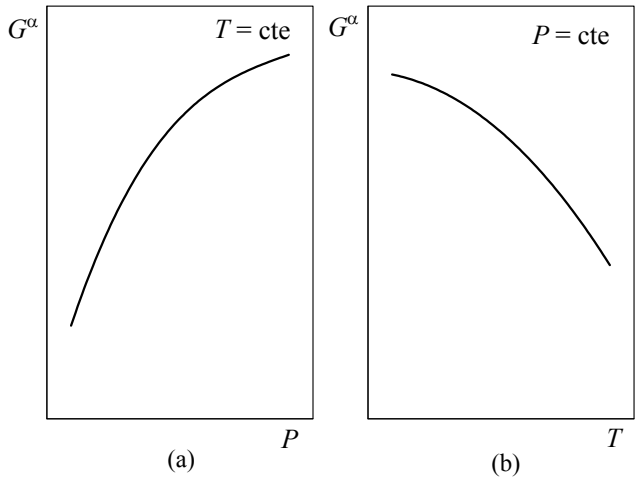


Figura 39. (a) Corte isotérmico (T=constante) na superfície $G^{\alpha}(P, T)$.
(b) Corte isobárico (P=constante) na superfície $G^{\alpha}(P, T)$.

Em contrapartida, das equações (197) e (198) conclui-se que os cortes isobáricos (*i.e.*, a P = constante) na superfície $G^{\alpha}(P, T)$ são sempre representados por curvas decrescentes com a concavidade voltada para baixo. Na verdade, como a entropia é sempre positiva (desde que $T \neq 0$), e $(\partial G^{\alpha}/\partial T)_P = -S^{\alpha} < 0$, então G^{α} decresce quando a temperatura sobe ($\mathrm{d}T > 0$). Porém, já vimos que duma forma geral a entropia aumenta com a temperatura[75] e, de facto, assim acontece sempre em transformações isobáricas. Isto implica que $(\partial^2 G^{\alpha}/\partial T^2)_P = -(\partial S^{\alpha}/\partial T)_P < 0$ e a concavidade de $G^{\alpha}(T)$ a pressão constante é voltada para baixo, como se mostra na Figura 39 (b). Por conseguinte, a representação da função de Gibbs de qualquer fase, $G^{\alpha}(P, T)$, num sistema de eixos (G, P, T) é uma superfície como a que se indica na Figura 40.

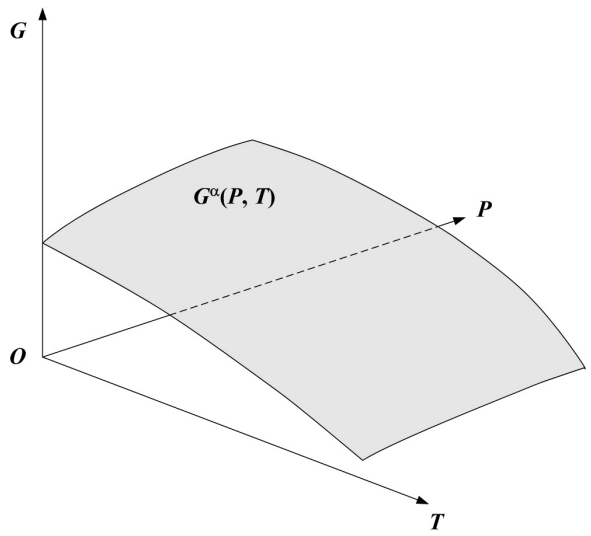


Figura 40. Representação da função de Gibbs, $G^{\alpha}(P, T)$, de quaquer fase, α, duma substância pura.

---

[75] Quando a temperatura cresce, aumenta a "desordem" no sistema, uma vez que aumentam as velocidades moleculares e os choques intermoleculares se tornam mais frequentes.

Se representarmos, numa mesma figura, as superfícies correspondentes a duas fases, α e β, duma substância pura obtêm-se duas folhas como se ilustra na Figura 41. Poderíamos tentar representar na mesma figura três ou mais fases. Porém, as representações tridimensionais não são práticas nem fáceis de desenhar. Por esta razão recorre-se à representação dos cortes nas superfícies $G(P, T)$ a temperatura constante e, mais frequentemente, a pressão constante. Os diagramas (G, P) e (G, T) que assim se obtêm são

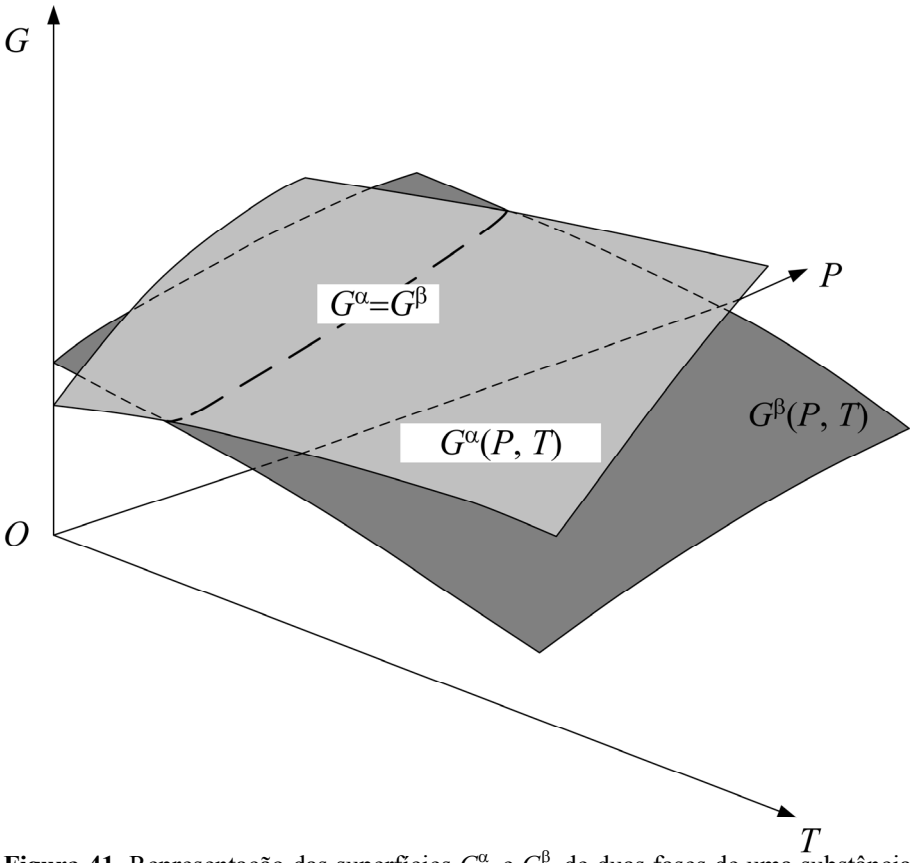


Figura 41. Representação das superfícies G^{α} e G^{β} de duas fases de uma substância pura. A linha de intersecção, $G^{\alpha}=G^{\beta}$, corresponde à linha de equilíbrio das duas fases.

fáceis de manusear e suficientemente ilustrativos. Vamos ver que conclusões (de natureza qualitativa) deles se podem retirar. Para isso consideremos a

representação das curvas (G, T) das fases sólida, líquida e gasosa de uma substância pura à pressão P=P_1= constante (Figura 42). Como vimos, as três curvas serão funções decrescentes com a concavidades para baixo. Como a entropia dos gases é muito superior à das fases condensadas (líquidas ou sólidas) a curva representativa da fase gasosa (g_1g_1) terá, a cada temperatura, uma inclinação maior do que a das outras duas, ($\ell_1\ell_1$) para o líquido e (s_1s_1)

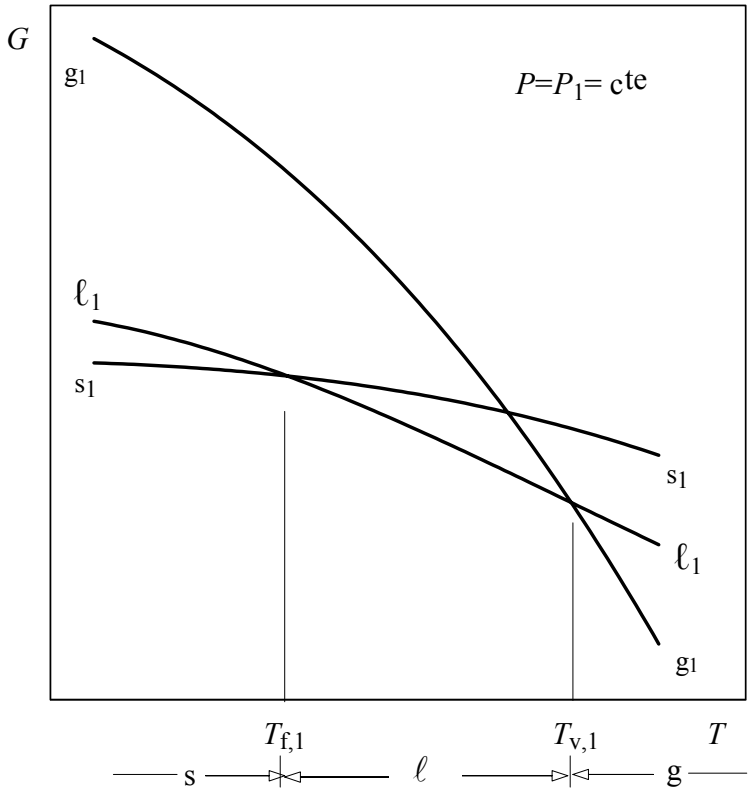


Figura 42. Representação das curvas (G, T) das fases sólida, líquida e gasosa de uma substância pura à pressão P=P_1= constante. $T_{f,1}$ e $T_{v,1}$ são, respectivamente, as temperaturas de fusão e de vaporização à pressão P_1.

para a fase sólida, visto que $(\partial G/\partial T)_P = -S$ e $S^g >> (S^\ell, S^s)$. No caso geral (o líquido é geralmente mais "desordenado" do que o sólido e) é $S^\ell > S^s$, pelo que as curvas correspondentes têm andamento como o que se

esquematiza na Figura 42. Note-se que não sendo as entropias do líquido e do sólido muito diferentes os declives respectivos também o não são. À temperatura $T_{f,1}$ teremos $G^{\ell} = G^{s}$ e as duas fases, sólida e líquida, estão em equilíbrio. $T_{f,1}$ é, assim, a **temperatura de fusão** da substância considerada, à pressão P_1. De forma análoga, $T_{v,1}$ é a **temperatura de vaporização** do líquido à pressão P_1, visto que corresponde à situação $G^{\ell} = G^{g}$. Se a pressão P_1 for a pressão atmosférica diz-se que $T_{v,1}$ é a **temperatura de ebulição normal**, que se representa por T_b [$\equiv T_v$ (P=101.325 kPa)]. Por outro lado, como já vimos, à pressão P_1 constante, a cada temperatura será estável a fase a que corresponde o menor valor da função de Gibbs (pois, G deve ser mínima entre as fases consideradas), pelo que abaixo de $T_{f,1}$ é estável a fase sólida, entre $T_{f,1}$ e $T_{v,1}$ é estável a fase líquida, e acima de $T_{v,1}$ é estável a fase gasosa. Compreendem-se assim os domínios de estabilidade das três fases: sólido, líquido e gás, como se assinala na Figura 42. Consideremos agora os cortes nas funções $G(P, T)$ a duas pressões: P_1 e P_2 , ambas constantes, sendo $P_2 > P_1$ (Figura 43). As curvas correspondentes à pressão P_2 localizam-se acima das curvas respectivas à pressão P_1. Isto porque, a qualquer temperatura (T=constante), é $(\partial G/\partial P)_T = V$ e, portanto, se a pressão aumenta, o mesmo acontecerá a G, pois o volume V é sempre positivo. Por outro lado, para um dado aumento da pressão (por exemplo, de P_1 para P_2) o aumento de G é definido pelo correspondente valor de V. Como, para uma mesma quantidade de substância, $V^{g} >> V^{\ell}, V^{s}$ e, em geral, $V^{\ell} > V^{s}$ (ou, quando muito, $V^{\ell} \cong V^{s}$), quando se faz subir a pressão de P_1 para P_2 , enquanto os aumentos sofridos por G^{ℓ} e G^{s} são da mesma ordem de grandeza (sendo mais frequente a situação $G^{\ell} > G^{s}$, porque em geral $V^{\ell} > V^{s}$), o aumento sofrido por G^{g} é significativamente maior. A observação do diagrama permite concluir que à pressão $P_2 > P_1$ a temperatura de fusão passa a ser $T_{f,2}$ ($> T_{f,1}$, porque se supôs $V^{\ell} > V^{s}$) e a tempeartura de vaporização passa a ser $T_{v,2}$, significativamente superior a $T_{v,1}$. Portanto, a um aumento da pressão corresponde um alargamento do domínio de

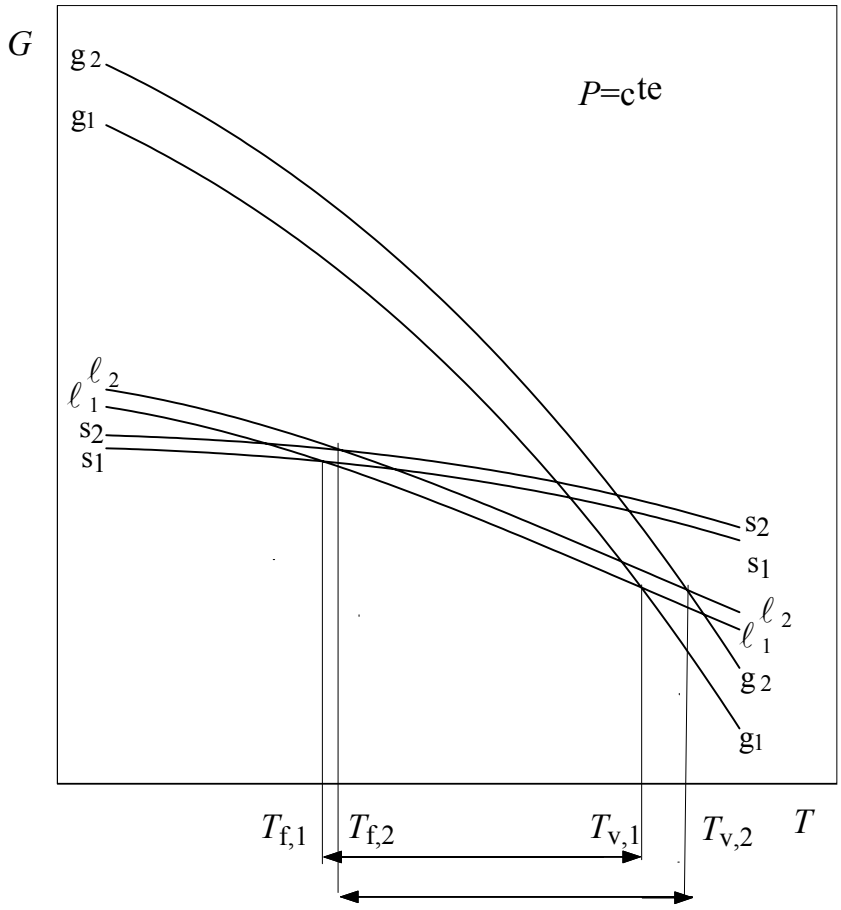


Figura 43. Representação das curvas (G, T) das fases sólida, líquida e gasosa de uma substância pura às pressões P_1= constante e P_2=constante, com $P_2>P_1$.

estabilidade da fase líquida, esencialmente devido à subida da temperatura de vaporização. Isto não é mais do que a justificação em bases termodinâmicas de um fenómeno correntemente observado: quanto maior for a pressão a que uma substância pura estiver submetida maior será a temperatura a que terá que ser elevada para que se observe a vaporização do líquido. Este mesmo raciocínio pode aplicar-se idealisando, agora, uma diminuição da pressão. A uma pressão $P_0<P_1$ observa-se a aproximação de T_f

e T_v, diminuindo o domínio de existência da fase líquida. À medida que formos considerando pressões sucessivamente inferiores, T_f e T_v aproximar-se-ão de tal forma que, para um certo valor da pressão (P=P_{tr}), T_f e T_v se tornam coincidentes T_f=T_v≡T_{tr} , como se esquematiza na Figura 44(a). A pressão P_{tr} e a temperatura T_{tr} , correspondentes à coexistência das três fases (sólido, líquido e gás), são as coordenadas do chamado ponto triplo. Essas coordenadas (P_{tr}, T_{tr}) são invariantes para cada substância. Na Tabela 17 registam-se as coordenadas do **ponto triplo** (s+ℓ+g) de algumas substâncias simples.

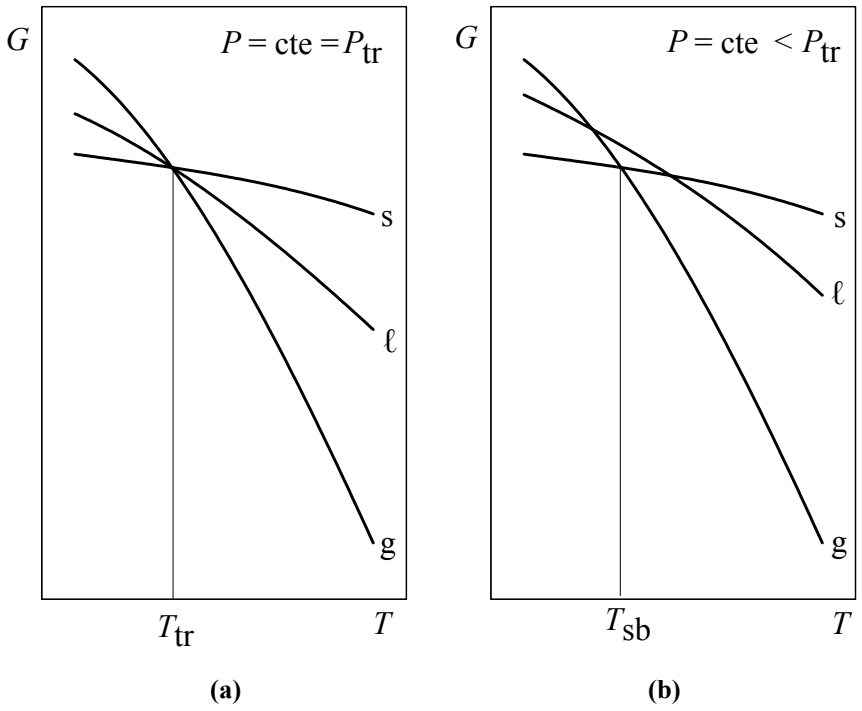


Figura 44. Curvas (G, T) de uma substância simples para ilustração do posicionamento relativo das fases sólida, líquida e gasosa: (a) – no ponto triplo; (b) – em condições de sublimação.

Tabela 17
Coordenadas (P_{tr}, T_{tr}) do ponto triplo (s+ℓ+g) de substâncias simples.[(a)]

Substância	T_{tr} / K	P_{tr} / mmHg	Substância	T_{tr} / K	P_{tr} / mmHg
Ne	24.56	325.20±0.16	Xe	161.39	612.61±0.08
F_2	53.48	1.89	Cl_2	172.22	10.44
O_2	54.36	1.10±0.00	C_2F_6	173.08	197.87±0.03
N_2	63.15	93.96±0.06	CH_3Cl	175.44	6.52±0.02
CO	68.15	115.37±0.07	N_2O	182.33	659.04±0.09
Ar	83.80	516.78±0.08	HBr	186.26	244.15
CF_4	89.56	0.81±0.01	SiF_4	186.35	1679.3
CH_4	90.69	87.69±0.06	H_2S	187.61	173.89
C_2H_4	103.99	0.92±0.01	C_2H_2	192.60	961.5
NO	109.49	164.38±0.03	NH_3	195.48	45.60±0.02
Kr	115.76	547.54±0.09	SO_2	197.70	12.56±0.01
PF_3	121.85	10.70	CO_2	216.58	3885
CH_3F	130.46	2.84±0.02	SF_6	222.4	1688
PH_3	139.35	27.39	HI	222.50	50.74
BF_3	144.71	62.58	Hg	234.31	$\cong 2\times10^{-6}$
AsH_3	156.23	22.38	$C(CH_3)_4$	256.75	268.47±0.13
HCl	159.01	103.59±0.07	H_2O	273.16	4.59

[(a)] Seleccionados de L. A. K. Staveley, L. Q. Lobo, J. C. G. Calado, *Cryogenics* **21** (1981) 131 e trabalhos posteriores dos mesmos autores. Valores de T_{tr} na escala IPTS 68.

Levando o exercício mais longe, admitamos que se baixava a pressão ainda mais, até valores inferiores a P_{tr}. Seguindo o raciocínio anterior, ficariamos perante uma situação em que $T_v < T_f$. Ora, como sabemos, para sistemas em equilíbrio, a vaporização não se observa a temperaturas inferiores à temperatura de fusão. A Figura 44(b) ajuda-nos a compreender o que efectivamente acontece quando $P < P_{tr}$. A pressões inferiores à pressão do

ponto triplo observa-se a passagem directa da fase sólida à fase gasosa: estaremos perante o fenómeno conhecido por **sublimação**. De facto, a figura mostra que a curva correspondente à fase líquida está sempre acima das curvas da fase sólida e da fase gasosa; consequentemente, nestas condições ($P < P_{tr}$) a fase líquida é metastável, qualquer que seja a temperatura. Ou, de outra forma, a fase líquida não é estável a pressões inferiores à pressão do ponto triplo.

Importa fazer aqui duas chamadas de atenção. Em primeiro lugar há que sublinhar o facto de termos considerado, por simplificação, apenas uma fase sólida, embora seja conhecido que muitas substâncias puras exibem mais que uma forma sólida cristalina estável, fenómeno que é conhecido pela designação de **polimorfismo**, quando a substância pura é um composto, ou de **alotropia**, se se tratar de um elemento. (Esta última designação, alotropia, também se aplica quando um elemento pode aparecer em diferentes formas; por exemplo: oxigénio molecular, O_2, e trioxigénio ou ozono, O_3). No que se refere a fases sólidas não há hoje fundamentação para manter as duas designações, uma vez que (ao contrário daquilo que inicialmente se pensava) a causa do fenómeno é idêntica em ambos os casos: é o diferente arranjo espacial dos átomos, seja em resultado de diferentes estruturas cristalográficas, seja devido a diferentes distâncias interatómicas ou às orientações das moléculas na rede. De qualquer modo, cada uma das formas constitui uma fase distinta das demais, porque embora a composição química seja idêntica, as propriedades físicas respectivas (e algumas das propriedades químicas) são diferentes. Seja, então, o caso de uma substância pura com duas formas sólidas cristalinas: o sólido-α e o sólido-β. Nestas condições, podem observar-se duas situações: (*i*) cada uma das formas (fases) sólidas tem um domínio de estabilidade bem definido e a temperatura de transição (à pressão considerada) é, também, fixa e definida; ou (*ii*) uma das fases é estável em todo um domínio de temperatura e a outra é metastável ao longo de todo o

seu domínio de existência. No primeiro caso diz-se que existe **enantiotropia** ou que as duas formas sólidas são enantiotrópicas; no segundo caso, diz-se que existe **monotropia**. Exemplos de substâncias com formas enantiotrópicas são, entre outras, o enxôfre, o estanho, o nitrato de amónio e o tetracloreto de carbono. O fenómeno da monotropia é mais raro, sendo observável na sílica (SiO_2), no carbono e no fósforo, por exemplo. Há substâncias puras como a sílica e o fósforo, em que são observáveis ambos os fenómenos.(76) Esquematicamente as curvas $(G, T)_P$ nos dois casos têm o andamento que se ilustra na Figura 45.

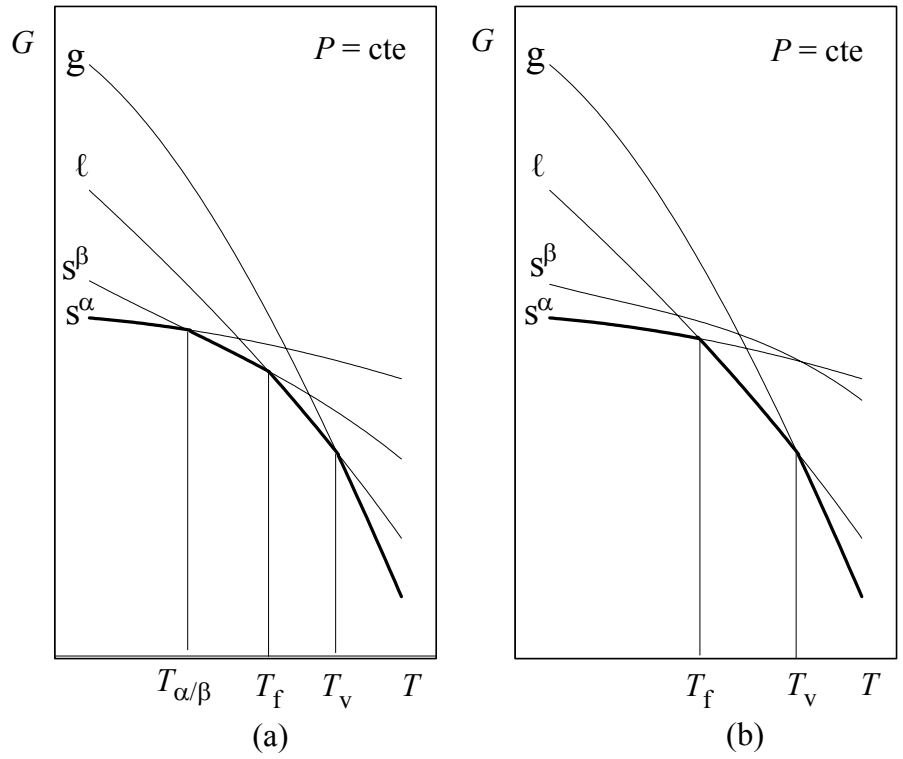


Figura 45. Ilustração dos fenómenos de: (a) enantiotropia; e, (b) monotropia, nas fases sólidas. Repare-se que em (b) a fase sólida-β é sempre metastável.

(76) Uma introdução detalhada à interpretação geométrica dos fenómenos de enantiotropia e de monotropia pode encontrar-se em S. Glasstone, *Textbook of Physical Chemistry*, 2nd ed., MacMillan, London (1969)

A segunda observação a fazer antes de deixar este assunto refere-se à designação de ponto triplo. No que ficou dito pressupôs-se que as três fases em equilíbrio no ponto triplo eram as fases sólida, líquida e gasosa. Mais correctamente um ponto triplo com estas características deverá ser designado por ponto triplo (s+ℓ+g), uma vez que qualquer ponto do diagrama em que coexistam três fases (quaisquer) em equilíbrio termodinâmico será, também, como é óbvio, um ponto triplo. Teoricamente, num sistema com φ fases (com φ≥3) poderá existir um número máximo de pontos triplos dado pelo número de combinações de φ, três a três:

$$\binom{\varphi}{3} = \frac{\varphi!}{(\varphi-3)!3!} \quad . \tag{199}$$

Porém, a inclinação relativa das linhas de equilíbrio bifásicas não proporciona a existência de muitos desses pontos triplos e, por outro lado, torna-se evidente que alguns deles se localizariam em regiões metastáveis.

Se recordarmos que os valores da função de Gibbs, *G*, só ficam definidos depois de fixado um zero arbitrário e que o estado termodinãmico correspondente a esse valor de referência varia consoante a natureza da substância, concluiremos que não se torna prático definir uma escala universal de valores de *G*. Por conseguinte, as superfícies (*G*, *P*, *T*) e os diagramas (*G*, *P*) e (G, *T*) não constituem a forma adoptada para visualizar o comportamento concreto das fases das substâncias puras e das suas linhas de equilíbrio em função da temperatura e da pressão. Isto, claro, sem embargo da sua utilidade evidente, como acabámos de ver, para a compreensão dos fenómenos que ocorrem entre fases (ou no seu interior) e como fundamento dos cálculos de equilíbrio de fases a partir da eq. (188), como mais adiante se tornará claramente óbvio. Ao contrário do que acontece com *G* (e com os restantes potenciais termodinâmicos, *U*, *H* e *A*) os valores absolutos do volume, *V*, podem medir-se com rigor em vastas gamas de temperatura e pressão. Por esta razão, são-nos hoje acessíveis representações muito

rigorosas das superfícies $V_m=V_m(P, T)$, quer sob a forma analítica, quer como tabelas de valores, quer, ainda, na forma de diagramas tridimensionais, como o que se ilustra, de maneira genérica, na Figura 46.

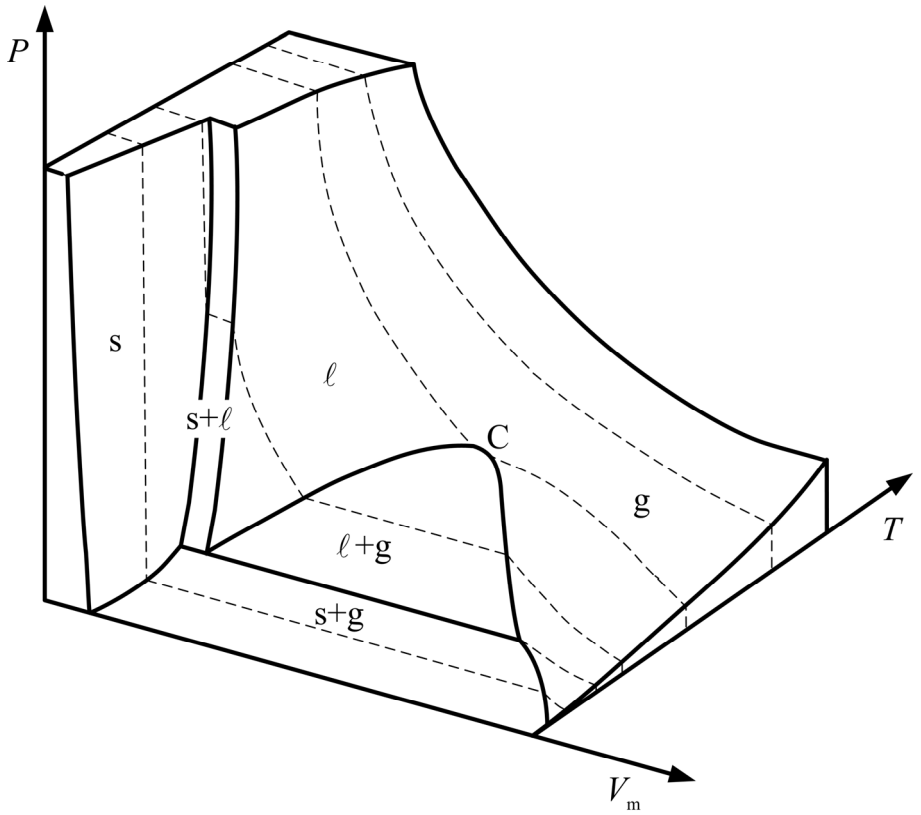


Figura 46. Representação tridimensional do comportamento volumétrico de uma substância pura. Legenda: s, ℓ e g representam as fases sólida, líquida e gasosa, respectivamente. As linhas a cheio separam fases em equilíbrio; as linhas a tracejado são isotérmicas. C é o ponto crítico.

A representação tridimensional não é cómoda, pelo que se torna aconselhável a utilização de cortes nas superfícies (a T, P ou V_m constantes), acompanhados da projecção das linhas de equilíbrio relevantes no plano complementar de cada uma das direcções consideradas. Surgem, assim, os diagramas (P, V_m), (V_m, T) e (P, T), que iremos examinar em seguida.

Diagramas (P,V_m)

Vejamos, então, o andamento das linhas isotérmicas no plano (P, V_m) começando por considerar uma temperatura suficientemente elevada (seja T=T_0) para que a fase gasosa tenha um comportamento aproximado do do gás perfeito. Isto significa que a esta temperatura a fase gasosa satisfaz a **lei de Boyle**, PV_m= cte. Consequentemente, a isotérmica T=T_0 será representada no plano (P, V_m) por um ramo de hipérbole (Figura 47), já que P = cte / V_m.

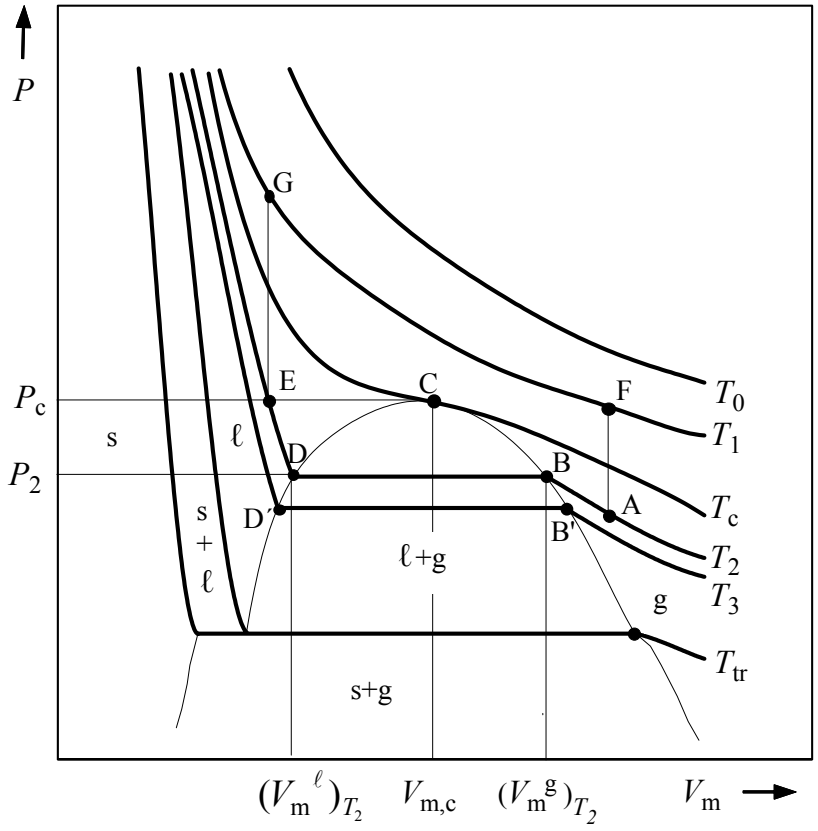


Figura 47. Diagrama (P,V_m) de uma substância pura. As linhas T_0, T_1, ... são isotérmicas. s, ℓ e g representam as fases sólida, líquida e gasosa, respectivamente. As superfícies (s+ℓ), (s+g) e (ℓ+g) são regiões bifásicas. C é o ponto crítico, de coordenadas P_c, $V_{m,\,c}$ (e T_c). As linhas a cheio são isotérmicas.

A temperaturas sucessivamente mais baixas ($T_1<T_0$, etc.) o gás vai-se afastando do comportamento de gás perfeito e as hipérboles representativas das isotérmicas vão-se distorcendo, até que à temperatura $T=T_c$ a isotérmica respectiva apresentará uma inflexão, no ponto C, denominado **ponto crítico**, de coordenadas P_c, $V_{m,c}$ (e T_c). Continuando a diminuir a temperatura, abaixo de $T=T_c$ as isotérmicas exibem um patamar; *i.e.*, um troço intermédio da isotérmica desenvolve-se a pressão constante. É o que acontece, por exemplo, a $T=T_2$, com o troço $\overline{\mathrm{BD}}$. Isto compreende-se de imediato tendo em atenção as transformações que se observam desde um estado inicial (A, por exemplo) até se atingir um estado final (E) ao longo duma isotérmica ($T=T_2$, no caso que estamos a considerar). O ponto A, à temperatura T_2, situa-se na região em que a fase estável é a fase gasosa. Partindo de A e fazendo a compressão isotérmica do gás, ao atingir o ponto B forma-se uma primeira gota de líquido no seio da fase gasosa; *i.e.*, em B começa a observar-se condensação da substância. O fenómeno de **condensação** (transformação gás→líquido) prossegue, a pressão constante, desde B até se atingir D, ponto em que desaparece a última bolha de gás em equilíbrio com o líquido, ficando todo o sistema na fase líquida. A partir daqui, como os líquidos são bastante mais difíceis de comprimir do que os gases, a compressão isotérmica (a $T=T_2$) será acompanhada de pequena diminuição de volume mesmo que o aumento de pressão seja significativo. É o que acontece, por exemplo, do ponto D para o ponto E. O troço $\overline{\mathrm{DE}}$ da isotérmica T_2 situa-se na região de estabilidade da fase líquida. Na região líquida as isotérmicas são, portanto, linhas quase verticais. As isotérmicas subcríticas (*i.e.*, a $T<T_c$) apresentam, como acabamos de ver, um patamar (onde a pressão é constante): entre os pontos extremos do segmento horizontal, B e D (à temperatura T_2), coexistem as fases líquida e gasosa em equilíbrio termodinâmico. Nos troços do segmento $\overline{\mathrm{BD}}$ mais próximos de B será maior a quantidade de sistema existente como gás; na vizinhança de D será maior a

quantidade de líquido. Em B todo o sistema está na fase gasosa, ao passo que em D está completamente líquido. Desta forma, na vertical de B encontraremos o valor do volume molar do gás, $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}$, à temperatura T_2, enquanto na vertical de D encontraremos o volume molar do líquido, V_{m}^{ℓ}, à mesma temperatura. A pressão P_2, constante, correspondente ao patamar horizontal é a **pressão de saturação**[77] da substância à temperatura T_2. Considerando sucessivas isotérmicas subcríticas (..., T_2, T_3, etc.), os pontos extremos dos segmentos horizontais definem um envólucro denominado **curva de saturação**, representada (na Figura 47) por uma linha que passa pelos pontos B', B, C, D, D' e se prolonga para temperaturas e pressões mais baixas. O troço à esquerda do ponto crítico (D'DC), que separa o líquido (ℓ) da zona bifásica (ℓ+g), é designado por **curva do líquido saturado** ou **curva dos pontos de bolha**[78], porque é aí que, a cada temperatura, na compressão isotérmica, desaparece a última bolha de gás em equilíbrio com a fase líquida. O troço da curva de saturação à direita do ponto crítico (CBB'), que separa a zona bifásica (ℓ+g) da região de estabilidade da fase gasosa (g), designa-se por **curva do vapor saturado** ou **curva dos pontos de orvalho**,[79] porque é aí que, a cada temperatura, na compressão isotérmica do gás, se forma a primeira gota de líquido em equilíbrio com a fase gasosa. A curva de saturação envolve, portanto, uma região bifásica (ℓ+g), em que se observa equilíbrio termodinâmico entre a fase líquida e a fase gasosa. A fase gasosa em equilíbrio com a correspondente fase líquida designa-se por **vapor**. Embora com alguma frequência se encontre a designação de vapor aplicada a fases gasosas em estados de não equilíbrio (por exemplo, "vapor sobreaquecido" ou semelhantes), em rigor só deve falar-se em vapor quando a

---

(77) $P_2=P_\sigma(T=T_2)=P^*(T=T_2)$, também designada por **pressão de vapor** da substância à temperatura T_2, como adiante veremos.

(78) *Bubble point*, em inglês.

(79) Do ingês, *dew point*.

fase gasosa se encontra a uma temperatura compreendida entre T_{tr} e T_c, pois só neste intervalo se observa o equilíbrio estável (ℓ+g).

As designações de curva de saturação, curva do líquido saturado e curva do vapor saturado, embora sugestivas, não são inteiramente felizes. São sugestivas porque, por analogia com o que se passa nas soluções saturadas, em que uma fase sólida precipita no seio de uma solução líquida, sobre a curva do vapor saturado, onde se observa a formação da primeira gota de líquido (por compressão isotérmica), é como se o líquido "precipitasse" no seio da fase gasosa; o mesmo se diz relativamente à curva do líquido saturado, onde, por descompressão isotérmica, se observa a formação da(s) primeira(s) bolha(s) de vapor no seio do líquido. Estas designações não são completamente felizes, todavia, porque existe uma diferença fundamental em relação ao caso das soluções: é que nas soluções saturadas as duas fases em equilíbrio - a solução e o sólido que dela precipita - têm diferente composição, enquanto no equilíbrio (líquido+vapor) das substâncias puras a composição de ambas as fases é idêntica.

Voltando à análise da Figura 47 e continuando a considerar temperaturas sucessivamente mais baixas, atingir-se-á (à temperatura $T=T_{tr}$) a situação em que se observa o equilíbrio simultâneo entre as três fases: sólida, líquida e gasosa. Para temperaturas inferiores ($T<T_{tr}$) apenas será possível observar o equilíbrio estável entre as fases sólida e gasosa, como já referimos. Importa ver, ainda, com algum detalhe o que se passa no **ponto crítico**, C, e na sua vizinhança próxima. Partindo de uma temperatura subcrítica (T_3, por exemplo) e caminhando no sentido das temperaturas crescentes (T_2, ...) observa-se que o troço horizontal das sucessivas isotérmicas se vai tornando cada vez mais curto ($\overline{B'D'} > \overline{BD} > ...$). Quer isto dizer que os volumes molares do líquido e do gás em equilíbrio se vão aproximando um do outro à medida que a temperatura vai crescendo, até que, quando se atinge a temperatura crítica (T_c), V_m^{ℓ} e V_m^{g} acabam por coincidir. Ora se, para $T=T_c$,

os volumes molares coincidem, o mesmo se passará com as respectivas densidades. Então, fisicamente, à temperatura crítica, o menisco de separação das duas fases desaparece e as duas fases tornam-se indistinguíveis. Quer do ponto de vista do comportamento volumétrico, quer do ponto de vista de quaisquer outras propriedades termofísicas, no estado crítico (ponto C) nada distinguirá a fase líquida da fase gasosa. Acima da temperatura crítica e/ou da pressão crítica não pode observar-se equilíbrio estável entre o líquido e o seu vapor. Diz-se, então, que estamos perante um **fluido supercrítico**. Um corolário importante que resulta imediato daquilo que se disse é que acima da temperatura crítica não é possível liquefazer o gás por simples compressão isotérmica.

Certamente com intenção pedagógica, na maioria dos manuais e monografias o ponto crítico das substâncias puras é geometricamente representado com muita nitidez como ponto de inflexão da isotérmica crítica, tendência que acompanhámos nas duas figuras anteriores. Acontece que a situação real é, em geral, algo distinta. Na realidade, as isotérmicas subcríticas na vizinhança do ponto crítico são achatadas, como se ilustra na Figura 48 para o caso concreto do CO_2, que constitui exemplo (não muito frequente) de medidas rigorosas tomadas nessa vizinhança. Quer dizer, perto do ponto crítico a incerteza nas medidas é significativa; essa incerteza transmite-se à definição das isotérmicas, pelo que se torna difícil definir com precisão o valor da pressão crítica e, mais ainda, o valor do volume crítico. É, pois, importante ter presente que, nas medidas experimentais, a incerteza que afecta a determinação de P_c é maior do que a incerteza de que T_c vem afectada e que a incerteza em $V_{m,c}$ é, ainda, bastante maior que as duas anteriores. Por esta razão, o número de substâncias puras cujo volume molar crítico foi medido com rigor é muito reduzido.[(80)] Muitos dos valores de $V_{m,c}$ que, ainda hoje, aparecem nas compilações de propriedades críticas foram obtidos por extrapolação. De facto, observa-se experimentalmente que

---

(80) Na Tabela 1 do Apêndice 2 registam-se os valores das coordenadas críticas de diversas substâncias puras.

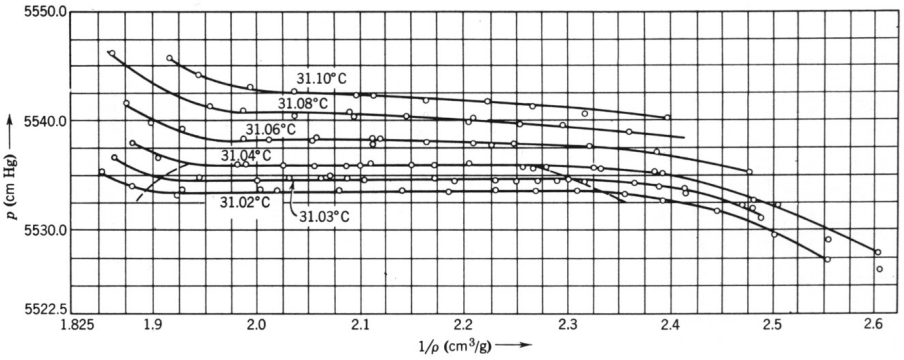


Figura 48. Isotérmicas do CO_2 na vizinhança da temperatura crítica [81]. t_c = 31.05 ºC.

a variação dos volumes molares das fases líquida e de vapor em equilíbrio (*i.e.*, nas condições da curva de saturação) têm, muito aproximadamente, o andamento que se ilustra na Figura 49, onde, como é habitual neste tipo de trabalhos, se encontram representadas as densidades molares (ρ_m=1/V_m) em função da temperatura. Dos valores experimentais colhidos para um grande número de substâncias conclui-se que a média aritmética de ρ_m^{ℓ} e ρ_m^{g} (para um mesmo valor de T) é, muito aproximadamente, uma função linear da temperatura. Isto é, conclui-se que

$$\frac{1}{2}(\rho_m^{\ell} + \rho_m^{g}) = a + bT \quad , \tag{200}$$

em que a e b são parâmetros que se determinam a partir dos valores experimentais de ρ_m^{ℓ}, ρ_m^{g} e T . Esta expressão é conhecida pela designação de **lei dos diâmetros rectilíneos** ou **lei de Cailletet e Mathias**. Conhecidos os

---

(81) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, J. Wiley, New York, 1965, p. 360.

valores dos parâmetros a e b e a temperatura crítica, T_c, pode fazer-se a estimativa da densidade molar crítica, $\rho_{m,c}$, usando a eq. (200) e tendo em atenção que para $T=T_c$ vem $\rho_{m,c}=\frac{1}{2}(\rho_m^{\ell}+\rho_m^{g})_{T=T_c}$. Os valores de V_m^{ℓ} e V_m^{g} para cada temperatura designam-se por **volumes molares ortobáricos**; analogamente, ρ_m^{ℓ}, ρ_m^{g} à mesma temperatura são chamadas **densidades ortobáricas**. A Figura 49 é, obviamente, uma forma de representação bidimensional, resultante da projecção da curva de saturação limitante da

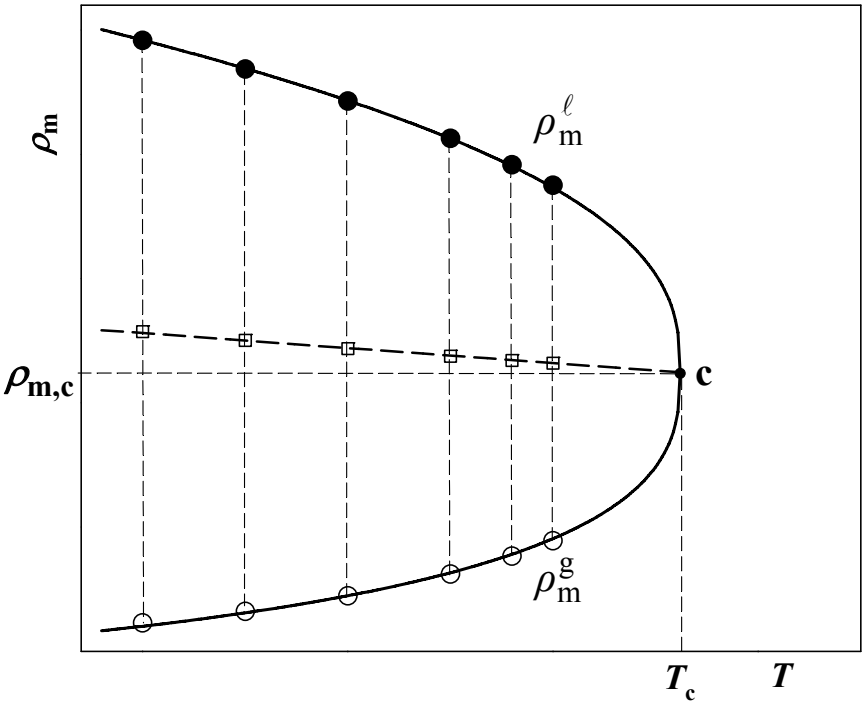


Figura 49. Variação da densidade molar (ρ_m) das fases líquida e de vapor, em equilíbrio, em função da temperatura para uma substância pura. Legenda: ● densidade molar do líquido saturado; ○ densidade molar do vapor saturado; □ média aritmética das densidades ortobáricas ρ_m^{ℓ} e ρ_m^{g}; a recta a tracejado (--□--□--) representa a lei dos diâmetros rectilíneos.

superfície (ℓ+g) da Figura 46 no plano (V_m, T). Tem apenas a particularidade de se terem convertido os volumes molares, V_m, nos seus inversos, *i.e.*, nas densidades molares, $\rho_m=1/V_m$.

Os diagramas (V_m, T) pouco adiantam relativamente à alternativa de representação no plano (P, V_m), que vimos em detalhe, pelo que não nos deteremos na sua análise.

Diagramas (P, T)

Voltando à Figura 46 falta-nos examinar a representação no plano (P, T) que é, quiçá, a mais elucidativa de todas. Duma maneira geral, o diagrama (P, T) das substâncias puras na sua forma mais simples assume a configuração que se indica na Figura 50.

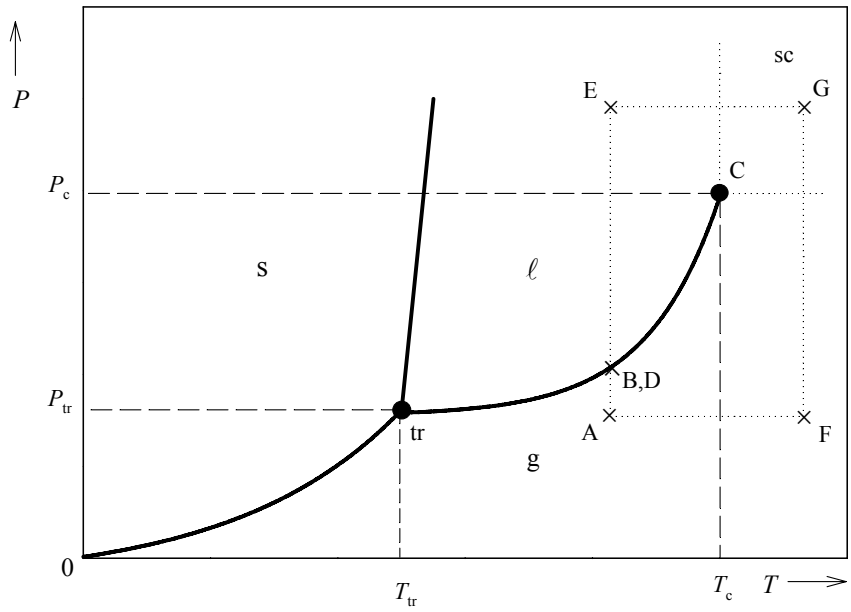


Figura 50. Diagrama (P,T) de uma substância pura simples. As superfícies s, ℓ e g representam, respectivamente, as regiões de estabilidade das fases sólida, líquida e gasosa. sc é a região do fluido supercrítico. O ponto triplo é tr; C é o ponto crítico; as coordenadas de cada um deles estão também indicadas. As curvas representam as linhas de equilíbio das (duas) fases que as limitam.

Há aspectos notáveis a assinalar neste diagrama. Em primeiro lugar registam-se as superfícies monofásicas – s, ℓ, g – que definem os domínios de estabililidade de cada uma das fases. A fase sólida (s) é estável às temperaturas mais baixas (inferiores a T_{tr}) e a pressões que se estendem até aos valores mais elevados de P; a fase gasosa (g) é o domínio que vai desde pressões muito baixas (zero, no limite) até temperaturas que atingem os valores mais elevados; a fase líquida (ℓ) é estável a pressões e temperaturas intermédias relativamente às anteriores. No interior de cada uma destas regiões a variância é igual a dois: se a partir de um ponto de coordenadas (P, T) no interior de qualquer uma destas superfícies, fizermos variar a temperatura de uma quantidade elementar, dT, podemos fazer variar, simultaneamente, a pressão de uma quantidade arbitrária (dentro de certos limites) sem que se altere a natureza da fase de que partimos. Na mesma figura, as curvas representam as linhas de equilíbrio bifásico. A linha (Otr), que delimita as superfícies de estabilidade do sólido (s) e do gás (g), corresponde ao equilíbrio (s+g), denominando-se **curva de sublimação**. O troço entre os pontos tr e c é a **curva de vaporização** (ou **curva das pressões de vapor**), uma vez que define o equilíbrio (ℓ+g). A linha quase vertical, com fraca curvatura, correspondente ao equilíbrio (s+ℓ), é a **curva de fusão**. A elevada inclinação desta linha, em todos os seus pontos, significa que a grandes acréscimos da pressão correpondem apenas pequenas variações na temperatura de fusão. A inclinação da curva de fusão, que no caso geral é positiva (fusão acompanhada de expansão de volume, $V_m^s < V_m^\ell$), pode ser negativa para algumas substâncias, como a água, em que a fase líquida é mais densa que a fase sólida s^I, como veremos adiante.

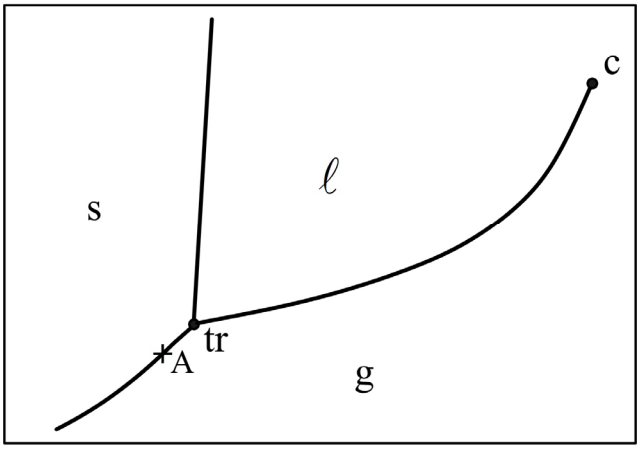
Ao longo de qualquer das curvas de equilíbrio bifásico há apenas um grau de liberdade: partindo de um ponto (estado) sobre uma destas linhas, se se fizer variar a temperatura de uma quantidade elementar, dT, para que continuemos a observar equilíbrio termodinâmico entre as (mesmas) duas fases de que

partimos a pressão fica obrigada a uma variação de valor determinada pelo andamento da curva em questão; se a variação de pressão for diferente dessa deixará de se observar o equilíbrio bifásico inicial, alcançando-se, no final, um ponto algures numa das regiões monofásicas adjacentes. Há, ainda, que assinalar no diagrama dois pontos notáveis: tr e C. O **ponto triplo**, tr, corresponde ao equilíbrio simultâneo de três fases (s+ℓ+g). Para cada substância, tr é um invariante: as suas coodenadas não são passíveis de alteração, como se confirma por aplicação da regra das fases: se se fizer variar qualquer das coordenadas, P ou T, deixaremos de observar as três fases em equilíbrio. O **ponto crítico**, C, já foi caracterizado anteriormente. Em todo o caso, convém sublinhar que o diagrama (P,T) evidencia que a temperaturas ou pressões superiores a T_c ou P_c, respectivamente, não é possível observar equilíbrio (ℓ+g). A região do diagrama correspondente a $P > P_c$ e $T > T_c$ é designada por região supercrítica e as substâncias nessas condições chamam-se **fluidos supercríticos**. Interessa notar (Figura 47) que na transformação A→ E, em que se parte da substância no estado gasoso (em A) e se chega, por compressão isotérmica, ao líquido (em E), nos estados representados por B, D sobre a curva das pressões de vapor e no patamar isobárico que eles definem observa-se condensação da fase gasosa. Pelo contrário, se a transformação A→E, entre os mesmos estados inicial (A) e final (E), não se fizer por compressão isotérmica mas sim pelo percurso A→F→G→E, em nenhum ponto desta sucessão de transformações depararemos com o equilíbrio (ℓ+g) e, portanto, nunca se observará condensação do gás. Quer isto dizer que, seguindo um percurso adequado, é possível passar da fase gasosa à fase líquida (ou vice-versa) sem nunca se observar equilíbrio (ℓ+g), *i.e.*, sem se presenciar condensação do gás ou vaporização do líquido (caminhando no sentido inverso). A mesma situação é observada na Figura 50: no percurso isotérmico A→B→D→E observa-se condensação do gás (em B, D), ao passo que seguindo o percurso

A→F→G→E se chega ao líquido (E) a partir do gás (A) sem nunca se ter passado por qualquer situação de equilíbrio bifásico. Pode, então, concluir-se que é possível passar do gás ao líquido ou do líquido ao gás através de uma continuidade de estados (monofásicos) sem que se observe o equilíbrio bifásico (ℓ+g). Este comportamento é muitíssimo importante, nele se fundamentando os processos chamados de extracção supercrítica.

Antes de passar adiante convém notar que, ao contrário da curva de vaporização, a curva de fusão não termina num ponto crítico. Na verdade não existe evidência, nem experimental nem teórica, que permita antever a existência de um ponto crítico terminal sobre a curva de fusão.

Como se disse, a Figura 50 ilustra o caso mais simples de diagramas (*P*, *T*): corresponde a uma substância pura com uma única fase sólida, que funde com expansão; tem também uma só fase líquida. O exemplo clássico é o do dióxido de carbono, substância que exibe a particularidade de sublimar à pressão atmosférica (*cf*. Figura 51).



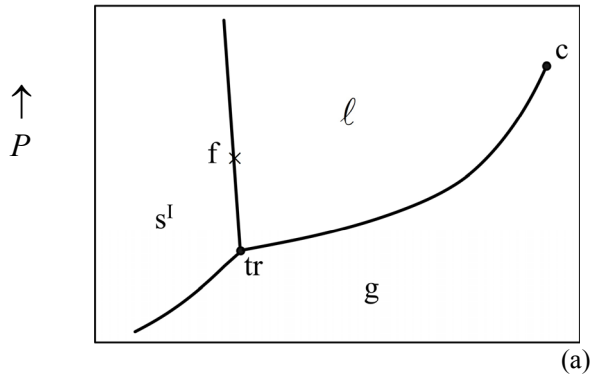
Pontos	coordenadas	
	P/atm	*T*/K
A	1	194.7
tr	5.12	216.6
c	72.9	304.2

Figura 51. Diagrama (*P*, *T*) do CO_2. Os valores da tabela são aproximados.

No entanto é muito grande a diversidade de aspectos que os diagramas (P, T) das substâncias puras podem mostrar. Uma primeira diferença relativamente ao comportamento geral, anterior, pode ser ilustrado pelo diagrama da água a baixas pressões, como se constata por observação da Figura 52.A(a). A diferença óbvia é a inclinação negativa da curva de fusão da fase sólida s^{I}, que é o gelo (normal), como o conhecemos correntemente. Este sólido funde com contracção de volume. A figura ajuda a compreender a diferença entre a temperatura de fusão normal T_f=273.15 K, que é a temperatura de equilíbrio (sólido+líquido) à pressão atmosférica e a temperatura do ponto triplo, T_{tr}=273.16 K, correspondente ao equilíbrio trifásico (sólido+líquido+gás), onde a pressão é P_{tr} = 612 Pa. A pressões altas aparecem outras fases (polimórficas) sólidas – Figura 52.A(b) – que propiciam a existência de pontos triplos adicionais, nomeadamente entre três fases sólidas. (A hipotética fase s^{IV} não existe, contrariamente ao que se pensou nos estudos iniciais[82], em primórdios do séc. XX). Também o ferro – Figura 52.A(c) – apresenta formas alotrópicas no estado sólido. O ferro-α e o ferro-δ têm estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), enquanto o ferro-γ tem estrutura cúbica de faces centradas (cfc) (*cf*. Figura 53). Na estrutura cfc os átomos preenchem o espaço de forma mais compacta do que na estrutura ccc, pelo que o volume molar do ferro-γ é menor do que os do ferro-α e do ferro-δ. Em consequência disto (como havemos de justificar mais adiante) a curva de equilíbrio (α+γ) tem inclinação negativa, enquanto a linha de equilíbrio (γ+δ) tem inclinação positiva. A pressões cada vez mais altas a inclinação da linha de equilíbrio (γ+δ) torna-se maior do que a da linha de equilíbrio (δ+ℓ), pelo que estas duas curvas se intersectam num ponto triplo (γ+δ+ℓ) a P=14420 atm e a T= 1590 ºC. A temperatura de ebulição normal do ferro líquido é 3057 ºC. O enxôfre – Figura 52.B(a) – mostra duas fases sólidas

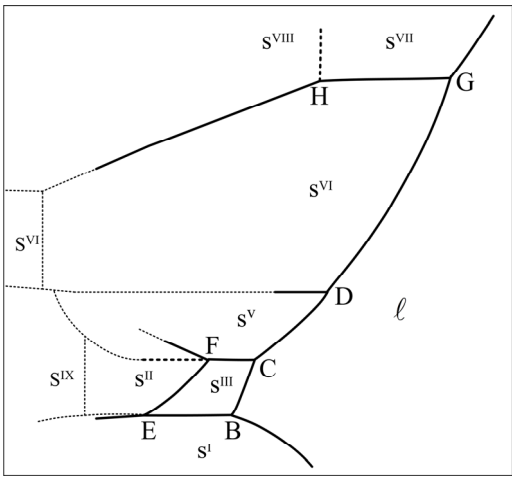
---

[82] De Tamann (1900).



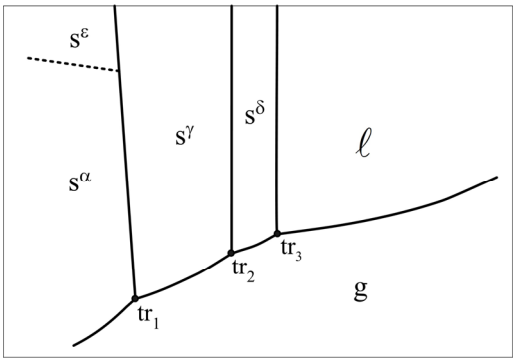
(a)

Ponto	Coordenadas	
	T/K	*P*
tr	273.16	0.612 kPa
f	273.15	1 atm
c	647.10	22.06 MPa



(b)

Ponto	Coordenadas	
	T/K	*P*
B	251.65	209.9 MPa
C	256.16	350.1 MPa
D	273.31	625.7 MPa
E	238.45	212.8 MPa
F	248.85	344.2 MPa
G	355	2.216 GPa
H	273.15	2.019 GPa

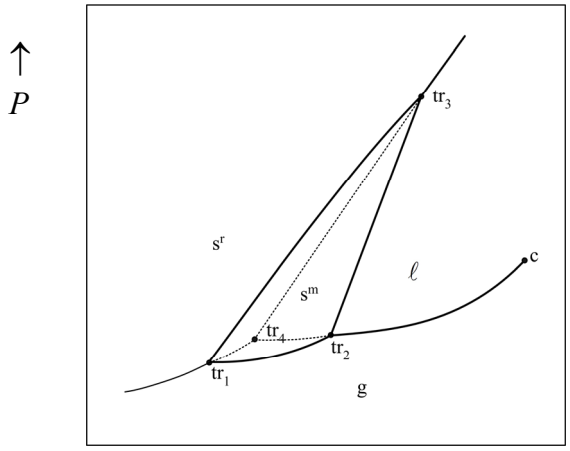


(c)

Ponto	Coordenadas	
	T/K	*P*
tr_1	1184	5×10^{-6} Pa
tr_2	1665	1 Pa
tr_3	1809	5 Pa

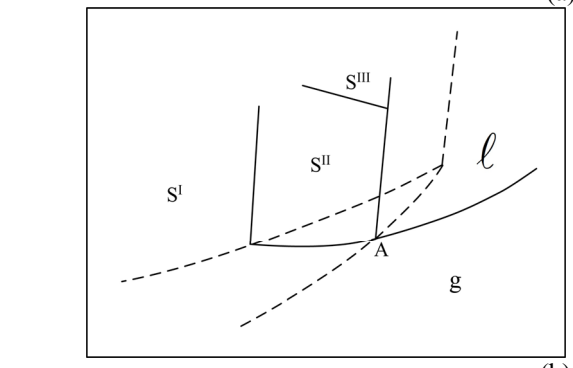
$T \rightarrow$

Figura 52.A. Diagramas (*P*, *T*) de dıversas substâncias puras, com indicação das coordenadas de alguns pontos notáveis sobre as curvas de equilíbrio de fases. Legenda: (a) – água a baixa pressão; (b) – água a alta pressão; (c) – ferro. (Valores aproximados).



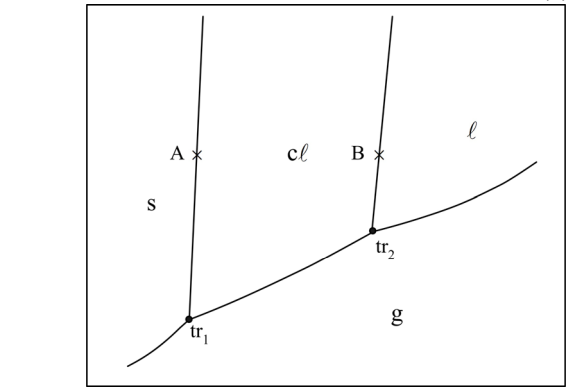
(a)

Ponto	Coordenadas	
	T/K	*P*
tr_1	368.46	0.5 Pa
tr_2	392.9	2.4 Pa
tr_3	425.15	145.9 MPa
tr_4	388.15	4 Pa
c	1313	20.6 MPa



(b)

Ponto	Coordenadas	
	T/K	*P*
A	862.7	4.37 MPa
C	317.3	24 Pa

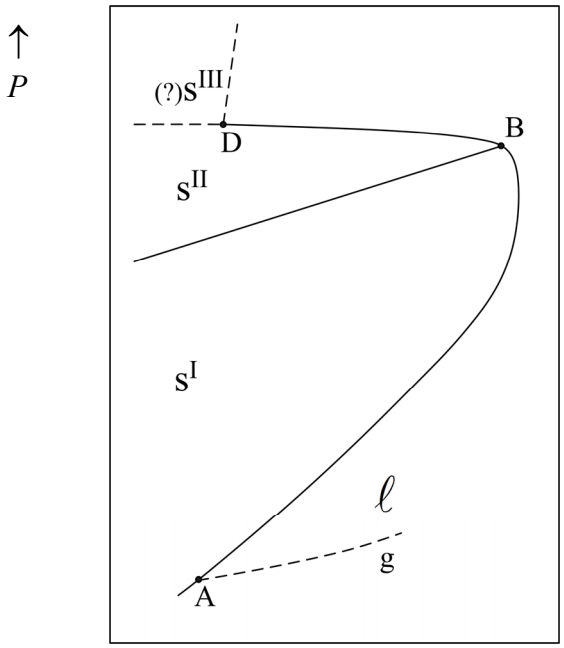


(c)

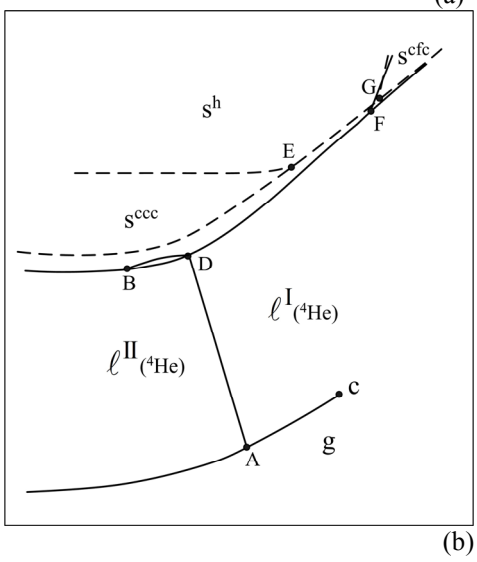
Ponto	Coordenadas	
	P/atm	*T*/K
A	1	391.5
B	1	409.1

T →

Figura 52.B. Diagramas (*P*, *T*) de diversas substâncias puras, com indicação das coordenadas de alguns pontos notáveis sobre as curvas de equilíbrio de fases. Legenda: (a) – enxofre; (b) – fósforo; (c) – p-azoxianisole. (Valores aproximados).

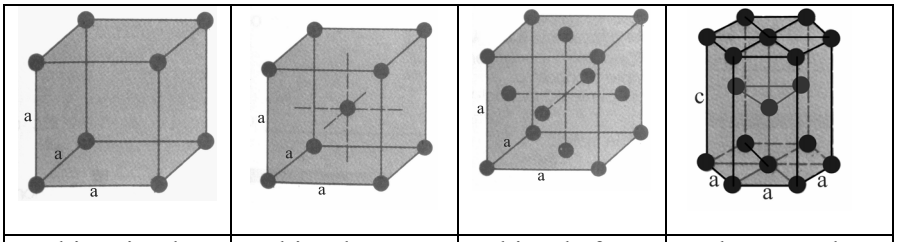


Ponto	Coordenadas	
	T/K	*P*
A	4020	12.6 MPa
B	4100	12.8 Gpa
C	≈ 1300	≈ 63 GPa



Ponto	Coordenadas	
	T/K	*P*
A	2.19	5.15 kPa
B	1.463	2.6 MPa
C	5.1	233 kPa
D	1.723	3.0 MPa
E	3.138	13.72 MPa
F	14.9	100 MPa
G	16	160 MPa

Figura 52.C. Diagramas (*P*, *T*) de diversas substâncias puras, com indicação das coordenadas de alguns pontos notáveis sobre as curvas de equilíbrio de fases. Legenda: (a) – Carbono s^{I}(grafite), s^{II} (diamante), s^{III}(metálico); (b) – hélio 3 (^{3}He) (- - -) e hélio 4 (^{4}He) (—). ℓ^{II} é o ^{4}He superfluido. s^{ccc}, s^{cfc}, s^{h} são fases sólidas com estruturas cúbica de corpo centrado, cúbica de faces centradas e hexagonal, respectivamente. (Valores aproximados).



cúbica simples (c)	cúbica de corpo centrado (ccc)	cúbica de faces centradas (cfc)	hexagonal compacta (hc)

Figura 53. Algumas estruturas cristalinas mais comuns. Os comprimentos a e c são as constantes da rede cristalina.

enantiotrópicas: o enxôfre rômbico, s^{r}, e o enxôfre monoclínico, s^{m}. O domínio de estabilidade da fase monoclínica tem a particularidade de ser fechado, limitado por três pontos triplos. Em aquecimento rápido é possível passar directamente do sólido rômbico ao estado líquido sem formação do sólido monoclínico. Os cristais rômbicos de grandes dimensões encontrados na natureza terão sido, provavelmente, formados por arrefeciemnto do enxôfre líquido a pressões superiores à do ponto triplo tr_3. (As linhas tracejadas no diagrama da Figura 52 dizem respeito a equilíbrio entre fases metastáveis). Um caso curioso de metastabilidade é o do fósforo branco, representado por s^{I} na Figura 52.B(b), que é sempre metastável relativamente ao sólido s^{II}, fósforo vermelho. Trata-se de um caso de monotropia. O sólido s^{III} é o fósforo negro, estável a pressões da ordem dos 1200 MPa. Outras substâncias, como o carbono – Figura 52.C(a) – exibem a altas pressões formas sólidas, com estrutura muito diferente (diamante, que criataliza no sistema cúbico) da forma estável a pressões mais baixas (a grafite, que é hexagonal compacta, hc). A pressões muito altas alguns autores têm admitido a existência de carbono metálico (s^{III}).

Um exemplo característico de fases líquidas distintas é o do p-azoxianisole, Figura 52.B(c), que para além da fase líquida normal, ℓ, apresenta entre o domínio dessa fase e o do sólido uma fase (líquida) de propriedades peculiares: os chamados cristais líquidos, cℓ, por possuirem características volumétricas de um líquido e propriedades ópticas semelhantes às dos sólidos. A fase cℓ é anisotrópica, exibe birrefrangência e dá origem a fenómenos de interferência com a luz polarizada. Esta particularidade é atribuida à ordenação das moléculas segundo duas direcções, a longa distância. Sublinhe-se que os chamados cristais líquidos (cℓ) constituem uma verdadeira fase líquida, na qual não é possível identificar quaisquer cristais. Para finalizar a apresentação destes poucos exemplos que ilustram a grande variedade de diagramas (*P*, *T*) refira-se, ainda, o caso do hélio – Figura 52.C(b). É o único sistema conhecido (de um componente) onde é possível distinguir para o isótopo ^{4}He duas fases líquidas isotrópicas, o hélio-I e o hélio-II. A segunda tem propriedades interessantíssimas, que justificam por si sós a vastíssima bibliografia que tem sido publicada, designadamente um numeroso corpo de monografias decorrente de décadas de investigação, desde o trabalho pioneiro de Kamerlingh-Onnes (1912). Devido à sua mensuravelmente nula viscosidade, o hélio-II, denominado superfluido, tem a particularidade de subir as paredes dos vasos em que está contido[(83)], podendo (inclusive) escoar-se através de poros do vidro normal. Quer a interpretação destes fenómenos, quer a do chamado efeito de fonte, que também se observa no hélio-II, caem nitidamente fora do âmbito do presente curso, pelo que não entraremos aqui em detalhes. No entanto, importa chamar a atenção para certas pecularidades do diagrama (*P*, *T*) do hélio: não existe um ponto triplo (s+ℓ+g); é impossível observar solidificação à pressão atmosférica, por mais baixa que seja a temperatura; a inclinação da curva de fusão

---

(83) *cf.* K. Mendelsson*, Em demanda do zero absoluto*, Biblioteca Universitária Inova, Lisboa (1968).

é nula a zero kelvin; a linha de transição ($\overline{\mathrm{AD}}$), entre os dois líquidos, correspondente a uma transição de segunda ordem (cuja caracterização se fará adiante).

Estimativa de propriedades críticas

As propriedades críticas das substâncias puras, T_c, P_c e V_c desempenham um papel importantíssimo nos cálculos de Termodinâmica e são utilizadas com frequência, nomeadamente no contexto das aplicações do princípio dos estados correspondentes, como se verá (*cf.* pg 365). Como se viu (*cf.* secção **27**) a medição rigorosa de propriedades críticas é difícil, pelo que muitos dos valores tabelados não foram determinados experimentalmente. Existem alguns artigos de revisão (e selecção) de propriedades críticas[(84)] mas não se encontram na literatura valores para novos compostos que são de grande interesse prático (por exemplo na área do ambiente). Dentre as coordenadas do ponto crítico das substâncias puras – T_c, P_c, $V_{m,c}$ – a temperatura crítica é, sem dúvida, aquela que tem sido medida com maior precisão e maior frequência relativa, seguindo-se-lhe, pela ordem decescente, a pressão crítica e o volume molar crítico. Deste último ($V_{m,c}$) poucos serão, mesmo, os valores com origem experimental. Isto levanta a questão de saber fazer estimativas confiáveis sempre que os valores das propriedades críticas, necessários para as aplicações, não se encontrem medidos ou disponíveis em tabelas fidedignas. Por esta razão têm sido desenvolvidos métodos de estimativa das propriedades críticas das substâncias puras, que importa referir. Duma forma geral, estes métodos são aplicáveis a substâncias moleculares complexas, em que faça sentido considerar a contribuição dos grupos que as constituem. O trabalho fundador neste domínio deve-se a A. L. Lydersen (1955), que tem sido aperfeiçoado e ampliado ao longo dos anos. Nas últimas décadas, por aplicação das técnicas do domínio da estatística e da computação foi possível determinar valores das contribuições para as propriedades

---

(84) Veja-se por exemplo D. Ambrose, *Vapour-liquid critical properties*, NPL, Teddington, NPL Rep. Chem. 107, 1980.

críticas dos grupos mais representativos que constituem as moléculas. Alguns métodos mais utilizados na estimativa das propriedades críticas são modificações simples do método de cálculo proposto por Lydersen. Dentre esses métodos, embora os que foram desenvolvidos nos anos 1970 por D. Ambrose [2,3], no National Physical Laboratory (U. K.), dêem resultados marginamente superiores aos devidos a K. G. Joback (1984) [4], referiremos aqui estes últimos, que são de aplicação mais directa. Segundo Joback as coordenadas críticas de uma substância pura podem ser determinadas por:

$$T_{\mathrm{c}} = T_{\mathrm{b}}\left[0.584 + 0.965\sum_{\mathrm{k}} \mathrm{n_k}\Delta_{T_{\mathrm{c}},\mathrm{k}} - \left(\sum_{\mathrm{k}} \mathrm{n_k}\Delta_{T_{\mathrm{c}},\mathrm{k}}\right)^2\right]^{-1} \quad , \qquad (201)$$

$$P_{\mathrm{c}} = \left(0.113 + 0.0032\mathrm{n_A} - \sum_{\mathrm{k}} \mathrm{n_k}\Delta_{P_{\mathrm{c}},\mathrm{k}}\right)^{-2} \quad , \qquad (202)$$

e

$$V_{\mathrm{m,c}} = 17.5 + \sum_{\mathrm{k}} \mathrm{n_k}\Delta_{V_{\mathrm{c}},\mathrm{k}} \quad . \qquad (203)$$

onde T_c/K, T_b/K, P_c/bar e $V_{m,c}$ /(cm^3·mol^{-1}). Nestas expressões n_A é o número de átomos na molécula e $\Delta_{T_c,k}$, $\Delta_{P_c,k}$ e $\Delta_{V_c,k}$, são, respectivamente, as contribuições (tabeladas) do grupo k (em número igual a n_k) para os valores de T_c, P_c e $V_{m,c}$. Os valores dos incrementos Δ correspondentes às diversas contribuições estão registadas na Tabela 18, que também inclui as contribuições para a estimativa da temperatura de ebulição normal, T_b, e da temperatura de fusão à pressão de 1 atm, T_f. Deve sublinhar-se que na eq. (201) devem usar-se para T_b, preferivelmente, valores experimentais confiáveis. As estimativas de T_b/K obtêm-se dos incrementos registados na Tabela 18 por aplicação de :

$$T_{\mathrm{b}} = 198 + \sum_{\mathrm{k}} \mathrm{n_k}\Delta_{T_{\mathrm{b}},\mathrm{k}} \quad , \qquad (204)$$

enquanto os de T_f / K são obtidos de:

$$T_{\mathrm{f}} = 122 + \sum_{\mathrm{k}} \mathrm{n_k}\Delta_{T_{\mathrm{f}},\mathrm{k}} \quad , \qquad (205)$$

Tabela 18.
Contribuições, Δ, dos grupos para o valor das propriedades críticas, T_c, P_c e $V_{m,c}$, para a temperatura de ebulição normal, T_b, e para a temperatura de fusão à pressão de 1 atm, T_f segundo o método de Joback [4].

grupo	$\Delta_{T_{c,k}}$	$\Delta_{P_{c,k}}$	$\Delta_{V_{c,k}}$	$\Delta_{T_{b,k}}$	$\Delta_{T_{f,k}}$
Incrementos para substâncias alifáticas					
$-CH_3$	0.0141	−0.0012	65	23.58	−5.10
$>CH_2$	0.0189	0	56	22.88	11.27
>CH–	0.0164	0.0020	41	21.74	12.64
>C<	0.0067	0.0043	27	18.25	46.43
$=CH_2$	0.0113	−0.0028	56	18.18	−4.32
=CH–	0.0129	−0.0006	46	24.96	8.73
=C<	0.0117	0.0011	38	24.14	11.14
=C=	0.0026	0.0028	36	26.15	17.78
≡CH	0.0027	−0.0008	46	9.20	−11.18
≡C–	0.0020	0.0016	37	27.38	64.32
Incrementos para substâncias aromáticas					
$-CH_2-$	0.0100	0.0025	48	27.15	7.75
>CH–	0.0122	0.0004	38	21.78	19.88
>C<	0.0042	0.0061	27	21.32	60.15
=CH–	0.0082	0.0011	41	26.73	8.13
=C<	0.0143	0.0008	32	31.01	37.02
Incrementos para substâncias halogenadas					
–F	0.0111	−0.0057	27	−0.03	−15.78
–Cl	0.0105	−0.0049	58	38.13	13.55
–Br	0.0133	0.0057	71	66.86	43.43
–I	0.0068	−0.0034	97	93.84	41.69
Incrementos para substâncias com oxigénio					
–OH(alcool)	0.0741	0.0112	28	92.88	44.45
–OH(fenol)	0.0240	0.0184	-25	76.34	82.83
–O–(sem anel)	0.0168	0.0015	18	22.42	22.23
–O–(anel)	0.0098	0.0048	13	31.22	23.05
>C=O(sem anel)	0.0380	0.0031	62	76.75	61.20
>C=O(anel)	0.0284	0.0028	55	94.97	75.97
O=CH–(aldeído)	0.0379	0.0030	82	72.24	36.90
–COOH(ácido)	0.0791	0.0077	89	169.09	155.50
–COO–(ester)	0.0481	0.0005	82	81.10	53.60
=O(outras subst.)	0.0143	0.0101	36	−10.50	2.08
Incrementos para substâncias com azoto					
$-NH_2$	0.0243	0.0109	38	73.23	66.89
>NH (sem anel)	0.0295	0.0077	35	50.17	52.66
>NH (anel)	0.0130	0.0114	29	52.82	101.51
>N– (sem anel)	0.0169	0.0074	9	11.74	48.84
–N= (sem anel)	0.0255	−0.0099	–	74.60	–
–N= (anel)	0.0085	0.0076	34	57.55	68.40
–CN	0.0496	−0.0101	91	125.66	59.89
$-NO_2$	0.0437	0.0064	91	152.54	127.24
Incrementos para substâncias com enxofre					
–SH	0.0031	0.0084	63	63.56	20.09
–S– (sem anel)	0.0119	0.0049	54	68.78	34.40
–S– (anel)	0.0019	0.0051	38	52.10	79.93

É interessante referir o método devido a Wilson e Jasperson [4], proposto em 1966, utilizado na estimativa de T_c e de P_c tanto de compostos orgânicos como inorgânicos. Tem a particularidade de utilizar contribuições atómicas (desinadas por contribuições de 1ª ordem) e contribuições de grupos (contribuições de 2ª ordem). Dada a raridade de métodos aplicáveis a moléculas inorgânicas e a importância que a estimativa de propriedades críticas pode ter para este conjunto de substâncias o método de Wilson e Jasperson é também aqui descrito. As equações a aplicar são:

$$T_c = \frac{T_b}{\left(0.048271 - 0.019846 N_{ar} + \sum_k n_k \Delta T_{c,k} + \sum_j n_j \Delta T_{c,j}\right)^{0.2}} \quad , \qquad (206)$$

$$P_c = \frac{0.0186233 T_c}{\left[-0.96601 + \exp(Y)\right]} \quad , \qquad (207)$$

onde

$$Y = -0.00922295 - 0.0290403 N_{ar} + 0.041 \times \left(\sum_k n_k \Delta_{P_c,k} + \sum_j n_j \Delta_{P_c,j} \right) \quad . (208)$$

Nas eqs. (206) e (208) N_{ar} designa o número de anéis na molécula, n_k é o número de átomos do tipo k e n_j é o número de grupos do tipo j. Na Tabela 19 (a) encontram-se as contribuições atómicas para a temperatura crítica e para a pressão crítica. Na Tabela 19 (b) registam-se as contribuições de grupos.

As técnicas devidas a Joback para a estimativa de propriedades críticas conduzem a incertezas médias inferiores a 5 % para T_c, e cerca de 2 % para P_c. Da aplicação do método de Wilson e Jasperson resultam desvios semelhantes para T_c e P_c. O método de Joback é recomendado para a estimativa do volume crítico. Os desvios não ultrapassam geralmente 7 %, em especial no caso em que a previsão incide em compostos orgânicos de peso molecular mais elevado. Para T_b, eq. (201), os desvios espectáveis são da ordem dos 4%, ao passo que para T_f pelo método de Joback se cifram em 11 %. A incerteza das estimativas de T_b e de T_f pelo método de Joback rondarão, portanto, 15K e 25 K, respectivamente.

Tabela 19(a)
Contribuições atómicas (1ª ordem) no método de Wilson e Jasperson para as eqs.(206) e (208).(*cf*. ref. [4]).

Átomo	$\Delta_{T_{c,k}}$	$\Delta_{P_{c,k}}$	Átomo	$\Delta_{T_{c,k}}$	$\Delta_{P_{c,k}}$
H	0.002793	0.12660	Br	0.012447	0.97151
D	0.002793	0.12660	Kr	0.013300	1.11000
T	0.002793	0.12660	Rb	–0.027000	–
He	0.320000	0.43400	Zr	0.175000	1.11000
B	0.019000	0.91000	Nb	0.017600	2.71000
C	0.008532	0.72983	Mo	0.007000	1.69000
N	0.019181	0.44805	Sn	0.020000	1.95000
O	0.020341	0.43360	Sb	0.010000	–
F	0.008810	0.32868	Te	0.000000	0.43000
Ne	0.036400	0.12600	I	0.005900	1.31593
Al	0.088000	6.05000	Xe	0.017000	1.66000
Si	0.020000	1.34000	Cs	–0.027500	6.33000
P	0.012000	1.22000	Hf	0.219000	1.07000
S	0.007271	1.04713	Ta	0.013000	–
C	0.011151	0.97711	W	0.011000	1.08000
Ar	0.016800	0.79600	Re	0.014000	–
Ti	0.014000	1.19000	Os	–0.050000	–
V	0.018600	–	Hg	0.000000	–0.08000
Ga	0.059000	–	Bi	0.000000	0.69000
Ge	0.031000	1.42000	Rn	0.007000	2.05000
As	0.007000	2.68000	U	0.015000	2.04000
Se	0.010300	1.20000			

Tabela 19(b)
Contribuições de grupos (2ª ordem) no método de Wilson e Jasperson para as eqs.(206) e (208). (*cf*. ref. [4]).

grupo	$\Delta_{T_{c,j}}$	$\Delta_{P_{c,j}}$	grupo	$\Delta_{T_{c,j}}$	$\Delta_{P_{c,j}}$
–OH, C_4 ou C_n(n<4)	0.0350	0.00	–COO–	–0.0150	0.00
–OH, C_5 ou C_n(n>5)	0.0100	0.00	–CN	0.0170	1.50
–O–	–0.0075	0.00	$–NO_2$	–0.0200	1.00
–NH2, >NH, >N–	–0.0040	0.00	Haleto orgânico		
–CHO	0.0000	0.50	(por molécula)	0.0020	0.00
>CO	–0.0550	0.00	–SH, –S–, –SS–	0.0000	0.00
–COOH	0.0170	0.50	Ligação siloxano	–0.0250	–0.50

No exercício a seguir exemplifica-se a utilização destes métodos na estimativa das propriedades críticas.

Exercício 27

Estimar as propriedades críticas das seguintes substâncias:
(a) 1-cloro-2,2 difluoroetileno;
(b) p-dibenzodioxina;
(c) água;
(d) amoníaco.
Comparar com os valores da literatura dados na tabela a seguir.

Composto	T_b/K	M	T_c/K	P_c/bar	$V_{c,m}$/cm^3·mol^{-1}
1-cloro-2,2 difluoroetileno	254.6	98.48	400.6	44.60	197
p-dibenzodioxina	556.7	184	desc.	desc.	desc.
água	373.15	18.015	647.3	221.2	57.1
amoníaco	239.8	17.031	405.5	113.5	72.5

Resolução

(a) Para o 1-cloro-2,2 difluoroetileno, pelo método de Joback:

grupo	$\Delta_{T_{c,k}}$	$\Delta_{P_{c,k}}$	$\Delta_{V_{c,k}}$	$\Delta_{T_{b,k}}$
=CH–	0.0129	–0.0006	46	24.96
=C<	0.0117	0.0011	38	24.14
–F	(2) ×(0.0111)	(2)×(–0.0057)	(2)×(27)	(2)×(–0.03)
–Cl	0.0105	–0.0049	58	38.13
∑	0.0573	–0.0158	196	87.17

Assim: $\sum_k n_k \Delta_{T_{c,k}} = 0.0573$, $\sum_k n_k \Delta_{P_{c,k}} = -0.0158$, $\sum_k n_k \Delta_{V_{c,k}} = 196$

$\sum_k n_k \Delta_{T_{b,k}} = 87.17$, e o número de átomos é n_A=6 (C_2HClF_2).

Com as eqs. (201) a (205) e com T_b = 254.6 K:

$$T_c = (254.6) \times \left[0.584 + (0.9659)(0.0573) - (0.0573)^2\right]^{-1} = 400.3 \text{ K} ,$$

$$P_c = \left[0.113 + 0.0032 \times 6 - (-0.0158)\right]^{-2} = 45.7 \text{ bar} ,$$

$$V_{m,c} = 17.5 + 196 = 213.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} ,$$

$$T_b = 198 + 87.7 = 285.7 \text{ K}$$

Os desvios percentuais são 0%, 2 %, 9 % e 12 % para T_c, P_c, $V_{m,c}$ e T_b.
Aplicando o método de Wilson e Jasperson, obtém-se:

Átomos	$\Delta_{T_{c,k}}$	$\Delta_{P_{c,k}}$
H	0.002793	0.12660
C	0.008532	0.72983
F	(2) ×(0.008810)	(2)×(0.32868)
Cl	0.011151	0.97711
∑	0.040096	2.4909

Assim: $\sum_k n_k \Delta_{T_{c,k}} = 0.040096$, $\sum_k n_k \Delta_{P_{c,k}} = -0.0158$, e o número de anéis armáticos é igual a zero, $N_{ar}=0$.

Com as eqs. (206) a (208), considerando contribuições de primeira ordem e com $T_b = 254.6$ K:

$$T_c = (254.6) \times \left[0.048271 + 0.040096\right]^{-0.2} = 413.6 \text{ K} ,$$

$$Y = -0.00922295 + (0.041)(2.4909 - 0.0158) = 0.09226$$

$$P_c = \frac{(0.0186233)(413.6)}{\left(-0.96601 + e^{0.09226}\right)} = 59.0 \text{ bar} ,$$

Para as contribuições de segunda ordem temos de considerar a contribuição do grupo C_n (n=2): igual a 0.0350 para a temperatura crítica, e zero para a pressão crítica. Será:

$$T_c = (254.6) \times \left[0.048271 + 0.040096 + 0.0350\right]^{-0.2} = 386.9 \text{ K} ;$$

e a pressão crítica não sofre alteração. Os desvios percentuais são 3% e 31 % para T_c e P_c. É interessante notar que a regra empírica $T_c \approx 3/2\ T_b$ origina T_c=382 K um valor que se afasta apenas 5% do registado experimentalmente. O método de Klincewicz conduz a T_c=393.4 K que se desvia apenas em 2%. Em suma: para uma substância teste, exigente na aplicação dos métodos de estimativa, como é o caso de um hidrocarboneto substituído com halogéneos o método de Joback conduz a bons resultados no cálculo das propriedades críticas. O método de Klincewicz reproduz com maior rigor a temperatuta crítica. O método de Wilson e Jasperson fornece uma má estimativa da pressão crítica, o que não constitui regra.

(b) A dibenzo-p-dioxina possui a estrutura molecular ilustrada na Figura A.

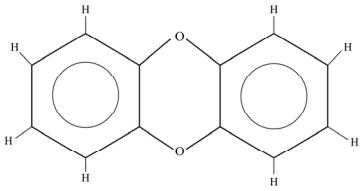


Figura A. Estrutura molecular da dibenzo-p-dioxina.

Para o método de Joback:

grupo	$\Delta_{T_{c,k}}$	$\Delta_{P_{c,k}}$	$\Delta_{V_{c,k}}$	$\Delta_{T_{b,k}}$
=CH– (anel)	(8)×(0.0082)	(8)×(0.0011)	(8)×(41)	(8)×(26.73)
=C< (anel)	(4)×(0.0143)	(4)×(0.0008)	(4)×(32)	(4)×(31.01)
–O– (anel)	(2) ×(0.0098)	(2)×(0.0048)	(2)×(13)	(2)×(31.22)
∑	0.1424	0.0216	482	400.32

Assim: $\sum_k n_k \Delta_{T_{c,k}} = 0.1424$, $\sum_k n_k \Delta_{P_{c,k}} = 0.0216$, $\sum_k n_k \Delta_{V_{c,k}} = 482$, $\sum_k n_k \Delta_{T_{b,k}} = 400.32$, e o número de átomos é n_A=22 ($C_{12}H_8O_2$).

Com as eqs. (198) a (202) e sendo T_b = 254.6 K:

$$T_c = (556.7)\times\left[0.584 + (0.9659)(0.1424) - (0.1424)^2\right]^{-1} = 793.8 \text{ K} \ ,$$

$$P_c = \left[0.113 + (0.0032)(22) - (0.0216)\right]^{-2} = 38.2 \text{ bar} \ ,$$

$$V_{m,c} = 17.5 + 482 = 500 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} \ ,$$

$$T_b = 198 + 400.32 = 598.3 \text{ K}$$

O desvio percentual em T_b é de 7%.

Aplicando o método de Wilson e Jasperson:

Átomos	$\Delta_{T_{c,k}}$	$\Delta_{P_{c,k}}$
H	(8)×(0.002793)	(8)×(0.12660)
C	(12)×(0.008532)	(12)×(0.72983)
O	(2) ×(0.020341)	(2)×(0.43360)
∑	0.16540	10.63796

Assim: $\sum_k n_k \Delta_{T_{c,k}} = 0.16540$, $\sum_k n_k \Delta_{P_{c,k}} = 10.6396$, e o número de anéis aromáticos é igual a dois, N_{ar} =2.

Com as eqs. (205) a (208), considerando contribuições de primeira ordem e com T_b = 556.7 K:

$$T_c = (556.7)\times\left[0.048271 - (0.019846)(2) + 0.16540\right]^{-0.2} = 789.8\text{K} \ ,$$

$$Y = -0.00922295 - (0.0290403)(2) + (0.041)(10.6396) = 0.36891$$

$$P_c = \frac{(0.0186233)(789.8)}{\left(-0.96601 + e^{0.36891}\right)} = 30.6 \text{ bar} \ ,$$

Para as contribuições de segunda ordem temos de considerar a contribuição do grupo –O–: igual a (2)×(–0.0075) para a temperatura crítica e zero para a pressão crítica. Será:

$$T_c = (556.7)\times\left[0.048271 - (0.019846)(2) + 0.16540 - (2)(0.0075)\right]^{-0.2}$$

=804 K ;

a pressão crítica não sofre alteração. Como se pode observar os métodos de Joback e o de Wilson e Jasperson originam valores parecidos de T_c. Para a pressão crítica os valores, embora difiram, são de ordem de grandeza igual. Para a dibenzo-p-dioxina não se encontraram na literatura valores das propriedades críticas. A regra empírica $T_c \approx 3/2\ T_b$ origina T_c=835 K um valor que difere cerca de 4% do calculado pelos métodos de Joback e de Wilson e Jasperson. O método de Klincewicz conduz a T_c=805.7 K que é praticamente o valor encontrado nos métodos de Joback e de Wilson e Jasperson.

(c) Para a água apenas podemos aplicar o método de Wilson e Jasperson:

Átomos	$\Delta_{T_{c,k}}$	$\Delta_{P_{c,k}}$
H	(2)×(0.002793)	(2)×(0.12660)
O	(1) ×(0.020341)	(1)×(0.43360)
∑	0.025927	0.6868

Assim: $\sum_k n_k \Delta_{T_{c,k}} = 0.025927$, $\sum_k n_k \Delta_{P_{c,k}} = 0.6868$, e o número de anéis aromáticos é igual a zero, N_{ar} =0.

Com as eqs. (206) a (208), considerando contribuições de primeira ordem, com T_b = 373.15 K:

$$T_c = (373.15)\times\left[0.048271 + 0.025927\right]^{-0.2} = 627.8 \text{ K} \quad ,$$

$$Y = -0.00922295 + (0.041)(0.6868) = 0.018936$$

$$P_c = \frac{(0.0186233)(647.3)}{\left(-0.96601 + e^{0.018936}\right)} = 227 \text{ bar} \quad ,$$

Para as contribuições de segunda ordem temos de considerar a contribuição do grupo –O–: igual a –0.0075 para a temperatura crítica e zero para a pressão crítica. Será:

$$T_c = (373.15)\times\left[0.048271 + 0.025927 - (0.0075)\right]^{-0.2} = 641.3 \text{ K} \quad ;$$

a pressão crítica não sofre alteração. Os desvios em T_c são de 3% e de 1%, respectivamente para a primeira ordem e segunda ordem. O desvio em P_c é de 3%. A regra empírica $T_c \approx 3/2\ T_b$ origina T_c=560 K um valor que difere em 13% do que está tabelado na literatura. O método de Klincewicz origina T_c=573 K (desvio de 11%).

(d) Aplicando o método de Wilson e Jasperson ao amoníaco tem-se:

Átomos	$\Delta_{T_{c,k}}$	$\Delta_{P_{c,k}}$
H	(3)×(0.002793)	(3)×(0.12660)
N	(1) ×(0.019181)	(1)×(0.44805)
$\sum$	0.02756	0.82785

Assim: $\sum_k n_k \Delta_{T_{c,k}} = 0.02756$, $\sum_k n_k \Delta_{P_{c,k}} = 0.82785$, e o número de anéis aromáticos é igual a zero, N_{ar} =0.

Das eqs. (206) a (208), considerando contribuições de primeira ordem, com T_b = 239.8 K:

$$T_c = (239.8)\times\left[0.048271 + 0.02756\right]^{-0.2} = 401.7 \text{ K} \quad ,$$

$$Y = -0.00922295 + (0.041)(0.82785) = 0.0247189$$

$$P_c = \frac{(0.0186233)(405.5)}{\left(-0.96601 + e^{0.0247189}\right)} = 128 \text{ bar} \quad ,$$

Para as contribuições de segunda ordem temos de considerar a contribuição do grupo >N–: igual a –0.004 para a temperatura crítica e zero para a pressão crítica. Será:

$$T_c = (239.8)\times\left[0.048271 + 0.02756 - (0.004)\right]^{-0.2} = 406.1 \text{ K} \ ;$$

e a pressão crítica não sofre alteração. O valor de T_c calculado com a contribuição de segunda ordem é praticamente o mesmo que o tabelado na literatura – o de primeira ordem desvia-se apenas 1%. O desvio em P_c é de 12%. Pelo método de Klincewicz obtém-se T_c=385.6 K que corresponde a um desvio de 5%.

Examinando os valores da temperatura de ebulição normal, T_b, e da temperatura crítica, T_c, para um grande número de substâncias puras é possível concluir, com base empírica, que

$$T_c \cong \frac{3}{2} T_b \quad . \tag{209}$$

Esta relação é grosseira. K. M. Klincewicz[85] encontrou uma relação surpeendentemente simples, que relaciona T_b e T_c, com desvios muito mais baixos (da ordem de 1 a 2%):

$$T_c = 50.2 - 0.16M + 1.41T_b \quad , \tag{210}$$

onde T_b/K, T_c/K e M é a massa molar relativa da substância.

Exercício 28

A sílica (SiO_2) apresenta diferentes formas polimórficas entre as quais o quartzo (α), estável à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, e a coesite, estável a alta pressão - da ordem dos 2 GPa (1GPa = 10^9 Pa). Dos estudos de Swamy e Saxena sobre o diagrama de fases da sílica [*J. Geophysical Research* **99** (1994) 787] pode concluir-se que a variação da energia de Gibbs na transformação quartzo (α) $\rightarrow$ coesite à temperatura de 298.15 K e a 1 atm é $\Delta^{\text{coes}}_{\alpha} G_m^{\circ} = G_{\text{m}}^{\text{coes},\circ} - G_{\text{m}}^{\alpha,\circ} = G_{\text{m}}(\text{coesite}, 1\,\text{atm}, 25^{\circ}\text{C}) - G_{\text{m}}(\text{quartzo } \alpha,\ 1\ \text{atm}, 25^{\circ}\text{C}) = 4086\ \text{J mol}^{-1}$. Do mesmo estudo retira-se que os volumes molares do quartzo(α) e da coesite nas mesmas condições de temperatura e de pressão são, respectivamente, 22.688 e 20.641 $\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$.

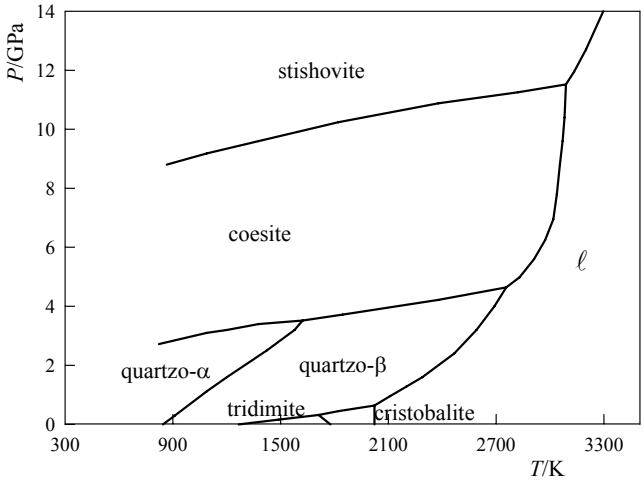


Figura 28.1. Diagrama de fases da sílica. Adaptado de V. Swamy, S. K. Saxena, *J. Geophysical Research* **99** (1994) 787.

(85) K. M. Klincewicz, R. C. Reid. *AIChE J.* **30** (1984) 137.

Calcular a pressão necessária para converter quartzo (α) em coesite à temperatura de 25 ºC. Comparar com o valor ($P \cong 2$ GPa) obtido no estudo anteriormente mencionado.
(Sugestão: admitir que os sólidos quartzo α e coesite são incompressíveis.)

Resolução

O quartzo α e a coesite são duas formas polimórficas da sílica (SiO_2). Como $\Delta^{\text{coes}}_{\alpha} G_m^{\circ} > 0$ a 25 ºC e a 1 atm, conclui-se que, nestas condições, a fase estável é o quartzo α e a coesite a fase metaestável. (Se fosse $\Delta^{\text{coes}}_{\alpha} G_m^{\circ} = 0$ ou seja $G_m^{\text{coes}} = G_m^{\alpha}$ estaríamos perante a situação em que ambas as fases sólidas coexistiriam como fases estáveis em equilíbrio.) O que se pretende calcular é a pressão de equilíbrio, P, necessária para converter quartzo (α) em coesite à temperatura de 25 ºC, ou melhor, obter a pressão que satifaz a relação:

$$G_m^{\text{coes}}(P, 298.15\,\text{K}) = G_m^{\alpha}(P, 298.15\,\text{K}) .$$

A função de Gibbs de cada uma das fases é variável com a pressão e a temperatura. Neste caso a temperatura é fixa (T=298.15 K) e, de acordo com a eq. (26), é

$$\left(\frac{\partial G_m^{\alpha}}{\partial P}\right)_{T=298.15\text{K}} = V_m^{\alpha}(T = 298.15\text{K}, P)$$

e

$$\left(\frac{\partial G_m^{\text{coes}}}{\partial P}\right)_{T=298.15\text{K}} = V_m^{\text{coes}}(T = 298.15\text{K}, P) \quad .$$

Separando variáveis e integrando entre P =1atm (101325 Pa) e P, à temperatura T=298.15 K, vem para cada fase:

$$\int_{G(298.15\,\text{K},101325\,\text{Pa})}^{G(298.15\,\text{K},P)} \mathrm{d}G_m^{\alpha} = \int_{P=101325\,\text{Pa}}^{\text{P}} V_m^{\alpha}(298.15\,\text{K}, P)\,\mathrm{d}P$$

e

$$\int_{G(298.15\,\text{K},101325)}^{G(298.15\,\text{K},P)} \mathrm{d}G_m^{\text{coes}} = \int_{P=101325\,\text{Pa}}^{\text{P}} V_m^{\text{coes}}(298.15\,\text{K}, P)\,\mathrm{d}P$$

.

Considerando que tanto o quartzo como a coesite são imcompressíveis, é:

$$V_m^{\alpha}(T = 298.15\text{K}, P) = V_m^{\alpha}(T 298.15\text{K}, P = 101325\,\text{Pa})$$

e

$$V_m^{\text{coes}}(T = 298.15\text{K}, P) = V_m^{\text{coes}}(T = 98.15\text{K}, P = 101325\,\text{Pa})$$

Assim, tem-se:

$$G_m^{\alpha}(298.15\text{ K, P}) - G_m^{\alpha,\circ} = V_m^{\alpha}(T = 298.15\text{K}, P = 101325\,\text{Pa})\,(P - 101325)$$

$$G_m^{\text{coes}}(298.15\text{ K, P}) - G_m^{\text{coes},\circ} = V_m^{\text{coes}}(T = 298.15\text{K}, P = 1\text{atm})\,(P - 101325)$$

ou seja

$$G_{\mathrm{m}}^{\alpha}(298.15\ \mathrm{K},\ \mathrm{P}) = G_{\mathrm{m}}^{\alpha,\circ} + V_{\mathrm{m}}^{\alpha}(T = 298.15\mathrm{K}, P = 1\mathrm{atm})\,(P - 101325)$$

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{coes}}(298.15\mathrm{K},\mathrm{P}) = \mathrm{G}_{\mathrm{m}}^{\mathrm{coes},\circ} + V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{coes}}(T = 298.15\mathrm{K},\ P = 101325\mathrm{Pa})\,(P - 101325)\,.$$

Considerando que a 298.15 K e à pressão P a condição de equilíbrio termodinâmico entre o quartzo α e a coesite é

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{coes}}(P, 298.15\,\mathrm{K}) = G_{\mathrm{m}}^{\alpha}(P, 298.15\,\mathrm{K})$$

virá

$$G_{\mathrm{m}}^{\alpha,\circ} + 22.688\,(P - 101325) = \mathrm{G}_{\mathrm{m}}^{\mathrm{coes},\circ} + 20.641(P - 101325)\ ,$$

equação que, resolvida em ordem à pressão, fornece

$$P = 101325 + \frac{\Delta_{\alpha}^{\mathrm{coes}} G_{\mathrm{m}}^{\circ}}{V_{\mathrm{m}}^{\alpha}(T = 298.15\mathrm{K}, P = 101325\,\mathrm{Pa}) - V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{coes}}(T = 298.15\mathrm{K}, P = 101325\,\mathrm{Pa})}\ .$$

Substituindo valores,

$$P = 101325 + \frac{4086}{22.688\times10^{-6} - 20.641\times10^{-6}} =$$

$$= 1.996 \times 109\ \mathrm{Pa} = 1.996\ \mathrm{GPa}\ ,$$

que é da ordem do referido por Swamy e Saxena para a transformação estável quartzo (α) → coesite à temperatura de 298.15 K.

28. Equilibrio de fases das substâncias puras: tratamento quantitativo

A aproximação fenomenológica que acabámos de fazer dá uma ideia qualitativa, geométrica, da representação do equilíbrio de fases nos planos (P,V_{m}), (V_{m},T) e (P,T). Este último é, talvez, o mais útil para a compreensão dos fenómenos. Sendo a Termodinâmica uma ciência de rigor, impõe-se que se empreenda o tratamento quantitativo do assunto para estabelecer relações precisas entre as variáveis intensivas que governam o equilíbrio de fases. Para isto, considerem-se as fases α e β e dois estados de equilíbrio, A e B, sobre a curva de equilíbrio das duas fases (Figura 54).

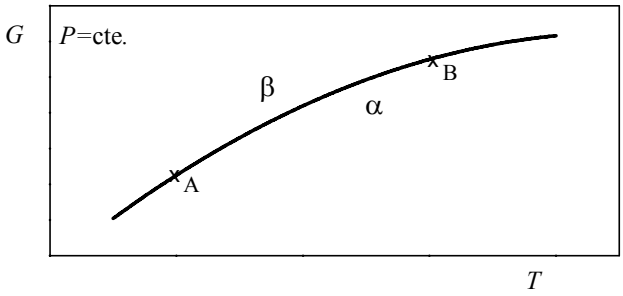


Figura 54. Linha de equilíbrio termodinâmico das fases α e β (esquemática). A e B, são dois estados de equilíbrio.

Uma vez que A e B são estados de equilíbrio, a função de Gibbs tem que ser igual nas duas fases; isto é: $(G^{\alpha})_A=(G^{\beta})_A$ e $(G^{\alpha})_B=(G^{\beta})_B$. Podendo os estados A e B ser tão próximos quanto se queira, no limite, quando a proximidade de A e B se reduz a um infinitésimo, das condições de equilíbrio anteriores resulta que:

$$\mathrm{d}G^{\alpha}=\mathrm{d}G^{\beta} \quad . \tag{211}$$

Daqui, recordando a eq. (35), podemos escrever:

$$V_{\mathrm{m}}^{\alpha}\mathrm{d}P - S_{\mathrm{m}}^{\alpha}\mathrm{d}T = V_{\mathrm{m}}^{\beta}\mathrm{d}P - S_{\mathrm{m}}^{\beta}\mathrm{d}T \quad ;$$

reagrupando vem:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}=\frac{(S_{\mathrm{m}}^{\alpha}-S_{\mathrm{m}}^{\beta})}{(V_{\mathrm{m}}^{\alpha}-V_{\mathrm{m}}^{\beta})}$$

ou seja

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}S_{\mathrm{m}}}{\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{\mathrm{m}}} \quad . \tag{212}$$

Por outro lado, como para as duas fases em equilíbrio é $G_{\mathrm{m}}^{\alpha}=G_{\mathrm{m}}^{\beta}$, terá que ser $\Delta_{\alpha}^{\beta}G=0$. Portanto, tendo em conta a eq. (31):

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}G_{\mathrm{m}}=\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{\mathrm{m}}-T\Delta_{\alpha}^{\beta}S_{\mathrm{m}}=0 \quad , \tag{213}$$

é

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}S_{\mathrm{m}}=\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{\mathrm{m}}/T \quad . \tag{214}$$

Substituindo em (212) teremos:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{\mathrm{m}}}{\mathrm{T}\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{\mathrm{m}}} \quad , \tag{215}$$

que é a **equação de Clapeyron** (1834). Esta equação governa todos os equilíbrios de fases (quaisquer que sejam α e β) nas **transições de primeira ordem**. Nas transições de primeira ordem as primeiras derivadas da função de Gibbs molar, são descontínuas, designadamente a entropia molar, $S_{\mathrm{m}}=-(\partial G_{\mathrm{m}}/\partial T)_P$, e o volume molar, $V_{\mathrm{m}}=(\partial G_{\mathrm{m}}/\partial P)_T$. Quer dizer, S_{m} e V_{m} sofrem variações finitas nessas transições (**mudanças de fase**). Na tentativa de estabelecer um critério geral, Ehrenfest definiu ordem de uma transição como sendo a ordem da mais baixa derivada da função de Gibbs que exibe descontinuidade na transição considerada. Esta definição veio a revelar-se inadapatada à realidade. De facto, de

acordo com essa definição, numa **transição de segunda ordem** os valores de S_m e de V_m permaneceriam inalterados (tal como T, P, G_m e, consequentemente, U_m, H_m e A_m), ao passo que $C_{P,m}$, α_P e κ_T deveriam exibir variações finitas, já que estas grandezas se podem exprimir como segundas derivadas da função de Gibbs:

$$\frac{C_P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathrm{T}}\right)_P = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right]_P = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \quad , \tag{216}$$

$$\alpha_P V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_P = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right)_{P,T} \quad , \tag{217}$$

$$\kappa_T V = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_T = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T \quad . \tag{218}$$

Ora, na realidade, a experiência veio mostrar que isto só se observa na transição dos supercondutores. Será este, portanto, o único caso conhecido de transições de segunda ordem, no sentido que Ehrenfest lhes conferiu. Há, no entanto, uma classe de transições (mudanças de fase) que satisfazendo, embora, a condição de continuidade de G e das suas primeiras derivadas, exibe descontinuidade infinita de $C_{P,m}$, α_P e κ_T : são as chamadas **transições - λ**, designação que deriva da forma da sua representação (Figura 55), de configuração semelhante à da letra grega com este nome.

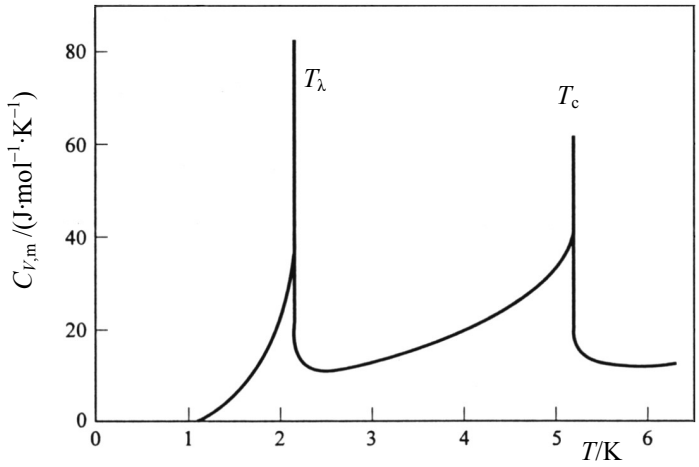


Figura 55. Capacidade calorífica molar do hélio (^{4}He) em função da temperatura. T_λ e T_c são, respectivamente, as temperaturas da chamada transição-λ e do ponto crítico. (Adaptado de M. R. Moldover, W. A. Little *Physical Review Letters,* **15** (1965) 54-56).

Entre os muitos exemplos de transições-λ que se poderiam citar contam-se: a transição líquido-gás no ponto crítico, as transformações ordem-desordem em compostos e ligas metálicas, a transição do ferromagnetismo para o paramagnetismo à temperatura de Curie, e a transição do hélio (^{4}He) entre o líquido ℓ^{II} e o líquido ℓ^{I}. Todas as mudanças de fase de que falámos atrás são de primeira ordem, à excepção da transição $\overline{AD}$ entre as duas fases líquidas do hélio [Figura 52.C(c)].

A equação de Clapeyron, quer na forma da eq. (212), quer sob a forma da eq. (215), é passível de uma primeira aplicação importante: permite justificar a inclinação relativa das curvas de equilíbrio de fases (de primeira ordem) nos diagramas (*P*, *T*), como a que se esquematizou na Figura 50. Efectivamente, recordando ordens de grandeza, sabemos que nas condições normais (ou não muito afastado delas) o volume molar dos gases é da ordem de um múltiplo de 10^4 cm^3·mol^{-1} (*cf.* lei de Boyle), muito superior ao volume molar dos líquidos, que, para substâncias simples, não ultrapassa, tipicamente, algumas dezenas de cm^3·mol^{-1}. Isto significa que na vaporização é $\Delta^{g}_{\ell}V_m = V^{g}_m - V^{\ell}_m \cong V^{g}_m$, visto que o volume molar do líquido pode considerar-se, em primeira aproximação, desprezável face a V^{g}_m. A ordem de grandeza destas quantidades não sofre alterações significativas na vizinhança do ponto triplo, pelo que, para o raciocínio semi-quantitativo que aqui nos interessa fazer, podemos considerar que $\Delta^{g}_{\ell}V_m \approx 10^4$ cm^3·mol^{-1}. Por outro lado, a entropia de vaporização molar das substâncias simples ronda os 10^2 J·mol^{-1}·K^{-1}, como por exemplo no caso do HCl (*cf.* Tabela 16, pg 144). Assim sendo, o quociente $\Delta^{g}_{\ell}S_m / \Delta^{g}_{\ell}V_m$ é da ordem de 10 kPa·K^{-1} (ou inferior). Quer dizer, a curva de vaporização no seu troço inicial, vizinho do ponto triplo, terá inclinações desta ordem de grandeza: quando a temperatura aumenta de 1 K a pressão de vapor aumentará de um valor da ordem de 10 kPa. A inclinação da curva de fusão é

muito maior. Embora, por um lado, a entropia de fusão, $\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} S_{\mathrm{m}}$, seja muito inferior à entropia de vaporização[86], a variação do volume molar associada ao fenómeno de fusão $\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} V_{\mathrm{m}}$, é em geral pequena, *i.e.*, os volumes molares do líquido e do sólido em equilíbrio raramente ultrapassa poucos $\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$. Acontece que esta variação de V_{m} pode ser positiva ou negativa consoante a fusão da substância seja acompanhada de expansão ou contracção. Quer seja positiva, quer seja negativa, podemos considerar como ordem de grandeza: $\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} V_{\mathrm{m}} \approx \pm 1\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$, que, combinada com o valor típico de $\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} S_{\mathrm{m}} \approx 10\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$, dará para a inclinação da curva de fusão $\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} S_{\mathrm{m}} / \Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} V_{\mathrm{m}} \approx \pm\ 10\ \mathrm{MPa \cdot K^{-1}}$, mil vezes superior (pelo menos) à inclinação da curva de vaporização. Finalmente, tendo em atenção que no ponto triplo (s+ℓ+g) é

$$\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}} = \Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m}} + \Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}} \quad , \tag{219}$$

podemos concluir que a entropia de sublimação, $\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}} S_{\mathrm{m}}$, é um pouco superior à entropia de vaporização. Como, por outro lado, o volume molar do sólido é desprezável face ao volume molar do gás (como acontece na vaporização) podemos concluir que na vizinhança do ponto triplo o quociente $\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}} S_{\mathrm{m}} / \Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}} V_{\mathrm{m}}$ e, portanto, o declive da curva de sublimação, é sempre superior (mas de ordem de grandeza não muito maior) ao que se observa na vaporização. Isto significa que a inclinação (dP/dT) da curva de sublimação na vizinhança do ponto triplo é maior do que a da curva de vaporização, embora não muito superior à desta.

Curva de vaporização e curva de sublimação

Mais do que conhecer a inclinação das curvas de equilíbrio em qualquer ponto do plano (P, T), estamos frequentemente mais interessados em saber como varia a pressão de equlíbrio em função da temperatura ao longo dessas linhas.

---

(86) Quando se passa do estado líquido ao estado gasoso (vaporização) o aumento da "desordem" do sistema molecular é muito maior do que quando se passa do estado sólido ao estado líquido (fusão).

Para encontramos a forma analítica das funções P = f(T) precisamos de fazer a integração da equação de Clapeyron, (215). Essa integração tem sido realizada por métodos aproximados já que $\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell}V_{\mathrm{m}}$ e $\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell}H_{\mathrm{m}}$ dependem da temperatura e da pressão, não permitindo a separação de variáveis. Acresce que a eq. (215) não é uma equação diferencial exacta, situação que introduz dificuldades adicionais. A forma mais simples de abordar a questão é a de começar a análise pela curva de vaporização. Considere-se, então, a eq. (215) aplicada ao caso particular da vaporização:

$$(\mathrm{d}P/\mathrm{d}T) = \Delta_{\ell}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}/(T\cdot\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}}V_{\mathrm{m}}) \quad . \tag{220}$$

Como vimos, nesta equação é $\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}}V_{\mathrm{m}} = V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}} - V_{\mathrm{m}}^{\ell}$. A temperaturas suficientemente inferiores à temperatura crítica (T<<T_{c}) o volume molar do líquido pode considerar-se desprezável face ao volume molar do gás (*cf*. Figura 47), $V_{\mathrm{m}}^{\ell} << V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}$. Por outro lado, nestas condições, a pressão de vapor das substâncias puras é suficientemente baixa para que a fase gasosa possa ser tratada, em primeira aproximação, como um gás perfeito: *i.e*., $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}} \approx \mathrm{R}T/P$. Sendo assim, teremos $\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}}V_{\mathrm{m}} \cong \mathrm{R}T/P$. Tendo em atenção a forma como a entalpia de vaporização varia com a temperatura (*cf*. Figura 56) poderemos admitir, em primeira aproximação, que a temperaturas suficientemente inferiores a T_{c} é $\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}} \approx$ constante. Com estas três condições simplificativas,

(*i*) $\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}}V_{\mathrm{m}} = V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}} - V_{\mathrm{m}}^{\ell} \cong V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}$;

(*ii*) $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}} \approx \mathrm{R}T/P$

(*iii*) $\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}} \approx$ constante

a integração da eq. (220) devém imediata. Efectivamente, substituindo, teremos:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}}{T\cdot(\mathrm{R}T/P)}$$

de que resulta, separando variáveis,

$$\frac{\mathrm{d}P}{P} = \frac{(\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}} / \mathrm{R})}{T^2}\,\mathrm{d}T \quad ,$$

ou seja

$$\mathrm{d}\ln P = [\,\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}} / (\mathrm{R}T^2)\,]\,\mathrm{d}T\,. \tag{221}$$

A integração pode fazer-se entre um ponto de coordenadas fixas sobre a curva (seja o ponto T_0, P_0) e um ponto de coordenadas genéricas (P, T). Vem:

$$\int_{P_0}^{P} \mathrm{d}\ln P = \frac{\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}}{\mathrm{R}} \int_{T_0}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{T^2} \quad ,$$

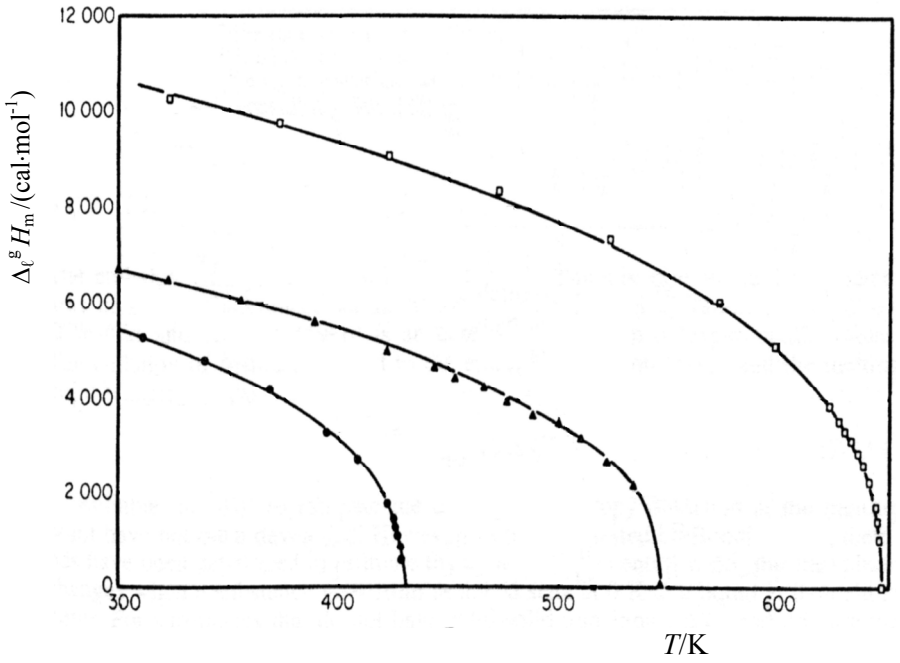


Figura 56. Variação da entalpia de vaporização de substâncias puras com a temperatura. Note-se que é $\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}} = 0$ à temperatura crítica.
Legenda: □, água; ▲, dissulfureto de carbono; ●, dióxido de enxofre.

resultando

$$\ln P = \mathrm{A} - \frac{\mathrm{B}}{T} \quad , \tag{222}$$

onde

$$\mathrm{A} = \ln P_0 + \frac{\Delta_\ell^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}}{\mathrm{R}T_0} \quad , \tag{223}$$

e

$$\mathrm{B} = \Delta_\ell^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}} / \mathrm{R} \quad . \tag{224}$$

A eq. (222) mostra que a relação entre o logaritmo da pressão de vapor e o inverso da temperatura é linear. Os parâmetros A e B podem ser determinados a partir do conhecimento da entalpia de vaporização e das coordenadas de um ponto sobre a curva de vaporização. Como é óbvio, a integração poderia ter sido feita entre pontos de coordenadas fixas, (T_0, P_0) e (T_1, P_1) por exemplo. O resultado é:

$$\ln(P_1 / P_0) = -\frac{\Delta_\ell^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}}{\mathrm{R}} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) , \tag{225}$$

que é uma forma particular da eq. (222), útil quando se conhecem as coordenadas de dois pontos sobre a curva de vaporização e se quer determinar o valor médio de $\Delta_\ell^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}$ entre as temperaturas T_0 e T_1. A eq. (225) ou a equação análoga em que (T_1, P_1) é substituído pelo ponto de coordenadas genéricas (T, P) é conhecida pela designação de **equação de Clapeyron-Clausius**.

Exercício 29

No intervalo de 300 a 400 K a pressão de vapor da etilenodiamina varia de acordo com a seguinte tabela

T / K	325	350	375	400
P / (mmHg)	61.21	185.03	465.95	10119.19

Fazer uma estimativa da entalpia de vaporização desta amina a 300 K.

Resolução:
O ponto de partida é a equação de Clapeyron:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}}}{T \cdot (\mathrm{R}T / P)} \quad .$$

Admitindo as hipóteses simplificativas (*i*) a (*iii*), obtêm-se as eqs (222) a (225). Construindo a tabela seguinte, se ajustarmos uma recta aos valores de $\ln P$ em função de $1/T$, do valor do declive podemos determinar $\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}}$ para a amina.

T/K	P/mmHg	$\left(\frac{1}{T}\right)$/K^{-1}	$\ln P$
325	61.21	0.003077	4.1143
350	185.03	0.002857	5.2205
375	465.95	0.002667	6.1441
400	1019.19	0.002500	6.9268

Concluimos que a recta que se ajusta estes valores é:

$$\ln P = 19.138 - \frac{4877.7}{T} \quad .$$

Quer dizer,

$$-\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}} / \mathrm{R} = -4877.7 \ ,$$

e então

$$\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}} = 4877.7 \times \mathrm{R} = \\ = 40556 \ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} \quad .$$

Como é óbvio, a condição aproximativa (*i*) continua a ser válida se aplicada ao equilíbrio de sublimação, o mesmo se dizendo relativamente à condição (*ii*). A informação sobre a influência da temperatura na entalpia de sublimação tem sido escassa, pelo que em primeira aproximação se tem considerado $\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{s}} H_{\mathrm{m}} \approx$ constante. Assim sendo, conclui-se que a curva de sublimação satisfaz, também, a eq. (222), pelo menos na vizinhança do ponto triplo. Repetindo: uma equação aproximada para a curva de sublimação tem a forma da eq. (222), com as necessárias adaptações quanto à relação dos parâmetros A e B com a entalpia de sublimação, $\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{s}} H_{\mathrm{m}}$, e as coordenadas ($T_0$, P_0) de um ponto sobre a curva de sublimação.

Exercício 30

O triadimefon é um fungicida muito utilizado em vinhas e estufas. No intervalo de 25 a 45ºC a sua pressão de sublimação varia de acordo com a seguinte tabela

t/ºC	25	35	45
P/Pa	2.25×10^{-4}	1.02×10^{-3}	4.09×10^{-3}

Fazer uma estimativa da entalpia de sublimação do fungicida a 25 ºC, explicitando as hipóteses necessárias.

Resolução:

A equação de Clapeyron aplicada à sublimação escreve-se:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{s}} H_{\mathrm{m}}}{T \cdot \Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{s}} V_{\mathrm{m}}} \quad .$$

Admitindo, como no problema anterior, as hipóteses simplificativas (*i*) a (*iii*) obtém-se a eq. (222) a qual indica que a representação de ln P em função de $1/T$ é uma recta cujo declive é (–B). A partir da tabela dada podemos construir o quadro seguinte:

T/K	P/Pa	$\left(\frac{1}{T}\right)$/K^{-1}	ln P
298.15	2.25×10^{-4}	0.00335	–8.399
308.15	1.02×10^{-3}	0.00325	–6.888
318.15	4.09×10^{-3}	0.00314	–5.499

Ajustando uma recta aos valores de ln P em função de $1/T$ obtém-se

$$\ln P = 37.84 - \frac{13790}{T} \quad .$$

Comparando a equação anterior com a eq. (224) conclui-se que $\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{s}} H_{\mathrm{m}} / \mathrm{R} = 13790$, pelo que

$$\begin{aligned} \Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}} &= \ 13790 \times 8.31451\ (\mathrm{J\cdot mol^{-1}}) \\ &= 114657\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} \\ &\approx 115\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} \ . \end{aligned}$$

Exercício 31

As pressões de vaporização, P_v, e de sublimação, P_s, de um composto de arsénio são dadas, respectivamente, por:

$$\ln\left(\frac{P_v}{\text{mmHg}}\right) = 15.40 - \frac{5664}{(T/\text{K})} \quad \text{e} \quad \ln\left(\frac{P_s}{\text{mmHg}}\right) = 23.39 - \frac{11237}{(T/\text{K})} \quad .$$

Calcular:

a) as coordenadas do ponto triplo do composto;
b) a entalpia de fusão à temperatura do ponto triplo.

Resolução

a) As curvas de vaporização, de sublimação e de fusão encontram-se no ponto triplo e, portanto, nesse ponto

$$\ln P_v = \ln P_s \quad .$$

Substituindo pelas expressões dadas,

$$15.40 - \frac{5664}{(T_{tr}/\text{K})} = 23.39 - \frac{11237}{(T_{tr}/\text{K})} \quad ;$$

explicitando T_{tr} vem:

$$T_{tr} = \frac{11237 - 5664}{23.39 - 15.40} = 697.5 \text{ K} \quad .$$

Substituindo este valor de T_{tr} na equação da curva de vaporização (ou na de sublimação) obtemos a pressão no ponto triplo:

$$\ln\left(\frac{P_v}{\text{mmHg}}\right) = 15.40 - \frac{5664}{697.5} = 7.280$$

logo,

$$P_v = P_{tr} = 1451 \text{ mmHg} \quad .$$

b) No ponto triplo aplica-se a relação (219)

$$\Delta^g_s H_m = \Delta^\ell_s H_m + \Delta^g_\ell H_m \qquad (219)$$

Tanto a entalpia de sublimação, $\Delta^g_s H_m$, como a de vaporização, $\Delta^g_\ell H_m$, podem ser obtidas a partir da equação de Clapeyron e das equações das curvas de vaporização e de sublimação. Considerando as condições simplificativas (*i*) a (*iii*) obtém-se a eq. (222)

$$\ln P = A - \frac{B}{T} \quad ,$$

onde

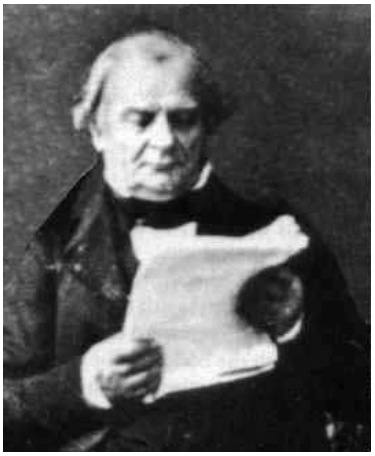
$$B = \Delta^g_\ell H_m / R \text{ ou } B = \Delta^g_s H_m / R \quad .$$

Portanto, $\Delta^g_\ell H_m = 8.3145 \times 5664 = 47093 \text{ J·mol}^{-1}$

$$\Delta^g_s H_m = 8.3145 \times 11237 = 93430 \text{ J·mol}^{-1} \quad ,$$

e finalmente, da eq.(219), tiramos que:

$$\Delta^\ell_s H_m = \Delta^g_s H_m - \Delta^g_\ell H_m =$$
$$= 93430 - 47093 = 46337 \text{ J·mol}^{-1} \, .$$



B. Emile Clapeyron (n. 1799, Paris, França; f. 1864, Paris, França)

Benoit E. Clapeyron teve formação superior de Engenharia na École Polytecnique de Paris, onde se formou em 1818. Em 1820 transferiu-se (com Lamé) para a Rússia (S. Petersburgo), onde se manteve durante uma década, ensinando Matemática e Física na universidade (e fazendo trabalho de campo). Voltando a França dedicou-se, sobretudo, ao seu trabalho relacionado com a implementação dos caminhos de ferro, tendo entretanto exercido actividade como engenheiro em Inglaterra, com R. Stevenson (o famoso construtor de locomotivas). Projectou pontes e foi professor na École des Ponts et Chaussées de Paris desde 1844. Membro da Academia das Ciências de Paris, onde sucedeu a Cauchy, fez parte das comissões encarregadas de estudar a construção do canal de Suez e a aplicação das máquinas a vapor à marinha. Estabeleceu a equação diferencial que relaciona a entalpia de vaporização dos líquidos com a temperatura e a pressão de vapor e foi divulgador do trabalho de Sadi Carnot (*Réflexions sur la puissance motrice du feu*).

Curva de fusão

Apesar de numerosas e consistentes tentativas, não há ainda uma teoria física satisfatória para o fenómeno de fusão, situação a que não é estranha a dificuldade em obter valores experimentais com a precisão requerida em estudos de rigor adequado. Esta dificuldade resulta dos valores da pressão a medir, que podem ser muitíssimo elevados, e das outras propriedades de que é necessário dispor nas mesmas condições. Por esta razão, têm-se usado equações empíricas, aproximadas, para descrever a curva de fusão. A mais frequente, que é também a de maior sucesso, é a **equação de Simon**:

$$\frac{P - P_{\mathrm{tr}}}{\mathrm{a}} = \left(\frac{T}{T_{\mathrm{tr}}} \right)^{\mathrm{c}} - 1 \quad , \tag{226}$$

onde a e c são parâmetros empíricos. Esta expressão é devida ao notável investigador F. E. Simon, que a propôs em 1929 [5]. Na Tabela 20 registam-se valores dos parâmetros a e c para algumas substâncias puras. Pode concluir-se que esses valores dependem fortemente da natureza da substância. Exceptuando a região próxima do ponto triplo, a eq. (226) simplifica-se, visto que fora dessa vizinhança próxima a pressão de fusão é muito superior à pressão no ponto triplo ($P >> P_{\mathrm{tr}}$), resultando:

$$\frac{P}{\mathrm{a}} = \left(\frac{T}{T_{\mathrm{tr}}} \right)^{\mathrm{c}} - 1 \quad . \tag{227}$$

A equação de Simon encontra justificação a partir duma conjectura devida a A. V. Voronel (1958)[(87)] que admitiu, como hipótese, que na fusão o quociente $\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m}} / \Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} V_{\mathrm{m}}$ é uma função linear da pressão. Quer dizer, Voronel admitiu que:

$$\frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m}}}{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} V_{\mathrm{m}}} = \mathrm{c}\,(P + \mathrm{a}) \quad . \tag{228}$$

Substituindo na equação de Clapeyron, eq. (215), que é geral, teremos:

---

(87) A. V. Voronel, *Soviet Phys., Techn. Phys*., **3** (1958) 2408.

Tabela 20
Parâmetros a e c da equação de Simon, eq (226), para algumas substâncias puras. Valores de diversas proveniências[88].

Substância	T_{tr}/K	a / (10^5 Pa)	c
^{4}He	2.05	50.96	1.5602
^{3}He	3.25	117.60	1.5178
CH_4	90.68	1909.4	1.85
Kr	115.76	2376	1.6169
In	429.76	35800	2.30
Ni	1726	1020000	2.2
Fe	1805	1070000	1.76
Pt	2046	1020000	2.0
Rh	2253	500000	1.30

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \mathrm{c}(P + \mathrm{a}) \times \frac{1}{T} \quad ,$$

donde

$$\frac{\mathrm{d}P}{(P + \mathrm{a})} = \mathrm{c}\frac{\mathrm{d}T}{T} \quad .$$

Mas, tendo em atenção que dP=d(P+a), uma vez que é a = constante (para cada substância), podemos escrever

$$\frac{\mathrm{d}(P + \mathrm{a})}{(P + \mathrm{a})} = \mathrm{c}\frac{\mathrm{d}T}{T} \quad ,$$

ou seja

$$\mathrm{d}\ln(P + \mathrm{a}) = \mathrm{c}\,\mathrm{d}\ln T \quad .$$

(88) Valores de a e c relativos à eq. (227) bem como da temperatura de fusão à pressão de 1 atm para substâncias da mais diversa natureza, incluindo as metálicas, são indicados por S. E. Babb, *Rev. Modern Phys*. **35** (1963) 400.

Integrando, vem:

$$\int_{P_{\mathrm{tr}}}^{P} \mathrm{d}\ln(P+\mathrm{a}) = \mathrm{c}\int_{T_{\mathrm{tr}}}^{T} \mathrm{d}\ln T \quad ,$$

de que resulta

$$\ln\frac{P+\mathrm{a}}{P_{\mathrm{tr}}+\mathrm{a}} = \ln\left(\frac{T}{T_{\mathrm{tr}}}\right)^{\mathrm{c}} \quad .$$

Como vimos (*cf.* Tabela 20), a>>P_{tr} e portanto a pressão no ponto triplo, P_{tr}, é desprezável face ao valor do parâmetro a, pelo que a equação anterior se simplifica, resultando:

$$\ln\frac{P+\mathrm{a}}{\mathrm{a}} = \ln\left(\frac{T}{T_{\mathrm{tr}}}\right)^{\mathrm{c}}$$

ou, o que é o mesmo,

$$\frac{P+\mathrm{a}}{\mathrm{a}} = \left(\frac{T}{T_{\mathrm{tr}}}\right)^{\mathrm{c}} \quad ,$$

ou seja,

$$\frac{P}{\mathrm{a}} = \left(\frac{T}{T_{\mathrm{tr}}}\right)^{\mathrm{c}} - 1 \quad ,$$

que é a equação se Simon, na forma que registámos atrás (eq. 227).

Exercício 32

No ponto triplo do mercúrio, de coordenadas T_{tr}=234.3 K e P_{tr}= 2.7×10^{-7} kPa, a entalpia molar de fusão é $\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell}H_{\mathrm{m,tr}}$ = 2309 J·mol^{-1}. À temperatura de 0ºC a pressão de fusão é 756.5 MPa. A variação de volume ao longo da curva de fusão, $\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell}V_{\mathrm{m}}$, em função da temperatura é dada por:

$$\frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell}V_{\mathrm{m}}}{\mathrm{cm}^3.\mathrm{mol}^{-1}} = 0.69 - 5.19\times10^{-3}(T/\mathrm{K}) + 3.36\times10^{-5}(T/\mathrm{K})^2 - 6.32\times10^{-8}(T/\mathrm{K})^3 ,$$

válida para o intervalo $T_{\mathrm{tr}} \le T \le 195$ K.

a) Detrminar as constantes a e b da equação de Simon, eq. (227);
b) Comparar os valores da pressão de fusão calculados com a equação de Simon e os valores experimentais dados na tabela a seguir, seleccionados da literatura;

T/K	235.9	254.7	283.4	295.4
P/MPa	30.2	396.3	959.7	1183.1

c) Encontrar uma equação da entalpia de fusão, $\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell}\mathrm{H}_{\mathrm{m}}(T)$, em função da temperatura, válida no intervalo $T_{\mathrm{tr}} \le T \le 195$ K.

Resolução

a) A equação de Simon na forma da eq. (227)

$$\frac{P}{\mathrm{a}} = \left(\frac{T}{T_{\mathrm{tr}}}\right)^{\mathrm{c}} - 1 \quad , \tag{227}$$

pode ser obtida, como se viu, da hipótese de Voronel. Aplicando a eq. (228) ao ponto triplo, de coordenadas (T_{tr}, P_{tr}), obtém-se:

$$\frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m,tr}}}{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} V_{\mathrm{m,tr}}} = \mathrm{c}\,(P_{\mathrm{tr}} + \mathrm{a})\,. \tag{32.1}$$

No entanto, a>>P_{tr}, e então

$$\frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m,tr}}}{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} V_{\mathrm{m,tr}}} = \mathrm{c\,a}$$

ou seja

$$\mathrm{c} = \frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m,tr}}}{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} V_{\mathrm{m,tr}} \times \mathrm{a}} \quad . \tag{32.2}$$

Substituindo este último resultado na eq. (227) obtém-se

$$\frac{P}{\mathrm{a}} = \left(\frac{T}{T_{\mathrm{tr}}}\right)^{\frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m,tr}}}{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} V_{\mathrm{m,tr}} \times \mathrm{a}}} - 1 \quad . \tag{32.3}$$

Quer dizer, o parâmetro a pode ser determinado se existir informação sobre um ponto (P,T) da curva de fusão (outro que não seja o ponto triplo e se possível para um valor de temperatura afastada de T_{tr}), e o parâmetro c é calculado da eq. (32.2). Podemos desde já calcular a variação de volume na fusão do mercúrio no ponto triplo: obtém-se, da equação dada no enunciado, que $\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} V_{\mathrm{m,tr}}$ = 0.508 cm^3·mol^{-1}. Substituindo valores (em unidades SI) na eq. (32.3), tem-se que:

$$\frac{7.565 \times 109}{\mathrm{a}} = \left(\frac{273.15}{234.32}\right)^{\frac{2309}{(5.08\times10^{-7})\times \mathrm{a}}} - 1 \quad ,$$

donde se retira a = 4.3×109 Pa = 4300 MPa; pela eq. (32.2), obtém-se c= 2309/(5.08×10^{-7})×(4.3×10^9) =1.057. Consequentemente, a equação de Simon do mercúrio escreve-se:

$$\frac{P}{\mathrm{MPa}} = 4300\left[\left(\frac{T}{234.32}\right)^{1.057} - 1\right] \quad .$$

b) Na tabela seguinte comparam-se os valores calculados pela equação de Simon com os seleccionados da literatura.

T/K	P_{fit} / MPa	P_{calc} / MPa	$(\Delta P/P) \times 100$
235.9	30.2	30.7	1.7
254.7	396.3	396.3	0
283.4	959.7	957.3	0.2
295.4	1183.1	1192.7	0.8

Como se pode verificar a concordância entre os valores calculados e experimentais da pressão de fusão é muito boa. É oportuno referir que Voronel efectuou este tipo de cálculo para uma série de substâncias (metais, substâncias inorgânicas e substâncias orgânicas) obtendo de uma maneira geral concordância satisfatória entre os valores calculados e os valores experimentais da pressão de fusão. Para o mercúrio os desvios obtidos por aquele investigador foram mais elevados do que os indicados na tabela anterior devido a diferentes valores utilizados para $\Delta_s^{\ell} H_{m,tr}$ e $\Delta_s^{\ell} V_{m,tr}$.

c) A variação da entalpia de fusão com a temperatura pode ser determinada explicitando $\Delta_s^{\ell} H_m$, na hipótese de Voronel, e substituindo depois $\Delta_s^{\ell} V_m$ e a equação de P obtida na alínea a). Vem:

$$\begin{aligned}\Delta_s^{\ell} H_m &= c\,(P + a)\,\Delta_s^{\ell} V_m \\ &= c\left[a\left(\frac{T}{T_{tr}}\right)^{c} - a + a\right]\sum_{i=1}^{4} \Delta v_i\, T^{i-1} \\ &= \left(\frac{ac}{T_{tr}{}^{c}}\right)\sum_{i=1}^{4} \Delta v_i T^{c+i-1} \\ &= \sum_{j=1}^{4} \Delta v_j T^{c+i-1} \quad ,\end{aligned}$$

onde os coeficientes Δv_i de $\Delta_s^{\ell} V_m$ e Δv_j de $\Delta_s^{\ell} H_m$ se encontram relacionados através de $\Delta v_j = (ac / T_{tr}{}^{c})\,\Delta v_i$. Efectuando os cálculos obtém-se

$$\begin{aligned}\frac{\Delta_s^{\ell} H_m}{J \cdot mol^{-1}} &= 9.81(T/K)^{1.057} - 7.38\times10^{-2}(T/K)^{2.057} \\ &\quad + 4.78\times10^{-4}(T/K)^{3.057} - 8.98\times10^{-7}(T/K)^{4.057}\end{aligned}$$

Exercício 33

Para o adamantano ($C_{10}H_{16}$) são conhecidas as fases sólidas α e β. A primeira observa-se na região de mais baixa temperatura e mais baixa pressão. Também está disponível a seguinte informação [P. Espeau, R. Céolin, *Thermochimica Acta* **376** (2001) 147]:

(i) à temperatura de 208.6 K e à pressão de $7\text{x}10^{-4}$ Pa observa-se a existência do ponto triplo (α + β + g);

(ii) à temperatura de 543 K e à pressão de 569 kPa observa-se a existência do ponto triplo (β + ℓ + g);

(iii) à temperatura de 743 K e à pressão de 2.7 GPa observa-se a existência do ponto triplo (α + β + ℓ);

(iv) à temperatura de 600 K a pressão de vaporização é 1.45 MPa, a pressão de fusão do sólido β é 337 MPa e a pressão de transição α → β é 2 GPa; à temperatura de 800 K ocorre a fusão do sólido α, à pressão de 3.8 GPa;

(v) para a transição α → β à temperatura de 208.6 K, a entalpia de transição é $\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{\text{m}} = 2.75$ kJ.mol^{-1} e $\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{\text{m}} = 2.58$ cm^3.mol^{-1}.

(vi) para a transição β → ℓ à temperatura de 543 K, a entalpia de transição é $\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{\text{m}} = 12.43$ kJ.mol^{-1} e $\Delta_{\beta}^{\ell}V_{\text{m}} = 6.3$ cm^3.mol^{-1}.

(vii) para a transição α→ℓ a inclinação da curva e fusão a 743 K é 19.5 MPa.K^{-1}.

Esboçar o diagrama (*P*,*T*) do adamantano, justificando a inclinação das curvas de equilíbrio;

Resolução

Como os pontos triplos correspondem geometricamente ao ponto de encontro de três curvas de equíbrio bifásico, podemos colocar a informação (*P*, *T*) dada no enunciado para esses pontos num diagrama e esboçar o andamento das curvas de equilíbrio que aí se vão encontrar. Isto mesmo é o que se faz na Figura A (linhas a cheio). Além disso, dispondo de informação sobre as variações de entalpia e de volume nas transformações podemos desde logo ter uma ideia da inclinação inicial, d*P*/d*T*, das curvas de equilíbrio: por exemplo sabe-se que para a para a transição α → β à temperatura de 208.6 K, a entalpia de transição é $\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{\text{m}} = 2.75$ kJ.mol^{-1} e $\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{\text{m}} = 2.58$ cm^3.mol^{-1}. Resulta daqui, pela equação de Clapeyron, que

$$\frac{\text{d}P}{\text{d}T} = \frac{2750}{208.6\times 2.58\times 10^{-6}} =$$

$$= 5.1\times 10^6 \text{ Pa/K} = 5.1 \text{ MPa}\cdot\text{K}^{-1}$$

que é uma inclinação elevada, da ordem de grandeza da que é observada para a fusão dos sólidos. Da mesma forma obtemos d*P*/d*T* = 3.8 MPa·K^{-1} para a fusão do sólido β no ponto triplo à temperatura de 543 K. Estes valores de inclinação estão assinalados no diagrama da Figura A. Esta informação conjuntamente com as coordenadas (*P*, *T*) das curvas de vaporização, de

fusão do sólido β e da transformação $\alpha \rightarrow \beta$ permite esboçar o diagrama de fases do adamantano. A fraca inclinação das curvas de sublimação comparativamente com a de outras curvas de equilíbrio, explica-se pelo elevado valor do volume molar da fase gasosa para o equilíbrio s→g. Um facto curioso é que para o adamantano não se observa a vaporização do líquido à pressão atmosférica porque no ponto triplo, que ocorre à temperatura de 543 K, e onde o sólido β, o líquido e o gás estão em equilíbrio, a pressão (de equilíbrio) é de 569 kPa (≡ 5.61 atm) valor que é superior a 1 atm.

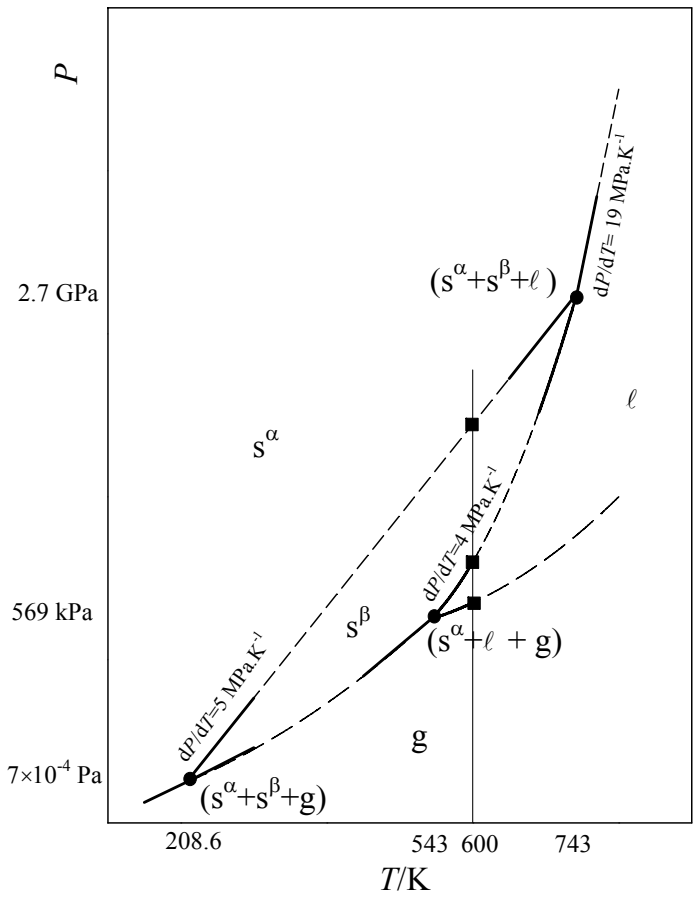


Figura A. Esboço do diagrama de fases do adamantano.

29. Pressão de vapor: equações semi-empíricas; estimativa

Mediante aproximações plausíveis (*cf.* pg. 246) chegámos a uma equação simples para a curva de vaporização:

$$\ln P = \mathrm{A} - \frac{\mathrm{B}}{T} \quad , \tag{222}$$

que, segundo Ambrose,[89] se designa por **equação de Wrede**. Das três condições aproximativas, (*i*) a (*iii*), aquela que parece dar menos garantias de fiabilidade é a condição (*iii*). Uma alternativa imediata é a de considerar que a entalpia de vaporização, em vez de ser constante e independente da temperatura, é uma função linear (decrescente) de T, como é sugerido pelo andamento das curvas representadas na Figura 56, pelo menos a temperaturas afastadas de T_c:

$$\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}} = \mathrm{a} - \mathrm{b}T \quad . \tag{229}$$

onde a e b são parâmetros. Esta aproximação tem justificação mais consistente. Considerando $\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}} = \mathrm{f}\,(P, T)$ podemos escrever:

$$\mathrm{d}(\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}}) = \left[\frac{\partial(\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}})}{\partial P}\right]_T \mathrm{d}P + \left[\frac{\partial(\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}})}{\partial T}\right]_P \mathrm{d}T \quad . \tag{230}$$

Tendo em conta que

$$\mathrm{d}H = P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S \quad ,$$

a derivada que figura no primeiro termo do segundo membro da eq. (230) vem

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial P}\right]_T = \Delta V + T\left[\frac{\partial(\Delta S)}{\partial P}\right]_T \quad , \tag{231}$$

onde, para simplificar a notação, se omitiram os índices. Recordando uma das equações de Maxwell, eq. (50), podemos escrever:

---

[89] D. Ambrose, *Equations for the correlation and estimation of vapour pressures.* Report 114, NPL, Teddington, U K, 1980.

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial P}\right]_T = \Delta V - T\left[\frac{\partial(\Delta V)}{\partial T}\right]_P \quad . \tag{232}$$

Por outro lado, sabemos que

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_P = \Delta C_{\mathrm{P}} \quad . \tag{233}$$

pelo que, substituindo (232) e (233) na eq. (230), vem:

$$\mathrm{d}(\Delta_\ell^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}) = \left\{\Delta_\ell^{\mathrm{g}} V_{\mathrm{m}} - T\left[\frac{\partial(\Delta_\ell^{\mathrm{g}} V_{\mathrm{m}})}{\partial T}\right]_P\right\}\mathrm{d}P + \Delta_\ell^{\mathrm{g}} C_{P,\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T$$

donde, aplicando o operador 1/dT, se conclui que:

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta_\ell^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}})}{\mathrm{d}T} = \left\{\Delta_\ell^{\mathrm{g}} V_{\mathrm{m}} - T\left[\frac{\partial(\Delta_\ell^{\mathrm{g}} V_{\mathrm{m}})}{\partial T}\right]_P\right\}\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} + \Delta_\ell^{\mathrm{g}} C_{P,\mathrm{m}} \quad ; \tag{234}$$

Fazendo apelo à eq. (220), é:

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta_\ell^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}})}{\mathrm{d}T} = \left\{\Delta_\ell^{\mathrm{g}} V_{\mathrm{m}} - T\left[\frac{\partial(\Delta_\ell^{\mathrm{g}} V_{\mathrm{m}})}{\partial T}\right]_P\right\} \times \frac{\Delta_\ell^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}}{T \cdot \Delta_\ell^{\mathrm{g}} V_{\mathrm{m}}} + \Delta_\ell^{\mathrm{g}} C_{P,\mathrm{m}} \quad ;$$

donde, simplificando, resulta:

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta_\ell^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}})}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\ell^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}}{T} + \Delta_\ell^{\mathrm{g}} C_{P,\mathrm{m}} - \Delta_\ell^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}\left[\frac{\partial(\ln \Delta_\ell^{\mathrm{g}} V_{\mathrm{m}})}{\partial T}\right]_P \quad , \tag{235}$$

equação devida a M. Planck. Continuando a admitir as aproximações (*i*) e (*ii*) anteriores, tem-se

$$\left[\frac{\partial(\ln \Delta_\ell^{\mathrm{g}} V_{\mathrm{m}})}{\partial T}\right]_P \cong \left[\frac{\partial \ln V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}}{\partial T}\right]_P \cong \left[\frac{\partial \ln\left(\frac{\mathrm{R}T}{P}\right)}{\partial T}\right]_P = \frac{1}{T} \quad .$$

que, substituida na eq. (235), dá:

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta_\ell^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}})}{\mathrm{d}T} = \Delta_\ell^{\mathrm{g}} C_{P,\mathrm{m}} \quad . \tag{236}$$

Se $\Delta_\ell^{\mathrm{g}} C_{P,\mathrm{m}}$ = constante, após integração vem:

$$\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}} = \mathrm{a} - \mathrm{b}T \quad , \tag{229}$$

que é o resultado a que tinhamos chegado por simples considerações geométricas. Tomando, então, esta variação linear e substituindo-a na eq. (221) teremos:

$$\mathrm{d}\ln P = \frac{(\mathrm{a} - \mathrm{b}T)}{\mathrm{R}T^2}\mathrm{d}T \ . \tag{237}$$

Integrando, resulta:

$$\ln P = \mathrm{A} - \frac{\mathrm{B}}{T} + \mathrm{C}\ln T \quad , \tag{238}$$

onde A, B e C são parâmetros[(90)] que podem ser determinados a partir do conhecimento de $\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} C_{P,\mathrm{m}}$ e das coordenadas (T_0, P_0) de um ponto sobre a curva de vaporização:

$$\mathrm{A} = \ln P_0 + \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{R}T_0} + \frac{\mathrm{b}}{\mathrm{R}}\ln T_0 \quad , \tag{239}$$

$$\mathrm{B} = \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{R}} \quad , \tag{240}$$

$$\mathrm{C} = -\frac{\mathrm{b}}{\mathrm{R}} \quad , \tag{241}$$

onde a e b são os parâmetros que figuram na eq. (229). A eq. (238) é conhecida como **equação de Rankine-Kirchhoff**. Por razões óbvias estes resultados são também aplicáveis à curva de sublimação. Quer os parâmetros A e B da eq. (222), quer os parâmetros A, B e C na eq. (238)[(90)] podem ser calculados a partir das coordenadas (T_0, P_0) e do valor da entalpia molar de vaporização, $\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}}$, para uma certa temperatura (na eq. 222) ou para um intervalo de temperaturas adequado, no caso da eq. (238), como se conclui por simples observação das eqs. (223) e (224), no primeiro caso, e das eqs.

[(90)] Diferentes dos que figuram na eq. (222).

(239) a (241), no segundo. Este procedimento pressupõe que se disponha de dois tipos de medidas: umas provenientes da medição da pressão de vapor e outras resultantes de experiências calorimétricas, para a determinação da entalpia de vaporização. Acontece que em muitos casos não dispomos, em simultâneo, destes dois tipos de dados, uma vez que nem todos os laboratórios estão apetrechados para produzir ambos. Mais frequentemente tem-se acesso a um conjunto de medidas da pressão de vapor, isto é, a uma série de n pares de coordenadas (T_{i}, $P^{*}_{\mathrm{i},\sigma}$), com i=1,2,...,n, de origem experimental. A partir destes dados podem obter-se, por ajustamento estatístico, os "melhores" valores dos parâmetros A e B ou A, B e C das equações (222) e (238), respectivamente, sem necessidade de resultados calorimétricos, e, em consequência, é possível obter estimativas mais ou menos aproximadas da entalpia de vaporização. Considerações análogas podem fazer-se para a curva de sublimação.

Do ponto de vista estatístico, a eq. (238) seria uma melhor aproximação para descrever as curvas de vaporização e de sublimação do que a eq. (222), uma vez que contém mais um parâmetro ajustável: três em vez de dois. Acontece que a temperaturas suficientemente inferiores à temperatura crítica a dependência da entalpia de vaporização molar relativamente à temperatura é muito fraca, podendo considerar-se que $\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}}$ é praticamente constante. Consequentemente a equação de Rankine-Kirchhoff (eq. 238) não constitui uma melhoria significativa em relação à equação de Wrede (eq. 222). Pelo contrário, a equação de Antoine, de raíz empírica, onde também figuram três parâmetros ajustáveis estatisticamente, dá, em geral, uma melhor representação da curva de vaporização do que a eq. (238) em intervalos de temperatura comparáveis. A forma da **equação de Antoine** é:

$$\ln P = \mathrm{A} - \frac{\mathrm{B}}{T + \mathrm{C}} \quad , \tag{242}$$

onde as constantes A, B e C são obviamente distintas das anteriores. Na Tabela 21 estão indicados os valores das constantes da eq. de Antoine para algumas substâncias mais comuns.

Tabela 21
Parâmetros A, B e C da equação de Antoine, eq. (242), para algumas substâncias puras. P em kPa. As temperaturas T_{min} e T_{max} definem o intervalo de temperaturas de aplicação.

Substância	A	B	C	T_{min}/K	T_{max}/K
H_2	11.6183	164.90	3.19	14	25
He	10.2364	33.733	1.79	3.7	4.3
Ne	11.9949	180.47	–2.61	24	29
Ar	13.2180	700.51	–5.84	81	94
Kr	13.2527	958.75	–8.71	113	129
Xe	13.2808	1303.92	–14.50	158	178
N_2	12.9392	588.72	–6.60	54	90
O_2	13.3925	734.55	–6.45	63	100
F_2	13.6550	714.10	–6.00	59	91
Cl_2	13.9460	1978.32	–27.01	172	264
CO	12.3536	530.22	–13.15	63	108
CO_2	20.5748	3103.39	–0.16	154	204[(a)]
NO	18.1164	1572.52	–4.88	95	140
N_2O	14.1121	1506.49	–25.99	144	200
SO_2	14.7530	2302.35	–35.97	195	280
H_2S	14.0890	1768.69	–26.06	190	230
H_2O	16.2886	3816.44	–46.13	284	441
HF	15.6808	3404.49	15.06	206	313
HCl	14.4890	1714.25	–14.45	137	200
HBr	12.4537	1242.53	–47.86	184	221
HI	10.8999	957.96	–85.06	215	256
CH_4	13.2093	897.84	–7.16	93	120
C_2H_2	14.3331	1637.14	–19.77	194	202
C_2H_6	13.6487	1511.42	–17.16	130	199
CF_4	14.0393	1244.55	–13.06	93	148
C_6H_6	13.8858	2788.51	–52.36	280	377
NH_3	14.9331	2132.50	–32.98	179	261
CH_3F	14.3278	1704.41	–19.27	141	209
CH_3Cl	14.0902	2077.97	–29.55	180	266
CH_3OH	16.5725	3626.55	–34.29	257	364
C_2H_5OH	16.8969	3803.98	–41.68	270	369

[(a)] Aplicável à sublimação

Têm sido publicadas tabelas[91] de valores destes parâmetros para um grande número de substâncias puras (*cf*. por exemplo, R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1984, Appendix B). A equação de Antoine pode geralmente aplicar-se com bons resultados para pressões de vapor entre 20 e 150 kPa, e extrapola razoavelmente até temperaturas reduzidas da ordem de $T_r = 0.75$. As extrapolações para baixas temperaturas, vizinhas de T_{tr}, baseadas nas eqs. (238) e (242) falham em ambos os casos. A equação de Antoine, eq. (242), tem uma particularidade interessante: a inversão $P(T) \rightarrow T(P)$ é imediata, ao contrário do que acontece com todas as outras equações empíricas da pressão de vapor, excepto (222), para as quais é preciso usar métodos iterativos.

Na Tabela 22 apresentam-se algumas equações empíricas que têm sido usadas para descrever a curva de vaporização.

Tendo-se posto a questão da precisão com que algumas das equações da pressão de vapor reproduzem os resultados experimentais, convém acrescentar algumas observações a este respeito. É evidente que, escolhida uma função $P = P(T)$ de tipo adequado, os desvios entre os valores calculados e os valores medidos serão, em princípio, tanto menores quanto maior for o número de parâmetros ajustáveis existentes na função. Por esta razão, o problema quase parece não ter razão de ser: bastaria, em suma, ir aumentando progressivamente o número desses parâmetros até que se atingisse a precisão requerida. Sucede, porém, que a adição de novos termos (contendo cada um deles uma nova constante) vem afectar os anteriores, podendo

---

(91) Há que ter muita atenção na consulta destas tabelas, uma vez que o valor dos parâmetros depende das unidades em que T e P são expressas. Por vezes, na eq. (242) em lugar do logaritmo neperiano (ln P) aparece o logaritmo decimal (lg P); noutros casos o sinal (–) no segundo membro é substituido pelo sinal (+), vindo, portanto, B como simétrico do anterior. O parâmetro C, em denominador, varia, também, de 273.15, consoante T seja expressa em kelvin ou em graus Celsius.

Tabela 22
Algumas equações empíricas para a curva de vaporização. A, B, C, ... são parâmetros ajustáveis estatisticamente.

Designação da equação	número de parâmetros	Forma analítica	eq. (nº)
Wrede	2	$\ln P = A - B / T$	(222)
Rankine-Kirschhoff	3	$\ln P = A - B / T + C \ln T$	(238)
Antoine	3	$\ln P = A - B / (T+C)$	(242)
van Laar	4	$\ln P = A - B / T + C \ln T + D T$	(243)
Cragoe	4	$\ln P = A - B / T + D_1 T + D_2 T^2$	(244)
Honning e Hook	5	$\ln P = A - B / T + C \ln T + D_1 T + D_2 T^2$	(245)
Gomez-Nieto e Thodos	5	$\ln P = A - B / T^m + C T^n$	(246)
Graetz	4	$\ln P = A - B / T + C \ln T + E P / T$	(247)
Frost-Kalkwarf	4	$\ln P = A - B / T + C \ln T + E P / T^2$	(248)

afectar profundamente os valores dos parâmetros que já figuravam na expressão. Por este motivo, na década de 1970, o National Physical Laboratory (Teddington, U. K.) advogou a utilização de **polinómios de Chebyshev**. Neste método, a pressão de vapor é ajustada a uma equação da forma

$$T \lg P = a_0 / 2 + a_1 E_1(x) + a_2 E_2(x) + \ldots + a_n E_n(x) \quad , \qquad (249)$$

onde $E_s(x)$ é o polinómio de Chebyshev de grau (ou ordem) s e x é uma função da temperatura, variando entre –1 e +1, definida por

$$x = \frac{2T - (T_{max} - T_{min})}{T_{max} - T_{min}} \quad ,$$

onde T_{max} e T_{min} são, pela ordem, temperaturas imediatamente acima e abaixo das que correspondem aos limites do intervalo de medida.

■ ———————————————————————————————

Os primeiros polinómios de Chebyschev são

$$E_0(x)=1 \quad ; \quad E_1(x)=x \quad ; \quad E_2(x)=2x^2-1$$

$$E_3(x)=4x^3-3x \quad ; \quad E_4(x)=8x^4-8x^2+1 \quad ; \quad \ldots \quad ,$$

estando relacionados pela fórmula de recorrência

$$E_{s+1}(x)-2xE_s(x)+E_{s-1}(x)=0 \quad .$$

■

Na equação (249) a adição de cada novo termo deixa praticamente inalterados os coeficientes, a_i, dos termos anteriores. O NPL chegou a utilizar polinómios de Chebyshev para além do grau 12. Este procedimento tem inconvenientes se se pretender usar a equação (249) para extrapolação: se no ajustamento se fez uso de polinómios de ordem superior a três ou quatro, a extrapolação pode conduzir a resultados imprevisíveis ou, mesmo, absurdos: por exemplo, a valores de $dP/dT<0$, em certas regiões. As grandezas calculadas por derivação da eq.(249) vêm, também, afectadas de erros consideráveis.

Fica, assim, aparente a necessidade de estabelecer um compromisso no que se refere às equações empíricas da pressão de vapor; isto é, a necessidade de encontrar um número de constantes ajustáveis que proporcione o equilíbrio entre a qualidade das extrapolações e a precisão do ajustamento aos valores experimentais. Admite-se hoje que o número óptimo de parâmetros de uma equação que satisfaça ambos os requisitos é quatro. Daqui resulta a aceitação geral que actualmente recebe a **equação de Wagner** (1972)[92]

$$\ln P = \ln P_c + (a_1\tau + a_2\tau^{1.5} + a_3\tau^{n/2} + a_4\tau^n)/T_r \quad , \qquad (250)$$

onde $\tau=1-T_r$ e, mais frequentemente, n=6.

A forma desta equação resultou de uma rigorosa análise estatística. A sua aplicabilidade estende-se a todo o domínio de existência do líquido. As extrapolações são de excelente qualidade, quer num sentido quer noutro (fora do intervalo dos valores experimentais). As derivadas de (250) são, também elas, coerentes com restrições conhecidas, incluindo a de dP^2/dT^2 se tornar infinita para

---

[92] W. Wagner, *Cryogenics* **13** (1973) 470.

T=T_c . (Por outras palavras, a equação de Wagner é não analítica no ponto crítico). Os múltiplos aspectos favoráveis da equação (250) levaram investigadores do NPL (Ambrose, 1978 e Ambrose *et al*., 1978) a desenvolver um método de ajustamento que permite encontrar coeficientes a_i que satisfazem as caraterísticas gerais da curva de vaporização, fornecendo, simultaneamente, um processo eficaz de detectar a existência de pontos experimentais anómalos. O método utiliza a técnica de minimização não linear de Marquardt e faz uso de um conjunto de três restrições de raíz empírica, convenientemente explanados na bibliografia[93]. Os detalhes ultrapassam, claramente, os limites do presente curso. Acrescentaremos, apenas, que uma das restrições se deve ao andamento em "S" da curva da pressão de vapor, como pode confirmar-se representando lnP_r em função de T_r, Figura 57. Na ausência de um valor experimental da pressão crítica,

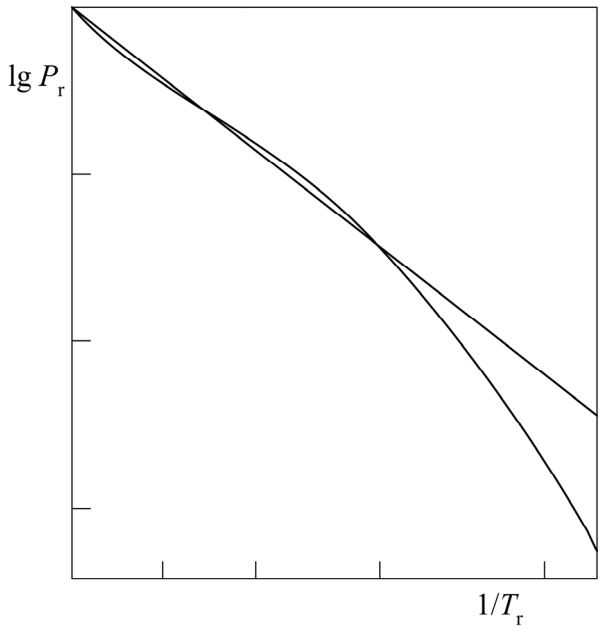


Figura 57. Curva típica da pressão de vapor em coordenadas reduzidas. (A curvatura está propositadamente exagerada). A recta corresponde à forma resultante da equação de Wrede.

---

[93] Veja-se L. Q. Lobo, *Termodinâmica do equilíbrio de fases fluidas*, Cadernos de Engenharia Química, nº 6, DEQ, Univ. Coimbra (2000).

o termo $\ln P_c$ da equação de Wagner pode ser tratado como parâmetro a determinar estatisticamente. Este processo, que permite fazer estimativas do valor de P_c , tem sido utilizado com algum sucesso.[94] As potencialidades do método são vastas e os resultados de óptima qualidade, atendendo sobretudo ao facto de a equação de Wagner ter apenas quatro parâmetros. Um exemplo típico de aplicação é o descrito por Lobo e Staveley (1979) para o CF_4.[95] Neste caso o método do NPL permitiu fazer um ajustamento adequado aos valores experimentais numa situação em que, quer os polinómios de Chebyshev, quer a equação de Antoine, quer ainda a eq. (246) com cinco parâmetros, devida a Gomez-Nieto e Thodos (1977), falham nitidamente, conduzindo a valores negativos da pressão na zona vizinha de T_{tr}. A Tabela 23 e a Figura 58 referem-se ao exemplo citado.

Tabela 23
Pressão de vapor do tetrafluoreto de carbono. $\Delta = P_{obs} - P_{calc}$, sendo P_{calc} determinado pela equação de Wagner, com coeficientes $a_1 = -6.7651056$, $a_2 = 1.0777437$, $a_3 = -1.7490971$, $a_4 = -2.5845119$ (Lobo e Staveley [95])

T/K[(a)]	P_{obs}/kPa	Δ/kPa
89.56 (ponto triplo)	0.109 ± 0.013	-0.000
104.01	1.465 ± 0.012	+0.000
115.76	7.013 ± 0.015	+0.001
134.84	46.074 ± 0.065	-0.074
144.71	98.216 ± 0.020	+0.017
159.01	244.500 ± 0.024	+0.511
161.39	279.321 ± 0.023	+0.246
173.08	508.613 ± 0.033	-1.130
227.5 (ponto crítico)	3742	_

(a) T na escala IPTS–68.

(94) A. G. Cubitt, C. Henderson, L. A. K. Staveley, I. M. A. Fonseca, A. G. M. Ferreira L. Q. Lobo, *J. Chem. Thermodynamics* **19** (1987) 703-710.
(95) L. Q. Lobo, L. A. K. Staveley, *Cryogenics* **19** (1979) 335.

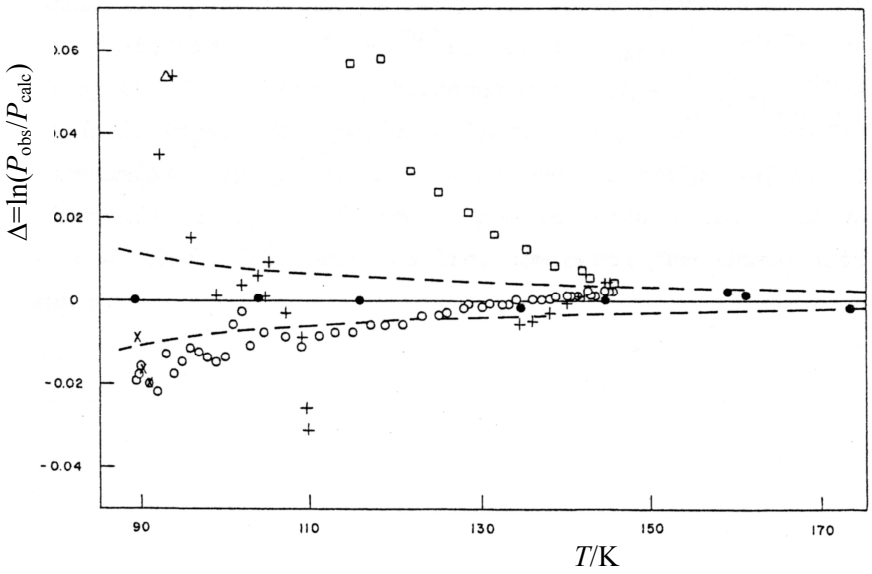


Figura 58. Pressão de vapor do CF_4. Desvios $\Delta=P_{obs}-P_{calc}$. Valores experimentais de diversas origens (*cf.* Lobo e Staveley [95]).

Valores criteriosamente seleccionados das propriedades termodinâmicas de muitas substâncias puras, incluindo as pressões de vapor, são regularmente publicados nas revisões da especialidade e em trabalhos especificamente dedicados a este assunto. Merecem um destaque especial, pela qualidade patenteada, as Technical Notes oriundas do National Bureau of Standards (Boulder, Colorado), hoje desigando por NIST – National Institute of Standards and Technology, e as International Thermodynamic Tables of the Fluid State publicadas com o patrocínio da IUPAC, durante anos sob direcção de S. Angus, do Imperial College (Londres). No *Journal of Chemical Thermodynamics* aparecem, também, muitos artigos com bons valores experimentais da pressão de vapor. O *J. Chem. Eng. Data* e a *Fluid Phase Equilibria* publicam com certa frequência artigos sobre esta matéria. O *Journal of Physics and Chemistry Reference Data* é outra das publicações a consultar regularmente neste domínio.

Vem a propósito referir aqui métodos de medição da pressão de vapor (e da pressão de sublimação), assunto que trataremos em termos gerais, atendendo à sua especificidade e às excelentes monografias publicadas sobre esta matéria.[96] Essencialmente, há dois métodos de medida: os **métodos estáticos** e os **métodos ebuliométricos**. Nos métodos estáticos uma amostra de fluido, rigorosamene desgaseificada, é introduzida num vaso fechado, deixando que se estabeleça o equilíbrio (líquido+vapor) no interior do mesmo, cuja temperatura deve ser rigorosamente medida e controlada. Pequenas flutuações de temperatura podem originar variações significativas da pressão de equilíbrio, P_σ, consoante a natureza da substância e o intervalo de temperaturas considerado. Estabelecido o equilíbrio, a pressão é medida com um manómetro de mercúrio (para pressões entre cerca de 1 Pa e 200 kPa) ou, para pressões superiores, com uma balança de pressão ("*piston gauge*"), constituída por um pistão que roda no interior de uma cavidade cilíndrica; o pistão vai sendo carregado no topo com massas marcadas padronizadas até se atingir o equilíbrio. A secção recta do pistão, rigorosamente conhecida, é tão póxima quanto mecanicamente possível da da cavidade cilíndrica, sendo a selagem obtida por meio de óleo, de ar seco ou de um gás adequado (normamente azoto). A medição rigorosa da pressão exige correcções relativamente sofisticadas. Quer os manómetros de mercúrio,[97] quer as balanças de

---

[96] Por exemplo:

(*i*) D. Ambrose, in *Specialist Periodical Reports*, *Chemical Thermodynamics*, vol. 1, Chemical Society, London (1973), chp. 7;

(*ii*) D. Ambrose, in *Experimental Thermodynamics*, vol. II, *Experimental Thermodynamics of Non-Reacting Fluids*, B. Le Neindre, B.Vodar: Editors, for IUPAC. Butterworths, London (1975), chp. 13.

(*iii*) *Experimental Thermodynamics*, vol. V, A. R. H. Goodwin, K. N. Marsh, W. A. Wakeham Editors, for IUPAC, Elsevier, Amsterdam, (2003).

[97] Em que o diâmetro dos tubos seja suficientemente grande, para que as correcções devidas à curvatura do menisco e fenómenos de capilaridade deixem de ser significativos.

pressão são considerados padrões primários na medição da pressão, uma vez que o valor das medidas resulta directamente da definição: a pressão é o quociente de uma força por uma área. É claro que nos manómetros de mercúrio o cálculo da força exercida pela coluna de mercúrio exige que se conheça com rigor a densidade do líquido metálico a cada temperatura. Os dados de Ambrose continuam a ser usados para este efeito[98]. As medições da altura da coluna de mercúrio são feitas usualmente com um catetómetro de precisão e as leituras efectuadas até à centésima de milímetro. Os manómetros de espiral de quartzo e, mais modernamente, os manómetros de capacitância, fornecem medidas de rigor mais que suficiente para trabalhos sofisticados desde que sejam acompanhados dos respectivos certificados de calibração contra padrões primários. Se as pressões de equilíbrio a medir forem muito baixas, como é frequentemente o caso das pressões de sublimação da generalidade dos sólidos moleculares, usa-se o método de efusão de Knudsen[99].

Nos métodos ebuliométricos a fase líquida mantém-se continuamente em ebulição e a fase de vapor é condensada, voltando ao ebulidor. Quando neste processo se atinge o estado estacionário mede-se a pressão de equilíbrio. Admite-se que o valor assim medido se identifica com P_σ ou, pelo menos, que a diferença entre a pressão de equilíbrio e a pressão de vapor da substância à temperatura das medidas é desprezável.

Antes de concluir esta abordagem ao tratamento das curvas de equilíbrio das transições de primeira ordem é importante deixar algumas anotações adicionais. A primeira diz respeito a um tratamento uniforme que é possível fazer e que conduz às diversas equações a que chegámos. A equação de Clapeyron escrita na forma da eq. (220)

$$(\mathrm{d}P/\mathrm{d}T) = \Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}} / (T \cdot \Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} \mathrm{V}_{\mathrm{m}}) \quad , \qquad (220)$$

---

(98) D. Ambrose, *Metrologia*, **27** (1990) 245.

(99) *cf*. secção **10** do vol. 2.

pode transformar-se, notando que

$$\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} V_{\mathrm{m}} = (\mathrm{R}T/P)\,\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} z_{\mathrm{m}} \quad , \tag{251}$$

onde $\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} z_{\mathrm{m}}$ é a diferença entre os factores de compressibilidade molares, z_{m}, das fases gasosa e líquida em equilíbrio. Substituindo, e atendendo a que $\mathrm{d}(1/T) = -\mathrm{d}T/T^2$, vem:

$$\frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}(1/T)} = -\frac{\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}}{\mathrm{R}\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} z_{\mathrm{m}}} \quad , \tag{252}$$

ou seja

$$\frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}(1/T)} = -\Omega \quad , \tag{253}$$

onde

$$\Omega = \frac{\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}}{\mathrm{R}\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} z_{\mathrm{m}}} \quad . \tag{254}$$

A quantidade Ω é apenas função da temperatura, dado que a pressão de vapor P é, ela própria, função de T ao longo da curva de equilíbrio (ℓ+g).

Quer $\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}$, quer $\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} z_{\mathrm{m}}$ decrescem acentuadamente à medida que a temperatura aumenta desde o ponto triplo (T_{tr}), anulando-se ambos à temperatura do ponto crítico (T_{c}). Para o azoto, por exemplo, essa variação mostra-se de forma aproximada na Figura 59. O quociente Ω, porém, não depende tão acentuadamente da temperatura, T, e não se anula para $T=T_{\mathrm{c}}$, exibindo uma variação de apenas cerca de dez por cento do seu valor em todo o intervalo de coexistência das duas fases (T_{tr}=63.15 K, T_{c}=126.2 K), como se indica na Figura 60. Na Figura 61 mostra-se a variação de $\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}} / \Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} z_{\mathrm{m}}$ para um certo número de substâncias puras, que permite concluir acerca da generalidade do comportamento enunciado. Se admitirmos que Ω é função da temperatura através de

$$\Omega = \mathrm{B} + \mathrm{C}T + \mathrm{D}T^{\mathrm{m}} \quad , \tag{255}$$

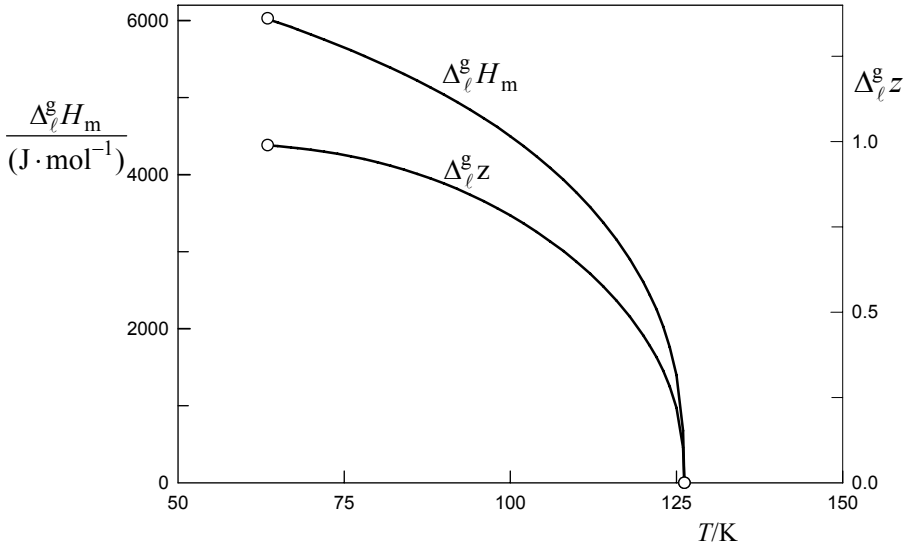


Figura 59. Variação de $\Delta_\ell^g H_m$ e $\Delta_\ell^g z$ com a temperatura. Valores aproximados para o N_2. (Adaptado da ref. [6])

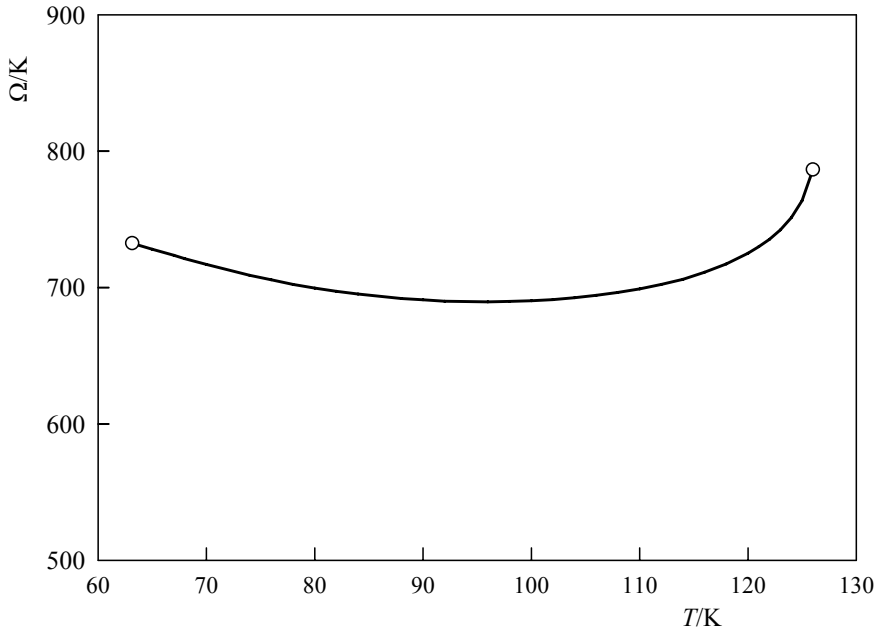


Figura 60. Variação de Ω com a temperatura, para o N_2.

que é a forma polinomial mais simples compatível com o andamento observado (que apresenta um mínimo), obtém-se, após integração da eq. (253)

$$\ln P = \mathrm{A} - \frac{\mathrm{B}}{T} + \mathrm{C}\ln T + \mathrm{E}T^{\mathrm{n}} \quad , \tag{256}$$

onde n = m−1, E=D/n, A é uma constante de integração e B, C, D e m são parâmetros ajustáveis (que não têm relação imediata com os parâmetros homólogos que figuram em equações empíricas da pressão de vapor anteriormente mencionadas). A eq. (256) reduz-se, consoante os casos, às diversas expressões empíricas mencionadas para a curva de vaporização. Assim, se C=E=0 (ou seja, se Ω=cte), obtém-se

$$\ln P = \mathrm{A} - \frac{\mathrm{B}}{T} \quad , \tag{222}$$

que é a equação de Wrede. Devido à fraca dependência de Ω em relação a *T*, acontece que a eq. (222), embora falha de precisão, raramente conduz a resultados absurdos. Se fizermos E=0 (isto é, se Ω=B+C*T*) o resultado é a equação de Rankine-Kirchhoff:

$$\ln P = \mathrm{A} - \frac{\mathrm{B}}{T} + \mathrm{C}\ln T \quad , \tag{238}$$

que corresponde a admitir uma variação linear de Ω com a temperatura.

A equação de Antoine obtém-se admitindo que

$$\Omega = \frac{\mathrm{B}T^2}{(T+\mathrm{C})^2} \quad . \tag{257}$$

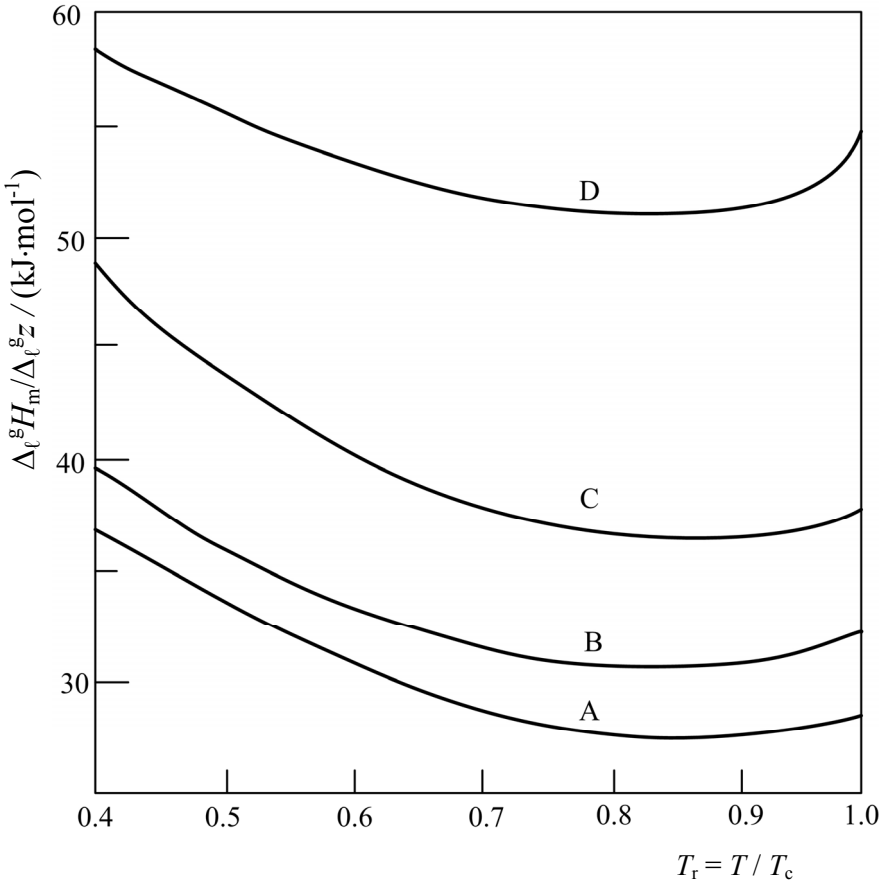


Figura 61. $\Delta_\ell^g H_m / \Delta_\ell^g z_m$ em função da temperatura reduzida. Para a representação ficar mais clara algumas linhas sofreram uma translação vertical igual à quantidade indicada entre parêntesis: A, 1,2,3,4 –tetrafluorobenzeno (–5kJ); B, fluorobenzeno; C, hexafluorobenzeno; D, água (12.5 kJ); (Adaptado de Ambrose [96,i])

Exercício 34

Admitindo que Ω é função da temperatura dada pela eq. (257), mostrar que por integração da eq. (253) se obtém a equação de Antoine.

Resolução

O ponto de partida é a equação de Clapeyron escrita como

$$\frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}(1/T)} = -\Omega \quad , \tag{253}$$

a qual por consideração da relação $\mathrm{d}(1/T) = -\mathrm{d}T/T^2$ se escreve, também,

$$\frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Omega}{T^2} \quad .$$

Quando a função Ω é dada pela eq. (257), tem-se que

$$\frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{B}}{(T+\mathrm{C})^2} \quad .$$

Separando as variáveis P e T na equação anterior e integrando entre dois pontos situados sobre a curva de equilíbrio, um, de referência, de cordenadas (T_0, P_0) e outro, genérico, de cordenadas (T, P), obtém-se:

$$\int_{P_0}^{\mathrm{P}} \mathrm{d}\ln P = \int_{T_0}^{T} \frac{\mathrm{B}}{(T+\mathrm{C})^2}\,\mathrm{d}T$$

ou

$$\ln P = \left[\ln P_0 + \frac{\mathrm{B}}{T_0+\mathrm{C}}\right] - \frac{\mathrm{B}}{T+\mathrm{C}} \quad ,$$

que é a equação de Antoine, eq. (242), desde que se considere que

$$\mathrm{A} = \left[\ln P_0 + \frac{\mathrm{B}}{T_0+\mathrm{C}}\right] \quad .$$

Uma das aplicações mais úteis e mais frequentes das equações semi-empíricas de que temos vindo a falar é na estimativa de pressões de vapor. Em muitos casos, sobretudo para compostos novos, só se conhece a temperatura de ebulição normal da substância, T_b, e às vezes nem isso. A partir do conhecimento deste (único) ponto da curva de vaporização é

possível chegar a valores aproximados da pressão de vapor da substância a temperaturas diferentes de T_b. Para isto é necessário dispor de informação sobre a entalpia de vaporização ou de conhecimento equivalente. Quando não há qualquer outra medida experimental pode recorrer-se à chamada **regra de Trouton**:[100] a entropia de vaporização das substâncias puras à temperatura de ebulição normal é sensivelmente constante e igual a 21 cal·mol^{-1}·K^{-1}; isto é,

$$\Delta^{g}_{\ell} S_m = \frac{\Delta^{g}_{\ell} H_m}{T_b} \cong 21 \text{ cal·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}$$

$$\cong 88 \text{ J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1} \quad . \qquad (258)$$

Este resultado empírico não é rigoroso e apenas deve ser utilizado na ausência de informação experimental fidedigna. A Tabela 24 mostra que, efectivamente, o quociente varia entre amplos limites consoante a natureza das substâncias.

Tabela 24

Entropia de vaporização molar à temperatura de ebulição normal, $\Delta^{g}_{\ell} S_m = \Delta^{g}_{\ell} H_m / T_b$, para várias substâncias puras.

Substância	T_b / K	$\Delta^{g}_{\ell} H_m / T_b$ (cal·mol^{-1}K^{-1})	Substância	T_b/ K	$\Delta^{g}_{\ell} H_m / T_b$ (cal·mol^{-1}K^{-1})
H_2	20.4	10.6	C_6H_6	353	20.8
N_2	77.3	17.6	Hg	630	22.6
CH_4	108	18.0	Zn	1180	23.5
Na	1155	20.2	KCl	1690	24.0
CS_2	319	20.4	H_2O	373	26.0
$(C_2H_5)O$	307	21.1	C_2H_5OH	351	26.9

[100] F. Trouton (1884) redescobriu este resultado, que originalmente parece ser devido a A. Pictet (1876) e que também foi referido por W. Ramsay (1877).

Exercício 35

A temperatura de ebulição normal do benzeno é 80.1ºC. Fazer uma estimativa da pressão de vapor a 40 ºC e comparar com o valor experimental P = 24.3 kPa.

Resolução:

Como se trata de uma situação de equilíbrio (líquido+vapor) o ponto de partida é a equação de Clapeyron:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}}}{T \cdot \Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} V_{\mathrm{m}}} \quad . \tag{220}$$

À temperatura de ebulição nomal (T_{b}=80.1 ºC = 353.25 K) a pressão de vapor é 760 mmHg. Como pretendemos calcular a pressão de vapor a uma temperatura inferior, estaremos muito afastados do ponto crítico. Podemos considerar válidas as condições de aproximação (*i*) a (*iii*), anteriormente referidas (*cf*. pg 246).

Introduzindo estas aproximações na equação (220) vamos obter

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}}}{T \cdot (\mathrm{R}T / P)}$$

ou seja

$$\frac{\mathrm{d}P}{P} = \frac{(\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}} / \mathrm{R})}{T^2} \mathrm{d}T \quad .$$

Integrando a equação anterior entre as condições de ebulição normal, a que corresponde o ponto de coordenadas (T=T_{b}, P=101325 Pa) na curva de vaporização, e o estado de coordenadas genéricas (T, P) sobre a mesma linha de equilíbrio, vamos obter:

$$\int_{101325\ \mathrm{Pa}}^{P} \mathrm{d}\ln P = \frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}}}{\mathrm{R}} \int_{T_{\mathrm{b}}}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{T^2} \quad ,$$

resultando

$$\ln P = \ln(101325) + \frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}}}{\mathrm{R}} \left(\frac{1}{T_{\mathrm{b}}} - \frac{1}{T} \right) \quad . \tag{35.1}$$

Para prosseguir, precisamos de conhecer um valor da entalpia de vaporização. A regra de Trouton fornece um valor aproximado desta propriedade à temperatura de ebulição normal, como foi referido (*cf.* eq. 258). É

$$\frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}}}{T_{\mathrm{b}}} = 21\,\mathrm{cal} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1} \quad ,$$

ou seja

$$\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}} = T_{\mathrm{b}} \times 21$$
$$= 353.25 \times 21 = 7418\ \mathrm{cal \cdot mol^{-1}} \quad = 31038\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}.$$

Entrando com este valor na equação (35.1) obtém-se:

$$\ln P = \ln(101325) + \frac{31038}{8.31451}\left(\frac{1}{353.25} - \frac{1}{(40+273.15)}\right)$$

$$= 10.17 \quad ,$$

Logo, P= 26187 Pa = 26.2 kPa, muito próxima da experimental (apesar de ter sido obtida a partir de um valor de $\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}}$ resultante de um método empírico – a regra de Trouton)

Por exemplo, para metais com $T_{\mathrm{b}} < 2100$ K tem-se

$$\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}}(T = T_{\mathrm{b}}) / (\mathrm{J \cdot mol^{-1}}) = 87\ T_{\mathrm{b}}/\mathrm{K} - 0.4 \qquad (259)$$

sugerindo que $\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} S_{\mathrm{m}}(T = T_{\mathrm{b}}) \approx 87$ J·mol^{-1}·K^{-1}. Mas, se se alargar o conjunto de resultados aos metais com $T_{\mathrm{b}} < 4000$ K, a correlação correspondente altera-se para

$$\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}}(T = T_{\mathrm{b}}) / (\mathrm{J \cdot mol^{-1}}) = 121\ T_{\mathrm{b}}/\mathrm{K} - 43 \quad . \qquad (260)$$

O valor $\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} S_{\mathrm{m}}(T = T_{\mathrm{b}}) = 87$ J·mol^{-1}·K^{-1} só conduz a resultados razoavelmente próximos da realidade para substâncias de massa molar relativa $M \approx 100$ e temperatura de ebulição normal nem muito baixa nem muito elevada. De resto, as aproximações são grosseiras. J. Hildebrand (1915) sugeriu uma modificação da regra de Trouton que, embora aplicável a uma mais vasta gama de substâncias (azoto e zinco, por exemplo), exige o conhecimento da pressão de vapor a mais que a uma temperatura. Com vista à estimativa de pressões de vapor de substâncias moleculares é preferível o recurso à **regra de Kistiakowsky** (1923), segundo a qual

$$\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} S_{\mathrm{m}}(T = T_{\mathrm{b}}) = \frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} H_{\mathrm{m}}(T = T_{\mathrm{b}})}{T_{\mathrm{b}}} = 36.6 + \mathrm{R} \ln T_{\mathrm{b}} \quad , \qquad (261)$$

onde T_{b}/K, e $\Delta^{\mathrm{g}}_{\ell} S_{\mathrm{m}}$ e R estão ambos em J·mol^{-1}·K^{-1}. Existem diversas modificações destas correlações, devidas a Fishtine (1963) e a A. Vetere (1973), que

permitem obter $\Delta^{g}_{\ell}S(T=T_b)$ a partir do conhecimento de T_b e M, massa molar relativa da substância, com desvios geralmente inferiores a cinco por cento.

Pode melhorar-se a qualidade das estimativas da pressão de vapor a partir de informação limitada sobre as propriedades de uma substância considerando a variação de $\Delta^{g}_{\ell}H_m$ com a temperatura. O método mais correntemente utilizado lança mão da conhecida **regra de Watson**, que permite obter o valor da entalpia de vaporização à temperatura T, genérica, a partir do conhecimento da mesma grandeza a uma temperatura determinada, T_0:

$$\Delta^{g}_{\ell}H_m(T=T)=\Delta^{g}_{\ell}H_m(T=T_0)\times\left(\frac{1-T_r}{1-T_{0,r}}\right)^{n} \quad , \qquad (262)$$

onde, em geral, n=0.38. O valor de n pode ser determinado pelo método de Viswanath e Kulor [(101)]:

$$n=\left(0.00264\frac{\Delta^{g}_{\ell}H_m(T=T_b)}{RT_b}+0.8794\right)^{10} \quad .$$

Exercício 36

A temperatura de ebulição normal do benzeno é 80.1ºC. Servindo-se da regra de Watson, fazer uma estimativa da entalpia de vaporização desta substância à temperatura do ponto triplo (T_{tr}=278.68 K), a 430 K e a 520 K. Comparar os valores calculados com os valores referidos na literatura: 34.9 kJ·mol^{-1}, 25.6 kJ·mol^{-1} e 16.5 kJ·mol^{-1} .

Resolução:

Vamos utilizar para $\Delta^{g}_{\ell}H_m$ (T=T_0) a entalpia de vaporização no ponto de ebulição normal. No problema anterior, utilizando a regra de Trouton, determinou-se $\Delta^{g}_{\ell}H_m$ (T_b= 353.24 K)=31038 J·mol^{-1}. Com este valor, utilizando o método de Viswanath e Kulor:

$$n=\left[0.00264\frac{31038}{(8.31481)(353.24)}+0.8794\right]^{10}=0.378 \quad .$$

(101) D. S. Viswanath, R. R. Kuloor, *Canad. J. Chem. Eng*. **45** (1967) 29-31.

Para o benzeno, T_c=561.75 K. Assim, as temperaturas reduzidas, T_r (= T/T_c) correspondentes às temperaturas referidas no enunciado são, respectivamente, 0.496, 0.765 e 0.926. À temperatura de ebulição normal é $T_{0,r}=T_{b,r}$=353.24/561.75=0.629. Efectuando o cálculo da entalpia de vaporização à temperatura do ponto triplo, vem:

$$\Delta_{\ell}^{g}H_m(T = 278.68\text{K}) = 31038 \times \left(\frac{1-0.496}{1-0.629}\right)^{0.378} = 34849\ \text{J·mol}^{-1} = 34.8\ \text{kJ·mol}^{-1}.$$

Este valor é quase coincidente com o valor retirado da literatura. Para as outras temperaturas obtém-se 26118 J·mol^{-1} (26.1 kJ·mol^{-1}) e 16874 J·mol^{-1} (16.9 kJ·mol^{-1}) de que resultam desvios de 2 %. Na Figura A comparam-se os valores de $\Delta_{\ell}^{g}H_m$ da literatura [R. D. Goodwin, *Benzene thermophysical properties from 279 to 900 K at pressures to 1000 bar*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 1541] com os determinados com a relação de Watson como se ilustrou anteriormente.

Como se pode observar os desvios são inferiores a 2 % (ou próximos desse valor) num extenso intervalo de temperatura.

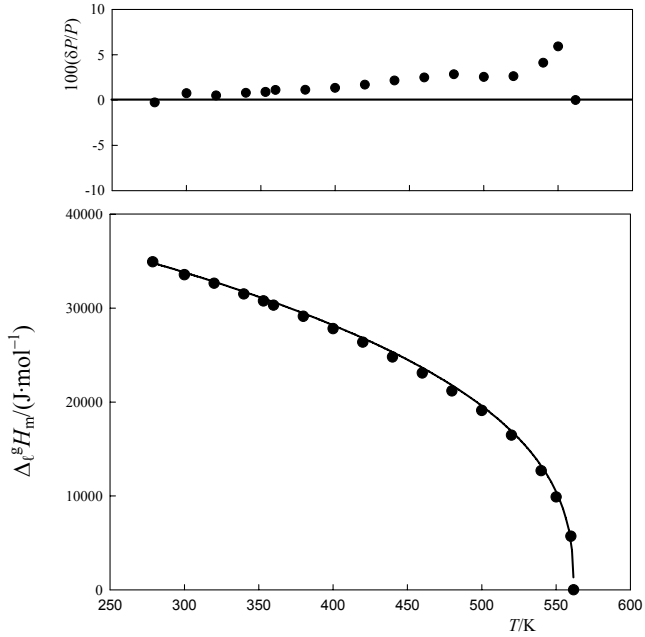


Figura A. Entalpia de vaporização do benzeno. Comparação do andamento experimental (símbolos) com o previsto pela relação de Watson (linha a cheio). Considera-se que a entalpia de vaporização molar à temperatura de referência, $\Delta_{\ell}^{g}H_m$ (T=T_0), é a entalpia de vaporização molar à temperatura de ebulição normal, $\Delta_{\ell}^{g}H_m$ (T=T_b), estimada pela regra de Trouton. Mostra-se o desvio percentual entre valores experimentais e calculados.

Há resultados empíricos aplicáveis à fusão semelhantes à regra de Trouton. O mais conhecido é a chamada **regra de Richards**, segundo a qual a entropia de fusão da generalidade das substâncias metálicas é dada por:

$$\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} S_{\mathrm{m}} = 2 \text{ a } 3 \,\mathrm{cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \ . \tag{263}$$

Por vezes obtêm-se melhores estimativas correlacionando $\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} S_{\mathrm{m}}$ com a estrutura cristalográfica da fase sólida. Por exemplo, as entropias de fusão dos sólidos com estruturas h.c. (hexagonal compacta), c.f.c. (cúbica de faces centradas) e c.c.c. (cúbica de corpo centrado) estão relacionadas através de:

$$\Delta_{\mathrm{s(hc)}}^{\ell} S_{\mathrm{m}} - \Delta_{\mathrm{s(cfc)}}^{\ell} \mathrm{S_m} \cong \Delta_{\mathrm{s(cfc)}}^{\ell} S_{\mathrm{m}} - \Delta_{\mathrm{s(ccc)}}^{\ell} \mathrm{S_m} \approx 0.25 \text{ cal·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}.$$

Por outro lado, as entropias de fusão dos sólidos com estruturas romboédricas, cúbicas (como no diamante) e ortorrômbicas, entre outras, não inteiramente metálicos na sua natureza, mas parcialmente iónicos ou covalentes, apresentam valores relativamente mais altos. A título de exemplo vejam-se os casos registados na Tabela 25.

Tabela 25
Entropia de fusão para algumas substâncias metálicas ou quase metálicas.

Substância	estrutura	$\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} S_{\mathrm{m}}$ (cal·mol^{-1}·K^{-1})
Sb	romboédrica	5.26
Bi	romboédrica	4.96
Ge	cúbica (diamante)	7.30
Ga	ortorrômbica	4.41

Como se pode concluir, as estimativas da entropia de fusão, $\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} S_{\mathrm{m}}$, são muito grosseiras. Quer as incertezas resultantes das estimativas da entalpia de fusão pela regra de Richards (ou suas alternativas), quer das estimativas da entalpia de vaporização pela regra de Trouton são elevadas. Na Tabela 26 registam-se valores de $\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} S_{\mathrm{m}}$ e $\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} S_{\mathrm{m}}$ para alguns elementos.

Tabela 26
Entropias de fusão e de vaporização para alguns elementos.

Substância	T_f / K	$\Delta_s^{\ell} S_m$ / (cal·mol^{-1}·K^{-1})	T_b/ K	$\Delta_{\ell}^{g} S_m$ / (cal·mol^{-1}·K^{-1})
Na	371.0	1.67	1156	20.05
K	336.4	1.66	1032	18.50
Mg	922	2.32	1363	22.34
Ca	1112	1.84	1757	20.90
Ba	1002	1.85	2171	15.6
Cr	2130	1.9	2945	27.9
W	3680	2.3	5828	33.8
Fe	1809	1.82	3135	26.65
Ni	1726	2.42	3187	27.8
Pt	2042	2.3	4100	29.7
Cu	1356.55	2.3	2836	25.3
Ag	1234	2.19	2436	24.6
Au	1336.15	2.24	3130	25.53
Zn	692.65	2.53	1180	23.36
Hg	234.28	2.34	630	22.5
C(grafite)			4100	
Si	1685	7.17	3540	26.4
Pb	600.6	1.91	2023	20.99

Exercício 37
Para o equilíbrio de fusão do gelo I, determinar:
a) a pressão de fusão a −1ºC;
b) a temperatura de equilíbrio quando a pressão de fusão é de 115 MPa;

Dados: No ponto de fusão normal (T=273.15 K, P=1 atm) é V_m^{ℓ} = 18.019 cm^3·mol^{-1} , V_m^{s} = 19.652 cm^3·mol^{-1}, $\Delta_s^{\ell} H_m$ = 6007 J·mol^{-1}. À temperatura de −1ºC a pressão de fusão do gelo é 12 MPa e a temperatura de fusão à pressão de 115 MPa é 263 K.

Resolução

A equação de Clapeyron aplicada à fusão é

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_s^{\ell} H_m}{\Delta_s^{\ell} V_m} \quad .$$

Separando variáveis e integrando a equação anterior entre um ponto de referência de coordenadas (P_0, T_0) e outro de coordenadas (P, T), ambos situados sobre a curva de fusão obtém-se

$$\int_{P_0}^{P} \mathrm{d}P = \int_{T_0}^{T} \left(\frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m}}}{T\, \Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} V_{\mathrm{m}}} \right) \mathrm{d}T \quad , \tag{37.1}$$

Para que o segundo membro da equação anterior possa ser integrada tem que se fazer alguma suposição sobre o quociente $\Delta_{\mathrm{S}}^{\ell} H_{\mathrm{m}} / \Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} V_{\mathrm{m}}$. Uma conjectura possível é a hipótese de Voronel (ver eq. (228) e Exercício 32). Pode, no entanto, ensaiar-se uma hipótese mais simples que consiste em considerar que o referido quociente é constante, independente da pressão e da temperatura. Assim sendo, a equação (37.1) escreve-se como

$$\int_{P_0}^{P} \mathrm{d}P = \frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m}}}{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} V_{\mathrm{m}}} \int_{T_0}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

donde resulta, por integração de ambos os membros,

$$P = P_0 + \frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m}}}{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} V_{\mathrm{m}}} \ln\left(\frac{T}{T_0} \right) \quad . \tag{37.2}$$

A equação anterior foi proposta por James Thomson, irmão de William Thomson, Lord Kelvin.

a) O ponto de referência é o ponto de fusão normal. Nesta situação será

$$\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} V_{\mathrm{m}} = (18.019 - 19.652)\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$$
$$= -1.633\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}.$$

Para t= –1ºC (ou T=272.15 K) a equação (37.2) vem (em unidades do sistema SI),

$$P = 101325 + \frac{6007}{(-1.633 \times 10^{-6})} \ln\left(\frac{272.15}{273.15} \right) \quad ,$$

donde se obtém P= 13.6 MPa, que é próximo do valor observado, P =12 MPa.

b) Resolvendo a eq. (37.2) em ordem à temperatura vem:

$$T = T_0 \times \exp\left[(P - P_0) \left(\frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} V_{\mathrm{m}}}{\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m}}} \right) \right] \quad . \tag{37.3}$$

Substituindo valores, para P=115MPa obtém-se:

$$T = 273.15 \times \exp\left[(115 \times 10^6 - 101325) \left(\frac{-1.633 \times 10^6}{6007} \right) \right]$$

$$= 264.8\ \mathrm{K}\ ,$$

valor que é próximo do referido na literatura (T= 263 K).

30. Integração exacta da equação de Clapeyron

Como vimos, a equação de Clapeyron,

$$\mathrm{d}P / \mathrm{d}T = \Delta^{\beta}_{\alpha} H_{\mathrm{m}} / (T\, \Delta^{\beta}_{\alpha} V_{\mathrm{m}}) \quad , \tag{215}$$

aplica-se a todas as transformações de primeira ordem entre as fases α e β, quaisquer que estas sejam. A equação de Clapeyron não é uma equação diferencial exacta, como se torna evidente escrevendo-a como

$$\mathrm{d}P - (\Delta^{\beta}_{\alpha} H_{\mathrm{m}} / \Delta^{\beta}_{\alpha} V_{\mathrm{m}})\, T^{-1}\, \mathrm{d}T = 0 \,.$$

Por esta razão a integração tem-se feito por métodos aproximados, como os que vimos na secção anterior.

Em 1982 um grupo de investigadores holandeses[102] conseguiu identificar o factor integrante que, multiplicado pela equação anterior, a transforma numa equação diferencial exacta. Esse factor é $(T^{-1}\Delta^{\beta}_{\alpha} V_{\mathrm{m}})$. Efectivamente, uma vez que $T^{-2}\mathrm{d}T = -\mathrm{d}T^{-1}$, do produto da equação referida pelo factor integrante resulta:

$$(T^{-1}\Delta^{\beta}_{\alpha} V_{\mathrm{m}})\, \mathrm{d}P + \Delta^{\beta}_{\alpha} H_{\mathrm{m}}\, \mathrm{d}T^{-1} = 0 \quad , \tag{264}$$

que satisfaz os requisitos das diferenciais exactas.

Exercício 38

Mostrar que o primeiro membro da eq. (264) é uma diferencial exacta.

Resolução:

O que se pretende mostrar é que

$$\left[\frac{\partial}{\partial T^{-1}}(T^{-1}\Delta V)\right]_P = \left(\frac{\partial}{\partial P}\Delta H\right)_T$$

(Repare-se que, no segundo membro, é indiferente escrever T^{-1}=cte ou T=cte.) Tem-se

$$\left[\frac{\partial}{\partial T^{-1}}(T^{-1}\Delta V)\right]_P = \Delta V + T^{-1}\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T^{-1}}\right)_P$$

---

(102) C. Mosselman, W. H. van Vugt, H. Vos, "Exactly integrated Clapeyron equation", *J. Chem. Eng. Data*, **27** (1982) 246

$$= \Delta V + T^{-1}\left(\frac{\partial \Delta V}{-T^{-2}\,\partial T}\right)_P$$

$$= \Delta V - T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P \quad .$$

Por outro lado, tendo em conta as eqs. (32) e (51), vem

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P}\right)_T = \left[\frac{\Delta(\partial H)}{\partial P}\right]_T$$

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

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

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

$$= \Delta V - T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P \quad ,$$

Donde se conclui o que queriamos demonstrar.

A eq. (264) pode então ser integrada de forma exacta, segundo as regras conhecidas da Matemática:

$$\int_{P_0}^{P} \left[T^{-1}\,\Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m}(P,T)\right]\mathrm{d}P + \int_{T_0^{-1}}^{T^{-1}} \left[\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}(P_0,T)\right]\mathrm{d}T^{-1} = 0 \quad .$$

Tendo em atenção que

$$\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}(P_0,T) = \Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}(P_0,T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta_\alpha^\beta C_{P,\mathrm{m}}(P_0,T)\,\mathrm{d}T \,,$$

da integração resulta

$$T^{-1}\int_{P_0}^{P} \Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m}(P,T)\,\mathrm{d}P + \int_{T_0^{-1}}^{T^{-1}} \left[\int_{T0}^{T} \Delta_\alpha^\beta C_{P,\mathrm{m}}(P_0,T)\,\mathrm{d}T\right]\mathrm{d}T^{-1} =$$

$$= \Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}(P_0,T_0)\left[T_0^{-1} - T^{-1}\right] \quad . \qquad (265)$$

Este resultado é absolutamente geral, podendo aplicar-se a qualquer equilíbrio de fases de primeira ordem, independentemente de α e β serem

fases sólidas, líquidas ou gasosas. Lobo e Ferreira[103] aplicaram a eq. (265) aos equilíbrios de sublimação, de vaporização, de fusão e de transformação (sólido + sólido), obtendo equações gerais para as respectivas curvas de equilíbrio. Em particular, concluiram que as curvas de sublimação e de vaporização são da forma

$$\ln P = \mathrm{A} - \mathrm{B}/T + \mathrm{C}\ln T + \sum_{\mathrm{i}} \mathrm{D_i} T_{\mathrm{i}}^{-1} + \mathrm{E}(T)(P/T)\,, \qquad (266)$$

e que a curva de fusão das substâncias que fundem com expansão (que é o caso mais frequente) é

$$P = P_0 + (\mathrm{A_f} + \mathrm{D_f}T + \mathrm{F_f}T\ln T)/\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} V_{\mathrm{m}}(P_0, T_0) \quad , \qquad (267)$$

enquanto que para substâncias que fundem com contracção de volume é

$$\sum_{i=1}^{3} \left(\Delta_{\mathrm{cr}}^{\ell} u_{\mathrm{i}}/\mathrm{i}\right)\left(P^{\mathrm{i}} - P_0^{\,\mathrm{i}}\right) = \mathrm{A_f} + \mathrm{D_f}T + \mathrm{F_f}\,T\ln T \quad , \qquad (268)$$

sendo $\Delta_{\mathrm{cr}}^{\ell} u_{\mathrm{i}}$ os coeficientes da variação do volume molar na fusão em termos da pressão de fusão, $\Delta_{\mathrm{cr}}^{\ell} V_{\mathrm{m}}(P)$:

$$\Delta_{\mathrm{cr}}^{\ell} V_{\mathrm{m}}(P) = \sum_{\mathrm{i}=1} \Delta_{\mathrm{cr}}^{\ell} u_{\mathrm{i}} P^{(\mathrm{i}-1)} \quad .$$

Estas equações (e também aquelas que se encontraram para as transformações sólido+sólido) têm a particularidade de os parâmetros A, B, C, D_i, D e E estarem relacionados de forma explícita (e calculável) com propriedades termodinâmicas de cada substância pura e das respectivas fases (α, ℓ, g)[104]: volumes molares, capacidades caloríficas molares, entalpias molares de transição e coordenadas (T_0, P_0) de qualquer ponto sobre cada uma das curvas.

---

[103] *cf.* Lobo e Ferreira ref. [7].

[104] Remete-se o leitor para o artigo referenciado ou para o trabalho original: A. G. M. Ferreira, *Estudo Termodinâmico do Equilíbrio de Fases de Substâncias Puras*, Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra (1996).

As figuras seguintes ilustram os resultados a que os autores chegaram para a sublimação e para a vaporização (Figura 62), para a fusão e para as transições (sólido+sólido) (Figura 63) de um conjunto de substâncias puras de natureza muito diferente, que incluem os gases raros, hidrocarbonetos (lineares e cíclicos), compostos polares e não polares e alguns metais.

No mesmo trabalho, Lobo e Ferreira mostraram que a entalpia molar de sublimação pode também obter-se a partir dos coeficientes da eq. (266). Na Figura 64 mostra-se a variação da entalpia molar de sublimação com a temperatura para algumas substâncias puras [7].

É importante notar que todas as curvas de sublimação representadas na Figura 64 têm andamento sensivelmente parabólico, com a concavidade voltada para baixo. O máximo de todas estas curvas corresponde à situação em que $C^{\mathrm{g}}_{P,\mathrm{m}} = C^{\mathrm{s}}_{P,\mathrm{m}}$. Para os hidrocarbonetos o máximo localiza-se à temperatura T=(52.2±0.7)K. Os mesmos autores calcularam, também, no mesmo trabalho, a entalpia de sublimação a zero kelvin das substâncias representadas na Figura 64 (*cf.* Tabela 27). Os resultados reforçam a ideia de que a integração exacta da equação de Clapeyron conduz a valores em óptima concordância com a experiência. Esta grandeza – **entalpia molar de sublimação a *T*=0K** – está intimamente relacionada com a **energia de coesão da rede cristalina**, uma vez que $\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{s}} H_{\mathrm{m}}(0\mathrm{K})$ corresponde à energia que é preciso fornecer ao cristal sólido para fazer passar uma mole das suas partículas (átomos ou moléculas) ao estado gasoso, a T=0K. É, portanto, uma quantidade com importância no estudo das forças intermoleculares (*cf.* Apêndice 1 do vol. 2)

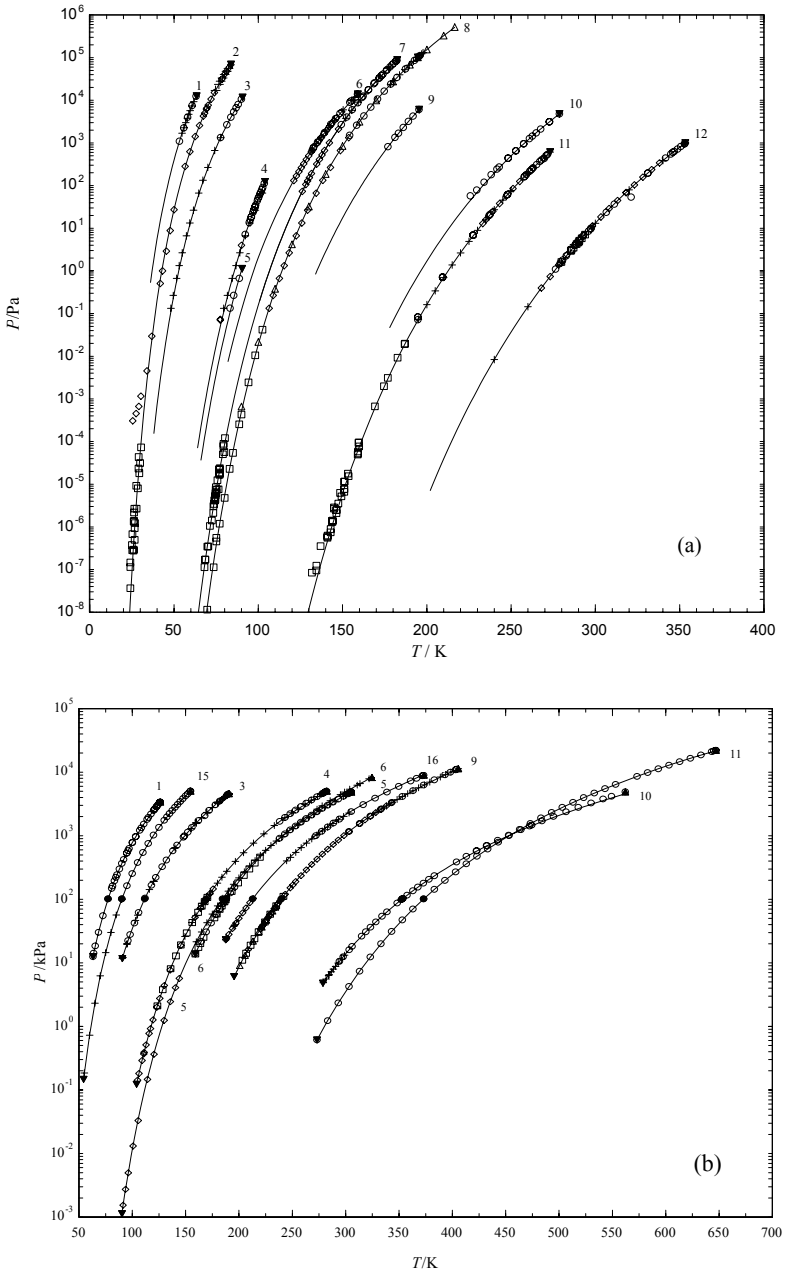


Figura 62. Curvas de sublimação (a) e de vaporização (b) de substâncias puras.[103] As linhas são calculadas pela eq.(266) e os pontos são valores experimentais de diversos autores.
Legenda: 1- N_2; 2-Ar; 3-CH_4; 4-C_2H_4; 5-C_2H_6; 6-HCl; 7-N_2O; 8-CO_2; 9-NH_3; 10-C_6H_6; 11-H_2O; 12- $C_{10}H_8$; 14- CO; 15- O2; 16-H_2S.
▲- pono crítico; ▼- ponto triplo; ● – ponto de ebulição normal.

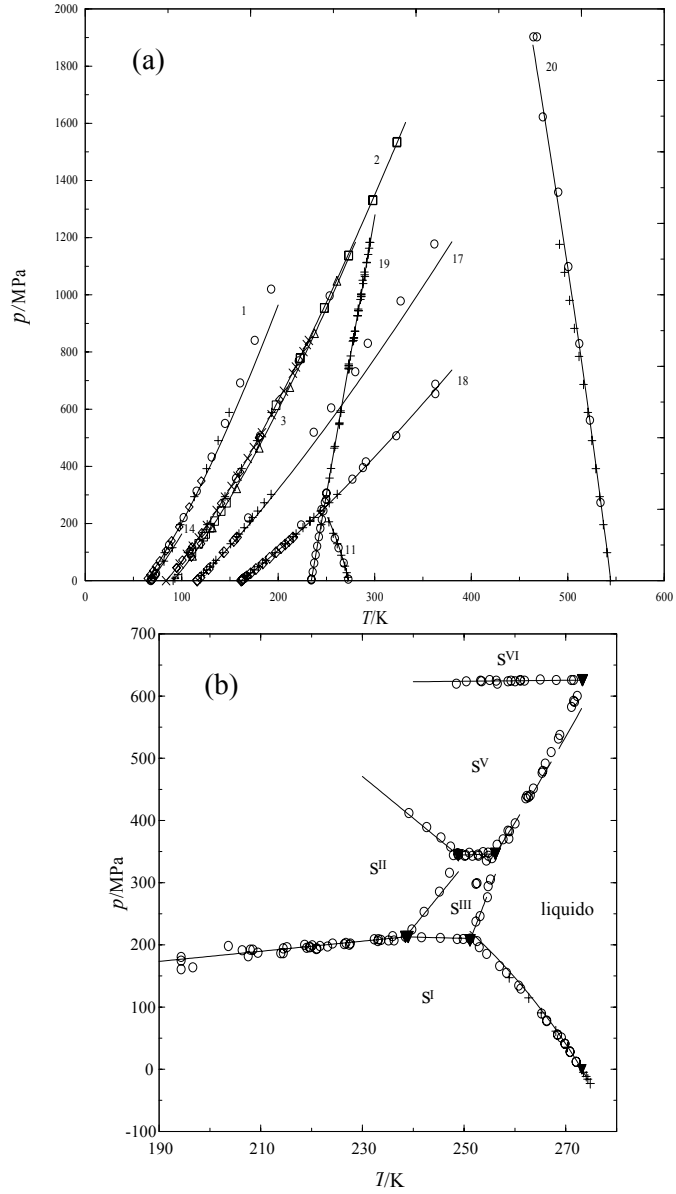


Figura 63. (a) Curvas de fusão de substâncias puras.[103] As linhas são calculadas pela eq.(267), ou pela eq. (268) e os pontos são valores experimentais de diversos autores.
Legenda: 1 a 16, como na figuras 62; 17- Kr; 18-Xe; 19-Hg; 20-Bi.
(b) Curvas de transições (sólido+sólido) e (sólido+líquido) da água a altas pressões.[103] As linhas são calculadas e os pontos são valores experimentais de diversos autores.

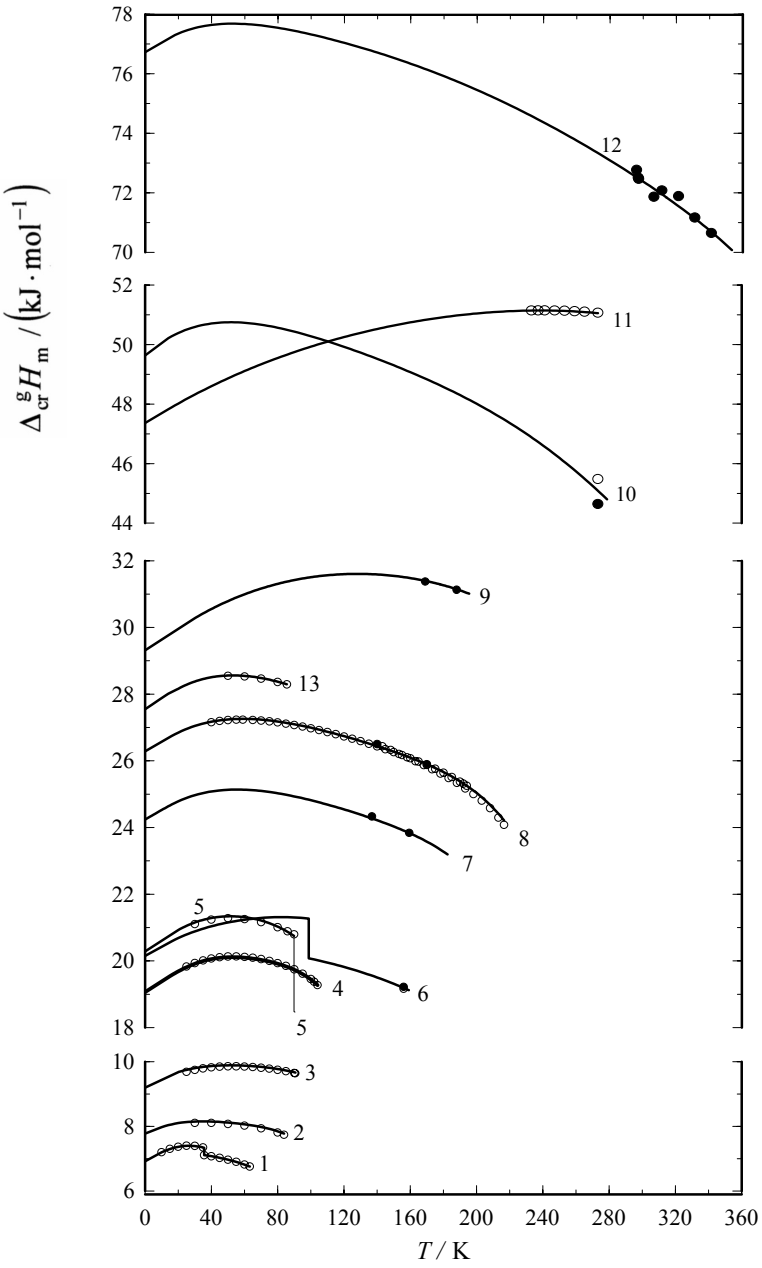


Figura 64. Entalpia de sublimação molar de diversas substâncias puras. Às linhas correspondem os valores calculados por Lobo e Ferreira.[103] Os pontos a cheio são valores experimentais e os círculos são valores calculados por diversos autores.
Legenda: 1 a 12 como na Figura 62; 13 – C_3H_8.

Tabela 27
Entalpia molar de sublimação a zero kelvin, $\Delta^{g}_{cr}H_m$ (T=0K) de diversas substâncias puras [7].

Substância	$\Delta^{g}_{cr}H_m$ (0 K) / (J.mol^{-1})	
	Lobo e Ferreira [7]	literatura (diversos autores)
1 Azoto	6883	6925 ± 20
		6861
2 Argon	7733	7724 ± 29
		7740 ± 50
3 Metano	9199	9168
		9360 ± 21
4 Etileno	19060	19096
5 Etano	20090	
6 Cloreto de hidrogénio	20078	20222
7 Óxido de azoto	24149	24210
		24263 ± 21
8 Dióxido de carbono	26190	26250 ± 90
		26229
		26222
9 Amoníaco	29220	28870
10 Benzeno	49684	
11 Água	47348	47346 ± 17
12 Naftaleno	76651	
13 Propano	27431	

Exercício 39

Os dados a seguir referem-se à água. A partir dos resultados da integração exacta da equação de Clapeyron, calcular:

a) a pressão de sublimação e a entalpia e sublimação do gelo I. Comparar com os valores P = 12.9 Pa e $\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}$ = 51143 J·mol^{-1} (J. H. Kennan, F. G. Keyes, P. G. Hill, J. G. Moore, *Steam Tables*, Wiley, New York, 1969);

b) a entalpia de sublimação a zero kelvin, $\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}(T=0)$ do gelo I. Comparar com $\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}(T=0)$ = (47346±17) J·mol^{-1} (D. Eisenberg, W. Kauzman, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, London, 1969);

c) a pressão crítica. Comparar com o valor P_{c} = (22064 ± 5) kPa [H. Sato, M. Vematsu, K.Watanabe, A. Saul, W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17 (1988) 1439];

d) a pressão de fusão do gelo I à temperatura de 252.6 K. Comparar com o valor experimental, P= 205.9 MPa [P. W. Bridgman, *Proc. Acad. Arts. Sci*. 60 (1925) 385].

São dados:

T_{tr}= 273.16 K, T_{b}=373.15 K, T_{c}=647.096 K, P_{tr}=611.7 Pa

$\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}(T_{\mathrm{tr}})$=51051 J·mol^{-1}, $\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}(T_{\mathrm{b}})$=40656 J·mol^{-1},

$\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}(T_{\mathrm{b}})$=6007 J·mol^{-1} ;

para o gelo I :

$$\frac{V_{\mathrm{m}}^{\ \mathrm{sI}}}{\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}} = 19.05 + 2.123\times10^{-3}(T/\mathrm{K})$$

$$\frac{C_{P,\mathrm{m}}^{\ \mathrm{sI}}}{\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}} = -2.473 + 2.394\times10^{-1}(T/\mathrm{K}) - 7.130\times10^{-4}(\mathrm{T}/\mathrm{K})^2 + 1.412\times10^{-6}(T/\mathrm{K})^3 \quad ;$$

para o gás:

$$\frac{B}{\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}} = 935 - \frac{1.488\times10^6}{(T/\mathrm{K})} + \frac{7.742\times10^8}{(T/\mathrm{K})^2} - \frac{1.538\times10^{11}}{(T/\mathrm{K})^3}$$

$C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} = 33.26$ J·mol^{-1}·K^{-1} , $C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}(T_{\mathrm{b}}) = 34.05$ J·mol^{-1}·K^{-1} ;

para o líquido:

$$\frac{V_{\mathrm{m}}^{\ \ell}}{\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}} = 22.20 - 3.241\times10^{-2}(T/\mathrm{K}) + 6.239\times10^{-5}(T/\mathrm{K})^2$$

$C_{P,\mathrm{m}}^{\ell}(T_{\mathrm{b}}) = 75.86$, $C_{P,\mathrm{m}}^{\ell}(T_{\mathrm{tp}})$ =76.13 ;

para a fusão:

$$\frac{\Delta_{\mathrm{cr}}^{\ell}V_{\mathrm{m}}}{\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}} = -1.624 - 3.273\times10^{-9}(P/\mathrm{Pa}) - 2.677\times10^{-18}(P/\mathrm{Pa})^2 .$$

Resolução

(a) A equação da pressão de sublimação que resulta da integração exacta da equação de Clapeyron é

$$\ln P = \mathrm{A} - \mathrm{B}/T + \mathrm{C}\ln T + \sum_{\mathrm{i}} \mathrm{D_i} T_{\mathrm{i}}^{-1} + \mathrm{E}(T)(P/T)\,, \qquad (266)$$

Calculando os parâmetros A, B, C, $\mathrm{D_i}$ e E(T) que figuram na eq. (266) (*cf.* ref [7]) vem:

(*i*) $\mathrm{A} = \ln P_0 + \left\{ \Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}(P_0, T_0) - T_0 \Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{pg}} \mathrm{c}_1 \ln T_0 - f_1(T_0) - T_0 f_2(T_0) \right.$

$$\left. - P_0 T_0 v_2^{\mathrm{cr}} + P_0 \sum_{i=2}^{m} (1-\mathrm{i}) b_{\mathrm{i}} T_0^{1-i} \right\} / \mathrm{R}T_0 \,,$$

onde

$$f_1(T_0) = \sum_{i=1}^{l} \Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{pg}} c_i \, T_0^i / i \quad ,$$

$$f_2(T_0) = \sum_{i=2}^{l} \Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{pg}} c_i \, T_0^{i-1} / \{ i(i-1) \} \quad .$$

Os coeficientes v_{i}, b_{i} e $\Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{gp}} \mathrm{c_i}$ dizem respeito às equações dadas para o volume molar do sólido, segundo coeficiente de virial e $C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} - \mathrm{C}_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{cr}}$, respectivamente. P_0 e T_0 são as cordenadas do ponto de referência, aqui tomado como o ponto triplo. Efectuando os cálculos:

$$\ln (P_0) = 6.416; \Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}(P_0, T_0)/\mathrm{R}T_0 = 22.478; \frac{\Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{gp}} \mathrm{c}_1}{\mathrm{R}} \ln T_0 = 24.108 \,;$$

$$f_1(T_0)/\mathrm{R}T_0 = 1.632 \;\; ; \; f_2(T_0)/\mathrm{R} = -3.153; (P_0/\mathrm{R})\, v_2{}^{\mathrm{cr}} = 1.562\times 10^{-7} \,;$$

$$\left(\frac{P_0}{\mathrm{R}} \right) \sum_{\mathrm{i}=2} (1-\mathrm{i}) \mathrm{b_i} T_0^{-\mathrm{i}} = 1.980\times 10^{-3} \,.$$

Obtém-se A= 6.309.

(*ii*) $\mathrm{B} = \left\{ \Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}(P_0, T_0) \; - f_1(T_0) \; + P_0 v_1^{\mathrm{cr}} - \; P_0 \sum_{i=2}^{m} \mathrm{i} b_{\mathrm{i}} T_0^{1-i} \right\} / \mathrm{R} \;,$

Efectuando os cálculos:

$$\Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}(P_0, T_0)/\mathrm{R} = 6140.0; f_{\mathrm{i}}(T_0)/\mathrm{R} = 445.84; (P_0/\mathrm{R}) v_1{}^{\mathrm{cr}} = 1.401\times 10^{-3} \,;$$

$$\left(\frac{P_0}{\mathrm{R}} \right) \sum_{\mathrm{i}=2} \mathrm{i}\, \mathrm{b_i} T_0^{1-\mathrm{i}} = -0.664.$$

Obtém-se B= 5695 K.

(*iii*) $C_{\mathrm{s}} = \Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{pg}} \mathrm{c}_1 / R = 4.297.$

(*iv*) $\mathrm{D_i} = \left[\left\{ \Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{pg}} \mathrm{c}_i / \mathrm{i}(\mathrm{i}-1) \right\} - P_0 v_{\mathrm{i}+1}^{\mathrm{cr}} \right] / \mathrm{R} \quad ,$

donde

$$\mathrm{D}_2 = (1/\mathrm{R})(\Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{gp}} \mathrm{c}_2 / 2) = -1.440\times 10^{-2}\ \mathrm{K}^{-1};$$

$D_3 = (1/R)(\Delta^{gp}_{cr}c_3/6) = 1.429\times10^{-5}\ K^{-2}$;

$D_4 = (1/R)(\Delta^{gp}_{cr}c_2/12) = -1.416\times10^{-8}\ K^{-3}$;

(*v*) $E_s(T) = \left\{V^{cr}_m(T) - B(T)\right\}/R$

V_m^{cr}(*T*=233K)= 19.54 $cm^3\cdot mol^{-1}$; *B*(*T*=233K)= –3348 $cm^3\cdot mol^{-1}$

E(*T*=233K) = $4.05\times10^{-4}\ K\cdot Pa^{-1}$.

Deste modo a equação da curva de sublimação do gelo I escreve-se:

$$\ln\left(\frac{P}{Pa}\right) = 6.309 - \frac{5694.8}{(T/K)} + 4.297\ln(T/K) - 1.440\times10^{-2}(T/K) + 1.429\times10^{-5}(T/K)^2 - 1.416\times10^{-8}(T/K)^3 + \left(\frac{V^{cr}_m(T) - B(T)}{R}\right)\left(\frac{P}{T}\right)$$

A importância relativa de cada um dos termos observa-se na tabela seguinte

$[termo]_i$	Valor a 233 K	$e^{[termo]i\ (a)}$
6.309	6.309	549.5
$-5694.8/T$	-24.44	2.431×10^{-11}
$4.297\ln(T)$	23.42	1.488×10^{10}
$-1.440\times10^{-2}T$	-3.36	0.03491
$-1.440\times10^{-2}T^2$	0.776	2.172
$-1.440\times10^{-2}T^3$	-0.1791	0.836
$[(V-B)/R](P/T)$	2.242×10^{-5}	1.00002

[(a)] Considerar que $\ln P = \sum[termo]_i$ é equivalente a considerar $P = \prod e^{[termo]_i}$.

Observando a tabela pode concluir-se que o último termo é desprezável. Considerando os seis primeios termos, ter-se-á

$P = \prod_{i=1}^{6} e^{[termo]_i} = 12.60$ Pa. Este valor difere em 2% do valor da literatura.

b) Para a entalpia de sublimação obtém-se (*cf.* ref [7]):

$$\Delta^g_{cr}H_m = R\left[B + CT + \sum_{i=2}(i-1)D_iT^i + \{dE(T)/dT\}PT^2\right].$$

Para *T*=0, $\Delta^g_{cr}H_m(T=0) = RB$.

Como o termo E(*T*=233K) se pode desprezar na equação da pressão de vapor, não será considerado no cálculo de $\Delta^g_{cr}H_m$. Ter-se-á:

$$\Delta^g_{cr}H_m = 8.3145\ [5694.8+(4.297)\times(233)-1.440\times10^{-2}\times(233)^2 + 2\times(1.429\times10^{-5})\times(233)^3+3\times(-1.416\times10^{-8})\times(233)^4] = 51139\ J\cdot mol^{-1}.$$

A zero kelvin, $\Delta^g_{cr}H_m(T=0) = (8.31451)\times(5694.8) = 47350\ J\cdot mol^{-1}$, valor que é coincidente com o da literatura.

(c) Para a vaporização a equação da pressão de equilíbrio tem a mesma forma analítica que para a sublimação, mas mais simples. É:

$$\ln P = \mathrm{A} - \mathrm{B}/T + \mathrm{C}\ln T + \mathrm{D}T + \mathrm{E}(T)P/T \ ,$$

$$(i)\ \mathrm{A} = \ln P_0 + \left\{\Delta_\ell^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}(P_0,T_0) - T_0\Delta_\ell^{\mathrm{gp}}\mathrm{c}_1 \ln T_0 - \Delta_\ell^{\mathrm{gp}}\mathrm{c}_1 T_0 - P_0 T_0 \mathrm{v}_2^{\ell} + P_0 \sum_{\mathrm{i}=2} (1-\mathrm{i})\mathrm{b}_\mathrm{i} T_0^{1-i} \right\} / \mathrm{R}T_0 \ ,$$

Os coeficientes v_i^{ℓ}, b_i e $\Delta_\ell^{\mathrm{gp}}\mathrm{c}_\mathrm{i}$ dizem respeito às equações dadas para o volume molar do líquido, segundo coeficiente de virial e ($C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} - \mathrm{C}_{P,\mathrm{m}}^{\ell}$), respectivamente. P_0 e T_0 são as cordenadas do ponto de referência, aqui tomado como o ponto de ebulição normal. Efectuando os cálculos:

$\ln(P_0) = \ln(101325) = 11.526$; $\Delta_\ell^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}(P_0,T_0)/\mathrm{R}T_0 = 13.105$;

$\dfrac{\Delta_\ell^{\mathrm{gp}}\mathrm{c}_1}{\mathrm{R}} \ln T_0 = -29.779$; $f_1(T_0)/\mathrm{R}T_0 = \Delta_\ell^{\mathrm{gp}}\mathrm{c}_1/\mathrm{R} = -5.029$;

$(P_0/\mathrm{R})\, v_2^{\ell} = -3.950\times10^{-4}$;

$\left(\dfrac{P_0}{\mathrm{R}}\right)\sum_{\mathrm{i}=2}(1-\mathrm{i})\mathrm{b}_\mathrm{i} T_0^{-\mathrm{i}} = 0.057.$

Obtém-se A= 59.496.

$$(ii)\ \mathrm{B} = \left\{ \Delta_\ell^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}(P_0,T_0) - \Delta_\ell^{\mathrm{gp}}\mathrm{c}_1 T_0 + P_0 v_1^{\ell} - P_0 \sum_{\mathrm{i}=2} \mathrm{i} b_\mathrm{i} T_0^{1-\mathrm{i}} \right\} / \mathrm{R} \ .$$

Efectuando os cálculos:

$\Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}(P_0,T_0)/\mathrm{R} = 4889.77$; $f_1(T_0)/\mathrm{R} = \Delta_\ell^{\mathrm{gp}}\mathrm{c}_1 T_0/\mathrm{R} = -1876.26$;

$(P_0/\mathrm{R})\, v_1^{\ell} = 0.2705$;

$\left(\dfrac{P_0}{\mathrm{R}}\right)\sum_{\mathrm{i}=2}\mathrm{i}\,\mathrm{b}_\mathrm{i} T_0^{1-\mathrm{i}} = -26.91.$

Obtém-se B= 6793.2 K.

$(iii)\ C_\mathrm{s} = \Delta_\ell^{\mathrm{gp}}\mathrm{c}_1/\mathrm{R} = -5.029.$

$(iv)\ \mathrm{D}_2 = -(1/\mathrm{R})\Delta_{\mathrm{cr}}^{\mathrm{gp}} v_3^{\ell} = 7.603\times10^{-7}\ \mathrm{K}^{-1}$;

$(v)\ E_\mathrm{s}(T) = \left\{ V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{cr}}(T) - B(T) \right\} / R$

$V_{\mathrm{m}}^{\ell}(T=T_\mathrm{c}) = 27.36\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$; $B(T=T_\mathrm{c}) = -83.1\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$

$\mathrm{E}(T=T_\mathrm{c}) = 1.329\times10^{-5}\ \mathrm{K\cdot Pa^{-1}}$.

Deste modo a equação da curva de vaporização da água escreve-se:

$$\ln\left(\frac{P}{\mathrm{Pa}}\right) = 59.496 - \frac{6793.2}{(T/\mathrm{K})} - 5.029\ln(T/\mathrm{K}) - 7.603\times10^{-7}(T/\mathrm{K}) + \left(\frac{V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{cr}}(T) - B(T)}{\mathrm{R}}\right)\left(\frac{P}{T}\right)$$

A importância relativa de cada um dos termos é dada na tabela seguinte.

$[\text{termo}]_i$	Valor a 233 K	$e^{[\text{termo}]i\ (a)}$
59.496	59.496	6.899×1025
$-6793.2/T$	−10.498	2.759×10^{-5}
$-5.029\ln(T)$	−32.550	7.307×10^{-15}
$-7.603\times10^{-7}T$	-4.920×10^{-4}	0.9995
$[(V-B)/\mathrm{R}](P/T)$	$(2.053\times10^{-8})P_c(\text{exp})$	1.573

(a) Considerar que $\ln P = \sum [\text{termo}]_i$ é equivalente a considerar $P = \prod e^{[\text{termo}]_i}$.

Observando a tabela pode concluir-se que o termo $[(V-B)/\mathrm{R}](P/T)$ não pode aqui ser desprezado. De facto, considerando os primeiros quatro termos obtém-se $P = \prod_{i=1}^{4} e^{[\text{termo}]_i} = 1.390\times10^7$Pa ≈ 13900 kPa. Considerando todos os termos $P = \prod_{i=1}^{5} e^{[\text{termo}]_i} = 2.187\times10^7$ Pa ≈ 21870 kPa. Para calcular a pressão crítica tem que se resolver a equação

$$\ln P_c = 59.496 - \frac{6793.2}{T_c} - 5.029\ln T_c - 7.603\times10^{-7}T_c + \left(\frac{V_m^{\ell}(T_c) - B(T_c)}{\mathrm{R}}\right)\left(\frac{P_c}{T_c}\right)$$

em ordem a P_c. Substituindo T_c=647.096 K, a equação anterior vem:

$$\ln(P_c) - 2.053\times10^{-8}P_c - 16.448 = 0 \ .$$

Utilizando o método de Newton-Raphson, com a aproximação inicial $P_c=1.390\times10^7$Pa encontra-se a solução $P_c=2.173\times10^7$Pa ≈ 21730 kPa. O desvio relativamente ao valor da literatura é 1.5 %.

(d) A água é uma substância que expande na fusão como mostra a expressão de $\Delta_{cr}^{\ell}V_m$. Nesta situação convém utilizar (*cf.* ref [7]):

$$\sum_{i=1}^{3}\left(\Delta_{cr}^{\ell}u_i / i\right)\left(P^i - {P_0}^i\right) = A_f + D_f T + F_f T\ln T \ .$$

Nesta equação os coeficientes $\Delta_{cr}^{\ell}u_i$ são respeitantes à variação do volume molar na fusão, em termos da pressão de fusão:

$$\Delta_{cr}^{\ell}V_m(P) = \sum_{i=1}\Delta_{cr}^{\ell}u_i P^{(i-1)} \ .$$

Então:

(*i*) $A_f = \Delta_{cr}^{\ell}c_1 T_0 - \Delta_{cr}^{\ell}H_m(P_0, T_0)$:

P_0 e T_0 são as cordenadas do ponto de referência, aqui tomado como o ponto de fusão normal (T_0=273.15 K, P_0= 101325 Pa) . Da equação de $C_{P,m}^{cr}$ obtém-se $C_{P,m}^{cr}$ (T=273.15 K)=38.50 J·mol^{-1}·K^{-1}. Portanto

$$\Delta_{cr}^{\ell}C_{P,m} = \Delta_{cr}^{\ell}c_1 = 76.13 - 38.50 = 37.63 \ \text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}.$$

Tem-se A_f=(37.63)×(273.15)-6007=4271.6 J·mol^{-1}.

(*ii*) $\mathrm{D_f} = \Delta^{\ell}_{\mathrm{cr}} H_{\mathrm{m}}(p_0, T_0)/T_0 - \Delta^{\ell}_{\mathrm{cr}} c_1(1+\ln T_0)$

$\mathrm{D_f}$= (6007/273.15)–37.63×[1+ln(273.15)] = –226.75 J·mol^{-1}·K^{-1}.

(*iii*) $\mathrm{F_f} = \Delta^{1}_{\mathrm{cr}} c_1$ = 37.63 J·mol^{-1}·K^{-1}.

Deste modo a equação da curva de fusão do gelo I vem:

$$-1.624\times10^{-6}(P-101325)-1.637\times10^{-15}\left[P^2-(101325)^2\right]$$
$$-8.923\times10^{-25}\left[P^3-(101325)^3\right]=4271.6-226.75T+37.63T\ln T$$

ou, ainda

$$P+1.008\times10^{-9}P^2+5.495\times10^{-19}P^3=-2.630\times10^{9}+1.396\times10^{8}T$$
$$-2.317\times10^{7}T\ln T$$

Para T= 252.6 K obtém-se

$P+1.008\times10^{-9}P^2+5.495\times10^{-19}P^3=2.6017\times10^{8}$ J·mol^{-1}.

Esta equação, resolvida pelo método de Newton-Raphson, tomando para aproximação inicial P=101325 Pa (=1 atm), fornece P=2.104×10^8 Pa ≡210.4 MPa. O valor calculado difere 2% do que foi medido por Bridgman.

31. Equações de estado

Nas secções anteriores examinámos com certo detalhe alguns aspectos notáveis do diagrama (P,T) e estabelecemos as equações que relacionam a temperatura com a pressão ao longo das linhas de equilíbrio de fases das substâncias puras (*cf.* secções **29** e **30**). Continuando o percurso, vamos agora avançar, da descrição das linhas de equilíbrio para a descrição das superfícies. Isto é, vamos examinar, do ponto de vista quantitativo, fisico-matemático, as superfícies que descrevem o comportamento volumétrico das fases fluidas das substâncias puras, já que, como dissemos, para a análise das fases sólidas há instrumentos de cálculo mais apropriados que a Termodinâmica. Vimos que a descrição das propriedades volumétricas das fases fluidas se pode fazer, com toda a generalidade, recorrendo a equações de estado, isto é, a relações do tipo:

$$\mathrm{f}(P, T, V_{\mathrm{m}}) = 0 \quad , \tag{7}$$

em que intervêm as três variáveis de estado mais directamente acessíveis à experiência: pressão, temperatura e volume.

Gás perfeito

A relação P-V_m-T mais simples é a equação de estado do gás perfeito,

$$PV_m = RT \quad , \tag{8}$$

a que se chega pela via experimental ou pela Mecânica Estatística. Há uma definição de gás perfeito, dita definição "termodinâmica", que permite chegar ao mesmo resultado. Diz-se que um gás puro é um **gás perfeito** se o seu potencial químico, $\mu^{gp,*}$, satisfizer a relação:

$$\mu^{gp,*} = \mu^o + RT \ln \frac{P}{P^o} \quad , \tag{269}$$

em que P^o (=1atm= 101325 Pa) é o valor da pressão tomado como referência e μ^o é o potencial químico do gás à temperatura T e à pressão P^o. A quantidade μ^o é função só da temperatura. Aplicando o operador $(\partial / \partial P)_T$ à eq. (269) obtém-se:

$$\left(\frac{\partial \mu^{gp,*}}{\partial P} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P} \right)_T$$

$$= \frac{RT}{P} \quad .$$

Porém, vimos que para sustâncias puras, é

$$d\mu \equiv dG_m = V_m dP - S_m dT, \tag{36}$$

donde

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V_m \quad .$$

Consequentemente, conclui-se que para o gás perfeito é $V_m = RT/P$, que é a eq. (8), $PV_m = RT$.

Da eq. (269) podem deduzir-se as propriedades conhecidas do gás perfeito. Por exemplo, pode mostrar-se que a entalpia e a energia interna de um gás perfeito dependem unicamente da temperatura.

Exercício 39
Mostrar que a entalpia de um gás perfeito só depende da temperatura.

Resolução
Aplique-se à eq. (269) o operador $(\partial/\partial T)_P$. Fica:

$$\left(\frac{\partial \mu^{\mathrm{gp}}}{\partial T}\right)_P = \frac{\mathrm{d}\mu^{\mathrm{o}}}{\mathrm{d}T} + \mathrm{R}\ln P \quad .$$

Mas, para substâncias puras, $(\partial\mu/\partial T)_P = -S_{\mathrm{m}}$, que é a eq. (35). Como, por outro lado, é

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{m}} &= G_{\mathrm{m}} + TS_{\mathrm{m}} \\ &= \mu + TS_{\mathrm{m}} \end{aligned} \quad ,$$

teremos, para o gás perfeito,

$$H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} = (\mu^{\mathrm{o}} + \mathrm{R}T\ln P) - T\,\frac{\mathrm{d}\mu^{\mathrm{o}}}{\mathrm{d}T} - \mathrm{R}T\ln P \quad ,$$

ou seja

$$H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} = \mu^{\mathrm{o}} - T\,\frac{\mathrm{d}\mu^{\mathrm{o}}}{\mathrm{d}T} \quad .$$

Atendendo a que μ^{o} é só função de T, conclui-se que a entalpia molar do gás perfeito só depende da temperatura: $H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} = \mathrm{f}(T)$.

Mistura gasosa perfeita

À semelhança do gás perfeito (puro), também o conceito de **mistura gasosa perfeita** pode ser fixado a partir de uma "definição termodinâmica". Diz-se que uma mistura gasosa é perfeita se cada um dos seus componentes, i, satisfizer a equação:

$$\mu_i^{\mathrm{gp}} = \mu_i{}^{\mathrm{o}} + \mathrm{R}T\ln\frac{P}{P^{\mathrm{o}}} + \mathrm{R}T\ln y_{\mathrm{i}} \quad , \qquad (270)$$

onde P^{o} e $\mu_{\mathrm{i}}{}^{\mathrm{o}}$ ($\equiv\mu^{\mathrm{o}}$) têm o mesmo significado que na eq. (269) e y_{i} é a fracção molar de i na mistura gasosa. Para o gás i puro ($y_{\mathrm{i}}=1$) a eq. (270) reduz-se à eq. (269). A mistura gasosa perfeita obedece à equação de estado (7). Além disto, as **propriedades de mistura da mistura gasosa perfeita** são peculiares:

(*i*) $\Delta_{\mathrm{mix}}V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} = 0$, (271)

isto é, não há volume de mistura. Ou seja, o volume da mistura gasosa perfeita é igual à soma dos volumes dos compoentes puros;

(*ii*) $\Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}^{\text{gp}} = 0$, (272)

o que significa que não há calor de mistura: o processo de misturar os componentes de uma mistura gasosa perfeita não é acompanhado de absorção nem de libertação de calor;

(*iii*) $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{m}}^{\text{gp}} = \text{R}\,T \sum_{\text{i}=1}^{\text{c}} y_{\text{i}} \ln y_{\text{i}}$, (273)

que é sempre negativa, visto que $y_{\text{i}} \leq 1$;

(*iv*) $\Delta_{\text{mix}} S_{\text{m}}^{\text{gp}} = -\text{R} \sum_{\text{i}=1}^{\text{c}} y_{\text{i}} \ln y_{\text{i}}$, (274)

que é sempre positiva, pela mesma razão.

Exercício 40

Demonstrar as equações anteriores, eqs (271) a (274).

Resolução

Para demonstrar as equações anteriores podemos partir da eq. (171) que define função de mistura. Para uma mistura gasosa perfeita (gp) constituída por c componentes, a eq. (171) escreve-se:

$$\Delta_{\text{mix}} M_{\text{m}}^{\text{gp}} = \sum_{\text{i}=1}^{\text{c}} y_{\text{i}} \left(M_{\text{m,i}}^{\text{gp}} - M_{\text{m,i}}^{\text{gp},*} \right) \quad , \tag{40.1}$$

onde $\Delta_{\text{mix}} M_{\text{m}}^{\text{gp}}$ é a função (ou propriedade) M de mistura, $M_{\text{m,i}}^{\text{gp}}$ é a propriedade molar parcial do componente i na mistura gasosa perfeita e $M_{\text{m,i}}^{\text{gp},*}$ é a propriedade molar M do gás perfeito puro do mesmo componente.

(*i*) Vamos mostrar que $\Delta_{\text{mix}} V_{\text{m}}^{\text{gp}} = 0$. Aplicando a eq. (40.1) a este caso, temos

$$\Delta_{\text{mix}} V_{\text{m}}^{\text{gp}} = \sum_{\text{i}=1}^{\text{c}} y_{\text{i}} \left(V_{\text{m,i}}^{\text{gp}} - V_{\text{m,i}}^{\text{gp},*} \right) . \tag{40.2}$$

Para uma mistura gasosa perfeita é

$$V^{\text{gp}} = (n_1 + n_2 + \ldots + n_{\text{c}}) \frac{\text{R}T}{P}$$

Pelo que, tendo em consideração a eq. (155) que define propriedade molar parcial, será

$$V_{\text{m,i}}^{\text{gp}} = \left(\frac{\partial V^{\text{gp}}}{\partial n_{\text{i}}} \right)_{P,T,n_{\text{j}\neq\text{i}}} = \frac{\text{R}T}{P} \quad ,$$

e para o gás puro i será $V_{m,i}^{gp,*} = RT/P$. Substituindo estes resultados na eq. (40.2) vem de imediato $\Delta_{mix} V_m^{gp} = 0$.

(*ii*) Seja agora $\Delta_{mix} G_m^{gp} = RT \sum_{i=1}^{c} y_i \ln y_i$. Aplicando a eq. (40.1) temos

$$\Delta_{mix} G_m^{gp} = \sum_{i=1}^{c} y_i \left(G_{m,i}^{gp} - G_{m,i}^{gp,*} \right) \quad , \tag{40.3}$$

ou, tendo em consideração a eq. (156),

$$\Delta_{mix} G_m^{gp} = \sum_{i=1}^{c} y_i \left(\mu_i^{gp} - \mu_i^{gp,*} \right) \quad . \tag{40.4}$$

Para uma mistura gasosa perfeita as propriedades $\mu_i^{gp,*}$ e μ_i^{gp} são dadas pelas eqs (269) e (270), respectivamente. Consequentemente

$$\Delta_{mix} G_m^{gp} = \sum_{i=1}^{c} y_i \left[\left(\mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{P}{P^{\circ}} + RT \ln y_i \right) - \left(\mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{P}{P^{\circ}} \right) \right] \ ,$$

ou seja

$$\Delta_{mix} G_m^{gp} = \sum_{i=1}^{c} y_i \, (RT \ln y_i) = RT \sum_{i=1}^{c} y_i \ln y_i \quad .$$

(*iii*) Pretendemos mostrar que $\Delta_{mix} H_m^{gp} = 0$. Aplicando a eq. (40.1) temos

$$\Delta_{mix} H_m^{gp} = \sum_{i=1}^{c} y_i \left(H_{m,i}^{gp} - H_{m,i}^{gp,*} \right) \quad . \tag{40.5}$$

Partimos da equação de Gibbs-Helmholtz, eq. (63), aqui aplicada ao cálculo de propriedades molares parciais. A relação entre o potencial químico do componente i na mistura gasosa perfeita, $\mu_i^{gp} = G_{m,i}^{gp}$, e a entalpia molar parcial do mesmo componente na mistura, é

$$\left[\frac{\partial \left(G_{m,i}^{gp} / T \right)}{\partial T} \right]_{P,y} = - \frac{H_{m,i}^{gp}}{T^2} \quad , \tag{40.6}$$

ou

$$\left[\frac{\partial (\mu_i^{gp} / T)}{\partial T} \right]_{P,y} = - \frac{H_{m,i}^{gp}}{T^2} \quad ;$$

para o componente i, gás perfeito puro, é

$$\left[\frac{\partial (\mu_i^{gp,*} / T)}{\partial T} \right]_{P,y} = - \frac{H_{m,i}^{gp,*}}{T^2} \quad . \tag{40.7}$$

Considerando as equações (269) e (270) tem-se, então,

$$\left[\frac{\partial(\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{gp}}/T)}{\partial T}\right]_{P,y} = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_{\mathrm{i}}^{\circ}}{T} + \mathrm{R}\ln\frac{P}{P^{\circ}} + \mathrm{R}\ln y_{\mathrm{i}}\right)\right\}_{P,y}$$

$$= -\frac{\mu_{\mathrm{i}}^{\circ}}{T^2} + \left(\frac{1}{T}\right)\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{i}}^{\circ}}{\mathrm{d}T} \ ,$$

pelo que, da eq. (40.6), vem

$$H_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp}} = \mu_{\mathrm{i}}^{\circ} - T\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{i}}^{\circ}}{\mathrm{d}T} \ . \tag{40.8}$$

Da mesma forma se obtém

$$\left[\frac{\partial(\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{gp},*}/T)}{\partial T}\right]_{P,y} = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\mu_{\mathrm{i}}^{\circ} + \mathrm{R}\ln\frac{P}{P^{\circ}}\right)\right\}_{P,y}$$

$$= -\frac{\mu_{\mathrm{i}}^{\circ}}{T^2} + \left(\frac{1}{T}\right)\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{i}}^{\circ}}{\mathrm{d}T} \ ,$$

pelo que, da eq. (40.7), é

$$H_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp},*} = \mu_{\mathrm{i}}^{\circ} - T\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{i}}^{\circ}}{\mathrm{d}T} \ . \tag{40.9}$$

Quer dizer $H_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp}} = H_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp},*}$ e, portanto, $\Delta_{\mathrm{mix}}H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} = 0$.

(*iv*) Queremos mostrar que $\Delta_{\mathrm{mix}}S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} = -\mathrm{R}\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} y_{\mathrm{i}}\ln y_{\mathrm{i}}$. Aplicando a eq. (40.1) a este caso, temos

$$\Delta_{\mathrm{mix}}S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} = \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} y_{\mathrm{i}}\left(S_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp}} - S_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp},*}\right) \ , \tag{40.10}$$

Em termos de propriedades molares parciais será , $G_{\mathrm{m,i}} = H_{\mathrm{m,i}} - TS_{\mathrm{m,i}}$ ou $\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{gp}} = H_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp}} - TS_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp}}$. Portanto

$$S_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp}} = \frac{H_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp}}}{T} - \frac{\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{gp}}}{T} \ .$$

Para o componente i na mistura gasosa perfeita,

$$S_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp}} = \frac{1}{T}\left[\left(\mu_{\mathrm{i}}^{\circ} - T\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{i}}^{\circ}}{\mathrm{d}T}\right) - \left(\mu_{\mathrm{i}}^{\circ} + \mathrm{R}T\ln\frac{P}{P^{\circ}} + \mathrm{R}T\ln y_{\mathrm{i}}\right)\right]$$

$$= -\left(\mathrm{R}\ln\frac{P}{P^{\circ}} + \frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{i}}^{\circ}}{\mathrm{d}T} + \mathrm{R}\ln y_{\mathrm{i}}\right) \ . \tag{40.11}$$

Para o componente i, gás perfeito puro, vem

$$S_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp},*} = \frac{H_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp},*}}{T} - \frac{\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{gp},*}}{T}$$

$$= \frac{1}{T}\left[\left(\mu_{\mathrm{i}}^{\circ} - T\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{i}}^{\circ}}{\mathrm{d}T}\right) - \left(\mu_{\mathrm{i}}^{\circ} + \mathrm{R}T\ln\frac{P}{P^{\circ}}\right)\right]$$

$$= -\left(\mathrm{R}\ln\frac{P}{P^{\circ}} + \frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{i}}^{\circ}}{\mathrm{d}T}\right) \quad . \tag{40.12}$$

Consequentemente,

$$\Delta_{\mathrm{mix}}S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}} = \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} y_{\mathrm{i}}\left(S_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp}} - S_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp},*}\right)$$

$$= \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} y_{\mathrm{i}}\left[\left(-\mathrm{R}\ln\frac{P}{P^{\circ}} - \frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{i}}^{\circ}}{\mathrm{d}T} - \mathrm{R}\ln y_{\mathrm{i}}\right) - \left(-\mathrm{R}\ln\frac{P}{P^{\circ}} - \frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{i}}^{\circ}}{\mathrm{d}T}\right)\right]$$

$$= -\mathrm{R}\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} y_{\mathrm{i}}\ln y_{\mathrm{i}} \quad ,$$

que é o resultado procurado.

Antes de prosseguir, tem interesse recordar a definição de **pressão parcial do componente** i, p_{i}**,** duma mistura gasosa:

$$p_{\mathrm{i}} = y_{\mathrm{i}}P \quad . \tag{139}$$

É claro que

$$\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} p_{\mathrm{i}} = \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} (y_{\mathrm{i}}\,P) = P \quad , \tag{275}$$

pois $\sum_{\mathrm{i}=1} y_{\mathrm{i}} = 1$. A eq. (275), muitas vezes designada por **lei de Dalton**, resulta, assim, da própria definição de pressão parcial, eq. (139). Com o auxílio desta grandeza, a eq. (270) escreve-se

$$\mu_{\mathrm{i}} = \mu_{\mathrm{i}}^{\square} + \mathrm{R}T\ln p_{\mathrm{i}} \quad , \tag{276}$$

onde

$$\mu_{\mathrm{i}}^{\square} = \mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{o}} - \mathrm{R}T\ln P^{\mathrm{o}}$$

é só função da temperatura (uma vez que P^{o} é fixa) e p_{i} é, como se disse, a pressão parcial de i.

Factor de compressibilidade. Equação de estado de virial

Recentrando a atenção na descrição quantitativa das superfícies monofásicas das fases fluidas, vamos partir do conhecimento da equação de estado dos gases perfeitos na forma $PV_m=RT$. Definindo a grandeza z, denominada **factor de compressibilidade**,

$$z=\frac{PV_m}{RT} \quad , \tag{277}$$

teremos, para o gás perfeito,

$$z^{gp}=1 \quad .$$

Ora, diferentemente do que se estabelece no modelo do gás perfeito, nos gases reais as moléculas têm dimensões e exercem entre si forças intermoleculares de natureza física e/ou química (*cf*. secção **16** do vol. 2), pelo que o respectivo factor de compressibilidade se afasta do valor unitário ($z\neq1$). Demonstra-se em Mecânica Estatística, com todo o rigor, que o factor de compressibilidade dos gases reais é dado pelo desenvolvimento de z em série de potências do inverso do volume molar (ou, o que é o mesmo, da densidade molar, ρ_m):

$$z=1+\frac{B}{V_m}+\frac{C}{V_m^2}+\frac{D}{V_m^3}+\ldots \quad , \tag{278}$$

ou

$$z=1+B\rho_m+C{\rho_m}^2+D{\rho_m}^3+\ldots \quad . \tag{279}$$

H. Kamerlingh Onnes (n. 1853, Groningen, Holanda; f. 1926, Leiden, Holanda)

Estudou na Universidade de Groningen e, depois, em Heidelberg, onde foi aluno de Bunsen e Kirchhoff. Foi professor de Física experimental na Universiddae de Leiden. Para além de teórico brilhante foi um notável experimentalista. Foi o primeiro investigador a conseguir liquefazer o hélio, atingindo a mais baixa temperatura obtida até então (0.9 K). Deve-se-lhe a designação de entalpia para a função *H*. Os seus trabalhos no domínio da criogenia, entre os quais a descoberta da supercondutibilidade, valeram-lhe a conquista do Prémio Nobel de Física em 1913.

Qualquer destas expressões é apelidada de **equação de estado de virial**.[105] Esta equação de estado foi proposta pelo físico holandês H. Kamerlingh Onnes, em 1901, na Universidade de Leiden. É claro que, como para os gases reais, duma maneira geral, é $z \neq 1$, nas eqs. (278) e (279) os termos que figuram no segundo membro (para além da unidade) dão conta dos desvios do comportamento dos gases reais em relação ao comportamento volumétrico do gás perfeito. As quantidades *B*, *C*, *D*, etc. designam-se, respectivamente, por **segundo, terceiro, quarto,** ... **coeficientes de virial**. O termo em *B* dá conta dos desvios resultantes das interacções (ou choques) entre pares de moléculas, o termo em *C* é responsável pelos desvios devidos às interacções entre trios de moléculas e assim sucessivamente (*cf.* Figura 67).

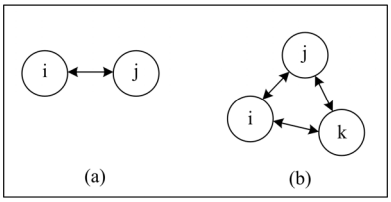


Figura 67. Interacções (esquemáticas) entre pares de moléculas (a) e trios de moléculas (b).

Como é óbvio, os choques entre pares de moléculas são mais prováveis do que os choques entre trios de moléculas, o encontro simultâneo de três moléculas no espaço é mais provável do que o choque entre quatro moléculas e assim por diante. Daqui resulta que o valor relativo dos termos no segundo membro das eqs. (278) e (279) vai decrescendo: o termo em *B* é mais importante do que o termo em *C*, o termo em *C* mais importante do que o termo em *D*, etc., como se ilustra na Tabela 28.

Tabela 28

Contribuição dos termos da equação de virial, eq. (279), para o valor de *z*. Valores (aproximados) para o vapor de água a 260 ºC.

	P/kPa			
contribuições	10	100	1000	4688
$B\rho_m \times 10^3$	−0.3	−3	−33	−187
$C\rho_m{}^2 \times 10^4$	−0.0004	−0.04	−4	−123
$D\rho_m{}^3 \times 10^5$	0.000002	0.002	2	343
z	0.9997	0.9970	0.9666	0.8041

(105) Virial deriva do latim *vis, viris*, que significa força.

Para substâncias puras os coeficientes de virial *B*, *C*, *D*, etc. dependem apenas da temperatura, como se demonstra em Mecânica Estatística. Na Figura 68 mostra-se a variação de *B* e *C* com a temperatura para um caso típico. Geralmente, a temperaturas vizinhas da temperatura ambiente o segundo coeficiente de virial das substâncias puras é negativo e da ordem das dezenas ou centenas de $cm^3 \cdot mol^{-1}$, enquanto o terceiro coeficiente de virial é positivo, da ordem dos poucos milhares de $cm^6 \cdot mol^{-2}$. Note-se que *B* tem as dimensões do volume molar e *C* as do quadrado do volume molar, como é imposto pela adimensionalidade da eq. (278). Em Mecânica Etatística demonstra-se, com todo o rigor, que os coeficientes de virial estão relacionados com a função potencial intermolecular, $u(r)$.[106] Por exemplo, para moléculas de simetria esférica, em que u é apenas função da distância intermolecular, $u=u(r)$, é:

$$B = 2\pi N_A \int_0^{\infty} (1 - e^{u(r)/k_B T})\, r\, dr \quad , \tag{280}$$

onde r é a distância intermolecular. O terceiro coeficiente de virial, *C*, relaciona-se com $u(r)$ de forma semelhante. Quer a eq. (280), quer a sua análoga para *C*, não são usualmente

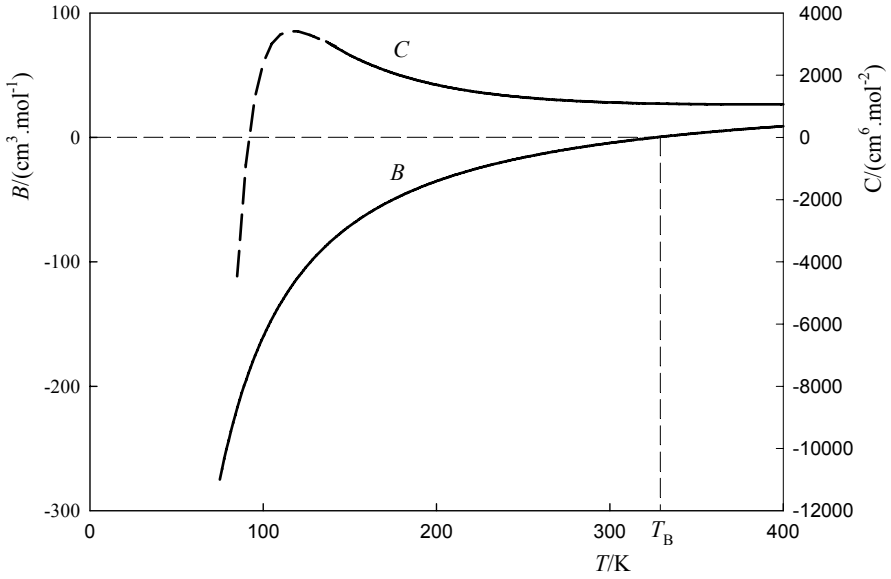


Figura 68. Variação dos segundo (*B*) e terceiro (*C*) coeficientes de virial com a temperatura. T_B é a temperatura à qual $B=0$, designando-se por **temperatura de Boyle**.

(106) Veja-se o Apêndice 1 do vol. 2.

utilizadas para determinar os valores dos coeficientes de virial, uma vez que para moléculas não esféricas (que constituem o caso geral) o potencial intermolecular deixa de ser função só da distância, r, dependendo das orientações relativas (ângulos ω) entre moléculas. Nestes casos a função $u(r, \omega)$ só é rigorosamente conhecida, ainda hoje, para as moléculas mais simples (N_2 , O_2 , CH_4 e poucas mais).

A determinação dos valores dos coeficientes de virial (B e C, sobretudo) faz-se mais directamente a partir de dados volumétricos experimentais. Na verdade, partindo da eq. (278) e desprezando os temos de ordem superior no segundo membro, podemos escrever

$$(z-1)V_{\mathrm{m}} = B + C \times \frac{1}{V_{\mathrm{m}}} \quad . \tag{281}$$

A partir de medidas P–V_{m}–T podemos calcular, para cada isotérmica, os valores da quantidade que figura no primeiro membro da eq. (281) e representá-los em função de $1/V_{\mathrm{m}}$. Obtém-se o andamento indicado na Figura 69, em que as isotérmicas são linhas aproximadamente rectas, cuja forma analítica resulta do ajustamento estatístico aos valores experimentais.

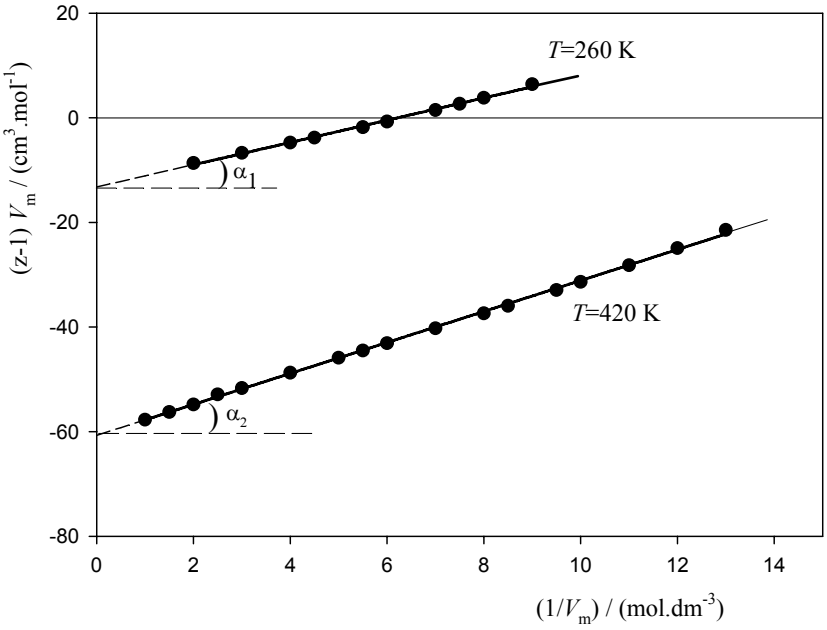


Figura 69. Ilustração para o cálculo de B e C a partir de dados (P V_{m} T) do metano.

Torna-se evidente que, a uma dada temperatura, B se obtém por extrapolação para $1/V_m = 0$ (ou seja $V_m \to \infty$), isto é, como ordenada na origem, enquanto C é dado pelo declive da isotérmica à temperatura em questão. Por exemplo

$$C(T = T_1) = \lim_{\substack{P \to 0 \\ (V \to \infty)}} \operatorname{tg} \alpha_1 \quad .$$

Também poderia fazer-se a representação de $[V_m(z-1) - B]$ em função de $1/V_m$, de que resultaria C como ordenada na origem e D como declive da isotérmica, valores afectados de maior imprecisão.

A representação dos valores de B em função da temperatura é feita com funções do tipo

$$\frac{B}{V_c} = \sum_i b_i \, T_r^{-i} \,, \tag{282}$$

em que b_i são parâmetros experimentais. Analogamente para C.

Para além da técnica que acabámos de referir, em que se usam valores de P, V_m, e T, há dois métodos experimentais especialmente desenvolvidos para a determinação dos coeficientes de virial: o método das expansões sucessivas e o método de Burnett[107]. No **método das expansões sucessivas** (Figura 70) o aparelho é constituído por uma série de balões de volumes rigorosamente conhecidos (V_1, V_2, ...) ligados entre si por tubos capilares, sendo todo o conjunto imerso num banho termostático. Admite-se uma certa quantidade de gás no volume V_1 e fecha-se a válvula de admissão. Deixa-se estabilizar a temperatura do banho e mede-se a pressão P_1 no manómetro M (que, geralmente, é um manómetro de tubos largos). Faz-se baixar o mercúrio no interior do aparelho de modo a que o gás passe a ocupar o volume (V_1+V_2) medindo-se a nova pressão, P_2. E assim sucessivamente. Fica-se com um conjunto de pares de valores (P_i , V_i) a temperatura constante, para uma quantidade de substância do gás, n, invariável. O segundo coeficiente de virial do gás (e a quantidade de substância, n) podem ser extraídos por análise estatística da representação dos valores dos produtos PV em função de P. Este método tem duas desvantagens: a temperaturas suficientemente elevadas, devido à pressão de vapor do mercúrio ser relativamente alta, a quantidade de substância de

---

[107] C. M. Knobler, in *Specialist Periodical Reports, Chemical Thermodynamics*, vol. 2, Chemical Society (London) 1978, chp. 7. Ver também ref. [8].

mercúrio na fase gasosa pode falsear as medidas; em segundo lugar, a adsorção do gás sobre as paredes internas dos vasos (de volumes V_1, V_2, ...) pode introduzir erros apreciáveis. Este segundo inconveniente é minimizado por repetição dos ensaios enchendo

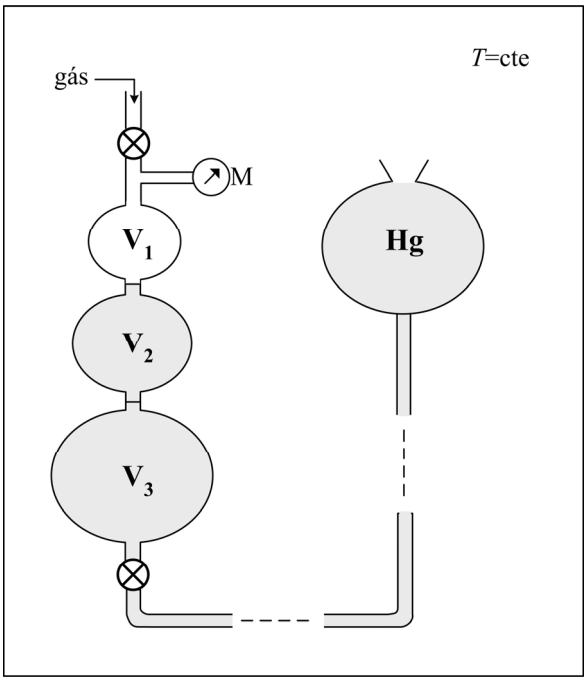


Figura 70. Esquema para a determinação de coeficientes de virial pelo método das expansões sucessivas. V_1, V_2, ... são volumes rigorosamente conhecidos. M é um manómetro de precisão. O conjunto está imerso num banho a temperatura constante. O tubo que une a válvula inferior ao reservatório de mercúrio é flexível (de borracha nos modelos vulgares).

total ou parcialmente cada um dos vasos com esferas do mesmo material (de volume rigorosamente conhecido) de modo a alterar a área superficial em contacto com o gás, fazendo-se, em seguida, a extrapolação para a área superficial nula.

O **método de Burnett** tem a vantagem de evitar o recurso à utilização do mercúrio como fluido auxiliar (e daí poder ser levado até temperaturas bastante mais altas) e, para além disto, dispensar a determinação dos volumes e da quantidade de substância, embora exiga muito maior rigor na medição das pressões. Neste método usa-se um dispositivo constituído essencialmente, por dois vasos de volumes V_A e V_B

separados por uma válvula (I na Figura 71). Admite-se uma certa quantidade de substância, n, no volume V_A+V_B e mede-se a pressão P_1 de equilíbrio a uma dada temperatura (constante). Fecha-se a válvula I e evacua-se o gás contido em V_B. Fecha-se a válvula II, abre-se a válvula I e mede-se de novo a pressão de equilíbrio, P_2. E assim sucessivamente. Uma vez que a equação de estado se pode escrever como

$$P_i = \left(\frac{n}{V}\right) \times \left(RT + BP_i + RTC' P_i^2 + ...\right) \quad ,$$

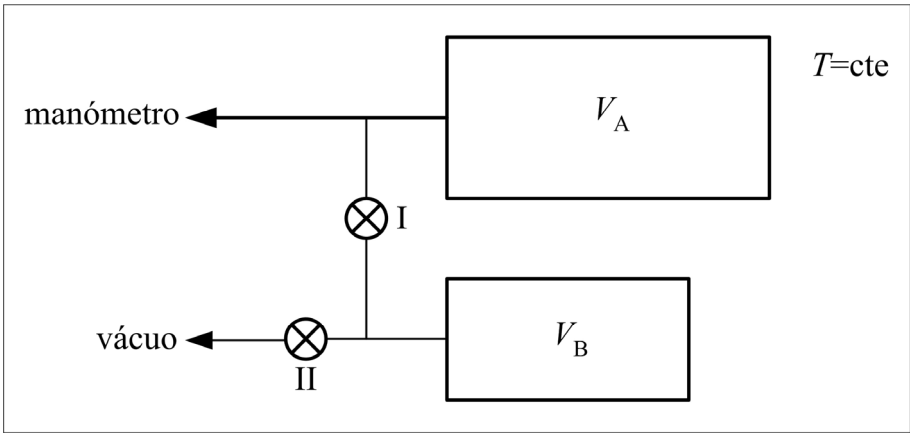


Figura 71. Esquema para o método de Burnett. A válvula I isola os dois volumes, V_A e V_B. A válvula II permite evacuar o volume V_B, com I fechada.

é possível eliminar n e V de modo a que, por exemplo ao fim de três expansões, se tenha (*cf.* ref [1])

$$\frac{P_1 P_3}{P_2^2} = \frac{(RT + BP_1 + RTC' P_1^2 + ...) \times (RT + BP_3 + RTC' P_3^2 + ...)}{\left(RT + BP_2 + RTC' P_2^2 + ...\right)}$$

e daqui extrair os valores dos coeficientes de virial. Estão descritas na literatura[108, 109] as técnicas mais indicadas para chegar aos "melhores" valores de B, C, ...

---

(108) J. D. Cox, I. J. Lawrenson, *Specialist Periodical Reports*, *Chemical Thermodynamics*, vol. I, The Chemical Society, London (1973) 162.

(109) S. Lee, P. T. Eubank, K. R. Hall *Fluid Phase Equilibria* **1** (1977) 219

Conhecem-se pouquíssimos valores fidedignos de *D,* uma vez que a precisão das medidas *P-V-T* experimentais necessárias à sua determinação não é em geral suficientemente elevada para esse fim. Na ausência de valores de *D* (ou de *C* e *D*) usam-se formas truncadas da equação, sendo as mais correntes a **equação de virial truncada** a partir do segundo termo,

$$z = 1 + \frac{B}{V_{\mathrm{m}}} \quad , \tag{283}$$

e a partir do terceiro termo:

$$z = 1 + \frac{B}{V_{\mathrm{m}}} + \frac{C}{V_{\mathrm{m}}^2} \quad . \tag{284}$$

Paralelamente à eq. (278), conhecida pela designação de **equação de Kamerlingh-Onnes** (ou **equação de virial de Leiden**), também se usa o desenvolvimento de *z* em série de potências da pressão, *P*:

$$z = 1 + B' P + C' P^2 + D' P^3 + \ldots \quad , \tag{285}$$

designada por **equação de Holborn** (ou **equação de virial de Berlim**). As equações (278) e (285) com um número infinito de termos no segundo membro são inteiramente equivalentes, sendo possível mostrar que

$$B' = \frac{B}{\mathrm{R}T} \quad , \tag{286}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(\mathrm{R}T)^2} \quad , \tag{287}$$

$$D' = \frac{D + 2B^3 - 3BC}{(\mathrm{R}T)^3} \quad , \tag{288}$$

...

Exercício 41

Mostrar que as relações (286), (287) e (288) são verdadeiras.

Resolução

A relação entre os coeficientes de virial da eq.(278) com os coeficientes da eq. (285) pode ser estabelecida comparando os termos das duas séries da forma seguinte. Considerando a série de virial na forma de Leiden truncada no termo do quarto coeficiente de virial,

$$z = 1 + \frac{B}{V_{\mathrm{m}}} + \frac{C}{V_{\mathrm{m}}^2} + \frac{D}{V_{\mathrm{m}}^3} \quad , \tag{41.1}$$

atendendo a que $z=PV_m/RT$, tem-se

$$P = \frac{RT}{V_m}\left(1+\frac{B}{V_m}+\frac{C}{V_m^2}+\frac{D}{V_m^3}\right)$$
$$= \frac{RT}{V_m}+\frac{RTB}{V_m^2}+\frac{RTC}{V_m^3}+\frac{RTD}{V_m^4} \quad .$$

Substituindo P na série de virial na forma e Berlim, eq. (285), truncada no quarto termo, vem

$$z = 1+B'\left(\frac{RT}{V_m}+\frac{RTB}{V_m^2}+\frac{RTC}{V_m^3}+\frac{RTD}{V_m^4}\right)+C'\left(\frac{RT}{V_m}+\frac{RTB}{V_m^2}+\frac{RTC}{V_m^3}+\frac{RTD}{V_m^4}\right)^2+$$
$$+D'\left(\frac{RT}{V_m}+\frac{RTB}{V_m^2}+\frac{RTC}{V_m^3}+\frac{RTD}{V_m^4}\right)^3 \quad .$$

Desenvolvendo os termos quadrático e cúbico, agrupando e considerando apenas os termos em $1/V_m$, $1/V_m^2$ e $1/V_m^3$, tem-se,

$$z = 1+\left(\frac{RTB'}{V_m}+\frac{RTBB'}{V_m^2}+\frac{RTCB'}{V_m^3}+...\right)+\left[\frac{(RT)^2C'}{V_m^2}+\frac{2(RT)^2BC'}{V_m^3}+....\right]+$$
$$+\frac{(RT)^3D'}{V_m^3}+...$$

ou seja

$$z = 1+\frac{RTB'}{V_m}+\frac{1}{V_m^2}\left[(RT)BB'+(RT)^2C'\right]+$$
$$+\frac{1}{V_m^3}\left[(RT)CB'+2(RT)^2BC'+(RT)^3D'\right]+...$$

Comparando com (41.1) conclui-se que

$$B = B'RT$$
$$C = (RT)BB'+(RT)^2C'$$
$$D = (RT)CB'+2(RT)^2BC'+(RT)^3D' \quad ,$$

donde vêm

$$B' = \frac{B}{RT} \qquad (286)$$

$$C = B^2+(RT)^2C'$$
$$C' = \frac{C-B^2}{(RT)^2} \qquad (287)$$

$$D = BC + 2BC - 2B^3 + (RT)^3D'$$
$$D' = \frac{D-3BC+2B^3}{(RT)^3} \quad , \qquad (288)$$

como queriamos mostrar.

À semelhança do que acontece com a eq. (278), por razões análogas, também é frequente usar formas truncadas da eq. (285):

$$z = 1 + B'P \quad , \tag{289}$$

$$z = 1 + B'P + C'P^2 \quad . \tag{290}$$

Não é indiferente utilizar as eqs (283), (284), (289) ou (290). Na verdade, embora tenha o mesmo número de termos, a eq. (284) dá melhores resultados do que a eq. (290) (*cf*. Figura 72), podendo aplicar-se com baixo erro até cerca de metade da densidade crítica. Porém, as equações truncadas a partir do segundo termo (desprezando os termos de ordem quadrática ou superior), eqs.(283) e (289), são geralmente equivalentes, para temperaturas inferiores a T_c. A temperaturas superiores à temperatura crítica a eq. (289) é marginalmente superior à eq. (283).

É claro que a aplicação da equação de estado de virial, em qualquer das suas formas, exige o conhecimento dos valores dos coeficientes B e C ou, B, pelo menos. Há uma excelente monografia onde se compilam valores dos segundos coeficientes de virial conhecidos: J. H. Dymond, E. B. Smith, *The virial coefficients of pure gases and mixtures*, Clarendon Press, Oxford (1980) [10].

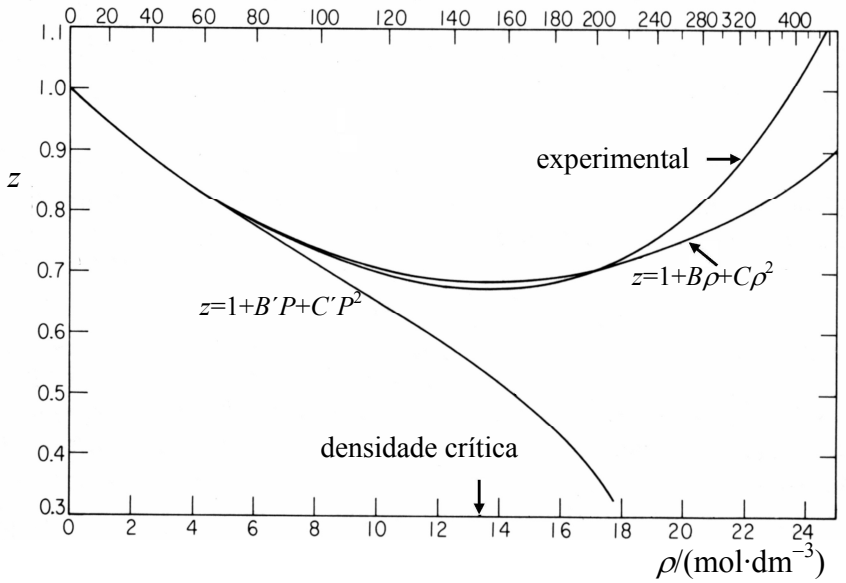


Figura 72. Factor de compressibilidade do árgon a 203.15 K (Adaptado de J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. Azevedo, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, 2nd. ed, Prentice -Hall, Englewood Cliffs, 1986 [9])

Exercício 42

A pressão de vapor do monóxido de carbono (CO) é dada por

$$\ln\left(\frac{P_\sigma}{\text{atm}}\right) = 53.685 - \frac{1231.61}{(T/\text{K})} - 9.641\ln(T/\text{K}) + 0.04712(T/\text{K}) \quad .$$

Calcular o valor do segundo coeficiente de virial do CO à temperatura de 100 K, sabendo que a esta temperatura $\Delta^{\text{g}}_{\ell}H_{\text{m}} = 5350$ J·mol^{-1} e ρ^{ℓ}=0.7047 g·cm^{-3}. Ter em consideração que M= 28.01 g·mol^{-1}. Comparar o valor calculado com o determinado experimentalmente (B= –180 cm^3·mol^{-1}).

Resolução

Da equação de Clapeyron, eq. (220),

$$\frac{\text{d}P}{\text{d}T} = \frac{\Delta^{\text{g}}_{\ell}H_{\text{m}}}{T\cdot\Delta^{\text{g}}_{\ell}V_{\text{m}}} \quad , \tag{220}$$

onde $\Delta^{\text{g}}_{\ell}V_{\text{m}} = V^{\text{g}}_{\text{m}} - V^{\ell}_{\text{m}}$, explicitando o volume molar do gás, vem:

$$V^{\text{g}}_{\text{m}} = \frac{\Delta^{\text{g}}_{\ell}H_{\text{m}}}{T(\text{d}P/\text{d}T)} + V^{\ell}_{\text{m}} \quad . \tag{42.1}$$

Por outro lado:

$$\frac{\text{d}P_\sigma}{\text{d}T} = P_\sigma\frac{\text{d}\ln P_\sigma}{\text{d}T} \quad .$$

Da equação da pressão de vapor dada no enunciado obtém-se P_σ=4.993 atm = (101325)(4.993) Pa =5.06×10^5 Pa, e

$$\frac{\text{d}\ln P_\sigma}{\text{d}T} = \frac{1231.61}{100^2} - \frac{9.641}{100} + 0.04712 \ = 0.0739 \text{ K}^{-1}.$$

Consequentemente dP_σ/dT=3.739×10^4 Pa·K^{-1}.

Tendo em consideração que V_{m}^{ℓ}=M/ρ^{ℓ} vem V_{m}^{ℓ}=28.01/0.7047=39.747 cm^3·mol^{-1}. Substituindo na eq. (42.1) vem:

$$V^{\text{g}}_{\text{m}} = \frac{5350}{(100)(3.739\times10^4)} + 39.747\times10^{-6} = 1.461\times10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Supondo que o monóxido de carbono gasoso obdece à equação de virial na forma da eq. (283), e tendo em conta que B'=B/RT, obtém-se

$$V^{\text{g}}_{\text{m}} = \frac{\text{R}T}{P_\sigma} + B$$

donde resulta

$$B = V^{\text{g}}_{\text{m}} - \frac{\text{R}T}{P_\sigma} \quad .$$

Substituindo valores,

$$B = 1.461\times10^{-3} - \frac{(8.31451)(100)}{5.06\times10^5}$$

$$= -1.82\times10^{-4} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1} \ (\equiv -182 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}).$$

Este valor difere em 1% do valor experimental.

Exercício 43

Calcular o valor da entalpia molar do etano gasoso relativamente à entalpia molar do gás perfeito à mesma temperatura, $H–H^{gp}$, a 250 K e a 5 atm supondo que o comportamento $P–V–T$ é traduzido pela eq. (283).

Resolução

A eq. (283), explícita na pressão, pode ser escrita como

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTB}{V^2} \quad , \tag{43.1}$$

onde se ignorou o indice $_m$ (molar) para simplificar a notação no que se vai escrever seguidamente. Quer dizer, V é aqui a variável independente se T=constante. Portanto, convém determinar a derivada

$$\left[\frac{\partial(H - H^{gp})}{\partial V}\right]_T \quad .$$

Tem-se

$$\left[\frac{\partial(H - H^{gp})}{\partial V}\right]_T = \left[\frac{\partial(H - H^{gp})}{\partial P}\right]_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

$$= \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial H^{gp}}{\partial P}\right)_T\right] \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \; . \tag{43.2}$$

Da eq. (32) obtém-se

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

ou, pela relação de Maxwell, eq. (51),

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

Para o gás perfeito

$$\left(\frac{\partial H^{gp}}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} - T\frac{R}{P} = 0$$

e, portanto, a eq. (43.2) virá

$$\left[\frac{\partial(H - H^{gp})}{\partial V}\right]_T = V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \; . \tag{43.3}$$

Tendo em consideração a relação cíclica,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1 \quad ,$$

obtém-se

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

relação que substituida na eq. (43.3) origina

$$\left[\frac{\partial(H-H^{\mathrm{gp}})}{\partial V}\right]_T = V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad . \tag{43.4}$$

A eq. (43.4) pode ser aqui utilizada para calcular $H-H^{\mathrm{gp}}$. É conveniente, porém, escrevê-la em termos do factor de compressibilidade, z. Como $z=PV/\mathrm{R}T$ obtém-se, sucessivamente, que

$$P = \frac{z\mathrm{R}T}{V} \quad ,$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{\mathrm{R}T}{V}\left(\frac{\partial z}{\partial V}\right)_T - \frac{z\mathrm{R}T}{V^2} \quad ,$$

$$V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \mathrm{R}T\left(\frac{\partial z}{\partial V}\right)_T - P \quad .$$

Substituindo na eq. (43.4) tem-se

$$\left[\frac{\partial(H-H^{\mathrm{gp}})}{\partial V}\right]_T = \mathrm{R}T\left(\frac{\partial z}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad .$$

Separando variáveis,

$$\mathrm{d}(H-H^{\mathrm{gp}}) = \mathrm{R}T\left(\frac{\partial z}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\mathrm{d}V \quad ,$$

equação que, integrada entre as condições de gás perfeito ($V=\infty$) e V, origina

$$\int_0^{(H-H^{\mathrm{gp}})} \mathrm{d}(H-H^{\mathrm{gp}}) = \mathrm{R}T\int_\infty^V \left(\frac{\partial z}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \int_\infty^V \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\mathrm{d}V \quad ,$$

ou

$$(H-H^{\mathrm{gp}}) = \mathrm{R}T(z-1) + \int_\infty^V \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\mathrm{d}V \quad . \tag{43.5}$$

Dado que o gás obedece à equação de virial,

$$z = 1 + \frac{B}{V_{\mathrm{m}}} \quad , \tag{277}$$

obtém-se

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{\mathrm{R}T^2}{V^2} \times \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} \quad .$$

Como o segundo coeficiente de virial, B, só depende da temperatura, vem

$$\int_\infty^V \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\mathrm{d}V = -\mathrm{R}T^2\,\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} \times \frac{1}{V} \quad ,$$

e, substituindo na eq. (43.5), obtém-se que

$$H - H^{\mathrm{gp}} = \mathrm{R}T(z-1) - \frac{\mathrm{R}T^2}{V} \times \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} \quad ,$$

pelo que, tendo em consideração a eq. (283), resulta

$$H - H^{\mathrm{gp}} = \frac{\mathrm{R}T}{V}\left(B - T\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}\right) \quad . \tag{43.6}$$

Falta calcular B, dB/dT e V_{m}. Da equação de B dada no enunciado obtém-se, a 250 K, B= –262 cm^3·mol^{-1} ≡ –262×10^{-6} m^3·mol^{-1} e dB/dT = 2.14×10^{-6} m^3·mol^{-1}·K^{-1}. Da eq. (283) vem

$$V^2 - \left(\frac{\mathrm{R}T}{P}\right)V - \frac{\mathrm{R}TB}{P} = 0 \quad ,$$

cujas soluções são

$$V = \frac{(\mathrm{R}T/P) \pm \sqrt{(\mathrm{R}T/P)^2 + (4\mathrm{R}TB/P)}}{2} \quad .$$

Obtêm-se daqui as raízes V= 3.822×10^{-3} m^3·mol^{-1} e V=2.813×10^{-4} m^3·mol^{-1}, sendo seleccionada a primeira (já que o valor do volume molar do gás perfeito correspondente a T=250 K e P= 5 atm é 4.103×10^{-3} m^3·mol^{-1}, da ordem do valor da primeira raiz). Efectuando as necessárias substituições na eq. (43.6), fica

$$H - H^{\mathrm{gp}} = \left[\frac{(8.3145)(250)}{3.822\times10^{-3}}\right]\left[-262\times10^{-4} - (250)(2.14\times10^{-6})\right]$$
$$= -433.4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}.$$

Exercício 44

Calcular o valor da capacidade calorífica do argon gasoso, $C_{P,\mathrm{m}}$, a 150 K e a 3 MPa supondo que o comportamento P–V–T do gás é traduzido pela eq. (283), sendo

$$\frac{B}{\mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}} = -4.04 - \frac{8.666\times10^2}{(T/\mathrm{K})} - \frac{1.733\times10^6}{(T/\mathrm{K})^2} \quad .$$

Comparar com valor da literatura, $C_{P,\mathrm{m}}$(g, 150 K, 3 MPa)= 40.50 J·mol^{-1}·K^{-1}.

Resolução

Tendo presente a eq. (95),

$$C_P - C_V = T\,V\,\alpha_P\,\gamma_V \quad , \tag{95}$$

desenvolvendo, e tendo em consideração as definições de α_P e γ_V, vem

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad .$$

Atendendo à reação cíclica

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1$$

obtém-se

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^{-1}$$

e, assim,

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^{-1} \qquad (44.1)$$

equação que é particularmente útil para cálculos da capacidade calorífica onde a equação de estado vem explicitada na pressão, isto é $P=P(V,T)$, como é o caso presente. De facto, $z=1+B/V$ ou, sabendo que $z=PV/\mathrm{R}T$,

$$P = \frac{\mathrm{R}T}{V} + \frac{\mathrm{R}TB}{V^2} \quad . \qquad (44.2)$$

A eq.(95) pode relacionar-se com o desvio da capacidade calorífica $C_P - C_P^{\mathrm{gp}}$, do gás real, C_P, relativamente à do gás perfeito, C_P^{gp}:

$$C_P - C_P^{\mathrm{gp}} = C_P + (C_V - C_V) - C_P^{\mathrm{gp}} + (C_V^{\mathrm{gp}} - C_V^{\mathrm{gp}})$$

ou, ainda,

$$C_P - C_P^{\mathrm{gp}} = (C_V - C_V^{\mathrm{gp}}) - (C_P^{\mathrm{gp}} - C_V^{\mathrm{gp}}) + (C_P - C_V) \quad . \qquad (44.3)$$

Cada uma das contribuições do segundo membro de (44.3) pode escrever-se em termos das variáveis V e T:

(*i*) $(C_V - C_V^{\mathrm{gp}})$:

por definição $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ e então

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V \quad . \qquad (44.4)$$

Como, $\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-P\mathrm{d}V$, tem-se

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

ou, por uma das relações de Maxwell, $\left(\partial S/\partial V\right)_T = \left(\partial P/\partial T\right)_V$, é

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad .$$

Portanto, a relação (44.4) vem

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\right\}_V$$

$$= T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \quad . \qquad (44.5)$$

Separando variáveis e integrando entre as condições do gás perfeito ($V=\infty$, C_V^{gp}) e as do gás real (V, C_V), tem-se

$$\int_{C_V^{\mathrm{gp}}}^{C_V} \mathrm{d}C_V = T\int_{\infty}^{V}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \mathrm{d}V$$

ou

$$C_V - C_V^{\mathrm{gp}} = T\int_{\infty}^{V}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \mathrm{d}V \quad . \tag{44.6}$$

(*ii*) Como se viu, eq. (96), a equação (44.3) pode ser escrita como

$$C_P - C_P^{\mathrm{gp}} = T\int_{\infty}^{V}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \mathrm{d}V - \mathrm{R} - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^{-1} . \tag{44.7}$$

Convém agora explicitar o segundo membro de (44.7) em termos das variáveis V e T para a equação de estado de virial, dada no enunciado:

(1) para $T\int_{\infty}^{V}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \mathrm{d}V$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\mathrm{R}}{V}\right)\left[1 + \frac{B}{V} + \frac{T(\mathrm{d}B/\mathrm{d}T)}{V}\right]$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = \left(\frac{\mathrm{R}}{V^2}\right)\left[2\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} + T\frac{\mathrm{d}^2 B}{\mathrm{d}T^2}\right] .$$

Consequentemente

$$T\int_{\infty}^{V}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \mathrm{d}V = \mathrm{R}T\int_{\infty}^{V}\left(2\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} + T\frac{\mathrm{d}^2 B}{\mathrm{d}T^2}\right)\frac{\mathrm{d}V}{V^2}$$

E, como a integração é efectuada a temperatura constante e B só depende de T,

$$T\int_{\infty}^{V}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \mathrm{d}V = -\frac{\mathrm{R}T}{V}\left(2\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} + T\frac{\mathrm{d}^2 B}{\mathrm{d}T^2}\right) \quad . \tag{44.8}$$

(2) para $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{\mathrm{R}T}{V^2} - \frac{2B\mathrm{R}T}{V^3}$$

$$= -\frac{\mathrm{R}T}{V^2}\left(1 + \frac{2B}{V}\right) \quad . \tag{44.9}$$

Assim, a expressão final de $C_P - C_P^{\mathrm{gp}}$ vem,

$$C_P - C_P^{\mathrm{gp}} = -\frac{\mathrm{R}T}{V}\left(2\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} + T\frac{\mathrm{d}^2 B}{\mathrm{d}T^2}\right) - \mathrm{R} + \frac{T\left(\frac{\mathrm{R}}{V}\right)^2\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{T}{V}\times\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}\right)^2}{\frac{\mathrm{R}T}{V^2}\left(1 + \frac{2B}{V}\right)}$$

ou seja,

$$C_P - C_P^{\mathrm{gp}} = -\frac{\mathrm{R}T}{V}\left(2\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} + T\frac{\mathrm{d}^2 B}{\mathrm{d}T^2}\right) - \mathrm{R} + \frac{\mathrm{R}\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{T}{V}\times\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}\right)^2}{\left(1 + \frac{2B}{V}\right)} \quad . \tag{44.10}$$

Pode agora calcular-se o volume molar do gás para T=150 K e P=3.0 MPa. Da eq. (44.2) após alguma manipulação algébrica, conclui-se que:

$$V^2 - \left(\frac{\mathrm{R}T}{P}\right)V - \frac{B\mathrm{R}T}{P} = 0 \quad ,$$

E, assim,

$$V = \frac{(\mathrm{R}T/P) \pm \sqrt{(\mathrm{R}T/P)^2 + (4B\mathrm{R}T/P)}}{2} \quad .$$

Tem-se, sucessivamente:
$\mathrm{R}T/P = (8.31451\times150)/3.0\times10^6 = 4.157\times10^{-4}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$, $B(T=150\mathrm{K}) = -87\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$, $4B\mathrm{R}T/P = 4\times(-87\times10^{-6})\times4.157\times10^{-4} = -1.447\times10^{-7}\ \mathrm{m^6\cdot mol^{-2}}$, obtendo-se as raizes $V_\mathrm{m} = 2.918\times10^{-4}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$ e $V_\mathrm{m} = 1.240\times10^{-4}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$. Pode colocar-se neste ponto a questão de saber qual o valor de V_m que deve ser seleccionado. Para isso pode utilizar-se a eq. (289):

$$\begin{aligned} z &= 1 + B'P \\ &= 1 + \frac{B}{\mathrm{R}T}P \quad . \end{aligned}$$

Resolvendo em ordem a V_m, é $V_\mathrm{m} = \mathrm{R}T/P + B$. Substituindo valores, obtém-se $V_\mathrm{m} = 4.157\times10^{-4} - 87\times10^{-6} = 3.287\times10^{-4}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$, valor que é próximo da primeira raiz obtida. Quer dizer a 150 K e a P=3 MPa é $V_\mathrm{m} = 2.918\times10^{-4}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$.

Calculando as derivadas do segundo coeficiente de virial necessárias na eq. (44.10) a T= 150 K, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} &= \frac{8.666\times10^2}{(150)^2} + \frac{(2)(1.733\times10^6)}{(150)^3} \\ &= 1.065\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} = 1.065\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}, \\ \frac{\mathrm{d}^2B}{\mathrm{d}T^2} &= -\frac{(2)(8.666\times10^2)}{(150)^3} - \frac{(6)(1.733\times10^6)}{(150)^4} \\ &= -2.105\times10^{-2}\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}} = -2.105\times10^{-8}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}} \ . \end{aligned}$$

Calculando as várias contribuições na eq. (44.10) teremos:

$$-\frac{\mathrm{R}T}{V}\left(2\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} + T\frac{\mathrm{d}^2B}{\mathrm{d}T^2}\right) = -4.39\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}};$$

$$\mathrm{R}\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{T}{V}\times\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}\right)^2 = 12.98\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}};$$

$$\left(1 + \frac{2B}{V}\right) = 0.404 \ .$$

Substituindo valores na eq. (44.10), tem-se,

$$C_P - C_P^{\mathrm{gp}} = -4.39 - 8.31451 + \frac{12.98}{0.404} = 19.45\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}.$$

Como para um gás perfeito monoatómico é $C_P^{\mathrm{gp}} = 5/2\ \mathrm{R} = 20.79\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$, vem C_P (g, 150 K, 3 MPa) = 20.79 + 19.45 = 40.24 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$. Este valor difere apenas marginalmente do registado na literatura.

A equação de virial só se aplica ao estado gasoso. Para densidades mais elevadas (da ordem da densidade do estado líquido) a série não converge. Para estender o domínio de aplicabilidade da equação de virial à gama de densidades elevadas têm-se-lhe acrescentado termos empíricos, função da densidade molar, ρ_m, contendo parâmetros ajustáveis:

$$z = 1 + B\rho_m + C{\rho_m}^2 + \mathcal{G}\,(\rho_m, \text{parâmetros})\,. \qquad (291)$$

A função $\mathcal{G}$, de natureza empírica, é construída de tal forma que $\mathcal{G} \to 0$, rapidamente, à medida que $\rho_m \to 0$. A mais conhecida destas equações é a **equação de estado de BWR** (de Benedict, Webb e Rubin)[110], que na forma original foi apresentada com oito parâmetros empíricos (A_0, B_0, C_0, a, b, c, α e γ):

$$\begin{aligned} P = {} & \mathrm{R}T\rho_m + \left(\mathrm{B_0R}T - \mathrm{A_0} - \frac{\mathrm{C_0}}{T^2}\right){\rho_m}^2 \\ & + (\mathrm{b\,R}\,T - \mathrm{a})\,{\rho_m}^3 + \mathrm{a}\,\alpha\,{\rho_m}^6 \\ & + \frac{\mathrm{c}}{T^2}\,{\rho_m}^3(1 + \gamma\,{\rho_m}^2)\,\mathrm{e}^{-\gamma {\rho_m}^2} \end{aligned} \quad , \qquad (292)$$

a qual pode por-se de imediato na forma da eq. (291). Na Tabela 29 dão-se os valores dos parâmetros empíricos da equação de BWR para algumas substâncias comuns. Esta equação continua a ter interesse nas aplicações às misturas de hidrocarbonetos (e dióxido de carbono). Nesta mesma linha, Starling[111] e Bender[112] propuseram equações com mais parâmetros (onze e vinte, respectivamente). Estas modificações empíricas da equação de virial, tendo a vantagem de lhe dilatar o domínio de aplicação – a eq. (292), por exemplo, é aplicável a líquidos e a gases – com uma precisão cada vez maior, contêm em si dificuldades enormes quando se contempla a sua extensão ao caso de misturas. De facto, como as constantes ajustáveis que figuram na função $\mathcal{G}$ são

---

(110) M. Benedict, G. B. Webb, L. C. Rubin, "An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures", *J. Chem. Phys*., 8 (1940) 334-345

(111) K. E. Starling, *Fluid thermodynamic properties of light petroleum systems*, Gulf Publ. Co., Houston (1973)

(112) E. Bender, "Equation of state for ethylene and propylene", *Cryogenics*, 15 (1975) 667-673

Tabela 29

Valores das constantes da equação de BWR, eq. (292), com P/atm, V_m/(dm^3·mol^{-1}), T/K, para algumas substâncias.

Substância	A_0	B_0	C_0	a	b	c	α	γ
H_2	9.7319×10^{-2}	1.8041×10^{-2}	3.8914×10^{2}	-9.2211×10^{-3}	1.7976×10^{-4}	-2.4613×10^{2}	-0.34215×10^{-5}	1.89×10^{-3}
N_2	1.1925	0.458	5.8891×10^{3}	0.0149	1.98154×10^{-3}	5.48064×10^{2}	2.91545×10^{-4}	7.5×10^{-3}
O_2	1.4988	4.6524×10^{-2}	3.8617×10^{3}	-4.0507×10^{-2}	-2.7963×10^{-4}	-2.0376×10^{2}	8.641×10^{-6}	3.59×10^{-3}
CO_2	2.7374	4.9909×10^{-2}	1.38564×10^{5}	1.3681×10^{-1}	7.2105×10^{-3}	1.49183×10^{4}	8.4658×10^{-5}	5.393×10^{-3}
NH_3	3.78928	5.16461×10^{-2}	1.78567×10^{5}	0.10354	7.19561×10^{-4}	1.57536×10^{2}	4.651890×10^{-6}	1.980×10^{-2}
CH_4	1.8550	4.2600	2.2257×10^{4}	0.0494	3.38004×10^{-3}	2.545×10^{3}	1.24359×10^{-4}	0.06
$C2H_6$	4.15556	6.27724	1.79592×10^{5}	0.34516	1.1122×10^{-2}	3.2767×10^{4}	2.43389×10^{-4}	1.18×10^{-2}
C_3H_8	6.87225	9.731×10^{-2}	5.08256×10^{5}	0.9470	0.0225	1.29×10^{5}	6.07175×10^{-4}	0.022
n-C_4H_{10}	10.0847	1.24361×10^{-1}	9.9283×10^{5}	1.88231	3.99983×10^{-2}	3.1640×10^{5}	1.10132×10^{-3}	3.4×10^{-2}
n-C_5H_{12}	12.1794	0.156751	2.12121×10^{6}	4.0748	6.6812×10^{-2}	8.2417×10^{5}	1.810×10^{-3}	4.75×10^{-2}
n-C_7H_{16}	17.5206	1.99005×10^{-1}	4.75574×10^{6}	10.36475	1.51954×10^{-1}	2.47×10^{6}	4.35611×10^{-3}	9×10^{-2}

empíricas, não tendo, portanto, um significado físico, não há forma de encontrar regras apropriadas ao cálculo dos parâmetros aplicáveis a misturas a partir do conhecimento dos correspondentes valores para os componentes puros. Desaparece assim uma das principais vantagens da equação de virial, em que os coeficientes para qualquer mistura (B_{mistura}, C_{mistura}, ...) estão relacionados com os dos componentes puros (B_{ii}, C_{iii}, ...) através de regras simples e rigorosas:

$$B_{\text{mistura}} = \sum_{\text{i}=1}^{\text{c}} \sum_{\text{i}=1}^{\text{c}} y_{\text{i}}\, y_{\text{j}}\, B_{\text{ij}} \quad , \tag{293}$$

$$C_{\text{mistura}} = \sum_{\text{i}=1}^{\text{c}} \sum_{\text{j}=1}^{\text{c}} \sum_{\text{k}=1}^{\text{c}} y_{\text{i}}\, y_{\text{j}}\, y_{\text{k}} C_{\text{ijk}} \quad , \tag{294}$$

... ,

como se deduz em Mecânica Estatística. Por exemplo, os **coeficientes de virial para misturas binárias** (dos componentes i e j) é:

$$B_{\text{mistura}} = y_{\text{i}}^{\,2}\, B_{\text{ii}} + 2\, y_{\text{i}}\, y_{\text{j}}\, B_{\text{ij}} + y_{\text{j}}^{\,2}\, B_{\text{jj}} \quad , \tag{295}$$

e

$$C_{\text{mistura}} = y_{\text{i}}^{\,3}\, C_{\text{iii}} + 3\, y_{\text{i}}^{\,2}\, y_{\text{j}}\, C_{\text{iij}} + 3 y_{\text{i}}\, y_{\text{j}}^{\,2} C_{\text{ijj}} + y_{\text{j}}^{\,3}\, C_{\text{jjj}} \; ; \tag{296}$$

... ,

para misturas ternárias, de componentes i, j, k, é

$$B_{\text{mistura}} = y_{\text{i}}^{\,2}\, B_{\text{ii}} + y_{\text{j}}^{\,2}\, B_{\text{jj}} + y_{\text{k}}^{\,2}\, B_{\text{kk}} \, , \\ + 2\, y_{\text{i}}\, y_{\text{j}}\, B_{\text{ij}} + 2\, y_{\text{i}}\, y_{\text{k}}\, B_{\text{ik}} + 2\, y_{\text{j}}\, y_{\text{k}}\, B_{\text{jk}} \quad , \tag{297}$$

e asim por diante.

É claro que estando os B_{ij} relacionados com a função potencial intermolecular $u(r_{\text{ij}})$ e os C_{ijk} com as interacções entre trios de moléculas, resulta:

$$B_{\text{ij}} = B_{\text{ji}} \quad , \tag{298}$$

$$C_{\text{iij}} = C_{\text{iji}} = C_{\text{jii}} \quad , \ldots , \tag{299}$$

expressões que são de validade geral uma vez que as interacções i-j são idênticas às interacções j-i, e generalizações subsequentes. Há poucos dados experimentais que permitam determinar os **coeficientes de virial cruzados**, B_{ij} e C_{ijk}. Na ausência de informação experimental é usual considerar que B_{ij} é a média aritmética de B_{ii} e B_{jj} (à mesma temperatura),

$$B_{\text{ij}} = (B_{\text{ii}} + B_{\text{jj}})/2 \tag{300}$$

e analogamente para C_{ijk}. Desta aproximação podem, todavia, resultar desvios importantes se a natureza dos componentes da mistura gasosa for significativamente diferente. Este assunto tem maior relevância no domínio teórico, pelo que não entraremos aqui em detalhes.

Equação de estado de van der Waals

Há uma aproximação diferente ao estudo das equações de estado. Em alternativa à equação de estado dos gases perfeitos (nos quais, recorde-se, as moléculas não têm dimensões e onde não há forças intermoleculares),

$$PV_m = RT \quad , \tag{7}$$

o físico holandês J. van der Waals propôs (em 1872) uma equação de estado da forma:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^{\,2}} \right)(V_m - b) = RT \quad , \tag{301}$$

em que a e b são parâmetros ajustáveis para cada substância. O termo $a/V_m^{\,2}$ denomina-se **pressão interna** e o parâmetro b é designado por **covolume molar**. É interessante acompanhar o raciocínio que fundamentou a **equação de van der Waals**. No seio de um fluido (gás ou líquido) cada molécula (por exemplo a molécula 1) está rodeada por outras moléculas que sobre ela exercem forças intermoleculares atractivas (*cf.* Figura 73).

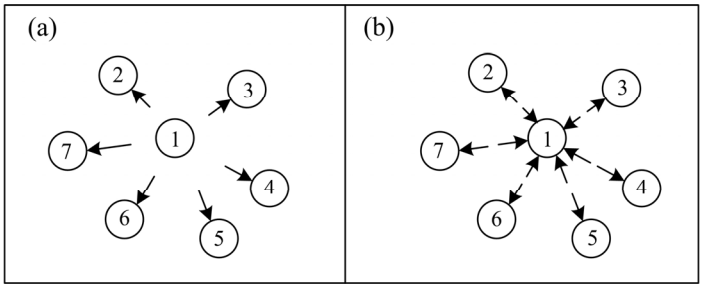


Figura 73. Representação das forças intermoleculares no seio de um fluido: (a) a molécula 1 é atraída pelas que a rodeiam; (b) a molécula 1 é, simultaneamente, atraída e centro atractor das moléculas que a rodeiam.

O somatório dessas forças intermoleculares, que se exercem sobre a molécula 1, é proporcional à densidade de moléculas na sua vizinhança. Se são atractivas, as forças intermoleculares tendem a aproximar as moléculas umas das outras, exercendo, por isso, um papel semelhante ao da pressão a que o fluido está submetido. Desta forma, em adição à pressão P haverá que juntar uma parcela positiva que deverá ser proporcional à densidade molecular $\rho_m(=1/V_m)$. Porém, cada molécula (1), para além de sofrer a atracção das restantes, é simultaneamente, centro atractor relativamente a todas as outras [Figura 73(b)]. Então, o termo adicional a P deverá ser proporcional a ρ_m^2 $(=\rho_m \times \rho_m)$. É este o termo que van der Waals representou por a/V_m^2 na sua equação de estado e é do seu significado que deriva a designação de pressão interna. Por outro lado, ao contrário do que acontece com o gás perfeito, as moléculas dos gases reais não são pontuais: ocupam um certo volume, devido às suas dimensões próprias. Admitamos, então, que as moléculas são esferas de diâmetro σ (Figura 74).

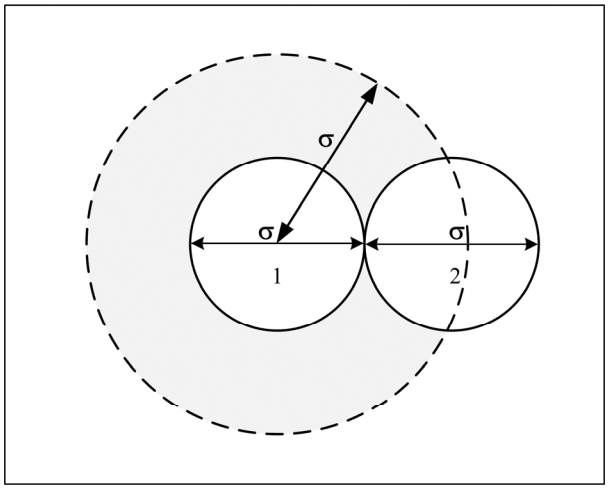


Figura 74. Moléculas esféricas de diâmetro σ. Ilustração para a definição do volume excluído.

O **volume de uma molécula** de diâmetro σ é então

$$v_{\text{molécula}} = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 \quad .$$

porque as moléculas estão a ser consideradas como esferas rígidas. A Figura 74 ilustra que no interior de um volume esférico de diâmetro σ centrado na molécula 1 não pode coexistir o centro de qualquer outra molécula (por exemplo, o da molécula 2). O volume desta esfera de diâmetro σ, que envolve a molécula 1, é designado por **volume excluído**:

$$v_{\substack{\text{excluído} \\ \text{por par} \\ \text{de moléculas}}} = \frac{4}{3}\pi\sigma^3 \quad .$$

Consequentemente, o volume excluído por molécula é metade deste valor:

$$v_{\substack{\text{excluído} \\ \text{por molécula}}} = \frac{1}{2}\left(\frac{4}{3}\pi\sigma^3\right) \quad ,$$

ou seja

$$v_{\substack{\text{excluído} \\ \text{por molécula}}} = 8\,v_{\text{molécula}} \quad .$$

Então, o volume excluído por uma mole de moléculas é:

$$\begin{aligned} v_{\substack{\text{excluído} \\ \text{por mole}}} &= \frac{1}{2}\mathrm{N_A}\left(\frac{4}{3}\pi\sigma^3\right) \\ &= 4\,\mathrm{N_A}\left[\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3\right] \\ &= \mathrm{b} \quad . \end{aligned}$$

Esta quantidade, b, é que se chama **covolume molar**: é o volume que, por corresponder ao volume das próprias N_A moléculas (1 mol), não pode ser ocupado no movimento das N_A moléculas do sistema que preenchem o volume V_m. Quer dizer,

$$\frac{\mathrm{b}}{4} = \mathrm{N_A}\,v_{\text{molécula}} \quad ,$$

é o **volume próprio de uma mole de moléculas**, supostas esferas de diâmetro σ. Por conseguinte,

$$\eta = \frac{b/4}{V_m} \tag{302}$$

é a fracção do volume V_m do gás realmente ocupada pelos corpos (esféricos) das N_A moléculas. Em resumo: enquanto o termo a $/V_m^2$ desempenha o papel de uma correcção à pressão (em relação ao comportamento do gás perfeito), b é uma correcção ao volume molar. Por outras palavras: se as moléculas dos gases reais se atraem umas às outras, é como se a pressão que sobre elas se exerce fosse maior do que a pressão que sobre elas se exerceria se não existissem forças intermoleculares (*i. e.*, se o gás fosse um gás perfeito); e, por outro lado, se as moléculas dos gases reais não são pontuais (ocupando, portanto, um certo volume), então os centros moleculares não podem deslocar-se por todo o volume V_m: só uma parte (V_m–b) é acessível ao movimento molecular.

Vem a propósito notar que ao dizermos que as moléculas têm dimensões isso é equivalente a dizer que elas exercem forças repulsivas entre si. De facto, para moléculas i e j não pontuais os centros moleculares não podem aproximar-se de uma distância inferior a σ_{ij}; teria que haver um potencial intermolecular infinito para que os centros das duas moléculas fosse inferior a σ_{ij}. Isto significa que, para distâncias iguais ou inferiores a σ_{ij}, as forças intermoleculares (entre moléculas rígidas esféricas) são necessariamente repulsivas. Por conseguinte, o parâmetro a da equação de van der Waals está relacionado com as forças intermoleculares atractivas e o termo b com as forças intermoleculares repulsivas. Na verdade, a equação de van der Waals, eq. (301), pode pôr-se na forma

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

ou

$$P = \frac{RT}{V_m\left(1 - \frac{b}{V_m}\right)} - \frac{a}{V_m^2} \quad ,$$

donde

$$\frac{PV_{\mathrm{m}}}{\mathrm{R}T} = \frac{1}{\left(1-\frac{\mathrm{b}}{V_{\mathrm{m}}}\right)} - \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{R}TV_{\mathrm{m}}}$$

ou seja

$$z = \frac{1}{(1-4\eta)} - \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{R}TV_{\mathrm{m}}} \quad ,$$

que pode escrever-se

$$z = z_{\text{repulsivo}} + z_{\text{atractivo}} \quad , \tag{303}$$

uma vez que o termo $z_{\text{repulsivo}}$ da equação de van der Waals só envolve o parâmetro b,

$$z_{\text{repulsivo}}(\text{VDW}) = \frac{1}{1-4\eta}$$

$$= \frac{V_{\mathrm{m}}}{V_{\mathrm{m}}-\mathrm{b}} \quad , \tag{304}$$

e o termo $z_{\text{atractivo}}$ só envolve o parâmetro a:

$$z_{\text{atractivo}}(\text{VDW}) = -\frac{\mathrm{a}}{\mathrm{R}TV_{\mathrm{m}}} \quad . \tag{305}$$

A Tabela 30 regista valores dos parâmetros a e b da equação de van der Waals para algumas substâncias.

O termo repulsivo da equação de van der Waals falha na região das densidades elevadas, conduzindo por isso a resultados deficientes para o volume molar da fase líquida (facto que era do conhecimento do próprio van der Waals). Só há cerca de três décadas foi possível encontrar um substituto adequado para esse termo, eq. (304), através da resolução da equação de Percus e Yevick (1958) para o modelo das esferas rígidas do estado fluido. Reiss *et al* (1959), por um lado, e Thiele (1963) e Wertheim (1964), por outro, mostraram que no caso particular de um **fluido de esferas rígidas** é

$$z_{\text{repulsivo}} = \frac{1+\eta+\eta^2}{(1-\eta)^3} \quad . \tag{306}$$

Tabela 30

Valores dos parâmetros a e b da equação de van der Wals, eq. (301), para algumas substâncias.

Substância	a/(atm·dm^3·mol^{-2})	b/(dm^3·mol^{-1})
H_2	0.244	0.0266
He	0.0341	0.0237
Ar	2.32	0.0398
N_2	1.39	0.0391
Cl_2	6.49	0.0562
CO	1.49	0.039
CO_2	3.59	0.0427
CH_4	2.25	0.0428
NH_3	4.17	0.0371
H_2O	5.46	0.0305
SO_2	6.71	0.0564

Longuet-Higgins e Widom (1964) sugeriram a combinação da eq. (305) com a eq. (306), de que resulta

$$z = \frac{1+\eta+\eta^2}{(1-\eta)^3} - \frac{a}{RTV_m} \quad , \tag{307}$$

por esta razão denominada **equação de estado de Longuet-Higgins e Widom**. Mediante aproximações ligeiramente diferentes Carnahan e Starling (1969) chegaram a

$$z_{\text{repulsivo}} = \frac{1+\eta+\eta^2-\eta^3}{(1-\eta)^3} \quad , \tag{308}$$

que, de forma idêntica, pode combinar-se com a eq. (305), de van der Waals:

$$z = \frac{1+\eta+\eta^2-\eta^3}{(1-\eta)^3} - \frac{a}{RTV_m} \quad , \tag{309}$$

que tem sido referida na literatura por **equação de estado de Carnahan e Starling**.

Em 1986 Kim *et al.*[113] propuseram

$$z_{\text{repulsivo}} = \frac{1+3.08\eta}{1-1.68\eta} \quad , \tag{310}$$

forma que tem sido utilizada com êxito em estudos recentes no cálculo de propriedades termodinâmicas de substâncias puras e de misturas. Qualquer destes termos repulsivos, eqs. (306), (308) e a forma simplificada (310), dá uma melhor aproximação do que a eq. (304), como se pode verificar na Figura 75, onde se compara $z_{\text{repulsivo}}$ dado pelas eqs. (306), (308) e (310) com a aproximação de van der Waals.

Estas expressões dizem respeito a sistemas constituídos por moléculas esféricas, mas, em 1969 e 1970, Gibbons deduziu uma expressão aplicável a moléculas convexas de forma qualquer:

$$z_{\text{repulsivo}} = \frac{3+(3\gamma-6)\eta+(3-3\gamma+\gamma^2)\eta^2}{3(1-\eta)^3} \quad . \tag{311}$$

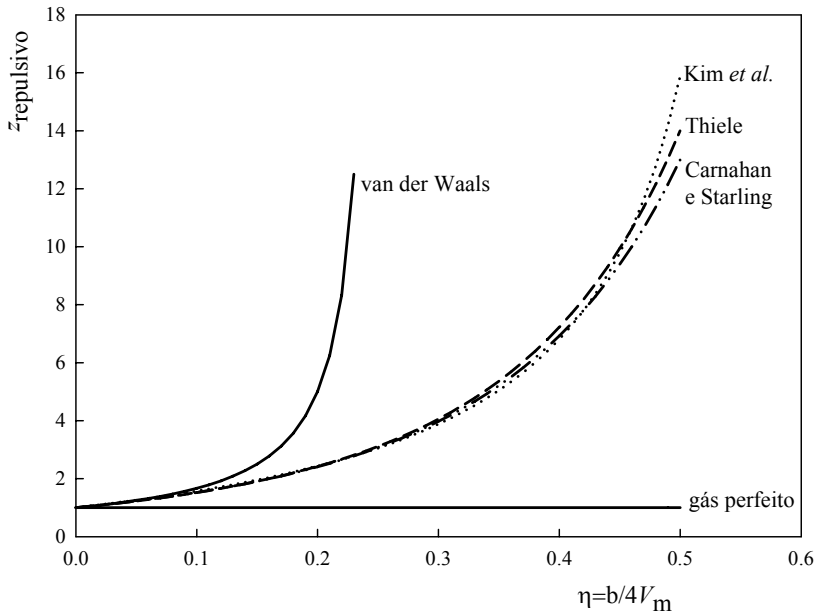


Figura 75. Comparação de $z_{\text{repulsivo}}$ em função do parâmetro η segundo os modelos de Thiele, eq. (306), de Carnahan e Starling, eq. (308) e de Kim *et al*., eq. (310), com o termo de van der Waals, eq. (304).

---

[113] H. Kim, H. Lin, K. Chao, "Cubic-of-rotators equation of state", *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25 (1986) 75-84.

Nesta aproximação, cada molécula pode ser representada por um cerne rígido, sendo o **factor de forma**, γ, dado por

$$\gamma = \frac{s\,r}{v_h} \quad , \tag{312}$$

em que v_h é o volume do cerne rígido, s é a sua área superficial e r é o raio de curvatura médio do cerne. Para moléculas esféricas é γ=3. Põe-se a questão de calcular s, r e v_h para corpos convexos de diferentes geometrias a partir das características moleculares. Para isso é conveniente ver como se pode construir o próprio corpo convexo. Na Figura 76 esquematiza-se tal processo de construção.

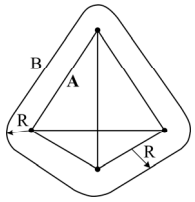


Figura 76. Geometria dos corpos rígidos: A- corpo convexo; B- corpo paralelo.

Parte-se de um corpo de uma forma qualquer (o **corpo convexo**) A, e concebe-se um outro corpo B (o **corpo paralelo**) formado pelos pontos que se encontram a uma distância de A menor ou igual a R. Como se pode observar na figura, B é constituído por secções esféricas, cilíndricas e/ou planas. Kihara[(114)] mostrou que as quantidades s, r e v_h podem ser determinadas a partir dos parâmetros geométricos do corpo convexo: o integral de superfície de curvatura média, M_0, a área superficial, S_0, e o volume V_0 . É:

$$r = R + \frac{M_0}{4\pi} \quad ,$$

$$s = 4\pi R^2 + 2M_0 R + S_0$$

e

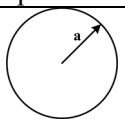
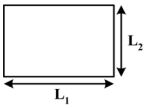
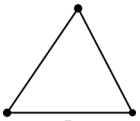
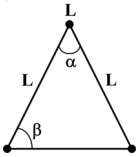
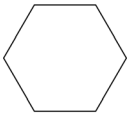
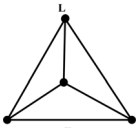
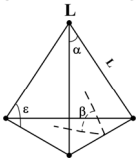
$$v_h = \frac{4}{3}\pi R^3 + M_0 R^2 + S_0 R + V_0 \quad .$$

(114) T. Kihara, *J. Phys. Soc. Japan* 6 (1951) 289; T. Kihara, *Rev. Mod. Physics* 25 (1953) 831

Na Tabela 31 indicam-se as equações de M_0, S_0 e V_0 para alguns corpos convexos utilizados na construção de corpos rígidos (moléculas) em termos das dimensões características.

Tabela 31

Integral de superfície, M_0, área superficial, S_0 e volume, V_0, para corpos convexos de várias formas.[(a)]

Forma do corpo convexo		M_0	S_0	V_0	Exemplos
Esfera		$4\pi a$	$4\pi a^2$	$\frac{4}{3}\pi a^3$	Ar, Kr, Xe
Rectângulo		$\pi\,(L_1+L_2)$	$2\times L_1\times L_2$	0	C_2H_4
Segmento		π	0	0	HCl, CO_2
Triângulo equilátero		$\frac{3}{2}\pi L$	$\frac{\sqrt{3}}{2}L^2$	0	c-C_3H_6
Triângulo isósceles		$\pi L+\pi L\cos\beta$	$2L^2\cos\beta\,\mathrm{sen}\beta$	0	H_2O, H_2S
Hexágono regular		$3\pi L$	$3\sqrt{3}\,L^2$	0	C_6H_6
Tetraedro regular		$6L\mathrm{tg}^{-1}\left(\sqrt{2}\right)$	$\sqrt{3}\,L^2$	$\frac{1}{6\sqrt{2}}L^2$	CH_4,CF_4,CCl_4
Pirâmide triangular de base equilátera		$\pi L+3(\pi-\beta)$ L cos ξ	$L^2\cos\xi(3\mathrm{sen}$ $\xi+\sqrt{3}\cos\xi)$	$\frac{\sqrt{3}}{3}(L^2$ $\cos^2\xi)h$	NH_3

(a) Ferreira, A. G. M. *Propriedades termodinâmicas de substâncias puras e de misturas binárias a partir de equações de estado*, Relatório de aula para provas de a.p.c.c., DEQ, Universidade de Coimbra (1987).

Uma vez estabelecida a forma do corpo convexo e calculados M_0, S_0 e V_0, coloca-se o problema de saber qual é a distância R ao corpo paralelo. Este problema pode ser resolvido supondo que o corpo paralelo possui um volume igual ao de uma esfera de diâmetro σ e deste modo R encontra-se resolvendo a equação

$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = \frac{4}{3}\pi R^3 + M_0 R^2 + S_0 R + V_0$$

em ordem a R. Outros métodos são possíveis como por exemplo o que é devido a Kihara e utiliza valores de segundos coeficientes de virial[(114)].

Exercício 45

Calcular o valor do factor de forma, γ, das moléculas de CO_2, H_2O, CH_4, C_2H_6 e c-C_3H_6 supondo que o volume do cerne rígido v_h é igual ao de uma esfera rígida de diâmetro σ.

São dados os diâmetros das esferas rígidas moleculares.

substância	CO_2	H_2O	CH_4	C_2H_6	c-C_3H_6
σ / Å	3.769	2.710	3.721	4.371	4.807

Resolução

O factor de forma é calculado com a eq. (312) conhecendo o raio de curvatura médio, a área superficial e o volume do cerne rígido,

$$r = R + \frac{M_0}{4\pi} \quad ,$$

$$s = 4\pi R^2 + 2M_0 R + S_0$$

e

$$v_h = \frac{4}{3}\pi R^3 + M_0 R^2 + S_0 R + V_0 \quad .$$

O integral de superfície de curvatura média, M_0, a área superficial S_0 e o volume V_0 podem ser calculadas definindo *a priori* a geometria do corpo convexo (*vd*. Tabela 31) e conhecendo alguns parâmetros moleculares, como os comprimentos e os ângulos das ligações. O valor da distância entre o corpo convexo e o corpo paralelo, R, é encontrado identificando v_h com o volume de uma esfera de diâmetro σ, isto é

$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = \frac{4}{3}\pi R^3 + M_0 R^2 + S_0 R + V_0 \quad .$$

(i) Dióxido de carbono (CO_2):
É uma molécula linear, cuja estrutura é O=C=O. Para corpo convexo pode tomar-se um segmento de recta de comprimento igual a duas vezes o comprimento da ligação C=O (1.1632 Å). Ter-se-á (*vd*. Tabela 31):

$M_0=\pi\times(2\times1.1632)=2.3264\pi$, $S_0=0$, $V_0=0$. Para encontrar o valor de R tem-se

$$\frac{1}{6}\pi\sigma^3 = \frac{4}{3}\pi R^3 + M_0 R^2 + S_0 R + V_0 \quad ;$$

$$\sigma^3 = 8\,R^3 + 6\times 2.3264\,R^2 \quad .$$

Substituindo σ =3.769 Å nesta relação, obtém-se R=1.448 Å. Resultam então sucessivamente,

$$r = 1.448 + \frac{2.3264}{4} = 2.0296 \text{ Å}$$

$$s = 4\pi\times(1.448)^2 + 2\times 2.3264\pi\times(1.448) = 47.514 \text{ Å}^2$$

$$v_h = \frac{4}{3}\pi\times(1.448)^3 + 2.3264\pi\times(1.448)^2 = 28.042 \text{ Å}^3$$

$$\gamma = \frac{47.514\times 2.0296}{28.042} = 3.439 \quad .$$

(ii) Água (H_2O):

A molécula de água e o respectivo corpo convexo representam-se esquemáticamente na Figura A.

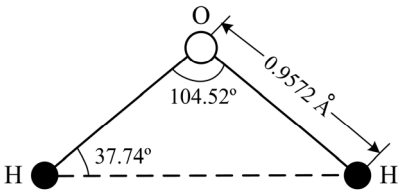


Figura A. Representação esquemática da molécula de água e do corpo convexo corresponente.

Da Tabela 31 retira-se que

$$M_0 = 0.9572\,\pi\left[1+\cos(37.74^\circ)\right] = 5.385 \text{ Å}$$

$$S_0 = (0.9572)^2\times 2\times\cos(37.74^\circ)\times\sin(37.74^\circ) = 0.887 \text{ Å}^2,$$

$V_0 = 0$.

Portanto:

$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = \frac{4}{3}\pi R^3 + 5.385\,R^2 + 0.887\,R$$

donde, com σ=2.710 Å, se obtém R=0.998 Å. Daqui resultam sucessivamente

$$r = 0.998 + \frac{5.385}{4\pi} = 1.427 \text{ Å}$$

$$s = 4\pi\times(0.998)^2 + 2\times 5.385\times(0.998) + 0.887 = 24.152 \text{ Å}^2$$

$$v_h = \frac{4}{3}\pi \times (0.998)^3 + 5.385 \times (0.998)^2 + 0.887 \times 0.998$$
$$= 10.421 \text{ Å}^3$$

e

$$\gamma = \frac{24.152 \times 1.427}{10.421} = 3.306 \quad .$$

(iii) Metano (CH_4):
A molécula de metano pode ser representada por um tetraedro regular de lado L =1.785 Å como se mostra na Figura B.

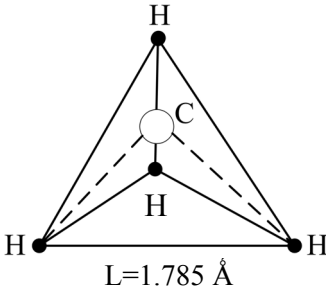


Figura B. Representação esquemática da molécula de CH_4.

Considerando novamente a Tabela 31, para o cálculo do factor de forma virão, sucessivamente:

$$M_0 = 6 \times 1.785 \times \tan^{-1}(\sqrt{2}) = 10.231 \text{ Å}$$

$$S_0 = 3 \times (1.785)^3 = 5.519 \text{ Å}^2 ,$$

$$V_0 = \frac{1}{6\sqrt{2}} \times (1.785)^3 = 0.670 \text{ Å}^3$$

$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = \frac{4}{3}\pi R^3 + 10.231 R^2 + 5.519 R + 0.670$$

donde, com σ=3.721 Å se obtém R= 1.152 Å. Daqui resultam

$$r = 1.152 + \frac{10.231}{4\pi} = 1.966 \text{ Å}$$

$$s = 4\pi \times (1.152)^2 + 2 \times 10.231 \times (1.152) + 5.519 = 45.768 \text{ Å}^2$$

$$v_h = \frac{4}{3}\pi \times (1.152)^3 + 10.231 \times (1.152)^2 + 5.519 \times 1.152 + 0.670$$
$$= 26.976 \text{ Å}^3$$

$$\gamma = \frac{45.768 \times 1.966}{26.976} = 3.336 \quad .$$

(iv) Etano (C_2H_6):
A geometria da molécula de etano e do respectivo corpo convexo estão esquematizadas na Figura C.

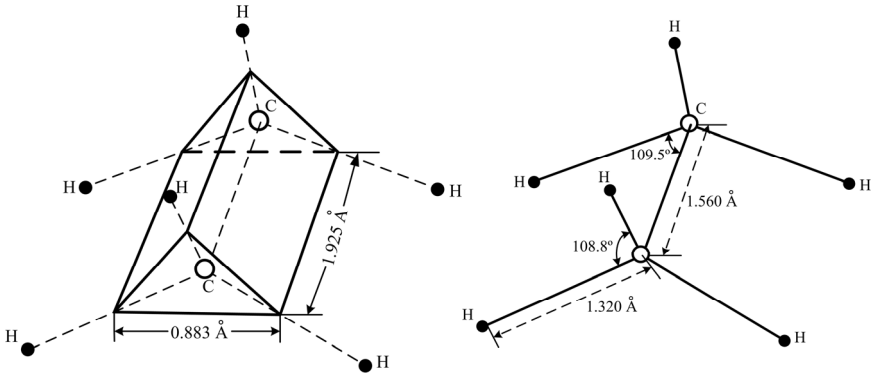


Figura C. Comprimentos, ângulos de ligações e geometria do corpo convexo para a molécula de etano.

A partir dos comprimentos das ligações C–C e C–H e do ângulo da ligação C–C–H pode chegar-se facilmente aos valores de L_1e L_2. Obtêm-se L_1 = 1.925 Å e L_2=0.883 Å. O valor de M_0 é obtido a partir da relação geral para corpos convexos [*vd*. T. Kihara, "Virial coefficients and models of molecules in gases", *Rev. Mod. Physics* **25** (1953) 831-843]:

$$M_0 = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}(\pi - \alpha_i)L_i$$

onde L_1, L_2,…, L_N são os lados do prisma e α_i é o ângulo diedro relativo ao lado L_i. Como se pode observar na Figura C, para os lados L_2 é α=90º=(π/2) enquanto que para os lados L_1 é α= 60º (π/3). Consequentemente,

$$M_0 = \frac{1}{2}\left[3\times\left(\pi-\frac{\pi}{3}\right)L_1 + 6\times\left(\pi-\frac{\pi}{2}\right)L_2\right]$$

$$= \pi\times\left(L_1 + \frac{3}{2}L_2\right)$$

Assim, para o etano, M_0=π×(1.925+1.5×0.883)=10.209Å. A área superficial e o volume do prisma triangular recto são:

$$S_0 = \frac{2\times(0.883)^2\times\sin(60^\circ)}{2} + 3\times 0.883\times 1.925 = 5.775\ \text{Å}^2$$

$$V_0 = \frac{(0.883)^2\times\sin(60^\circ)}{2}\times 1.925 = 0.650\ \text{Å}^3$$

Tem-se, depois, que:

$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = \frac{4}{3}\pi R^3 + 10.209\,R^2 + 5.775\,R + 0.650$$

e, substituindo σ=4.371 Å, obtém-se R=1.458 Å, e, daqui

$$r = 1.458 + \frac{10.209}{4\pi} = 2.270\ \text{Å}$$

$$s = 4\pi \times (2.270)^2 + 2 \times 10.209 \times (2.270) + 5.775 = 62.258 \text{ Å}^2$$

$$v_h = \frac{4}{3}\pi \times (2.270)^3 + 10.209 \times (2.270)^2 + 5.775 \times 2.270 + 0.650$$

$$= 43.729 \text{ Å}^3$$

$$\gamma = \frac{62.258 \times 2.270}{43.729} = 3.232 \quad .$$

(v) Ciclopropano (c-C_3H_6):
O corpo convexo da molécula de ciclopropano é bem descrito por um triângulo equilátero de lado L=1.510 Å, o comprimento da ligação C–C. Procedendo ao cálculo do factor de forma têm-se:

$$M_0 = \frac{3}{2} \times \pi \times 1.510 = 7.116 \text{ Å}$$

$$S_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} \times (1.510)^2 = 1.975 \text{ Å}^2, \quad V_0 = 0$$

$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = \frac{4}{3}\pi R^3 + 7.116 R^2 + 1.975 R$$

donde, com σ=4.807 Å, se obtém R= 1.909 Å. Daqui resultam

$$r = 1.909 + \frac{7.116}{4\pi} = 2.475 \text{ Å}$$

$$s = 4\pi \times (1.909)^2 + 2 \times 7.116 \times (1.152) + 1.975 = 74.939 \text{ Å}^2$$

$$v_h = \frac{4}{3}\pi \times (1.909)^3 + 7.116 \times (1.909)^2 + 1.975 \times 1.909$$

$$= 58.172 \text{ Å}^3$$

$$\gamma = \frac{74.939 \times 2.475}{58.172} = 3.188 \quad .$$

Na tabela sguinte faz-se uma síntese dos resultados obtidos:

Substância	Forma do corpo convexo	$\underline{M_0, r}$ Å	$\underline{S_0, S}$ Å^2	$\underline{V_0, v_h}$ Å^3	$\underline{R}$ Å	γ
CO_2	segmento	7.309	0	0	1.448	3.439
		2.030	47.51	28.04		
H_2O	triâgulo	5.385	0.887	0	0.998	3.306
	isósceles	1.427	24.152	10.421		
CH_4	tetraedro	10.231	5.519	0.670	1.152	3.336
	regular	1.966	45.768	26.976		
C_2H_6	prisma	10.209	5.775	0.650	1.458	3.232
	triangular	2.270	62.258	43.729		
c-C_3H_6	triâgulo	7.116	1.975	0	1.909	3.188
	equilátero	2.475	74.939	58.172		

Na Tabela 32 estão indicados alguns modelos de $z_{\text{repulsivo}}$, que têm sido utilizados em alternativa e substituição daquele que figura na equação de estado de van der Waals, eq.(301).

Tabela 32
Algumas modificações do termo $z_{\text{repulsivo}}$ da equação de van der Waals.

Equação de estado	$z_{\text{repulsivo}}$
Van der Waals (1872)	$\frac{1}{1-4\eta}$
Thiele (1963)	$\frac{1+\eta+\eta^2}{(1-\eta)^3}$
Guggenheim (1965)	$\frac{1}{(1-\eta)^4}$
Carnahan-Starling (1969)	$\frac{1+\eta+\eta^2-\eta^3}{(1-\eta)^3}$
Gibbons (1970)	$\frac{3+(3\gamma-6)\eta+(3-3\gamma+\gamma^2)\eta^2}{3(1-\eta)^3}$
Scott (1971)	$\frac{1+4\eta}{1-4\eta}$
Boublik (1975)	$\frac{1+(3\alpha-2)\eta+(3\alpha^2-3\alpha+1)\eta^2-\alpha^2\eta^3}{(1-\eta)^3}$
Kim *et al*. (1986)	$\frac{1+3.08\eta}{1-1.68\eta}$

Em 1972, Rigby propôs a utilização de uma equação de estado em que $z_{\text{repulsivo}}$ é o que figura na eq. (311) e $z_{\text{atractivo}}$ tem a forma inicialmente avançada por van der Waals, eq. (305):

$$z = \frac{3+(3\gamma-6)\eta+(3-3\gamma+\gamma^2)\eta^2}{3(1-\eta)^3} - \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{R}TV_{\mathrm{m}}} \quad , \qquad (313)$$

que temos designado por **equação de estado de Gibbons-Rigby**.

Outras equações de estado têm sido obtidas a partir de considerações de termodinâmica estatística, com uma sólida base teórica. É o caso da equação de estado para moléculas de corpos convexos proposta por Boublik (1975), que foi

aplicada e modificada por outros investigadores e é hoje conhecida pela designação de equação de estado de Boublik, Alder, Chen e Kreglewski **(equação de estado BACK)**. Esta equação foi, na sua forma inicial, utilizada com sucesso na descrição do equilíbio de fases de substâncias puras e de misturas de componentes não polares. Tem sido modificada no sentido de aumentar o campo de aplicação a substâncias puras polares e misturas de moléculas polares. O factor de compressibilidade da equação BACK pode ser escrito na forma da eq. (303), sendo a parte repulsiva de z identificada com o factor de compressibilidade do cerne rígido, $z_{\text{cerne rígido}}$:

$$z_{\text{cerne rígido}} = \frac{1+(3\alpha-2)\eta+(3\alpha^2-3\alpha+1)\eta^2-\alpha^2\eta^3}{(1-\eta)^3} \quad , \qquad (314)$$

onde $\eta=\pi N_A\sigma^3/(6V_m)=0.74048(V_m^o/V_m)$, sendo σ o diâmetro molecular e V_m^o um volume característico de cada substância[115]. O parâmetro α é, tal como γ na eq. (311), um parâmetro que dá conta do afastamento das moléculas em relação à forma esférica. Para moléculas esféricas $\alpha=1$; para corpos convexos é $\alpha>1$. A eq. (314) reduz-se á equação de Carnahan e Sarling quando $\alpha=1$. A parte atractiva do factor de compressibilidade, $z_{\text{atractivo}}$, é dada por um polinómio (devido a Alder *et al.*),[116]

$$z_{\text{atractivo}} = \sum_{i=1}^{4}\sum_{j=1}^{9} j D_{ij} \left(\frac{u}{k_B T}\right)^i \left(\frac{V_m^o}{V_m}\right)^j \quad , \qquad (315)$$

onde os coeficientes D_{ij} são constantes universais, e u é um parâmetro característico de cada substância relacionado com as forças atractivas.

---

(115) V_m^o está relacionado com o volume excluído molar de van der Waals, b, e designa-se por volume do cerne rígido.

(116) B. J. Alder, D. A. Young, M. A. Mark, "Studies in molecular dynamics. X. Corrections to the augmented van der Waals theory for the square well fluid" *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 3013–3029.

Chen e Kreglewski[117] consideraram que

$$V_{\mathrm{m}}^{\circ} = V_{\mathrm{m}}^{\circ\circ}\left(1 - 0.12 \times \mathrm{e}^{-\frac{3u^{\circ}}{k_{\mathrm{B}}T}}\right)$$

e

$$\frac{u}{k_{\mathrm{B}}} = \frac{u^{\circ}}{k_{\mathrm{B}}}\left[1 + 0.6\,\omega\left(\frac{T_{\mathrm{c}}}{T}\right)\right]$$

onde ω é o factor acêntrico de Pitzer. Desta forma, para uma substância pura há que determinar três parâmetros: $V_{\mathrm{m}}^{\circ\circ}$, u°/k_{B} e α. Simnick *et al.*[118] mostraram que para um conjunto vasto de substâncias – inorgânicas (gases raros, H_2S, SO_2) e orgânicas (hidrocarbonetos) – os parâmetros $V_{\mathrm{m}}^{\circ\circ}$, u°/k_{B} e α mostram uma variação linear com o volume crítico, a temperatura crítica e o factor acêntrico de Pitzer, respectivamente. A equação de estado BACK pode utilizar-se directamente na previsão de propriedades termofísicas.

Chapman *et al*. [119] e Huang e Radosz [120] desenvolveram uma equação de estado aplicável a esferas rígidas e a moléculas que formam cadeias hipoteticamente construidas com segmentos de esferas rígidas de diâmetro σ (Figura 77).

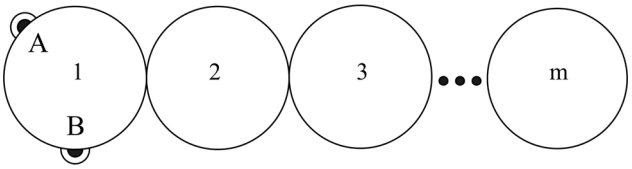


Figura 77. Modelo de uma molécula na teoria SAFT com dois locais, A e B, capazes de sofrer associação molecular. O número de segmentos (supostamente esféricos) é m.

Esta equação é válida numa gama alargada de forças intermoleculares repulsivas e atractivas e é também aplicável ao caso em que ocorre associação molecular entre

---

(117) S. S. Chen, A. Kreglewski, *Ber. Bunsenges* **81** (1977) 1048

(118) J. J. Simnick, H. M. Lin, K. C. Chao, *The BACK equation of state and phase equilibria in pure fluids and mixtures*, in *Equations of state in engineering and research* (K. C. Chao. R. L. Robinson Jr. eds.), Advances in Chemistry Series, Washington D. C. (1979)

(119) W. C. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res*. 29 (1990) 1709

(120) S. H. Huang, M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res*. 29 (1990) 2284

as moléculas do fluido. Neste modelo, que é conhecido pela designação de **equação de estado SAFT** – *Statistical Associating Fluid Theory* – o factor de compressibilidade devido às forças repulsivas é:

$$z_{\text{repulsivo}}^{\text{SAFT}} = 1 + \text{m}\frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} + (1-\text{m})\left[\frac{5\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)(2-\eta)}\right]$$

e o factor de compressibilidade vem expresso por:

$$\text{z}^{\text{SAFT}} = 1 + \text{z}^{\text{seg}} + \text{z}^{\text{cadeia}} + \text{z}^{\text{assoc}} \quad . \tag{316}$$

A contribuição z^{seg} é devida à interacção entre segmentos, z^{cadeia} dá conta da formação de ligações covalentes entre os segmentos e z^{assoc} tem em conta as interacções específicas entre cadeias (*site-site*), por exemplo quando se formam ligações por pontes de hidrogénio entre as cadeias. A contribuição z^{seg}, que incorpora uma parte repulsiva e uma parte atractiva, é a mesma que na equação de BACK, ou seja, é dada pela eq. (315), com a diferença de ser multiplicada pelo número de segmentos, m:

$$z^{\text{seg}} = \text{m}\left[\frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} + \sum_{\text{i}=1}^{4}\sum_{\text{j}=1}^{9}\text{j}\,\text{D}_{\text{ij}}\left(\frac{\text{u}}{\text{k}_\text{B}T}\right)^{\text{i}}\left(\frac{V_\text{m}^0}{V_\text{m}}\right)^{\text{j}}\right] \quad . \tag{317}$$

A contribuição z^{cadeia} escreve-se:

$$\text{z}^{\text{cadeia}} = (1-\text{m})\left[\frac{5\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)(2-\eta)}\right] \quad . \tag{318}$$

Quer dizer, na equação de estado SAFT o factor de compressibilidade é formado por uma parte física, cujas contribuições são z^{seg} e z^{cadeia} e por uma parte química, z^{assoc}. A contribuição química pode ser analiticamente muito complexa para moléculas em que existam vários locais capazes de interagir nas associações com outras moléculas. Segundo Huang e Radosz [120] para uma substância pura, é

$$z^{\text{assoc}} = \rho_\text{m}\sum_{\text{A}}\left(\frac{1}{X^\text{A}} - \frac{1}{2}\right)\frac{\partial X^\text{A}}{\partial \rho_\text{m}} \quad , \tag{319}$$

onde X^A é a fracção molar de cadeias (moléculas) que não se encontram ligadas ao local A da molécula. O somatório é extensivo a todos os locais

particulares (*sites*) da molécula[121]. A fracção molar X^{A} é

$$X^{A} = \frac{1}{1 + N_A \sum_B \rho_m X^B \Delta^{AB}} \quad , \tag{320}$$

onde N_A é o número de Avogadro e Δ^{AB} é uma função que serve para dar conta da intensidade das associações químicas:

$$\Delta^{AB} = g(\rho_m)\left[\exp(\varepsilon^{AB} / k_B T) - 1\right](\sigma^3 k^{AB}) \quad . \tag{321}$$

Na equação anterior $g(\rho_m)$ é uma função da densidade molar,

$$g(\rho_m) = \frac{2 - \eta}{2(1-\eta)^3} \quad ;$$

ε^{AB} é a energia de interacção entre locais onde se dá a associação e k^{AB} é um parâmetro ajustável. O valor do diâmetro de um segmento, σ, obtém-se da definição de η na eq. (314) considerando o valor limite de V_mº a T= 0 K (que é V_m^{oo}). Vem

$$\sigma = \left(\frac{4.4429}{\pi N_A} V_m^{00} \right)^{1/3} \quad .$$

É oportuno referir que Michelsen e Hendriks[122] escreveram z^{assoc} como

$$z^{assoc} = -\frac{1}{2}\left(1 - V_m \frac{\partial \ln g}{\partial V_m}\right)\sum_A (1 - X_A) \quad , \tag{322}$$

o que permite simplificar os cálculos já que se evita a necessidade de calcular as derivadas $\partial X^A / \partial \rho_m$ na eq. (319).

A aplicação da equação de estado SAFT a uma substância pura exige o conhecimento dos parâmetros V_m^{oo}, m e u/k_B para substâncias que não sofram associações moleculares. Para substâncias que possam associar-se têm de ser considerados os parâmetros adicionais ε^{AB} e k^{AB}. Huang e Radosz[120] fornecem

---

(121) Por exemplo, na molécula de água podem considerar-se quatro locais para associação: os dois pares isolados de electrões não ligantes e os dois átomos de hidrogénio.

(122) M. L. Michelsen, E. M. Hendriks, *Fluid Phase Equilib*. **180** (2001) 165-174.

valores dos parâmetros SAFT para um número elevado de substâncias puras, incluindo polímeros.

A utilização do termo de associação dado pelas eqs. (319) a (322) tem sido generalizada recentemente a outras equações de estado como a equação de estado BACK [123] e equações de estado da família da equação de van der Waals [124]. No último caso estas aplicações são designadas pela sigla CPA (*cubic plus association*) já que se acrecenta o termo da associação química a uma equação cúbica no volume molar. Uma aplicação será tratada mais adiante com algum pormenor (*cf.* Exercício 48).

Equações de estado cúbicas

Do que se disse atrás (pg. 330) a propósito das equações de estado cúbicas ressalta a evidência teórica (e experimental) de que é o termo $z_{\text{repulsivo}}$ de van der Waals que deve ser substituído. Acontece que nas equações de estado mais vulgarizadas até rcentemente se reteve o termo repulsivo, introduzindo-se alterações no termo atractivo. Em geral, essas modificações são da forma

$$z_{\text{atractivo}} = -\frac{\mathrm{a}(T)}{\mathrm{R}T\Re(V_{\mathrm{m}})} \quad , \tag{323}$$

onde $\Re(V_{\mathrm{m}})$ é uma função simples do volume molar e o parâmetro a se considera função da temperatura, a(T). Por exemplo, enquanto na equação de van der Waals é a(T) = a = cte e $\Re(V_{\mathrm{m}})=V_{\mathrm{m}}$, na **equação de estado de Redlich e Kwong** (proposta em 1949)[11] considera-se $\mathrm{a}(T)=\mathrm{a}/T^{1/2}$ e $\Re(V_{\mathrm{m}})=V_{\mathrm{m}}+\mathrm{b}$, pelo que se escreve:

$$P = \frac{\mathrm{R}T}{V_{\mathrm{m}} - \mathrm{b}} - \frac{\mathrm{a}/T^{1/2}}{V_{\mathrm{m}}(V_{\mathrm{m}} + \mathrm{b})} \quad , \tag{324}$$

onde $\mathrm{b} = 0.08664(\mathrm{R}T_{\mathrm{c}} / P_{\mathrm{c}})$

e $\mathrm{a} = 0.42748 \times (\mathrm{R}^2 T_{\mathrm{c}}^{5/2} / P_{\mathrm{c}})$

A eq. (324) pode por-se na forma

$$V_{\mathrm{m}}^{3} - \frac{\mathrm{R}T}{P}V_{\mathrm{m}}^{2} - \left(\mathrm{b}^2 + \frac{\mathrm{bR}T}{P} - \frac{\mathrm{a}}{PT^{1/2}}\right)V_{\mathrm{m}} - \frac{\mathrm{ab}}{PT^{1/2}} = 0 \quad . \tag{325}$$

---

[123] Z. Y. Zhang, J. C. Chu, Y. G. Li, *Fluid Phase Equilib*. **172** (2000) 111-127

[124] G. M. Kontogeorgis, E. C. Voutsas, I. V. Yakoumis, D. P. Tassios, *Ind, Eng. Chem. Res*. **35** (1999) 4310-4318.

É, pois, uma **equação de estado cúbica** no volume molar. As isotérmicas (T=cte) são curvas no plano (P, V_m). Atendendo à forma dos denominadores do segundo membro da eq. (324) cada isotérmica tem assímptotas verticais infinitas para V_m=0 e V_m=±b. Quer dizer, para T=cte<T_c, há quatro ramos a considerar, como se ilustra na Figura 77. Como é óbvio (uma vez que não há volumes negativos nem pressões negativas nas condições normais de trabalho), o único que tem significado físico é o ramo I, que se representa mais detalhadamente na Figura 78, para o caso do argon puro, a 120 K. A figura mostra que na gama de pressões 0 bar < P < 21.5 bar (que é o máximo de P) a equação tem três raízes reais, *i.e.*, obtêm-se três valores de V_m para qualquer pressão naquele intervalo. As duas raízes extremas representam, respectivamente, o volume molar do líquido, a menor (A), e o volume molar do vapor, a maior (E). A raíz intermédia (C) não tem significado físico visto que corresponde a uma zona da isotérmica para a qual é $(\partial P/\partial V_m)_T > 0$, o que contraria os factos experimentais (a pressão nunca aumenta quando o volume do sistema cresce). Os valores das raízes (V_m) variam com a pressão e, portanto, põe-se a questão de saber qual será o (melhor) valor da pressão de equilíbrio, *i.e.*, qual será o valor da pressão de vapor (P_σ) correspondente à isotérmica considerada.

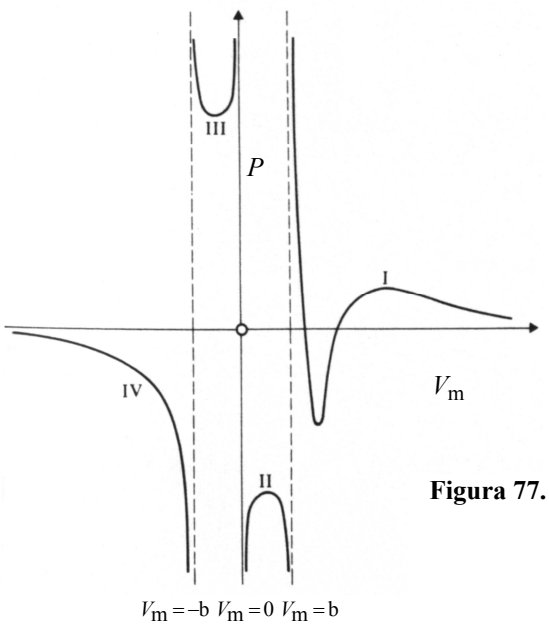


Figura 77. Os quatro ramos duma isotérmica sub-crítica, gerados por uma equação de estado do tipo da equação de Redlich-Kwong. (Adaptado de Van Ness e Abbott, 1982, ref. [6]).

De acordo com uma **regra de Maxwell** as áreas [ABCA] e [CDEC] devem ser iguais. É com base neste critério que se pode calcular o valor da pressão de saturação.

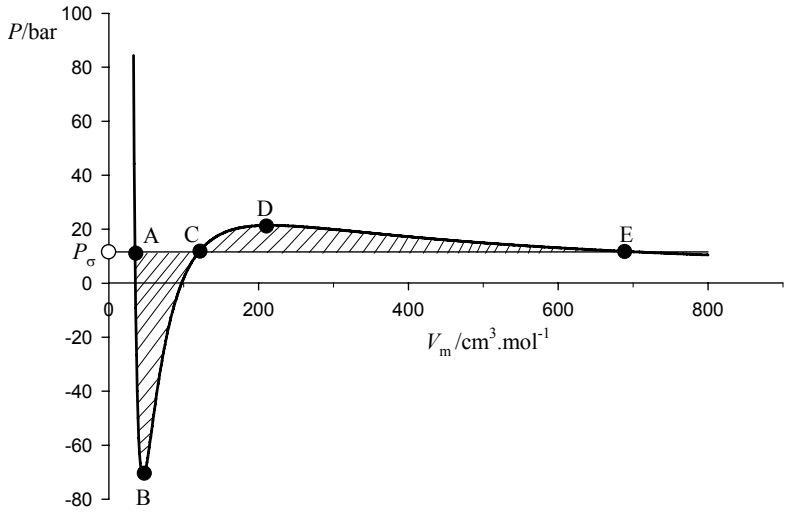


Figura 78. Isotérmica T=120K, para o argon puro. (Adaptado de Van Ness e Abbott, 1982, ref. [6]).

Exercício 46

Mostrar que a igualdade das áreas [ABCA] e [CDEC] definidas para um valor apropriado da pressão de saturação, P_σ, equivale a considerar a igualdade da função de Gibbs das fases líquida e gasosa em equilíbrio: $G_m^{\ell} = G_m^{g}$.

Resolução

Consideremos a representação genérica da Figura 78 dada pela Figura A.

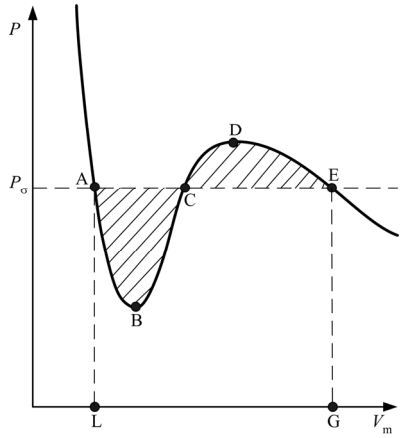


Figura A. Ilustração para construção da regra de Maxwell.

Se os pontos (estados) A e E correspondem a fases em equilíbrio, então vem:

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{A}} = G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} \quad ,$$

ou

$$\Delta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{E}} G_{\mathrm{m}} = G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} - G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{A}} = \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{E}} \mathrm{d}G_{\mathrm{m}} = 0 \quad . \tag{46.1}$$

A temperatura constante (temperatura T das fases em equilíbrio) as variações da energia de Gibbs escrevem-se como:

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{m}} = V_{\mathrm{m}}\mathrm{d}P = \mathrm{d}(PV_{\mathrm{m}}) - P\mathrm{d}V_{\mathrm{m}} \quad .$$

Substituindo este resultado na relação (46.1) é

$$\int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{E}} \mathrm{d}G_{\mathrm{m}} = \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{E}} \mathrm{d}(PV_{\mathrm{m}}) - \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{E}} P\mathrm{d}V_{\mathrm{m}}$$

$$= (PV_{\mathrm{m}})_{\mathrm{E}} - (PV_{\mathrm{m}})_{\mathrm{A}} - \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{E}} P\mathrm{d}V_{\mathrm{m}} = 0 \; . \tag{46.2}$$

Como as fases a que correspondem os pontos A e E estão em equilíbrio termodinâmico, $P_{\mathrm{A}}=P_{\mathrm{E}}=P_{\sigma}$, a eq. (46.2) pode escrever-se:

$$\Delta_{A}^{E} G_{\mathrm{m}} = P_{\sigma}(V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} - V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{A}}) - \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{E}} P\mathrm{d}V_{\mathrm{m}} = 0 \quad . \tag{46.3}$$

Observando a Figura A, verifica-se que $P_{\sigma}(V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} - V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{A}}) = [\mathrm{ACEGLA}]$ e que

$$\int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{E}} P\mathrm{d}V_{\mathrm{m}} = [\mathrm{ABCDEGLA}] \quad .$$

Por outro lado facilmente se conclui, também da Figura A, que

$$[\mathrm{ABCDEGLA}] = [\mathrm{ACEGLA}] - [\mathrm{ABCA}] + [\mathrm{CDEC}] \; .$$

Pela eq. (46.3), vem:

$$[\mathrm{ACEGLA}] = [\mathrm{ABCDEGLA}]$$

ou

$$[\mathrm{ACEGLA}] = [\mathrm{ACEGLA}] - [\mathrm{ABCA}] + [\mathrm{CDEC}] \quad ,$$

donde resulta,

$$[\mathrm{ABCA}] = [\mathrm{CDEC}] \quad .$$

Quer dizer, a condição de equilíbrio de fases $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{A}} = G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$, é equivalente a considerar que as áreas [ABCA] e [CDEC] são iguais.

Exercício 47

Com a equação de estado de Redlich-Kwong (RK), para o argon a 120 K, calcular:

(a) a pressão de saturação e os volumes molares do líquido e do gás em equilíbrio;
(b) a entalpia molar de vaporização do líquido.

Comparar com os valores experimentais: P_{σ}=12.15 bar, V_{m}^{ℓ}=34.45 cm^3·mol^{-1}, $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}} = 663.3$ cm^3·mol^{-1} e $\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}} = 5051$ J·mol^{-1}.

Resolução

A equação de Redich-Kwong (RK) é:

$$P = \frac{\mathrm{R}T}{V_\mathrm{m} - \mathrm{b}} - \frac{\theta(T)}{V_\mathrm{m}(V_\mathrm{m} + \mathrm{b})} \quad , \tag{47.1}$$

onde de acordo com a eq. (324) se fez $\theta(T) = \mathrm{a}/T^{1/2}$. Os parâmetros a e b da equção de RK são dados por:

$$\mathrm{b} = 0.08664(\mathrm{R}T_\mathrm{c} / P_\mathrm{c})$$

$$\mathrm{a} = 0.42748 \times (\mathrm{R}^2 T_\mathrm{c}^{5/2} / P_\mathrm{c}) \quad .$$

A isotérmica T=120 K mostra-se na Figura 78. Vamos seguidamente ver como se podem calcular a pressão de vapor, P_σ, o volume molar do líquido saturado, V_m^ℓ, a que corresponde o ponto A, e o volume molar do vapor, V_m^g, correspondente ao ponto E da figura. O método e a solução assentam na regra de Maxwell, que estabelece que os valores de P_σ, V_m^ℓ e V_m^g são os que tornam as áreas [ABCA] e [CDEC] iguais. O cálculo pode efectuar-se segundo o esquema que se mostra na Figura A.

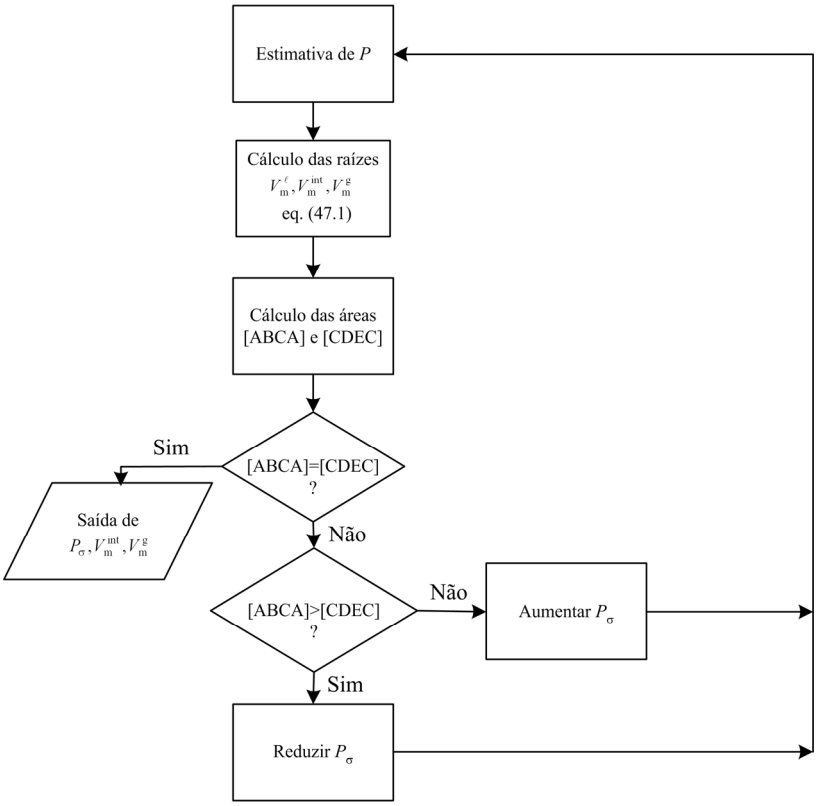


Figura A. Esquema de cálculo de P_σ, V_m^ℓ e V_m^g pela regra de Maxwell.

Em primeiro lugar têm que se calcular as constantes a e b. Da Tabela 1 do Apêndice 2 retira-se T_c= 150.66 K e P_c=4860 kPa e então os parâmetros da equação de RK vêm a=1.6941×10^7 bar·cm^6·mol^{-2}·K$^{1/2}$, θ=1.5477×10^6 bar·cm^6·mol^{-2} e b=22.33 cm^3·mol^{-1}.

Seguindo o esquema apresentado, temos: como estimativa inicial da pressão de vapor pode tomar-se metade do valor da pressão em D (*cf.* Figura 78). Como se poderá verificar P^D=21.46 bar e consequentemente como primeira estimativa será P_σ= 10.73 bar, que é próximo do valor da literatura. Escrevendo a equação de RK na forma

$$V_m{}^3 - \frac{RT}{P}V_m{}^2 - \left(b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{\theta}{P}\right)V_m - \frac{\theta b}{P} = 0 \quad , \qquad (47.2)$$

podemos determinar as raízes, V_m^ℓ e V_m^g (para as condições T=120 K, P_σ= 10.73 bar), que correspondem ao volume molar do líquido e ao volume molar do gás, respectivamente. Calcula-se também a raiz intermédia, V_m^{int} , que não possui significado físico como se referiu anteriormente. O passo seguinte consiste em calcular e comparar as áreas [ABCA] e [CDEC]. Analisando a Figura 78 podemos concluir que:

$$[ABCA] = P_\sigma(V_m^{int} - V_m^\ell) - \int_{V_m^\ell}^{V_m^{int}} P\,dV_m \qquad (47.3)$$

e

$$[CDEC] = \int_{V_m^{int}}^{V_m^g} P\,dV_m - P_\sigma(V_m^g - V_m^{int}) \quad . \qquad (47.4)$$

Têm que se calcular os integrais do tipo $\int P dV_m$. Para a equação de RK é:

$$\int_{V_m^1}^{V_m^2} P\,dV_m = \int_{V_m^1}^{V_m^2} \frac{RT}{V_m - b}\,dV_m - \int_{V_m^1}^{V_m^2} \frac{\theta}{V_m(V_m + b)}$$

$$= RT \ln\left(\frac{V_m^2 - b}{V_m^1 - b}\right) + \left(\frac{\theta}{b}\right)\left\{\ln\left(\frac{V_m^2 + b}{V_m^1 + b}\right)\left(\frac{V_m^1}{V_m^2}\right)\right\} \quad . \qquad (47.5)$$

Efectuando os cálculos para T=120 K e P = 10.73 K, obtêm-se da eq.(47.2) V_m^ℓ = 35.25 cm^3·mol^{-1}, V_m^{int} = 117.7 cm^3·mol^{-1} e V_m^g = 776.9 cm^3·mol^{-1} . Das equações (47.3) e (47.4) entrando com a relação (47.5), vem: [ABCA]= 2895 bar·cm^{-3}, [CDEC]= 3490 bar·cm^{-3} e [ABCA]–[CDEC] = –595 bar·cm^{-3}. Como a área [CDEC] é de valor superior a [ABCA] tem que se aumentar a pressão. Tomando P=15 bar obtêm-se, sucessivamente: V_m^ℓ = 35.09 cm^3·mol^{-1}, V_m^{int} = 131.9 cm^3·mol^{-1} e V_m^g =498.2 cm^3·mol^{-1}, [ABCA]= 3275bar·cm^{-3}, [CDEC]= 1359 bar·cm^{-3} e [ABCA]–[CDEC] = 1916 bar·cm^{-3}. A área [ABCA] é agora de valor superior a [CDEC]. Como temos dois valores para os quais a diferença [ABCA]–[CDEC] é inferior e superior a zero, respectivamente, podemos interpolar em P_σ para encontrar o valor que dará [ABCA]–[CDEC] = 0. Obtém-se P_σ = 11.74 bar.

P bar	[ABCA] bar·cm^{-3}	[CDEC] bar·cm^{-3}	[ABCA]–[CDEC] bar·cm^{-3}
10.73	2895	3490	–595
11.74	←		0
15.00	3275	1359	1916

Entrando com este valor: $V_{\mathrm{m}}^{\ell} = 35.21$ cm^3·mol^{-1}, $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{int}} = 120.5$ cm^3·mol^{-1} e $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}} = 694.1$ cm^3·mol^{-1}, [ABCA]=2979 bar·cm^{-3}, [CDEC]= 2868 bar·cm^{-3} e [ABCA]–[CDEC] = 111 bar·cm^{-3}. Então, para P_σ=11.58 bar, [ABCA]=[CDEC]= 2964 bar·cm^{-3}. Este será portanto o valor da pressão de vapor para o argon a 120 K encontrado com a equação de RK. Para esta mesma pressão: $V_{\mathrm{m}}^{\ell} = 35.22$ cm^3·mol^{-1} e $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}} = 706.7$ cm^3·mol^{-1}. Estes valores diferem, respectivamente, em 2% e 7% dos valores da literatura. A diferença encontrada para o volume molar do vapor é superior à que era de esperar. Em geral com a equação de Redlich-Kwong os valores do volume molar do gás são mais próximos dos valores experimentais que os referentes à fase líquida.
Prosseguindo com o cálculo da entalpia de vaporização temos que aplicar a equação

$$(H_{\mathrm{m}} - H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}) = \mathrm{R}T(z-1) + \int_{\infty}^{V_{\mathrm{m}}} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_{\mathrm{m}}} - P \right] \mathrm{d}V_{\mathrm{m}} \quad , \qquad (47.6)$$

(*cf.* Exercício 43), ao líquido e ao vapor separadamente. Obtêm-se $(H - H^{\mathrm{gp}})^{\ell}$ e $(H - H^{\mathrm{gp}})^{\mathrm{g}}$. Aqui o cálculo da entalpia de vaporização é imediato, pois

$$\Delta_{\ell}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}} = H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}} - H_{\mathrm{m}}^{\ell} = (H - H^{\mathrm{gp}})_{\mathrm{m}}{}^{\mathrm{g}} - (H - H^{\mathrm{gp}})_{\mathrm{m}}{}^{\ell} \quad .$$

Tem-se:

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V} = \frac{\mathrm{R}T}{V_{\mathrm{m}} - \mathrm{b}} - T\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}T}\left(\frac{1}{V_{\mathrm{m}}(V_{\mathrm{m}} + \mathrm{b})}\right)$$

e

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_{\mathrm{m}}} - P = \frac{\mathrm{R}T}{V_{\mathrm{m}} - \mathrm{b}} - T\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}T}\right)\left[\frac{1}{V_{\mathrm{m}}(V_{\mathrm{m}} + \mathrm{b})}\right] - \frac{\mathrm{R}T}{V_{\mathrm{m}} - \mathrm{b}} + \frac{\theta}{V_{\mathrm{m}}(V_{\mathrm{m}} + \mathrm{b})}$$

$$= \left[\theta - T\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}T}\right)\right]\left[\frac{1}{V_{\mathrm{m}}(V_{\mathrm{m}} + \mathrm{b})}\right] \quad .$$

Portanto,

$$(H_{\mathrm{m}} - H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}) = \mathrm{R}T(z-1) + \int_{\infty}^{V_{\mathrm{m}}} \left[\theta - T\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}T}\right)\right]\left[\frac{1}{V_{\mathrm{m}}(V_{\mathrm{m}} + \mathrm{b})}\right] \mathrm{d}V_{\mathrm{m}}$$

$$= \mathrm{R}T(z-1) + \left[\theta - T\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}T}\right)\right] \int_{\infty}^{V} \left[\frac{1}{V_{\mathrm{m}}(V_{\mathrm{m}} + \mathrm{b})}\right] \mathrm{d}V_{\mathrm{m}}$$

$$= \mathrm{R}T(z-1) + \left(\frac{1}{\mathrm{b}}\right)\left[T\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}T}\right) - \theta\right] \ln\left(1 + \frac{\mathrm{b}}{V_\mathrm{m}}\right)$$

Efectuando as substituições tem-se:

$\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}T = -(a/2)\times(T^{-3/2})$; $\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}T = -(1.6941\times10^7/2)\times(120^{-3/2}) = -6443.7$ bar·cm^6·mol^{-2}·K^{-1}

$= -6443.7$ bar·cm^6·mol^{-2}·K^{-1} ;

$\left[T\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}T}\right) - \theta\right] = (120)(-6443.7) - 1.5477\times10^6 = -2.3209\times10^6$ bar·cm^6·mol^{-2}·K^{-1}

$= -0.2321$ Pa·m^6·mol^{-2} .

Tem-se ainda:

$$z^\ell = \frac{P_\sigma V_\mathrm{m}^\ell}{\mathrm{R}T} = \frac{(11.58\times10^5)(35.22\times10^{-6})}{8.31451\times120} = 0.0409$$

$$z^\mathrm{g} = \frac{P_\sigma V_\mathrm{m}^\mathrm{g}}{\mathrm{R}T} = \frac{(11.58\times10^5)(706.7\times10^{-6})}{8.31451\times120} = 0.8202 \quad .$$

Portanto,

$$(H_\mathrm{m} - H_\mathrm{m}^\mathrm{gp})^\ell = (8.31451)\times(120)\times(0.0409-1) + \left(\frac{1}{22.30\times10^{-6}}\right)\times(-0.2321)\times\ln\left(1 + \frac{22.3\times10^{-6}}{35.22\times10^{-6}}\right) =$$

$= -956.9 - 5105.4 = -6062.3$ J·mol^{-1}

$$(H_\mathrm{m} - H_\mathrm{m}^\mathrm{gp})^\mathrm{g} = (8.31451)\times(120)\times(0.8202-1) + \left(\frac{1}{22.30\times10^{-6}}\right)\times(-0.2321)\times\ln\left(1 + \frac{22.3\times10^{-6}}{706.7\times10^{-6}}\right) =$$

$= -179.4 - 323.4 = -502.8$ J·mol^{-1}

Então,

$$\Delta_\ell^\mathrm{g} H_\mathrm{m} = H_\mathrm{m}^\mathrm{g} - H_\mathrm{m}^\ell = (H - H^\mathrm{gp})_\mathrm{m}{}^\mathrm{g} - (H - H^\mathrm{gp})_\mathrm{m}{}^\ell$$

$$= -503 + 6062 = 5559 \text{ J·mol}^{-1}.$$

Apesar do desvio entre o valor calculado e o valor da literatura ser significativo, ambos são da mesma ordem de grandeza.

A temperaturas superiores a 120 K obter-se-iam resultados de $\Delta_\ell^\mathrm{g} H_\mathrm{m}$ mais próximos dos observados. Por exemplo, a 136 K obtém-se com a equação de RK $\Delta_\ell^\mathrm{g} H_\mathrm{m} = 3930$ J·mol^{-1} , valor que é comparável ao registado na literatura: $\Delta_\ell^\mathrm{g} H_\mathrm{m} = 3826$ J·mol^{-1}. A esta temperatura a equação de RK fornece ainda os seguintes valores: $P_\sigma = 26.65$ bar, $V_\mathrm{m}^\ell = 43.50$ cm^3·mol^{-1} e $V_\mathrm{m}^\mathrm{g} = 281.5$ cm^3·mol^{-1}. O valor calculado da pressão de saturação é praticamente o mesmo que o encontrado na literatura ($P_\sigma = 26.69$ bar) e os volumes molares do líquido e do vapor diferem, respectivamente, em 9% e 1% dos valores da literatura.

Mercê de um cancelamento de erros fortuito a equação de Redlich-Kwong conduz a resultados de qualidade satisfatória num domínio relativamente vasto de valores P–V_m–T para a generalidade das propriedades termodinâmicas (com excepção de V_m^{ℓ}, $C_{P,m}$ e z_c). Provavelmente por isto foram já propostas muito mais que uma centena de equações de estado baseadas nas mesmas ideias. As de maior sucesso, em consequência dos melhores resultados obtidos, são a equação de estado de Soave [12] e a equação de estado de Peng e Robinson [13], nas quais se mantém a forma de $z_{repulsivo}$ de van der Waals e na função a(T) se faz intervir o **factor acêntrico de Pitzer** (1955), ω,

$$\omega = -\lg(P_r)_{T_r=0.7} - 1.0000 \ , \tag{326}$$

que adiante (pg. 377) trataremos em detalhe. Estas equações escrevem-se:

– a **equação de estado de Soave**:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} \tag{327}$$

onde

$$b = 0.08664(RT_c / P_c)$$
$$a(T) = a(T_c) \times \alpha(T_r, \omega)$$
$$a(T_c) = 0.42748 \times (R^2 T_c^{\,2} / P_c)$$
$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + (0.480 + 1.574\omega - \right.$$
$$\left. - 0.176\omega^2) \times (1 - T_r^{\,0.5})\right] \quad ; \quad \text{e}$$

– a **equação de estado de Peng e Robinson**:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \tag{328}$$

onde

$$b = 0.07780(RT_c / P_c)$$
$$a(T) = a(T_c) \times \alpha(T_r, \omega)$$
$$a(T_c) = 0.45724 \times (R^2 T_c^{\,2} / P_c)$$
$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + (0.37464 + 1.54266\omega - \right.$$
$$\left. - 0.26992\omega^2) \times (1 - T_r^{\,0.5})\right]$$

A grande maioria das equações de estado cúbicas no volume molar (equações de estado da família da equação de van der Waals) que têm sido propostas, desde há mais de um século, pode sistematizar-se segundo a equação geral:

$$P = \frac{\mathrm{R}T}{V_\mathrm{m} - \mathrm{b}} - \frac{\theta}{{V_\mathrm{m}}^2 + \delta V_\mathrm{m} + \varepsilon} \quad , \tag{329}$$

onde θ, b, δ e ε são parâmetros, dependentes ou não da temperatura. Na Tabela 33 estão registadas algumas equações de estado da família da equação de van der Waals; em particular, mostra-se a forma analítica do termo atractivo.

A razão de ser da grande aceitação destas equações de estado cúbicas reside nas vantagens computacionais associadas à sua utilização no passado recente. De facto, substituindo o termos (304) e (323) em (303) , obtêm-se equações cúbicas no volume molar, ao passo que se usarem as eqs. (306), (308), (311) ou (314), em vez da eq. (323), a equação de estado resultante é de grau mais elevado em V_m. Acentua-se, porém, que as equações de estado cúbicas no volume molar apenas podem dar uma representação aproximada das propriedades termodinâmicas, como se mostra no excelente artigo de revisão de Martin [14].

Em desenvolvimentos recentes as equações de estado de Soave e de Peng e Robinson utilizam-se para descrever o comportamento de substâncias puras e de misturas de componentes capazes de se associar. Por exemplo, Kontogeorgis *et al*. [124] no desenvolvimento designado por **equação de estado CPA** (*cubic plus association*) adicionaram o termo dado pela eq. (319), que traduz a associação molecular, à equação de estado de Soave obtendo

$$P = \frac{\mathrm{R}T}{V_\mathrm{m} - \mathrm{b}} - \frac{\mathrm{a}(T)}{V_\mathrm{m}(V_\mathrm{m} + \mathrm{b})} + \frac{\mathrm{R}T}{V_\mathrm{m}^2} \sum_\mathrm{A} \left(\frac{1}{X^\mathrm{A}} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X^\mathrm{A}}{\partial \rho_\mathrm{m}} \quad , \tag{341}$$

ou, tendo em consideração a eq. (322),

$$P = \frac{\mathrm{R}T}{V_\mathrm{m} - \mathrm{b}} - \frac{\mathrm{a}(T)}{V_\mathrm{m}(V_\mathrm{m} + \mathrm{b})} - \frac{\mathrm{R}T}{2V_\mathrm{m}} \left(1 - V_\mathrm{m} \frac{\partial \ln \mathrm{g}}{\partial V_\mathrm{m}} \right) \sum_\mathrm{A} (1 - X_\mathrm{A}) \quad . \tag{342}$$

Tabela 33
Equações de estado da família da equação de van der Waals (Parâmetros δ, ε e θ da eq. (329))

Equação de estado	δ	ε	θ	Termo atractivo $\frac{\theta}{V_m^2 + \delta V_m + \varepsilon}$	eq. (nº)
van der Waals (1872)	0	0	a	$\frac{a}{V_m^2}$	(301)
Redlich e Kwong(1949)	0	0	$a/T^{0.5}$	$\frac{a}{T^{0.5} V_m (V_m + b)}$	(324)
Soave (1972)	b	0	$a(T)$	$\frac{a(T)}{V_m (V_m + b)}$	(327)
Fuller (1976)	bc	0	$a(T)$	$\frac{a(T)}{V_m (V_m + cb)}$	(330)
Peng e Robinson (1976)	2b	$-b^2$	$a(T)$	$\frac{a(T)}{V_m (V_m + b) + b(V_m - b)}$	(328)
Martin (1979)	0.25–2b	$(0.125-b)^2$	$a/T_r^{\,n}$	$\frac{a}{T_r^{\,n}\left[V_m^2 + (0.25-2b)V_m + (0.125-b)^2\right]}$	(331)
Heyen (1980)	b(*T*)+c	–b(*T*)c	$a(T)$	$\frac{a(T)}{V_m^2 + [b(T)+c]V_m - b(T)c}$	(332)
Harmens e Knapp(1980)	cb	$-(c-1)b^2$	$a(T)$	$\frac{a(T)}{V_m^2 + cbV_m - (c-1)b^2}$	(333)
Patel e Teja (1982)	b+c	–bc	$a(T)$	$\frac{a(T)}{V_m (V_m + b) + c(V_m - b)}$	(334)
Soave (1984)	2c	c^2	$a(T_r)$	$\frac{a(T)}{(V_m + c)^2}$	(335)
Adachi *et al.* (1983)	b-c	–bc	$a(T)$	$\frac{a(T)}{(V_m - b)(V_m + c)}$	(336)
Stryjek-Vera (1986)	2b	$-b^2$		$\frac{a(T)}{V_m (V_m + b) + b(V_m - b)}$	(337)
Yu e Lu (1987)	3b+c	bc	$a(T)$	$\frac{a(T)}{V_m (V_m + c) + b(3V_m + c)}$	(338)
Trebble e Bisnoi (1987)	b+c	$-(bc+d^2)$	$a(T)$	$\frac{a(T)}{V_m^2 + (b+c)V_m - \left(bc + d^2\right)}$	(339)
Twu *et al.* (1992)	4b+c	bc	$a(T)$	$\frac{a(T)}{V_m (V_m + c) + b(4V_m + c)}$	(340)

Na equação de estado de Kontogeorgis *et al*. a dependência do parâmetro a face à temperatura vem traduzido pela expressão

$$a(T) = a_0\left[1 + c_1\left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right]^2 \quad . \tag{343}$$

A intensidade da associação química é expressa por:

$$\Delta^{AB} = g(\rho_m)\left[\exp(\varepsilon^{AB}/RT) - 1\right](b\beta^{AB}) \quad , \tag{344}$$

onde $g(\rho_m)$ é dado pela eq. SAFT, pg. 344. Considera-se que $\eta = b/4V_m$. Numa versão ainda mais simples Kontogeorgis *et al*. consideraram

$$g(\rho_m) = \frac{1}{1 - 1.9\eta} \quad . \tag{345}$$

A aplicação da eq. (345) exige o conhecimento dos parâmetros físicos a_0, c_1 e b no caso de substâncias não associadas (havendo a acrescentar a estes a energia de associação ε^{AB}) e do parâmetro de volume β^{AB} para as substâncias formadas por moléculas que sofram associação molecular. Estes parâmetros são encontrados por ajustamento à pressão de vapor da substância pura ou à pressão de vapor e ao volume molar do líquido saturado. A equação de estado CPA tem sido aplicada com êxito ao cálculo de diferentes propriedades: pressão de vapor, volumes molares das fases líquida e gasosa e segundos coeficientes de virial. Aplica-se também ao cálculo da tensão superficial e de propriedades de transporte (viscosidade).

Exercício 48

Com a equação de estado CPA (Soave) calcular, para a água a 100 e 300ºC:

(a) a pressão de saturação e os volumes molares do líquido e do gás em equilíbrio;
(b) a entalpia molar de vaporização do líquido;
(c) a fracção de moléculas que não se apresentam associadas (por ligações por pontes de hidrogénio).

Comparar com os valores experimentais a 100ºC: têm-se P_σ=101.325 kPa, V_m^{ℓ}=18.79 cm^3·mol^{-1}, V_m^{g} = 30117 cm^3·mol^{-1} e $\Delta_\ell^g H_m$ = 40649 J·mol^{-1}. A 300ºC: P_σ=8586 kPa, V_m^{ℓ}=25.29 cm^3·mol^{-1}, V_m^{g} = 390.9 cm^3·mol^{-1} e $\Delta_\ell^g H_m$ = 25304 J·mol^{-1}.

São conhecidos os parâmetros da equação de estado CPA da água: $b=1.45\times10^{-5}$ $m^3\cdot mol^{-1}$, $a_0=0.1228$ $Pa\cdot m^6\cdot mol^{-2}$, $c_1=0.6736$, $\varepsilon^{AB}=16655$ $J\cdot mol^{-1}$, $\beta^{AB}=0.0692$.

Resolução

a) Para o cálculo da pressão de vapor e dos volumes molares do líquido e do vapor em equilíbrio pode utilizar-se o método baseado na regra de Maxwell utilizada no Exercício 46. A equação CPA (Soave) é:

$$P=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a(T)}{V_m(V_m+b)}-\frac{RT}{2V_m}\left(1-V_m\frac{\partial \ln g}{\partial V_m}\right)\sum_A(1-X_A)\ , \qquad (342)$$

onde ($\eta=b/4V_m$),

$$a(T)=a_0\left[1+c_1\left(1-\sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right]^2\ . \qquad (343)$$

$$\Delta^{AB}=g(\rho_m)\left[\exp(\varepsilon^{AB}/RT)-1\right](b\beta^{AB}) \quad , \qquad (344)$$

$$g(\rho_m)=\frac{1}{1-1.9\eta}\ . \qquad (345)$$

É preciso determinar a expressão das fracções molares X^A das moléculas não ligadas ao local A. Para isso considere-se o esquema da Figura A onde se mostram os locais para a interacção química (associação) na molécula de água.

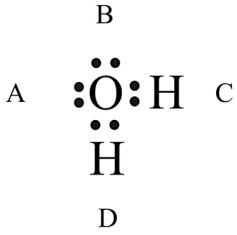


Figura A. Esquema dos locais para a associação molecular na água.

Os locais A e B correspondem aos pares isolados de electrões não ligantes de uma molécula onde se podem associar os átomos de hidrogénio de outra molécula. As ligações por pontes de hidrogénio, AC, AD, BC e BD que poderão formar-se são equivalentes e por isso virá: $\Delta^{AC}=\Delta^{AD}=\Delta^{BC}=\Delta^{BD}=\Delta\neq0$. Porque as ligações são equivalentes, será $X^A=X^B=X^C=X^D$. Por outro lado, $\Delta^{AA}=\Delta^{AB}=\Delta^{BB}=\Delta^{CC}=\Delta^{CD}=\Delta^{DD}=0$, porque nestas situações não há ligações estáveis. Tem-se, pela eq. (320),

$$X^A=\frac{1}{1+N_A\sum_B\rho_m X^B\Delta^{AB}} \quad , \qquad (320)$$

Ou, tendo em consideração o que se viu anteriormente,

$$X^{\mathrm{A}} = \frac{1}{1+\rho_{\mathrm{m}}(X^{\mathrm{A}}\Delta^{\mathrm{AA}} + X^{\mathrm{B}}\Delta^{\mathrm{AB}} + X^{\mathrm{C}}\Delta^{\mathrm{AC}} + X^{\mathrm{D}}\Delta^{\mathrm{AD}})}$$
$$= \frac{1}{1+\rho_{\mathrm{m}}(X^{\mathrm{C}}\Delta^{\mathrm{AC}} + X^{\mathrm{D}}\Delta^{\mathrm{AD}})}$$
$$= \frac{1}{1+\rho_{\mathrm{m}}(X^{\mathrm{A}}\Delta^{\mathrm{AC}} + X^{\mathrm{A}}\Delta^{\mathrm{AD}})}$$
$$= \frac{1}{1+2\rho_{\mathrm{m}}X^{\mathrm{A}}\Delta} \quad .$$

Obtém-se

$$2\rho_{\mathrm{m}}\Delta\left(X^{\mathrm{A}}\right)^2 + X^{\mathrm{A}} - 1 = 0$$

e, então,

$$X^{\mathrm{A}} = \frac{-1+\sqrt{1+8\rho_{\mathrm{m}}\Delta}}{4\rho_{\mathrm{m}}\Delta} \quad .$$

Ou, em termos do volume molar,

$$X^{\mathrm{A}} = \frac{-1+\sqrt{1+8(\Delta/V_{\mathrm{m}})}}{4(\Delta/V_{\mathrm{m}})} \quad . \qquad (48.1)$$

Relativamente à função g(ρ_{m}) tem-se:

$$\mathrm{g}(\rho_{\mathrm{m}}) = \frac{1}{1-1.9\eta}$$
$$\ln \mathrm{g} = -\ln(1-1.9\eta)$$
$$= -\ln\left[1-1.9(\mathrm{b}/4V_{\mathrm{m}})\right]$$
$$\frac{\partial \ln \mathrm{g}}{\partial V_{\mathrm{m}}} = -\frac{(1.9/4)(\mathrm{b}/V_{\mathrm{m}}^2)}{1-1.9(\mathrm{b}/4V_{\mathrm{m}})}$$
$$= -\frac{1.9\,\mathrm{b}}{V_{\mathrm{m}}(4V_{\mathrm{m}}-1.9\,\mathrm{b})}$$
$$V_{\mathrm{m}}\frac{\partial \ln \mathrm{g}}{\partial V_{\mathrm{m}}} = -\frac{1.9\,\mathrm{b}}{4V_{\mathrm{m}}-1.9\,\mathrm{b}} \quad . \qquad (48.2)$$

Tendo novamente em consideração que X^{A}=X^{B}=X^{C}=X^{D} obtém-se da eq. (331)

$$P = \frac{\mathrm{R}T}{V_{\mathrm{m}}-\mathrm{b}} - \frac{\mathrm{a}(T)}{V_{\mathrm{m}}(V_{\mathrm{m}}+\mathrm{b})} - \frac{2\,\mathrm{RT}}{V_{\mathrm{m}}}\left(1+\frac{1.9\,\mathrm{b}}{4V_{\mathrm{m}}-1.9\,\mathrm{b}}\right)(1-X^{\mathrm{A}}). \qquad (48.3)$$

O parâmetro Δ, que figura na expressão de X^{A} é, de acordo com a eq. (337),

$$\Delta = \frac{1}{1-1.9(\mathrm{b}/4V_{\mathrm{m}})}\left[\exp(\varepsilon^{\mathrm{AB}}/\mathrm{R}T)-1\right]\mathrm{b}\beta^{\mathrm{AB}} \quad . \qquad (48.4)$$

Substituindo a eq. (48.4) na eq. (48.1) e esta na eq. (48.3) obtêm-se as isotérmicas T= 373.15 K e T= 573.15 K cujo andamento está indicado na Figura B.

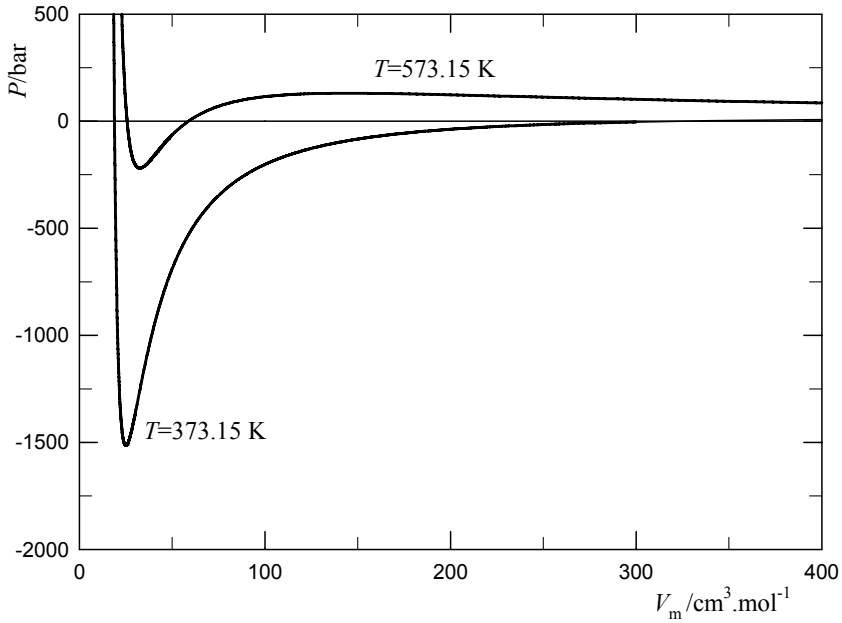


Figura B. Isotérmicas para a água com a equação de estado CPA (Soave).

Verifica-se que o andamento da pressão em função do volume molar é semelhante ao que se observa no Exercício 47 para a equação de estado de Redlich-Kwong, apesar da forma analítica (P, V_m) da equação de estado ser agora muito mais complexo.

Seguindo o esquema apresentado na Figura A do Exercício 47 obtém-se da eq. (47.3), para T= 303.15 K e P_σ= 101325 Pa, que V_m^{ℓ}=18.955 $cm^3 \cdot mol^{-1}$ e V_m^{g} = 29721 $cm^3 \cdot mol^{-1}$. Para a raíz intermédia (sem significado físico, como se viu) obtém-se V_m^{int}=329.2 $cm^3 \cdot mol^{-1}$. As raízes V_m^{ℓ}, V_m^{g} e V_m^{int} correspondentes a um dado valor de pressão foram encontradas tabelando os valores (P, V_m) obtidos da eq. (48.3). Dada a dificuldade de integração da eq. (48.3) em V_m por métodos analíticos, as áreas [ABCA] e [CDEC] (*cf.* Figura 78) foram calculadas utilizando a regra dos trapézios. Obtém-se com este método que [ABCA]= 6449 $Pa.m^3.mol^{-1}$ e [CDEC]= 6413 $Pa.m^3.mol^{-1}$. A diferença entre estes valores das áreas é de apenas 36 $Pa.m^3.mol^{-1}$, pelo que se podem considerar de valor sensivelmente igual. Comparando os valores calculados e experimentais do volume molar obtêm-se desvios percentuais de cerca de 1 %. Para T=573.15 K a situação é diferente. Na ausência do conhecimento rigoroso da pressão de vapor, pode supor-se, como se fez no Exercício 47, que uma estimativa inicial para aquela propriedade é metade do valor máximo da pressão registado ao longo da isotérmica (P, V_m). O valor máximo observado é P=1.307×10^7 Pa pelo que, como estimativa inicial da pressão de vapor se tomará P_σ= 1.307×10^7 /2 =6.537×10^6 Pa. Para este valor de pressão obtêm-se do diagrama (P, V_m) as raízes V_m^{ℓ}=25.14

$cm^3 \cdot mol^{-1}$, $V_m^{\,g}$ = 576.8 $cm^3 \cdot mol^{-1}$ e $V_m^{\,int}$= 73.52 $cm^3 \cdot mol^{-1}$. Com estes valores, procede-se à integração numérica obtendo-se [ABCA]=656 $Pa.m^3$ e [CDEC]=1608 $Pa.m^3$. A diferença é [ABCA]–[CDEC]= –952 $Pa.m^3$. Como a área [CDEC] é superior a [ABCA] tem que se aumentar a pressão. Para novo valor pode considerar-se P_σ= 6.537×10^6 +$6.537\times10^7/2$ = 9.8055×10^6 Pa. Obtém-se $V_m^{\,\ell}$=24.89 $cm^3 \cdot mol^{-1}$, $V_m^{\,g}$ = 321.9 $cm^3 \cdot mol^{-1}$ e $V_m^{\,int}$= 87.31 $cm^3 \cdot mol^{-1}$, [ABCA]=835 $Pa.m^3$ e [CDEC]=452 $Pa.m^3$ e [ABCA]–[CDEC]= 383 $Pa.m^3$. Tal como se fez no Exercício 47 podemos interpolar em P_σ para encontrar o valor que conduz a uma diferença das áreas igual a zero; isto, supondo que existirá uma relação próxima da linear entre [ABCA]–[CDEC] e P_σ.Obtém-se P_σ = 8.868×10^6 Pa. Para este valor de pressão de saturação vem $V_m^{\,\ell}$=24.96 $cm^3 \cdot mol^{-1}$, $V_m^{\,g}$ = 377.66 $cm^3 \cdot mol^{-1}$ e $V_m^{\,int}$= 82.43 $cm^3 \cdot mol^{-1}$, [ABCA]=779 $Pa.m^3$ e [CDEC]=699 $Pa.m^3$ e [ABCA]–[CDEC]= 80 $Pa.m^3$. Considerando os valores

$P\times10^6$/ Pa	[ABCA]–[CDEC] /$Pa \cdot m^{-3}$
8.868	80
9.806	383

obtém-se por extrapolação, para a diferença de áreas zero, que P_σ = 8.619×10^6 Pa a que corresponderão $V_m^{\,\ell}$=24.98 $cm^3 \cdot mol^{-1}$, $V_m^{\,g}$ = 394.1 $cm^3 \cdot mol^{-1}$ e $V_m^{\,int}$= 81.30 $cm^3 \cdot mol^{-1}$, [ABCA]=764 $Pa.m^3$ e [CDEC]=775 $Pa.m^3$. Consequentemente, podem considerar-se estes valores da pressão de saturação, do volume molar do líquido e do gás como valores finais. Os desvios relativamente aos valores experimentais são de cerca de 1% para os volumes molares e de 0.4 % para a pressão de vapor.

b) A entalpia de vaporização é calculada aplicando a eq. (47.6) ao líquido e ao gás separadamente.Virá:

$$(H_m - H_m^{\,gp})^{\ell} = RT(z^{\ell} - 1) + \int_{\infty}^{V_m^{\,\ell}} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m} - P \right] dV_m , \qquad (48.5)$$

$$(H_m - H_m^{\,gp})^{g} = RT(z^{g} - 1) + \int_{\infty}^{V_m^{\,g}} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m} - P \right] dV_m , \qquad (48.6)$$

$$\Delta_{\ell}^{g} H_m = H_m^{\,g} - H_m^{\,\ell} = (H - H^{gp})_m^{\,g} - (H - H^{gp})_m^{\,\ell}$$

$$= RT(z^{g} - z^{\ell}) + \int_{V_m^{\ell}}^{V_m^{\,g}} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m} - P \right] dV_m . \qquad (48.7)$$

O integral

$$\int_{V_m^{\ell}}^{V_m^{\,g}} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m} - P \right] dV_m$$

pode ser calculado por um método de integração numérico. Utilizou-se aqui a regra dos trapézios considerando valores de V_m igualmente espaçados para o cálculo da função integranda $T(\partial P/\partial T)_V - P$. Convém

mostrar a expressão analítica que se obtém para a função integranda. Da eq. (47.5) vem

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_\mathrm{m}} = \frac{\mathrm{R}}{V_\mathrm{m}-\mathrm{b}} - \left(\frac{\mathrm{da}}{\mathrm{d}T}\right)\frac{1}{V_\mathrm{m}(V_\mathrm{m}+\mathrm{b})} - \frac{2\,\mathrm{R}}{V_\mathrm{m}}\left(1+\frac{1.9\,\mathrm{b}}{4V_\mathrm{m}-1.9\,\mathrm{b}}\right)(1-X^\mathrm{A}) + \frac{2\,\mathrm{R}}{V_\mathrm{m}}\left(1+\frac{1.9\,\mathrm{b}}{4V_\mathrm{m}-1.9\,\mathrm{b}}\right)\left(T\frac{\partial X^\mathrm{A}}{\partial T}\right)$$

e obtém-se

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_\mathrm{m}} - P = \left[\mathrm{a}-\left(\frac{\mathrm{da}}{\mathrm{d}T}\right)\right]\frac{1}{V_\mathrm{m}(V_\mathrm{m}+\mathrm{b})} + \frac{2\,\mathrm{R}T}{V_\mathrm{m}}\left(1+\frac{1.9\,\mathrm{b}}{4V_\mathrm{m}-1.9\,\mathrm{b}}\right)\left(T\frac{\partial X^\mathrm{A}}{\partial T}\right) \quad , (48.8)$$

onde

$$\frac{\partial X^\mathrm{A}}{\partial T} = \left(\frac{1}{V_\mathrm{m}}\frac{\mathrm{d}\Delta}{\mathrm{d}T}\right)\left\{\frac{(4\Delta/V_\mathrm{m})(1+8\Delta/V_\mathrm{m})^{-1/2}+(1-\sqrt{1+8\Delta/V_\mathrm{m}})}{(2\Delta/V_\mathrm{m})^2}\right\}$$

sendo

$$\frac{\mathrm{d}\Delta}{\mathrm{d}T} = \mathrm{gb}\beta^\mathrm{AB}\times\exp(\varepsilon^\mathrm{AB}/\mathrm{R}T)\times\left(-\frac{\varepsilon^\mathrm{AB}}{\mathrm{R}T^2}\right) \quad .$$

Na tabela seguinte registam-se os valores das contribuições da eq. (48.7) para a entalpia de vaporização às temperaturas de 373.15 K e 573.15 K.

T/K	$\mathrm{R}T(z^\mathrm{g}-z^\ell)$/ (J·mol^{-1})	$\int_{V_\mathrm{m}^\ell}^{V_\mathrm{m}^\mathrm{g}}\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_\mathrm{m}}-P\right]\mathrm{d}V_\mathrm{m}$ /(J·mol^{-1})	$\Delta_\ell^\mathrm{g}H_\mathrm{m}$ /(J·mol^{-1})
373.15	3010	35752	38770
573.15	3181	21014	24195

Os valores estimados para a entalpia de vaporização são próximos dos experimentais. Os desvios são de cerca de 4 %. Verifica-se que é o termo integral que controla o valor da entalpia de vaporização : a sua contribuição é cerca de 90 % do valor da entalpia de vaporização.

Regras de mistura e regras de combinação

À semelhança da equação de virial, também para as equações de estado cúbicas se põe a questão de saber como se determinam os parâmetros aplicáveis a misturas ($a_{mistura}$ e $b_{mistura}$) a partir do conhecimento dos valores de a e b dos componentes puros. Tratando-se de parâmetros empíricos não há uma regra fundamentada em sólidos argumentos teóricos. J. Van der Waals admitiu que a sua equação de estado, eq. (301) , é aplicável a misturas fluidas (de componentes i e j), com parâmetros $a_{mistura}$ e $b_{mistura}$ dados pelas equações:

$$a_{mistura} = \sum_i \sum_j y_i \, y_j \, a_{ij} \quad , \tag{346}$$

e

$$b_{mistura} = \sum_i \sum_j y_i \, y_j \, b_{ij} \quad , \tag{347}$$

denominadas **regras de mistura**, que correspondem a considerar a mistura aleatória dos componentes. Isto é, van der Waals admitiu que a mistura se comporta como um fluido puro, hipotético, com parâmetros $a_{mistura}$ e $b_{mistura}$. Por esta razão as eqs. (346) e (347) são designadas por **regras de mistura de um fluido**[125]. No caso concreto de misturas binárias obtém-se:

$$a_{mistura} = y_i^2 a_{ii} + 2 y_i y_j a_{ij} + y_j^2 a_{jj} \quad ; \tag{348}$$

$$b_{mistura} = y_i^2 b_{ii} + 2 y_i y_j b_{ij} + y_j^2 b_{jj} \quad . \tag{349}$$

Quando os índices são diferentes ($i \neq j$) diz-se que os parâmetros a_{ij} e b_{ij} são **parâmetros cruzados** ou que são **parâmetros binários**. Estes parâmetros põem um problema adicional: torna-se necessário definir um processo de os calcular, visto que não são experimentalmente acessíveis de forma directa. Na verdade, não há misturas onde só se façam sentir interacções i-j entre as moléculas

[125] Têm sido propostas regras de mistura de "dois fluidos" e de "três fluidos" que, no entanto, a nosso ver, pouco adiantam em relação à resolução dos problemas concretos.

i e as moléculas j, na ausência de interacções i-i e j-j. Tais processos de cálculo são designados por **regras de combinação**. Atendendo a que o parâmetro b é proporcional ao volume das moléculas é razoável que se admita para o cálculo de b_{ij} uma regra de combinação como:

$$b_{ij}^{1/3} = \frac{1}{2}\left(b_{ii}^{1/3} + b_{jj}^{1/3}\right) \quad . \tag{350}$$

Isto corresponde a supor que a contribuição das interacções i-j para o valor do parâmetro b se obtém através da média aritmética dos diâmetros moleculares. Recorde-se que b dá conta das forças intermoleculares repulsivas, as quais no modelo de van der Waals e seus sucedâneos derivam do facto de as moléculas não serem pontuais, ocupando um certo volume. A eq. (350) só é estritamente válida para fluidos de moléculas esféricas a densidades não muito altas, uma vez que para densidades elevadas haverá interpenetração molecular, deixando de ser legítimo assimilar as moléculas a esferas rígidas. Em muitos casos tem-se admitido, por simplicidade, a combinação directa dos próprios volumes moleculares, equivalente à média aritmética:

$$b_{ij} = \frac{1}{2}\left(b_{ii} + b_{jj}\right) \quad , \tag{351}$$

que corresponde a considerar uma regra de mistura linear,

$$b_{\text{mistura}} = \sum_i y_i \, b_{ii} \quad , \tag{352}$$

em vez da regra quadrática, eq. (347). Na maior parte das aplicações com equações de estado cúbicas, como as equações de Soave, eq. (327), e de Peng e Robinson, eq. (328), usa-se a regra de mistura linear, eq. (352), para b_{mistura} em conjunto com a regra quadrática, eq. (348), na qual se considera

$$a_{ij} = \left(a_{ii} \times a_{jj}\right)^{1/2} \quad , \tag{353}$$

como foi originalmente sugerido por Berthelot (1898) para a combinação de forças intermoleculares atractivas [126]. Os resultados são muito sensíveis a

---

[126] *cf*. Apêndice 1 do vol. 2.

pequenas variações de a_{ij}, pelo que se prefere escrever, de acordo com Eckert *et al*. (1967)[127],

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})\left(a_{ii} \times a_{jj}\right)^{1/2} \quad , \tag{354}$$

onde k_{ij} é um **parâmetro binário** independente da temperatura. Os valores de k_{ij} são determinados a partir de resultados experimentais das misturas de componentes i e j. Para a generalidade das misturas binárias k_{ij} é positivo e pequeno quando comparado com a unidade; a difrença $(1-k_{ij})$ está quase sempre compreendida entre 0.90 e 1.00 (excepto para misturas envolvendo substâncias muito polares). Embora Hiza e Duncan (1970)[128] tenham proposto um método para a estimativa de k_{ij} a partir do conhecimento dos potenciais de ionização dos dois componentes da mistura, os valores concretos do parâmetro k_{ij} dependem da equação de estado que estiver a ser utilizada. Em boa verdade, dentro de certos limites, a escolha das regras de mistura e de combinação (que traduzem o efeito da composição e o das interacções moleculares) é mais importante para a qualidade dos resultados de certos problemas do que a selecção da equação de estado que se usa nos cálculos, como foi mostrado por Prausnitz (1980) e outros autores.[129] Voltaremos a este assunto mais adiante.

---

(127) C. A. Eckert, H. Renon, J. M. Prausnitz, "Molecular thermodynamics of simple liquids", *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **6** (1967) 58-67.

(128) M. J. Hiza, A. G. Duncan, "A correlation for the prediction and interaction energy parameters for mixtures of small molecules", *AIChE* Journal, 16 (1970) 733-738. Veja-se também a este propósito: M. J. Hiza, R. L. Robinson, "Comment on intermolecular forces in mixtures of helium with the heavier noble gases", *J. Chem. Phys*., **68** (1978) 4768-4769.

(129) J. M. Prausnitz, "State-of-the-art review of phase equilibria", in *Phase equilibria and fluid properties in the chemical industry* (Berlin), Dechema, Frankfurt, (1980) 231-282. Veja-se também, M. L. F. L. Rebola, A. G. M. Ferreira, R. M. O.Quinta-Ferreira, L. Q. Lobo, "An exercise on the influence of the uncertainty in the calculation of vapour-liquid equilibrium on the cost and performance of a distillation column", *Proceedings CHEMPOR'85 (4th International Conference on Chemical Engineering*), Vol.2, U. Coimbra, 1985 (09/1-09/9).

32. Princípio dos estados correspondentes.

A equação de estado de van der Waals é ponto de partida para um dos mais importantes resultados da termodinâmica macroscópica: o princípio dos estados correspondentes. A equação de partida é:

$$\left(P+\frac{\mathrm{a}}{V_{\mathrm{m}}{}^{2}}\right)(V_{\mathrm{m}}-\mathrm{b})=\mathrm{R}T \quad , \tag{301}$$

onde a e b são dois parâmetros característicos de cada substância (*cf*. Tabela 30). No ponto crítico esta equação escreve-se:

$$\left(P+\frac{\mathrm{a}}{V_{\mathrm{c,m}}{}^{2}}\right)(V_{\mathrm{c,m}}-\mathrm{b})=\mathrm{R}T_{\mathrm{c}} \quad . \tag{355}$$

Vimos, também, que a isotérmica crítica (T=T_{c}) apresenta um ponto de inflexão no ponto crítico. Matematicamente isto significa que nesse ponto a primeira e a segunda derivadas da função $P=\mathrm{f}(V_{\mathrm{m}},T)_{\mathrm{T=T_c}}$ se anulam, *i. e.*

$$\begin{cases}\left(\dfrac{\partial P}{\partial V_{\mathrm{m}}}\right)_{T=T_{\mathrm{c}}}=0\\[2ex] \left(\dfrac{\partial^{2}P}{\partial V_{\mathrm{m}}{}^{2}}\right)_{T=T_{\mathrm{c}}}=0\end{cases} . \tag{356}$$

A equação (301) permite explicitação da pressão, o que facilita o cálculo das derivadas que figuram nas eqs. (356). De facto, por operações algébricas elementares, a eq. (301) transforma-se em

$$P=\frac{\mathrm{R}T}{V_{\mathrm{m}}-\mathrm{b}}-\frac{\mathrm{a}}{V_{\mathrm{m}}{}^{2}} \quad ,$$

de que resultam

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_{\mathrm{m}}}\right)_{\mathrm{T=Tc}}=\left[-\frac{\mathrm{R}T}{(V_{\mathrm{m}}-\mathrm{b})^{2}}+\frac{2\mathrm{a}}{V_{\mathrm{m}}{}^{3}}\right]_{T=T_{\mathrm{c}}} \tag{357}$$

e

$$\left(\frac{\partial^{2}P}{\partial V_{\mathrm{m}}{}^{2}}\right)_{\mathrm{T=Tc}}=\left[\frac{2\mathrm{R}T}{(V_{\mathrm{m}}-\mathrm{b})^{3}}-\frac{6\mathrm{a}}{V_{\mathrm{m}}{}^{4}}\right]_{T=T_{\mathrm{c}}} . \tag{358}$$

Aplicando as condições (356) às equações (357) e (358), respectivamente, resultam:

$$\frac{\mathrm{R}T_\mathrm{c}}{(V_{\mathrm{c,m}}-\mathrm{b})^2}=\frac{2\mathrm{a}}{{V_{\mathrm{c,m}}}^3} \quad , \tag{359}$$

$$\frac{\mathrm{R}T_\mathrm{c}}{(V_{\mathrm{c,m}}-\mathrm{b})^3}=\frac{3\mathrm{a}}{{V_{\mathrm{c,m}}}^4} \quad . \tag{360}$$

Dividindo (360) por (359), membro a membro, obtém-se

$$V_{\mathrm{c,m}}=3\mathrm{b} \quad , \tag{361}$$

que, injectada na eq. (359), dá

$$\mathrm{a}=\frac{27}{8}\mathrm{b}\mathrm{R}T_\mathrm{c} \quad . \tag{362}$$

Combinando as eqs. (355), (361) e (362) resulta

$$\mathrm{b}=\frac{\mathrm{R}T_\mathrm{c}}{8P_\mathrm{c}} \tag{363}$$

e

$$\mathrm{a}=\frac{27\mathrm{R}^2{T_\mathrm{c}}^2}{64P_\mathrm{c}} \quad . \tag{364}$$

Explicitando as coordenadas críticas em função dos parâmetros a e b, obtém-se:

$$P_\mathrm{c}=\frac{\mathrm{a}}{27\,\mathrm{b}^2} \quad , \tag{365}$$

e

$$T_\mathrm{c}=\frac{8\mathrm{a}}{27\,\mathrm{R}\mathrm{b}} \quad , \tag{366}$$

para além da eq. (361), relativa a $V_{\mathrm{c,m}}$.

É oportuno definir um conjunto de propriedades adimensionais denominadas **propriedades reduzidas** ou **variáveis reduzidas** (identificadas pelo índice inferior $_\mathrm{r}$) através do quociente entre o valor duma qualquer propriedade, X, e o valor dessa mesma propriedade no ponto crítico, X_c:

$$X_\mathrm{r}=\frac{X}{X_\mathrm{c}} \quad . \tag{367}$$

Para as variáveis naturais de que temos estado a tratar, teremos:

$$T_{\mathrm{r}} = \frac{T}{T_{\mathrm{c}}} : \qquad \textbf{temperatura reduzida} \quad , \tag{368}$$

$$P_{\mathrm{r}} = \frac{P}{P_{\mathrm{c}}} : \qquad \textbf{pressão reduzida} \quad , \tag{369}$$

$$V_{\mathrm{m,r}} = \frac{V_{\mathrm{m}}}{V_{\mathrm{c,m}}} : \quad \textbf{volume molar reduzido} \quad . \tag{370}$$

Tendo em conta estas definições, a equação de van der Waals escreve-se, então, em termos das variáveis reduzidas como:

$$\left(P_{\mathrm{c}}\, P_{\mathrm{r}} + \frac{\mathrm{a}}{V_{\mathrm{c,m}}^2\, V_{\mathrm{r}}^2} \right) \left(V_{\mathrm{c,m}}\, V_{\mathrm{r}} - \mathrm{b} \right) = \mathrm{R} T_{\mathrm{c}}\, T_{\mathrm{r}}$$

Pelo que, atendendo às relações (363) e (364) e simplificando, vem:

$$\left(P_{\mathrm{r}} + \frac{3}{V_{\mathrm{r}}^2} \right) \left(3V_{\mathrm{r}} - 1 \right) = 8\, T_{\mathrm{r}} \quad . \tag{371}$$

Este resultado é importantísimo: mostra que a equação de van der Waals escrita em termos das variáveis reduzidas não contém parâmetros característicos das substâncias. É, portanto, uma equação universal, válida para qualquer fluido. Por outras palavras, pondo a eq. (371) na forma genérica

$$V_{\mathrm{r}} = \mathrm{f}_0(P_{\mathrm{r}}, T_{\mathrm{r}}) \quad , \tag{372}$$

a função f_0 deve ser a mesma para todos os fluidos. Resulta daqui o **princípio dos estados correspondentes**, que se enuncia:

- dois ou mais fluidos (A, B, ...) estão em **estados correspondentes** se os valores de duas das suas propriedades reduzidas (P_{r} e T_{r}, por exemplo) forem iguais, respectivamente, para esses fluidos:

  $$(P_{\mathrm{r}})_{\mathrm{A}} = (P_{\mathrm{r}})_{\mathrm{B}} = \ldots$$

  e $$(T_{\mathrm{r}})_{\mathrm{A}} = (T_{\mathrm{r}})_{\mathrm{B}} = \ldots \quad ;$$

- o valor de uma terceira variável reduzida ($V_{\mathrm{m,r}}$, por exemplo) é o mesmo para dois ou mais fluidos que estejam em estados correspondentes.

É claro que , seguindo o mesmo raciocínio, se pode chegar a este resultado qualquer que seja a equação de estado de que se tenha partido, desde que essa equação tenha apenas dois parâmetros.

Em consequência podemos prever o valor de propriedades termodinâmicas (e de transporte) para qualquer fluido a partir do conhecimento das propriedades de um reduzido número de substâncias ou, no limite do raciocínio, de uma só substância. Nem sequer é preciso conhecer a forma da função f_0; é apenas necessário conhecer diagramas ou tabelas baseados em valores experimentais. Por exemplo, para o factor de compressibilidade, z, que é uma propriedade adimensional, teremos:

$$z = \frac{P V_{\mathrm{m}}}{\mathrm{R} T}$$

$$= \frac{P_{\mathrm{c}} V_{\mathrm{c,m}}}{\mathrm{R} T_{\mathrm{c}}} \times \frac{P_{\mathrm{r}} V_{\mathrm{r}}}{T_{\mathrm{r}}}$$

$$= z_{\mathrm{c}} \times \frac{P_{\mathrm{r}}}{T_{\mathrm{r}}} \times V_{\mathrm{r}} \quad ;$$

Mas, como vimos,

$$V_{\mathrm{r}} = \mathrm{f}_0(P_{\mathrm{r}}, T_{\mathrm{r}}) \quad , \tag{373}$$

logo

$$z = z_{\mathrm{c}} \times \frac{P_{\mathrm{r}}}{T_{\mathrm{r}}} \times \mathrm{f}_0(P_{\mathrm{r}}, T_{\mathrm{r}}) \quad .$$

Porém, o produto de (P_r/T_r) por $f_0(P_r, T_r)$ é, ele próprio, uma função (seja ela f_1) só de P_r e T_r:

$$\mathrm{f}_1(P_{\mathrm{r}}, T_{\mathrm{r}}) = \frac{P_{\mathrm{r}}}{T_{\mathrm{r}}} \times \mathrm{f}_0(P_{\mathrm{r}}, T_{\mathrm{r}}) \quad ;$$

donde:

$$z = z_{\mathrm{c}} \times \mathrm{f}_1(P_{\mathrm{r}}, T_{\mathrm{r}}) \quad . \tag{374}$$

Por outro lado, a partir das eqs. (361), (365) e (366), conclui-se que

$$z_{\mathrm{c}} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad .$$

Consequentemente o produto no segundo membro da eq. (374) será, também ele, uma função só de P_r e T_r. Podemos, então, escrever:

$$z = f_2(P_r, T_r) \quad . \tag{375}$$

Quer dizer: de acordo com o princípio dos estados correspondentes, tal como resulta da equação de estado de van der Waals, o factor de compressibilidade z é a mesma função (atrás designada por f_2) de P_r e T_r para todos os fluidos. A Figura 79 mostra a variação de z com P_r, para diversas isotérmicas (T_r=cte) de substâncias muito distintas. Este resultado é absolutamente notável: a concordância da experiência com as previsões do princípio dos estados correspondentes é evidente.

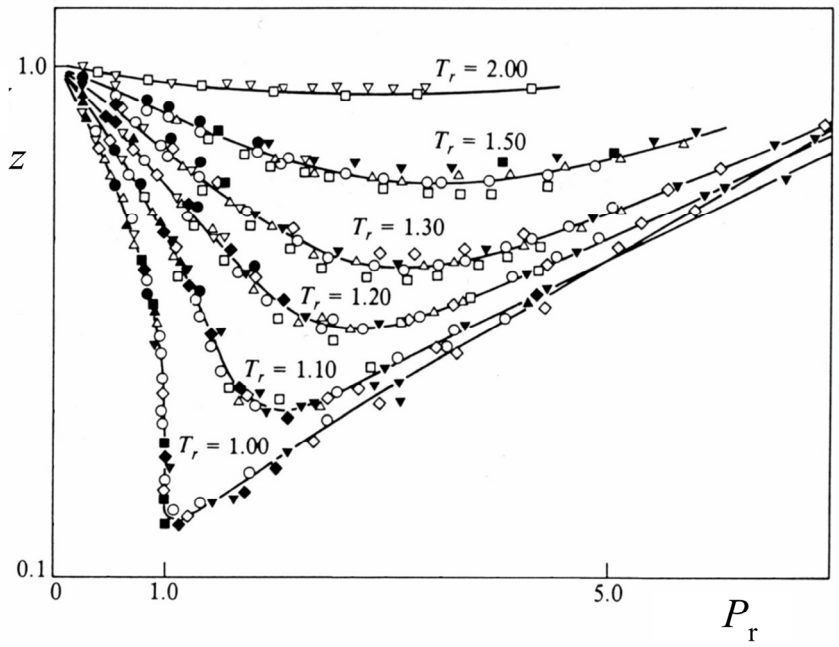


Figura 79. Factor de compressibilidade em função de P_r e T_r para dez substâncias comuns. (Adaptado de G. J. Su, "Modified law of corresponding states for real gases", *Ind. Eng. Chem*. **38** (1946) 803-806). Os símbolos correspondem a resultados experimentais e as linhas às previsões do princípio (macroscópico) dos estados correspondentes.

A experiência mostra, todavia, que o valor da compressibilidade crítica, z_c, varia de substância para substância e, além disto, toma valores experimentais efectivamente muito diferentes do valor previsto pela teoria (macroscópica) resultante da aplicação da equação de van der Waals (z_c=0.375), como se conclui

pela observação da Tabela 34. Isto significa que a função f_2 não é uma função universal, possivelmente devido a insuficiências da equação de estado de que se partiu. Por outro lado, z_c toma valores diferentes consoante a equação de estado (com dois parâmetros) de que se parta, como se ilustra na Tabela 35.

Tabela 34
Valores experimentais do factor de compressibilidade crítico, z_c.

Substância	z_c
HCN	0.18
H_2O	0.23(2)
NH_3, $(CH_3)CO$, alcóois, éteres	0.24
60% das substâncias estudadas (em 1955)	0.26 a 0.28
N_2, O_2, CO, H_2S, CH_4	0.28 a 0.30
gases raros	0.29
H_2	0.30(4)

Tabela 35.
Valores de z_c obtidos pelo princípio dos estados correspondentes para diversas equações de estado com dois parâmetros.

Equação	z_c
Van der waals, eq. (301)	0.375
Redlich-Kwong, eq. (324)	0.333
Soave, eq. (327)	0.333
Peng e Robinson, eq. (328)	0.307
virial, eq, (284)	0.333

Examinando com atenção a Figura 79 observam-se pequenos desvios sistemáticos para certas substâncias. Esta constatação levou A. L. Lydersen, R. A. Greenkorn e O. A. Hougen (1955) a proporem que z_c fosse usado como parâmetro correctivo, de natureza empírica, por forma a aproximar os valores de z calculados dos valores experimentalmente observados. Por outras palavras, Lydersen *et al.* consideraram que z é função de P_r, T_r e z_c:

$$z = f_3(P_r, T_r, z_c) \quad , \tag{376}$$

relação que, nesta forma, exprime o que se denomina por **princípio dos estados correspondentes com três parametros** (P_c, T_c e z_c). Atendendo a que a maioria das substâncias estudadas (sobretudo hidrocarbonetos) apresenta valores de z_c entre 0.26 e 0.28 construiram-se tabelas e gráficos – ditos **diagramas**

generalizados da compressibilidade – como se ilustra na Tabela 36 e na Figura 80, para z_c=0.27. As tabelas incluem factores correctivos, D_a e D_b, que permitem obter o valor de z para as substâncias com $z_c \neq 0.27$. Usa-se D_a para as substâncias com $z_c > 0.27$ e D_b se $z_c < 0.27$. Sendo $z_{(0.27)}$ o valor fornecido por leitura (na tabela) do factor de compressibilidade para o par de coordenadas (P_r, T_r), então o valor de z para quaquer outra substância, com $z_c \neq 0.27$, nas mesmas condições de pressão e temperatura reduzidas, vem dado por:

$$z = z_{(0.27)} + D_{a,b}\,(z_c - 0.27) \quad , \tag{377}$$

onde $D_{a,b}$ representa D_a ou D_b, conforme o caso. Com este procedimento, os valores de z para as substâncias puras vêm afectados de erros não superiores a 2 ou 3 por cento.

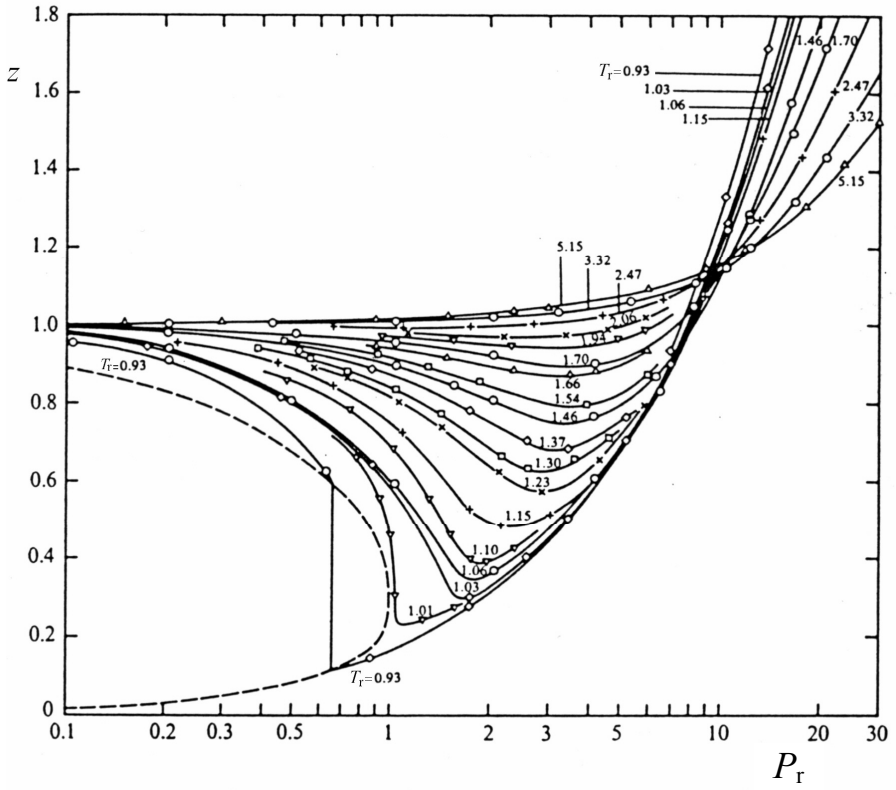


Figura 80. Diagrama da compressibilidade generalizado. (Para substâncias com z_c=0.27). Adaptado de M. L. McGlashan, *Chemical Thermodynamics*, Academic Press, London (1979).

Tabela 36

Factores de compressibilidade, z, para substâncias com z_c=0.27, em função da pressão reduzida, P_r, e da temperatura reduzida , T_r. As quantidades D_a e D_b são factores correctivos que permitem obter o valor de z para substâncias com $z_c \neq 0.27$.[(a)]

	P_r=0.01			P_r=0.10			P_r=0.50		
T_r	D_b	z	D_a	D_b	z	D_a	D_b	z	D_a
0.50	0.01	0.002	0.01	0.11	0.0184	0.14	0.57	0.0918	0.66
0.60	0.20	0.990	0.02	0.10	0.0164	0.12	0.52	0.0817	0.60
0.70	0.07	0.992	0.02	0.09	0.0152	0.12	0.49	0.0758	0.52
0.80	0.01	0.993	0.02	0.28	0.920	0.40	0.47	0.0735	0.52
0.90	0.01	0.994	0.02	0.14	0.947	0.20	0.45	0.0761	0.55
0.95	0.01	0.995	0.02	0.11	0.956	0.17	0.58	0.748	0.62
1.00	0.01	0.996	0.02	0.10	0.964	0.15	0.41	0.800	0.48
1.10	0.00	0.997	0.01	0.07	0.976	0.12	0.23	0.867	0.22
1.50	0.00	0.999	0.00	0.01	0.991	0.02	0.04	0.963	0.06
2.00		1.000		0.00	0.994	0.00	0.00	0.993	0.00

	P_r=1.00			P_r=2.00	P_r=4.00	P_r=10.0	P_r=20.0
T_r	D_b	z	D_a	z	z	z	z
0.50	1.17	0.183	1.35	0.365	0.726	1.791	3.551
0.60	1.05	0.163	1.17	0.323	0.640	1.568	3.098
0.70	1.00	0.151	1.10	0.297	0.584	1.413	2.769
0.80	0.95	0.145	1.05	0.284	0.549	1.305	2.525
0.90	0.92	0.148	1.02	0.283	0.532	1.233	2.341
1.00	1.00	0.270	1.00	0.306	0.536	1.193	2.200
1.10	0.25	0.700	0.23	0.400	0.565	1.160	2.088
1.50	0.05	0.927	0.08	0.852	0.813	1.146	1.818
2.00	0.00	0.988	0.02	0.966	0.952	1.159	1.691
10.00				1.010	1.020	1.080	1.185

[(a)] Adaptado de O. A. Hougen, K. M. Watson, R. A. Ragatz, *Princípios dos processos químicos*, II Parte, ed. Lopes da Silva, Porto (1973). Os traços horizontais separam o factor de compressibilidade dos líquidos (acima do traço), muito pequeno, do dos gases (abaixo do traço), mais próximo da unidade.

A Figura 80 mostra, a tracejado, a curva de saturação em coordenadas reduzidas, que fornece os valores de z para o líquido e o vapor saturados, em equilíbrio. Estes valores encontram-se nos extremos do troço vertical das isotérmicas subcríticas ($T_r < 1.0$). Construiram-se tabelas que fornecem para cada temperatura reduzida subcrítica o valor da pressão reduzida de saturação (e dão, portanto, a pressão de vapor da substância) e os valores dos factores de compressibilidade das duas fases em equilíbrio, z_σ^{ℓ} e z_σ^{g}. É claro que $z_\sigma^{g} > z_\sigma^{\ell}$, excepto no ponto crítico (c, na Figura 80), onde os dois valores coincidem. Na Tabela 37 apresentam-se valores de propriedades reduzidas de saturação para substâncias de z_c=0.23, 0.25, 0.27 e 0.29: pressão reduzida $P_{\sigma,r}$, factores de compressibilidade reduzidos do gás e do líquido, z_σ^{g} e z_σ^{ℓ}, e densidades reduzidas de saturação, $\rho_{\sigma,r}^{g}$ e $\rho_{\sigma,r}^{\ell}$.

Tabela 37

Propriedades reduzidas de saturação de gases e líquidos.[(a)]

T_r	$P_{\sigma,r}$				z_σ^{g}				z_σ^{ℓ}			
	z_c=0.23	0.25	0.27	0.29	z_c=0.23	0.25	0.27	0.29	z_c=0.23	0.25	0.27	0.29
0.50	0.0006	0.0002	0.0010	0.0038	0.996	0.999	0.998	0.996	0.0001	0.001	0.001	0.001
0.60	0.0077	0.0045	0.0113	0.0250	0.978	0.990	0.979	0.982	0.0010	0.002	0.002	0.002
0.70	0.0454	0.0345	0.0590	0.0938	0.929	0.948	0.929	0.912	0.0054	0.009	0.009	0.010
0.80	0.1637	0.146	0.193	0.249	0.835	0.850	0.840	0.816	0.0200	0.024	0.030	0.042
0.90	0.4430	0.421	0.476	0.543	0.673	0.705	0.701	0.684	0.0522	0.062	0.074	0.090
0.96	0.7328	0.719	0.753	0.783	0.514	0.538	0.545	0.546	0.0994	0.112	0.126	0.140
1.00	1.000	1.000	1.000	1.000	0.232	0.250	0.270	0.290	0.232	0.250	0.270	0.290

T_r	$\rho_{\sigma,r}^{g}$				$\rho_{\sigma,r}^{\ell}$			
	z_c=0.23	0.25	0.27	0.29	z_c=0.23	0.25	0.27	0.29
0.50	0.0003	0.0001	0.0005	0.0029	3.101	3.115	2.937	2.753
0.60	0.0030	0.00295	0.005	0.0110	2.973	2.913	2.746	2.574
0.70	0.0162	0.0158	0.027	0.0377	2.775	2.686	2.532	2.374
0.80	0.0569	0.0618	0.076	0.109	2.535	2.420	2.284	2.145
0.90	0.1700	0.180	0.208	0.250	2.191	2.076	1.969	1.859
0.96	0.3447	0.362	0.394	0.434	1.784	1.765	1.685	1.605
1.00	1.0000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

(a) Adaptado de O. A. Hougen, K. M. Watson, R. A. Ragatz, *Princípios dos processos químicos*, II Parte, ed. Lopes da Silva, Porto (1973)

Exercício 49

Dimensionar um reservatório esférico que possa conter 30 toneladas de amoníaco líquido, à temperatura de 51ºC.

Resolução

Dimensionar o reservatório é encontrar o seu volume e, se quisermos, o seu diâmetro. Para se armazenar uma quantidade tão elevada de amoníaco será necessário que este se encontre no estado líquido, a fim de que o volume tenha um valor aceitável. Há, então, que procurar a pressão de saturação (ou pressão de vaporização) correspondente à temperatura de 51 ºC, uma vez que a armazenagem deverá ser feita a uma pressão pelo menos igual à de saturação. De facto interessa apenas que a armazenagem se faça à pressão mínima necessária para garantir que todo o amoníaco se encontra liquefeito, não havendo necessidade de o comprimir mais, pois daí não resulta um ganho apreciável de volume.

Como não dispomos aqui de nenhum valor da densidade do amoníaco líquido temos de recorrer, no dimensionamento, a uma equação de estado. Seja ela:

$$PV = n\,z\mathrm{R}T\,.$$

Portanto, há que fazer a determinação do factor de compressibilidade do líquido. Atendendo a que a curva de vaporização é a mesma para todos os líquidos (ou gases) desde que se usem coordenadas reduzidas, podemos procurar na Tabela 37 a pressão reduzida de vaporização e o factor de compressibilidade do líquido saturado corresponente à temperatura de 51 ºC.

Da Tabela 1 do Apêndice 1 retira-se a seguinte informação relativa ao NH_3:

M= 17.03 g·mol^{-1} , T_c=405.5 K , P_c = 11352 kPa, V_c = 72.47 cm^3·mol^{-1}.

Com estes valores obtém-se para valor da compressibilidade crítica,

$$z_c = \frac{(11352\times10^3)(72.47\times10^{-6})}{8.31451\times405.5} = 0.244$$

Tem-se, T_r=(51+273.15) / 405.5 = 0.80.

Observando a Tabela 37 verifica-se que tem de ser efectuada uma interpolação (linear) porque este valor da compressibilidade crítica do amoníaco não figura explicitamente na tabela. Temos então:

	$P_{\sigma,r}$		
	z_c=0.23	(z_c=0.244)	z_c=0.25
T_r=0.80	0.1637	?	0.146

Obtém-se $P_{\sigma,r}$=0.1531 e, portanto, P_σ=0.1531×11352 kPa=1738 kPa. A pressão de armazenagem deverá ser, como se disse, igual ou ligeiramente superior a 1738 kPa (≡17.2 atm). Da Tabela 37 retira-se, também, que:

	$z_\sigma{}^\ell$		
	z_c=0.23	(z_c=0.244)	z_c=0.25
T_r=0.80	0.0200	?	0.024

e da interpolação resulta z_σ^ℓ=0.0224.

A quantidade de amoníaco a armazenar é n=(30×10^6)/17.03=1.7616×10^6 moles. Consequentemente o volume do reservatório é

$$V = \frac{n z_\sigma^\ell \mathrm{R} T}{P_\sigma} = \frac{(1.7616\times10^6)\times 0.0224\times 8.3451\times 324.15}{1738\times10^3} = 61.2\,\mathrm{m}^3 \quad .$$

Para um reservatório esférico com diâmetro D o volume é V=πD^3/6. Portanto,

$$\mathrm{D} = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{6\times 61}{\pi}}\ \mathrm{m} = 4.9\ \mathrm{m} \quad .$$

Exercício 50

Um recipiente com 1 dm^3 de capacidade contém 32 g de metano à temperatura de 210 K. Numa utilização experimental dessa substância, a baixa temperatura, o recipiente foi arrefecido até 133 K obtendo-se líquido saturado. Determinar:

a) a pressão inicial no interior do recipiente;
b) a pressão final no mesmo.

Resolução

a) A pressão no interior do recipiente pode ser determinada utilizando o princípio dos estados corespondentes. Tendo em consideração que o factor de compressibilidade é

$$z = \frac{P V_\mathrm{m}}{\mathrm{R} T}$$

ou, por definição de volume molar, V_m(=V/n), onde V é o volume total de recipiente e n a quantidade de gás (moles),

$$z = \frac{P(V/n)}{\mathrm{R} T} \quad .$$

Ou, em termos de coordenadas reduzidas,

$$z = \frac{P_\mathrm{r} P_\mathrm{c}\,(V/n)}{\mathrm{R} T_\mathrm{r}\, T_\mathrm{c}}$$

ou, ainda,

$$z = \left(\frac{P_\mathrm{c} V}{\mathrm{R} T_\mathrm{r}\, T_\mathrm{c}\, n}\right) P_\mathrm{r} \quad . \qquad (50.1)$$

Do Apêndice 2 retira-se, para o metano, M=16.04, T_c = 190.567 K e P_c=4595 kPa. Portanto, T_r=210/190.567 =1.10, n=32/16.04 = 2.00 moles. Substituindo os valores de T_r e n na eq. (50.1),

$$z = \left[\frac{(4595\times10^3)(10^{-3})}{8.31451\times1.10\times190.567\times2.00}\right] P_\mathrm{r} = 1.318\, P_\mathrm{r} \quad . \qquad (50.2)$$

Tendo em consideração que o factor de compressibilidade crítico do metano, z_c, é:

$$z_c = \frac{(4595\times10^3)(98.92\times10^{-6})}{8.31451\times190.567} = 0.288 \cong 0.29 \quad ,$$

da Tabela 36 para a isotérmica T=210 K (T_r=1.10) (corrigindo para z_c=0.29) conclui-se que

P_r	0.1	0.5	1.0
z	0.976	0.867	0.700

Destes valores resulta por ajustamento estatístico que z=1.012–0.308P_r. O valor de pressão procurado deve satisfazer simultâneamente a eq. (50.2) e os resultados para z obtidos pelo princípio dos estados correspondentes. Quer dizer, terá de ser 1.318 P_r = 1.012–0.308 P_r . Daqui resulta P_r=0.624 a que corresponde P= 4595×0.624 kPa= 2865 kPa ≈ 29 atm.

b) À temperatura de 133 K, T_r=133/190.567=0.70 . Da Tabela 37 tira-se para T_r = 0.70 e z_c=0.29 que $P_{r,\sigma}$=0.0938 donde P_σ=4595×0.0938=431 kPa ≈ 4 atm.

A teoria dos estados correspondentes desenvolvida a partir da equação de estado de van der Waals, por vezes designada por teoria empírica macroscópica, não explica a natureza da acção correctiva de z_c como terceiro parâmetro. De facto, não se encontrou nenhuma relação entre o valor de z_c para uma dada substância e a sua estrutura molecular, o que torna impraticável a estimativa daquele a partir do conhecimento desta. Acresce que, como vimos (secção **25**), $V_{c,m}$ é de difícil determinação experimental, situação que pode induzir incertezas significativas no valor calculado de z_c. Além disto, como a Tabela 34 mostra, o factor de compressibilidade crítico, z_c, varia pouco (da ordem de 20 por cento) para substâncias de estrutura e comportamento tão diferente quanto o argon e a água, o que implica que desvios significativos relativamente aos valores previstos pelo princípio dos estados correspondentes com dois parâmetros tenham de ser obtidos a partir de variações de z_c comparativamente pequenas. K. Pitzer[130] concluiu, com

[130] K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys*., **7** (1939) 583.

fundamento em argumentos de natureza mecânico-estatística, que só um grupo de substâncias com potenciais intermoleculares idênticos na forma, de simetria esférica, onde não existam efeitos quânticos obedece rigorosamente ao princípio dos estados correspondentes. Os gases raros mais pesados – Ar, Kr, Xe – são esse grupo de substâncias. Pitzer apelidou-os de **fluidos simples**. Acontece que para os fluidos simples a pressão de vapor reduzida, $P_{\sigma,r}$, à temperatura reduzida T_r=0.7 é $P_{\sigma,r}$=0.1. Tendo em conta a relativa facilidade de medição da pressão de vapor e a sensibilidade desta propriedade à temperatura, Pitzer definiu uma quantidade, ω, adimensional, tal que:

$$\omega = -\lg(P_{\sigma,r})_{T_r=0.7} - 1.000 \quad , \tag{326}$$

que denominou **factor acêntrico**.[131] Como é óbvio, o factor acêntrico é nulo (ω=0) para os fluidos simples, sendo que os outros fluidos – denominados **fluidos normais** – têm valores positivos de ω. A designação de factor acêntrico provém da circunstância de ser uma medida do afastamento da função potencial intermolecular da substância em questão relativamente à das substâncias com moléculas de simetria esférica. De acordo com a teoria de Pitzer – também denominada **teoria microscópica dos estados correspondentes** – qualquer variável termodinâmica reduzida (adimensional) é função de três propriedades: a temperatura reduzida, a pressão reduzida e o factor acêntrico; por exemplo,

$$z=z(P_r, T_r, \omega) \quad . \tag{379}$$

Em vez de preparar diferentes tabelas e gráficos para diversos valores de ω, optou-se por fazer o desenvolvimento de z em série de potências de ω:

$$z = z^0(P_r, T_r) + \omega \times z^1(P_r, T_r) + \ldots \quad . \tag{380}$$

---

(131) O factor acêntrico pode correlacionar-se com z_c:

$$z_c=0.291-0.08\omega \quad . \tag{378}$$

Esta correlação, em certos casos, é grosseira.

Constata-se que para a generalidade dos fluidos normais basta considerar a forma linear, *i. e.* a eq. (380) truncada a partir do termo em ω. Quer dizer, na eq. (380), z^0 é a função aplicável aos fluidos simples e z^1 desempenha o papel de uma função desvio. Nas Tabelas 38 e 39 dão-se os valores e z^0 e z^1 em função de P_r e T_r, representados nas Figuras 81 e 82.

Há substâncias que, não sendo fluidos simples, se afastam do comportamento previsto pela teoria para os fluidos normais, nomeadamente os fluidos quânticos e as substâncias polares. Leland e Chappelear[132] propuseram uma classificação agrupando os fluidos de acordo com o seu comportamento experimental, tomando como referência a teoria de Pitzer. Esta classificação é apresentada na Tabela 40. O tipo S inclui os fluidos simples de Pitzer, para os quais é válida a correlação de dois parâmetros[133]

$$z=z^0(P_r, T_r) \quad .$$

Ao tipo Q pertencem os fluidos que satisfazem as condições definidoras dos fluidos simples, excepto a que diz respeito à massa molecular. Os **efeitos quânticos**, que são fracos para o metano, tornam-se importantes à medida que a massa molecular decresce, especialmente a temperaturas infriores a 50 K.[134] O tipo N_1 engloba os fluidos normais de Pitzer, cujas moléculas não são esféricas e podem ter um momento dipolar fraco, às quais se aplica com boa aproximação a correlação linear

$$z = z^0(P_r, T_r) + \omega \times z^1(P_r, T_r) \quad . \tag{381}$$

Os fluidos com moléculas de polaridade moderada e/ou campo de forças assimétrico constituem o tipo N_2. Ao tipo P pertencem os fluidos em que se observa associação molecular em resultado quer de momentos dipolares elevados, quer de ligações de hidrogénio, quer (ainda) de interacções de natureza química. Esta classificação tem hoje interesse pouco mais que genérico.

---

(132) T. W. Leland, P. S. Chappelear, *Ind. En. Chem.*, **60** (May, 1968) 15.

(133) Não confundir a função $z^0(P_r, T_r)$, que conduz a z_c=0.291, com a função $f_2(P_r, T_r)$, dada pela eq. (374), de que resulta z_c=0.375.

(134) Há diagramas da compressibilidade especialmente construidos para os gases quânticos. Ver por exemplo, F. D. McGlashan, T. M. Littman, *Ind. & Eng. Chem.*, **45** (1953) 1566.

Tabela 38
Valores de z^0 em função de T_r e P_r.[(a)]

T_r	P_r								
	0.010	0.100	0.200	0.400	0.800	1.000	2.000	5.000	10.000
0.40	0.0024	0.0239	0.0477	0.0953	0.1904	0.2379	0.4744	1.1758	2.3211
0.50	0.0021	0.0207	0.0413	0.0825	0.1647	0.2056	0.4092	1.0094	1.9801
0.60	0.9894	0.0186	0.0371	0.0741	0.1476	0.1842	0.3657	0.8959	1.7440
0.70	0.9904	0.8958	0.0344	0.0687	0.1366	0.1703	0.3364	0.8161	1.5729
0.80	0.9935	0.9319	0.8539	0.0661	0.1307	0.1626	0.3182	0.7598	1.4456
0.90	0.9954	0.9528	0.9015	0.7800	0.1321	0.1630	0.3114	0.7220	1.3496
0.95	0.9961	0.9600	0.9174	0.8206	0.1410	0.1705	0.3138	0.7092	1.3108
1.00	0.9967	0.9659	0.9300	0.8509	0.6353	0.2901	0.3229	0.7004	1.2772
1.05	0.9971	0.9707	0.9401	0.8743	0.7130	0.6026	0.3452	0.6956	1.2481
1.50	0.9991	0.9909	0.9818	0.9636	0.9278	0.9103	0.8328	0.8200	1.1339
2.00	0.9997	0.9972	0.9944	0.9892	0.9796	0.9754	0.9599	0.9772	1.1516
3.00	1.0000	1.0004	1.0008	1.0018	1.0043	1.0057	1.0153	1.0635	1.1848
4.00	1.0001	1.0010	1.0021	1.0043	1.0090	1.0115	1.0249	1.0747	1.1773

[(a)] Adaptado de B. J. Lee, M. G. Kesler, *AIChE* J., **21** (1975) 510

Tabela 39
Valores de z^1 em função de T_r e P_r.[(a)]

T_r	P_r								
	0.010	0.100	0.200	0.400	0.800	1.000	2.000	5.000	10.000
0.40	–0.0010	–0.0095	–0.0190	–0.0380	–0.0758	–0.0946	–0.1879	–0.4603	–0.8936
0.50	–0.0009	–0.0090	–0.0181	–0.0360	–0.0716	–0.0893	–0.1762	–0.4253	–0.8099
0.60	–0.0205	–0.0082	–0.0164	–0.0326	–0.0646	–0.0803	–0.1572	–0.3718	–0.6928
0.70	–0.0093	–0.1161	–0.0148	–0.0294	–0.0579	–0.0718	–0.1385	–0.3184	–0.5785
0.80	–0.0044	–0.0487	–0.1160	–0.0272	–0.0526	–0.0648	–0.1217	–0.2682	–0.4740
0.90	–0.0019	–0.0205	–0.0442	–0.1118	–0.0503	–0.0604	–0.1059	–0.2195	–0.3788
0.95	–0.0012	–0.0126	–0.0262	–0.0589	–0.0540	–0.0607	–0.0967	–0.1943	–0.3339
1.00	–0.0007	–0.0069	–0.0140	–0.0285	–0.0588	–0.0879	–0.0824	–0.1632	–0.2902
1.05	–0.0003	–0.0029	–0.0054	–0.0092	–0.0032	0.0220	–0.0432	–0.1370	–0.2476
1.50	0.0008	0.0078	0.0158	0.0323	0.0677	0.0864	0.1806	0.2309	0.1058
2.00	0.0008	0.0078	0.0155	0.0310	0.0617	0.0767	0.1476	0.2819	0.3096
3.00	0.0006	0.0059	0.0117	0.0232	0.0456	0.0565	0.1076	0.2268	0.3385
4.00	0.0005	0.0046	0.0091	0.0182	0.0357	0.0443	0.0849	0.1857	0.2994

[(a)] Adaptado de B. J. Lee, M. G. Kesler, *AIChE* J., **21** (1975) 510

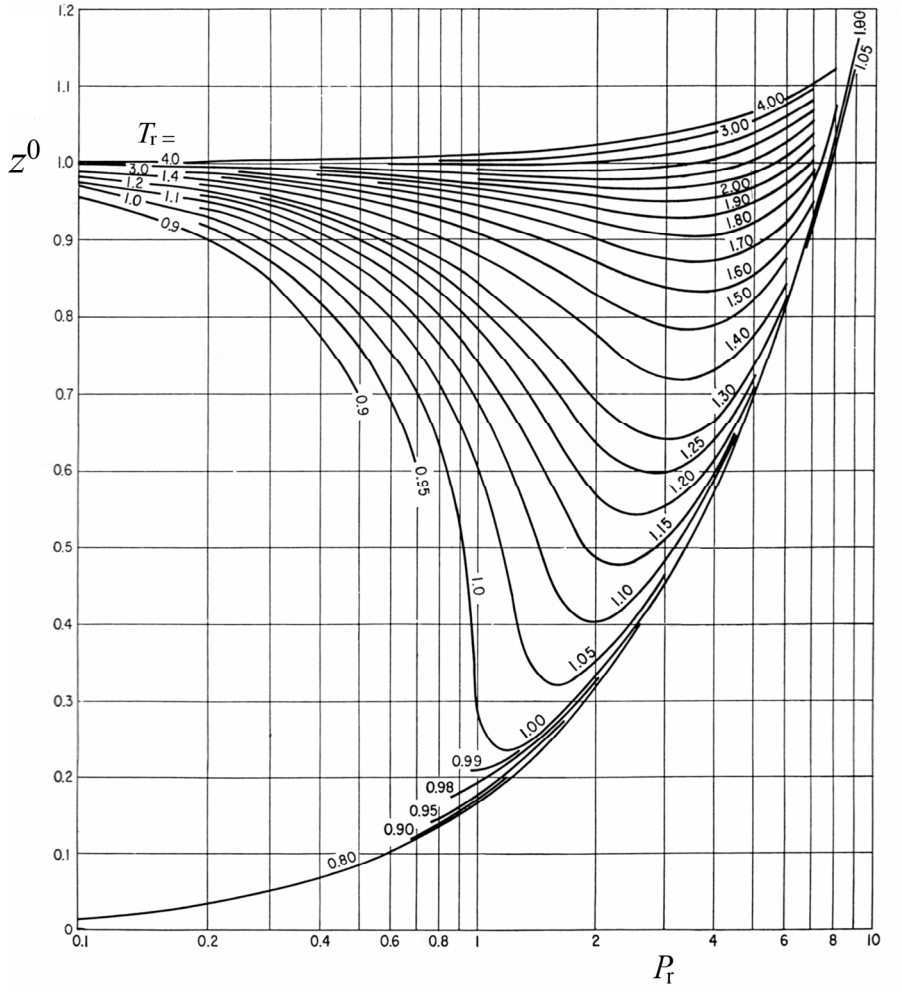


Figura 81. Variação da função z^0 com P_r e T_r. (Adaptado de *Chem. Eng.*, Oct.1959)

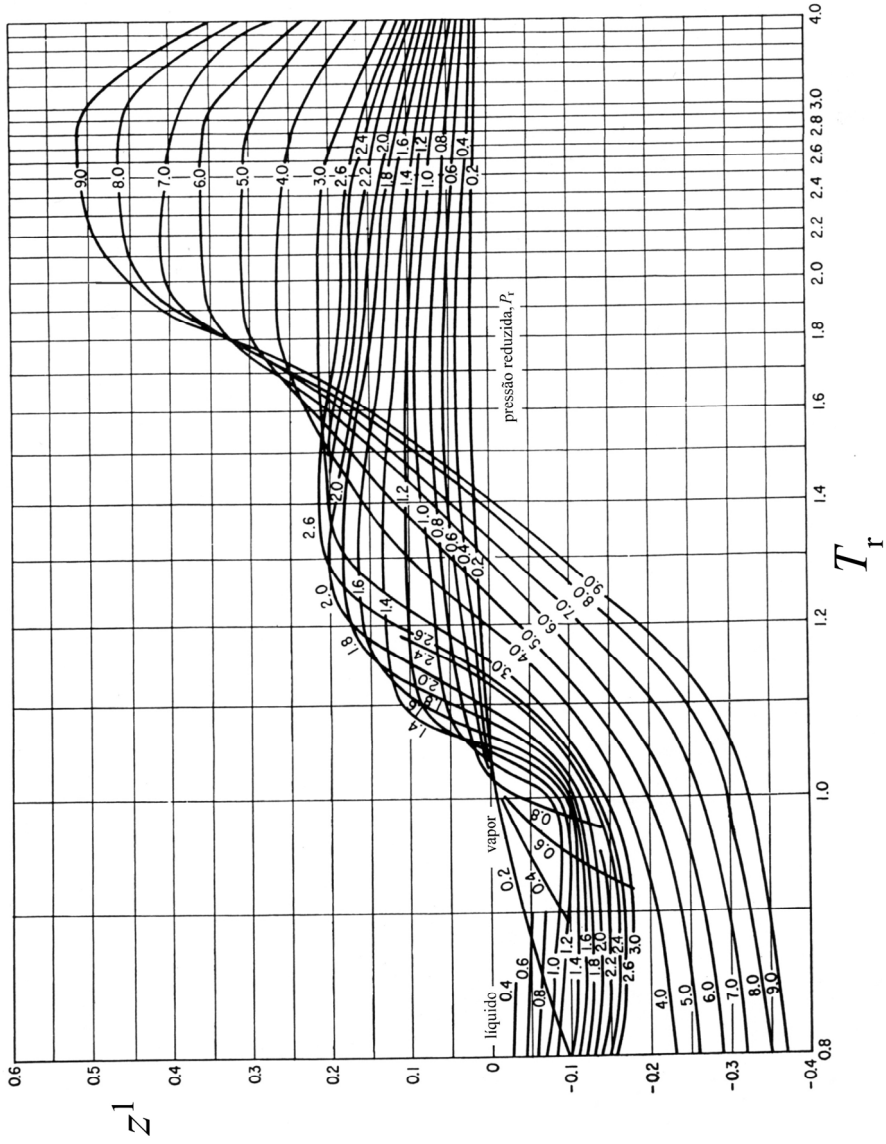
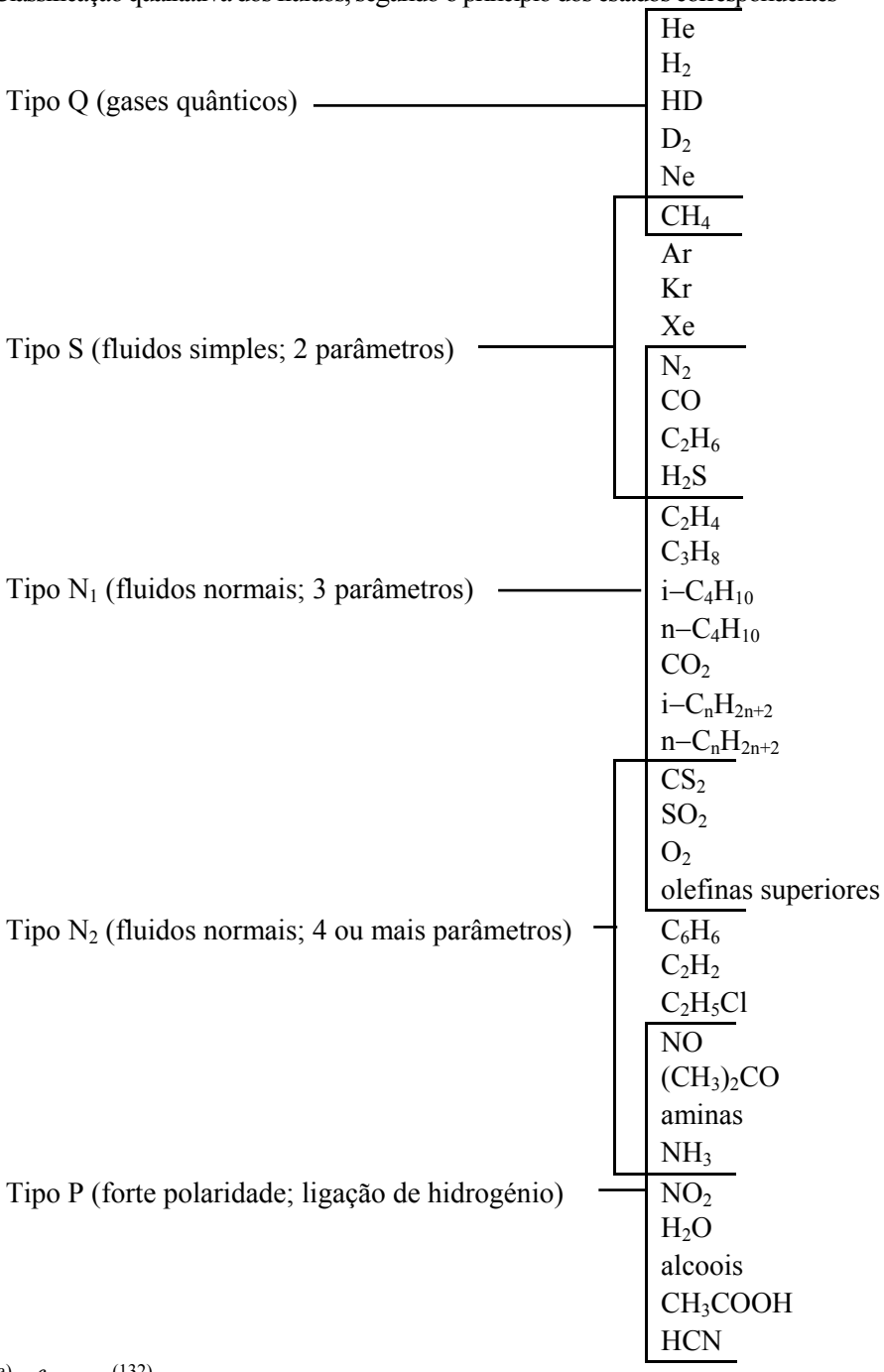


Figura 82. Variação da função z^1 com P_r e T_r. (Adaptado de *Chem. Eng.*, Oct.1959)

Tabela 40

Classificação qualitativa dos fluidos, segundo o princípio dos estados correspondentes[(a)]



[(a)] *cf.* nota [(132)]

Conforme se disse, o princípio dos estados correspondentes é uma ferramenta de grande utilidade em cálculos de engenharia, pelo menos como primeira aproximação. Tendo em conta que o princípio resulta (ou pode resultar) duma equação de estado ele deverá permitir obter toda a informação termodinâmica a que as equações de estado dão acesso. Particularizando para alguns casos mais significativos, vamos ver como é que o princípio dos estados correspondentes se aplica à estimativa de propriedades termodinâmicas.

(i) ***Segundo e terceiro coeficientes de virial***

Da eq. (283) resulta

$$B = \lim_{\substack{P\to 0 \\ (V\to\infty)}} \left[(z-1)V_{\mathrm{m}}\right] \quad , \tag{382}$$

onde B, segundo coeficiente de virial, é função só da temperatura. Assim, atendendo a que z e V_{m} (pelo princípio dos estados correspondentes) são funções da pressão reduzida e da temperatura reduzida, é:

$$z = \mathrm{f}(P_{\mathrm{r}},\, T_{\mathrm{r}})$$

e $$V_{\mathrm{m}} = V_{\mathrm{c,m}} \times V_{\mathrm{r}} = V_{\mathrm{c,m}} \times \mathrm{f}(P_{\mathrm{r}},\, T_{\mathrm{r}}) \quad .$$

A eq. (382) pode então escrever-se:

$$B = \lim_{P\to 0} \left\{ \left[\mathrm{f}(P_{\mathrm{r}}, T_{\mathrm{r}}) - 1\right] \times \left[V_{\mathrm{c,m}} \times \mathrm{f}(P_{\mathrm{r}}, T_{\mathrm{r}})\right] \right\} \quad .$$

Consequentemente, no limite ($P\to 0$ e, portanto, $P_{\mathrm{r}}\to 0$) é

$$B = \left[\mathrm{f}(T_{\mathrm{r}}) - 1\right] \times V_{\mathrm{c,m}} \times \mathrm{f}(T_{\mathrm{r}}) \quad ,$$

ou seja

$$\frac{B}{V_{\mathrm{c,m}}} = \mathrm{f}(T_{\mathrm{r}}) \quad . \tag{383}$$

Quer dizer, o quociente adimensional $B/V_{\mathrm{c,m}}$ deverá ser função só da temperatura reduzida e a mesma função para todos os gases. Por exemplo, McGlashan e Potter[135] verificaram que para gases com moléculas

---

[135] M. L. McGlashan, D. J. B. Potter, *Proc. R. Soc.* (London) **A267** (1962) 478

de simetria esférica (Ar, Kr, Xe, CH_4) se obtém

$$\frac{B}{V_{\mathrm{c,m}}} = 0.430 - 0.886\,T_{\mathrm{r}}^{-1} - 0.694\,T_{\mathrm{r}}^{-2} \quad , \tag{384}$$

e, mais tarde, os mesmos autores (com C. Wormald[136]) generalizaram a equação anterior a alcanos e olefinas com n (≤8) átomos de carbono, obtendo

$$\frac{B}{V_{\mathrm{c,m}}} = 0.430 - 0.886\,T_{\mathrm{r}}^{-1} - 0.694\,T_{\mathrm{r}}^{-2} - 0.0375(\mathrm{n}-1)\,T_{\mathrm{r}}^{-4.5} \quad . \tag{385}$$

Relações deste tipo podem ser melhoradas pela introdução do factor acêntrico como parâmetro adicional, na forma genérica

$$\frac{B}{V_{\mathrm{c,m}}} = B^0(T_{\mathrm{r}}) + \omega B^1(T_{\mathrm{r}}) \quad , \tag{386}$$

onde B^0 e B^1 são funções da temperatura reduzida. Após os trabalhos iniciais de Pitzer e Curl[137] esta formulação tem sofrido aperfeiçoamentos. O primeiro diz respeito à substituição de $V_{\mathrm{c,m}}$, no denominador do primeiro membro, por $RT_{\mathrm{c}}/P_{\mathrm{c}}$, que é uma quantidade com as mesmas dimensões, substituição que evita a utilização do volume crítico molar, conhecido com pouca precisão, como vimos. Na forma proposta por H. Van Ness e M. Abbott[6] a eq. (386) escreve-se:

$$\frac{BP_{\mathrm{c}}}{RT_{\mathrm{c}}} = B^0(T_{\mathrm{r}}) + \omega B^1(T_{\mathrm{r}}) \quad , \tag{387}$$

onde

$$B^0(T_{\mathrm{r}}) = 0.083 - \frac{0.422}{T_{\mathrm{r}}^{1.6}} \quad , \tag{388}$$

$$B^1(T_{\mathrm{r}}) = 0.139 - \frac{0.172}{T_{\mathrm{r}}^{4.2}} \quad . \tag{389}$$

A Figura 83 mostra a variação das funções B^0 e B^1 com T_{r} para várias substâncias.

---

(136) M. L. McGlashan, D. J. B. Potter, C. Wormald, *Trans. Faraday Soc*. **60** (1964) 646

(137) K. S. Pitzer, R. F. Curl Jr. *J. Am. Chem. Soc*. **79** (1957) 2369

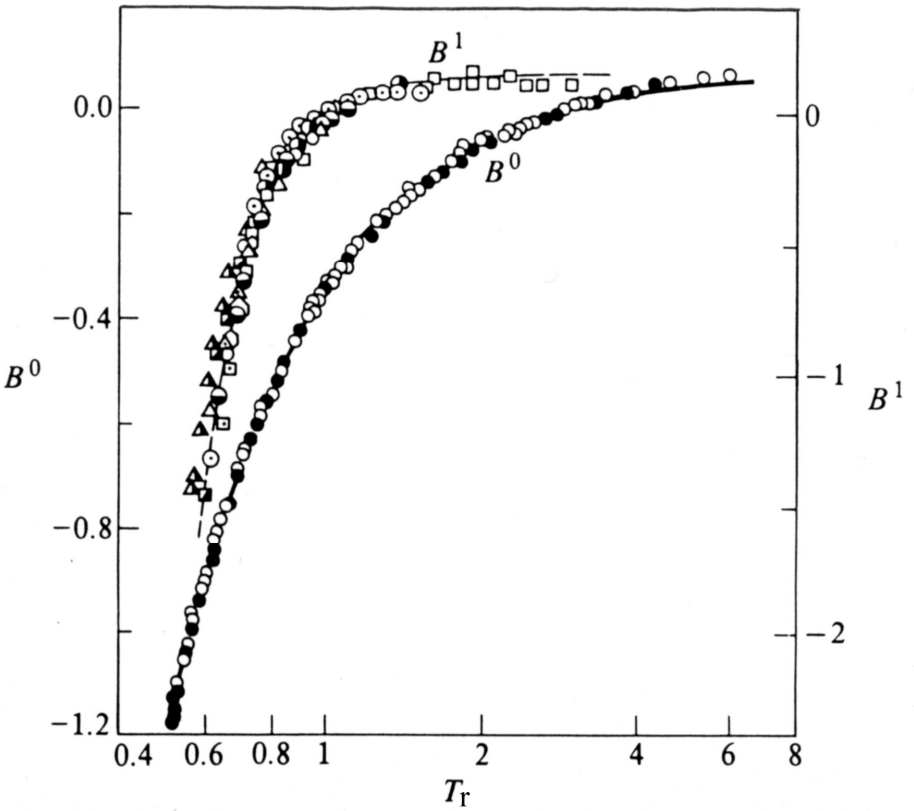


Figura 83. Variação das funções B^0 e B^1 com a temperatura reduzida. (Adaptada de H. G. Van Ness e M. M. Abbott [6]).

Um segundo aperfeiçoamento tem vindo a ser procurado com vista às aplicações à estimativa de B para substâncias polares ou cujas moléculas possam participar em interacções moleculares de tipo mais forte (ligações de hidrogénio entre outras). Presentemente a correlação mais aplicada, devida a Tsonopoulos[(138)], é

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0(T_r) + \omega B^1(T_r) + B^2(T_r) \quad , \tag{390}$$

[(138)] C. Tsonopoulos, *AIChE* Journal, **20** (1974) 263; **21** (1975) 827; **24** (1978) 1112.

onde

$$B^0(T_r) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^{\,2}} - \frac{0.0121}{T_r^{\,3}} - \frac{0.000607}{T_r^{\,8}} \quad , \qquad (391)$$

$$B^1(T_r) = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^{\,2}} - \frac{0.423}{T_r^{\,3}} - \frac{0.008}{T_r^{\,8}} \quad , \qquad (392)$$

$$B^2(T_r) = \frac{a}{T_r^{\,6}} - \frac{b}{T_r^{\,8}} \quad . \qquad (393)$$

Truncada a partir do segundo termo (no segundo membro) a eq.(390), *i. e*., na forma

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0(T_r) + \omega B^1(T_r) \quad , \qquad (394)$$

dá bons resultados na estimativa do segundo coeficiente de virial dos fluidos normais. Os parâmetros a e b da eq. (393), embora empíricos, são correlacionáveis com propriedades moleculares. Para substâncias polares que não formem ligações de hidrogénio, é b=0, ao passo que o parâmetro a toma valores distintos para diferentes famílias de moléculas, sendo geralmente função do **momento dipolar reduzido**, μ_r,

$$\mu_r = 0.9869 \frac{10^5\, \mu^2 P_c}{T_c^{\,2}} \quad , \qquad (395)$$

onde μ/D, P_c/bar e T_c/K. Para o vapor de água, por exemplo, é : a= – 0.0109 e b=0. Na Tabela 41 são dados os valores de a e b, recomendados com base nos estudos efectuados por Tsonopoulos *et al*.[(139)].

Foram desenvolvidos outros métodos de estimativa do segundo coeficiente de virial. Em alguns utilizaram-se modelos do potencial intermolecular e podem ser utilizados para fluidos de moléculas polares ou que formem fortes associações moleculares. É este o caso do método devido a Hayden e O´Connell, proposto em 1975.[(140)]

---

(139) C. Tsonopoulos, J. L. Heidman, *Fluid Phase Equil*. **57** (1990) 261; C. Tsonopoulos, J. H. Dymond, *Fluid Phase Equil*. **133** (1997) 11.

(140) J. G. Hayden, J. P. O´Connell, *Ind. & Eng. Chem. Process Des. Dev*. **14** (1975) 209.

Tabela 41
Valores experimentais de a e de b da eq. (393) para moléculas polares ou que formam asociações moleculares.

Tipo de substância	a	b
Cetonas, aldeídos, nitrilos, éteres, ésteres e ácidos carboxílicos	$-2.14\times10^{-4}\mu_r - 4.308\times10^{-21}\mu_r^8$	0
Alcanos halogenados, mercaptanos e sulfuretos	$-2.188\times10^{-4}\mu_r - 7.831\times10^{-21}\mu_r^8$	0
Alcoois (excepto metanol)	0.0878	$0.00908+0.0006957\mu_r$
Metanol	0.0878	0.0525

Outros métodos são aplicáveis a substâncias orgânicas e utilizam contribuição de grupos como é o caso dos métodos de Abusleme e Vera e de McCann e Danner.[141] Estes modelos mostram exactidão semelhante ao modelo de Tsonopoulos e são, geramente, de mais difícil aplicação na prática. No entanto é de alguma relevância referir o **método de McCann e Danner** que tem um domínio alargado de aplicação a todos os tipos de substâncias, não fazendo distinção entre compostos não polares, polares ou que formem associações moleculares, sendo particularmente recomendado para novos compostos para os quais existe pouca informação sobre as propriedades termodinâmicas necessárias à implementação de outros métodos anteriormente referidos. Neste método, que é aplicável para temperaturas reduzidas entre 0.5 e 5.0, o cálculo de B é feito a partir da temperatura crítica da substância e das contribuições dos grupos que constituem a molécula, dadas na Tabela 42. Como se pode observar alguns grupos têm contribuições primária e secundária. Se n_i for o número de grupos do tipo i na molécula, o segundo coeficiente de virial B é

---

[141] J. A. Abusleme, J. H. Vera, *AIChE J.* **35** (1989) 481; D. W. McCann, R. P. Danner, *Ind. & Eng. Chem. Process Des. Dev*. **23** (1984) 529.

Tabela 42

Coeficientes da eq. (397) para o método de McCann e Danner.[a]

Grupo[a]	a_i	b_i	c_i	d_i	e_i
$C–(C)H_3$	41.33	-103.270	-22.80	-0.0506	
$C–C_2(H)_2$					
primária	31.32	-69.14	-41.01	-1.058	
secundária	0.277	2.363	-2.406	-0.298	
$C–(C)_3(H)$	22.63	-48.07	-51.304	–1.9237	
$C–(C)_4$	8.32	36.40	–82.32	–3.9664	
$C_d–(H)_2$	36.25	–83.11	–32.56	–0.2862	
$C_d–(C)(H)$	24.87	–59.94	–21.43	–0.3670	
$C_d–(C)_2$	12.44	21.60	–50.914	–1-599	
$C_d–(C_d)(H)$	27.84	–63.84	–19.383	–0.4284	
$C–(C_d)(H)_3$	41.33	–103.27	–22.80	–0.0506	
$C–(C_d)(C)(H)_2$	41.805	–81.53	–45.086	–2.0561	
$C–(C_d)(C)2(H)$	24.32	–21.50	–56.99	–2.3455	
C_a	14.70	–60.47	–8.54	–0.0478	
$C_t–(H)$	34.10	–72.25	–31.95	–1.758	
$C_t–(C)$	19.69	–31.143	–24.786	–0.6261	
$C–(C_t)(H)_3$	41.33	–103.27	–22.80	–0.0506	
$C–(C_t)(C)(H)_2$	30.60	–62.50	–34.42	0.1110	
$C_B–(H)$	23.06	–35.17	–28.896	–0.7230	
$C_B–(C)$	15.47	19.68	–73.23	–4.033	
$C–(C_B)(H)_3$	41.33	–103.27	–22.80	–0.0506	
$C–(C_B)(C)(H)_2$	47.78	–213.00	–10.71	–0.353	
$C–(C_B)(C)_2(H)$	27.35	–162.30	–46.91	–2.853	
Correcção CIS	–4.24	62.50	–42.68	–1.187	
anel ciclopropano	–2.10	–28.65	60.40	3.670	
anel ciclobutano	26.70	–71.90	96.75	9.063	
anel ciclopentano	–9.81	62.65	98.117	5.9588	
anel ciclohexano	–15.94	25.08	137.83	9.816	
substituição ORTO	–2.73	–60.30	33.23	1.975	
$CO–(C)_2$	26.85	17.60	–164.70	–0.684	–5.9996
CO–(C)(H)	37.00	–53.40	–188.10	7.090	–8.193
$O–(C)_2$	17.60	–55.10	–44.06	–0.2622	
O–(C)H	–87.30	268.00	–271.40	78.87	–33.410
O–(CO)(C)+ CO–(O)(C)	62.10	–145.30	–75.10	–8.606	
O–(CO)(C)+ CO–(O)(H)	53.40	–128.80	–116.80	–11.964	
$C–(CO)(C)_2(H)$	18.88	25.10	–31.734	–4.3425	
$C–(CO)(C)(H)_2$	24.80	–44.90	–52.80	1.340	
$C–(CO)(H)_3$	41.33	–103.27	–22.80	–0.0506	
$C–(O)(C)_3$	–96.60	532.00	–585.70	204.10	–71.436
$C–(O)(C)_2(H)$	26.04	11.24	–58.30	–16.52	2.4344
$C–(O)(C)(H)_2$	30.02	–24.35	–48.33	–2.902	
$C–(O)(H)_3$	41.33	–103.27	–22.80	–0.0506	
correcção do anel de furano	–7.03	–54.35	120.33	6.985	

[a] Nota [141]

Tabela 42 (continuação)
Coeficientes da eq. (397) para o método de McCann e Danner.

Grupo[(b)]	a_i	b_i	c_i	d_i	e_i
$C–(N)(H)_3$	41.33	–103.27	–22.80	–0.0506	
$C–(N)(C)(H)_2$	28.63	–72.51	–27.057	–0.428	
$N–(C)(H)_2$	33.40	–79.00	–64.70	–6.04	
$N–(C)_2(H)$	25.87	–61.76	–68.84	–3.871	
$N–(C)_3$	25.87	–28.63	–44.02	–2.1184	
$NI–(C_B)$	18.60	–135.50	9.92	2.069	
$C–(CN)(C)(H)_2$	310.00	–1090.0	203.0	–139.30	
$C–(F)_3(C)$	79.837	–152.57	–58.57	–1.4518	
$C–(F)_2(C)(H)$	60.50	–129.02	–61.58	–0.885	
$C–(F)(C)(H)_2$	59.7	–143.24	–34.03	0.170	
$C–(F)_2(C)_2$					
primário	46.62	–93.25	–48.975	–0.975	
secundário	0.652	3.22	–8.00	–1.4034	
$C_d–(F)(H)$	52.30	–115.10	–40.25	–3.035	
$C_d–(F)_2$	57.31	–125.40	–28.90	0.1822	
$C–(Cl)(C)(H)_2$	76.91	–158.43	–55.33	–0.962	
$C–(Cl)(C)_2(H)$	77.90	–160.65	–73.19	–1.4534	
$C–(Cl)(C)_3$	75.34	–252.96	–19.775	2.443	–0.3378
$C–(Cl)_2(C)(H)$	109.94	–211.98	–84.02	–1.639	
$C–(Cl)_3(C)$	134.80	–296.26	–116.52	–3.383	
$C–(Cl)_2(F)(C)$	113.65	–219.37	–113.66	–3.411	
$C–(Cl)(F)_2(C)$	98.42	–191.27	–82.81	–1.69	
$C_B–(F)$					
primário	45.74	–145.05	–21.53	–0.346	
secundário	–2.23	17.876	–4.488	–0.767	
$C–(S)(H)_3$	41.33	–103.27	–22.80	–0.0506	
$C–(S)(C)(H)_2$	32.81	–74.21	–51.724	–1.917	
$C–(S)(C)_2(H)$	26.37	–64.60	–44.50	–1.994	
$C–(S)(C)_3$	16.54	90.44	–68.60	–4.0695	
$C_d–(S)(H)$	24.87	–59.94	–21.43	–0.367	
$C_d–(S)(C)$	18.94	–174.80	–22.48	0.264	
S–(C)(H)	41.93	–109.35	–44.48	–0.369	
$S–(C)_2$	34.18	–97.85	–43.674	–0.556	
S–(S)(C)	35.40	–132.42	–44.29	–0.972	
$S–(C_d)_2$ (em anel de tiofeno)	31.20	–160.00	–15.28	0.5623	
correcçao do tiociclopentano	–8.75	54.40	165.00	6.7135	

(b) Terminologia:C_a=(=C=);C_B=carbono aromático;C_d=carbono ligado por ligação dupla; C_t=carbono ligado por ligação tripla; CIS=correcção cis em alquenos; ORTO= substituição orto em anéis aromáticos (uma por cada ocorrência); N_I=(–N=C–);$N_I–(C_B)$ é o grupo piridina; O–(CO)(C)+CO–(O)(H)= combinação de grupos para formatos; O–(CO)(C)+CO–(O)(C)= combinação de grupos para outros ésteres.

$$B = \sum_{\text{prim}} \mathrm{n_i}\,\Delta B_\mathrm{i} + \sum_{\text{sec}} (\mathrm{n_i} - 1)^2 \Delta B_\mathrm{i} \quad , \tag{396}$$

onde ΔB_i é a contribuição do grupo i e as designações $_{\text{prim}}$ e $_{\text{sec}}$ se aplicam às contribuições primária e secundária, respectivamente. A contribuição ΔB_i vem dada em termos da temperatura reduzida por:

$$\Delta B_\mathrm{i} = \mathrm{a_i} + \frac{\mathrm{b_i}}{T_\mathrm{r}} + \frac{\mathrm{c_i}}{T_\mathrm{r}^3} + \frac{\mathrm{d_i}}{T_\mathrm{r}^7} + \frac{\mathrm{e_i}}{T_\mathrm{r}^9} \quad . \tag{397}$$

O termo em T_r^{-9} raramente se utiliza como se pode observar na Tabela 42.

Exercício 51

Fazer uma estimativa do segundo coeficiente de virial do n-butano e da acetona a 400 K. Comparar os valores calculados com os retirados da literatura: –370±20 $\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$ e –700 $\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$, respectivamente.

Resolução

A – Para o n-butano:

Retiram-se da Tabela 1 do Apêndice 2 as propriedades necessárias aos cálculos: T_c = 425.16 K , P_c = 3796 kPa , $V_{\mathrm{c,m}}$ = 255 $\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$ e ω=0.200. Portanto,

$$z_\mathrm{c} = \frac{(3796 \times 10^3)(255 \times 10^{-6})}{8.31451 \times 425.16} = 0.273$$

(i) A eq. (281) pode ser utilizada em conjunção com a Tabela 36 para o cálculo de B. A temperatura reduzida correspondente a T=400K é T_r=400/425.16= 0.94 e para este valor de T_r retira-se da Tabela 36:

P_r	P/bar	$z(z_\mathrm{c}=0.27)$	$\mathrm{D_a}$	$z = z_{(z_\mathrm{c}=0.27)} + \mathrm{D_a}(z_\mathrm{c} - 0.27)$
0.10	3.8	0.954	0.18	0.955
0.20	7.6	0.908	0.33	0.909
0.30	11.4	0.854	0.44	0.856
0.40	15.2	0.800	0.55	0.802
0.50	19.0	0.735	0.64	0.738
0.60	22.8	0.660	0.73	0.663

Para aplicação da eq. (281) têm de se calcular (z –1) e $1/V_\mathrm{m}$. Os valores do volume molar à temperatura de 400 K (para os valores de pressão da tabela anterior) são calculados através de

$$V_\mathrm{m} = \frac{83.1451 \times 400}{P} z$$

e estão registados na tabela a seguir.

$\frac{P}{\text{bar}}$	z	$\frac{V_\text{m}}{(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})}$	$\frac{1/V_\text{m}\times10^4}{(\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3})}$	$\frac{(z-1)V_\text{m}}{(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})}$
3.8	0.955	8358	1.1964	–376
7.6	0.909	3977	2.5139	–366
11.4	0.856	2497	4.0044	–360
15.2	0.802	1755	5.6987	–347
19.0	0.738	1292	7.7411	–339
22.8	0.663	967	10.340	–326

O segundo coeficiente de virial (e o terceiro) são calculados da eq. (281),

$$(z-1)V_\text{m} = B + C\times\frac{1}{V_\text{m}} \quad . \tag{281}$$

Efectuando a regressão linear de $(z-1)V_\text{m}$ em função de $1/V_\text{m}$ obtém-se

$$(z-1)V_\text{m} = -(380\pm2) + (54084\pm2554)\times\frac{1}{V_\text{m}} \quad .$$

Quer dizer: B = –(380±2) $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

(ii) Pelo método de Wormald, eq. (385), tendo em consideração que $V_{c,m}$=255 $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, vem:

$$\frac{B}{\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}} = 109.65 - 225.9\,T_\text{r}^{-1} - 177.0\,T_\text{r}^{-2} - 28.69\,T_\text{r}^{-4.5} \quad , \tag{51.1}$$

donde, por substituição de T_r= 0.94, se obtém B = –369 $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

(iii) Utilizando o método de Van Ness e Abott

$$\frac{B\times37.96}{83.1451\times425.16} = 0.083 - \frac{0.422}{T_\text{r}^{1.6}} + 0.200\times\left(0.139 - \frac{0.172}{T_\text{r}^{4.2}}\right) \quad ,$$

resultando

$$\frac{B}{\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}} = 103.18 - \frac{392.97}{T_\text{r}^{1.6}} - \frac{32.03}{T_\text{r}^{4.2}} \quad . \tag{51.2}$$

Substituindo T_r=0.94, resulta B = –372 $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

(iv) Pelo método de Tsonopoulos, obtém-se

$$\frac{B\times37.96}{83.1451\times425.16} = 0.1445 - \frac{0.330}{T_\text{r}} - \frac{0.1385}{T_\text{r}^{\,2}} - \frac{0.0121}{T_\text{r}^{\,3}} - \frac{0.000607}{T_\text{r}^{\,8}} \quad ,$$

$$+ 0.200\times\left(0.0637 + \frac{0.331}{T_\text{r}^{\,2}} - \frac{0.423}{T_\text{r}^{\,3}} - \frac{0.008}{T_\text{r}^{\,8}}\right)$$

ou seja, após alguma manipulação,

$$\frac{B}{\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}} = 146.4 - \frac{307.3}{T_\text{r}} - \frac{67.33}{T_\text{r}^{\,2}} - \frac{90.0}{T_\text{r}^{\,3}} - \frac{2.06}{T_\text{r}^{\,8}} \quad , \tag{51.3}$$

e, deste modo, para T=400 K (T_r=0.94), B = –369 $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

(v) Pelo método de McCann e Danner temos de considerar em primeiro lugar a estrutura molecular do n-butano: $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$.

Os coeficientes da eq. (397) são determinados considerando as contribuições registadas na Tabela 42.

Grupo	n_i	a_i	b_i	c_i	d_i
Contribuições primárias					
$C–(C)(H)_3$	2	41.33	–103.27	–22.80	–0.0506
$C–(C)_2(H)_2$	2	31.32	–69.14	–41.01	–1.058
$\sum n_i \Delta B_i$		145.30	–344.82	–127.62	–2.217
Contribuições secundárias					
$C–(C)_2(H)_2$	2	0.277	2.363	–2.406	–0.298
$\sum(n_i–1)^2 \Delta B_i$		0.277	2.363	–2.406	–0.298
Total		145.58	–342.46	–130.03	–2.520

Da eq. (396) resulta

$$\frac{B}{\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}} = 145.58 - \frac{342.46}{T_\mathrm{r}} - \frac{130.03}{T_\mathrm{r}^3} - \frac{2.52}{T_\mathrm{r}^7} \quad , \qquad (51.4)$$

e para T_r=0.94, vem B = –379 $\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$.

Todos os métodos aqui utilizados prevêm valores concordantes com o valor experimental, dentro da incerteza experimental (±20 $\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$). Na Figura A comparam-se os valores de B recomendados por Dymond e Smith com os previstos pelos métodos de Tsonopoulos e de McCann e Danner.

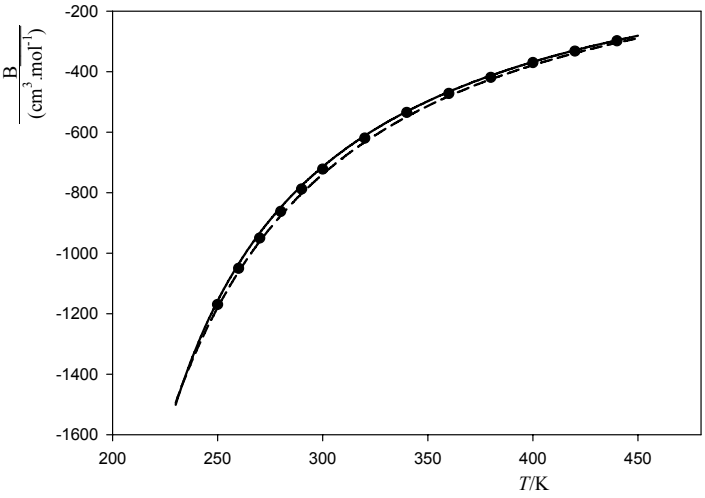


Figura A. Valores de B para o n-C_4H_{10}. Os símbolos são respeitantes aos valores recomendados por Dymond e Smith [10] enquanto as curvas representadas por (——) e (---) dizem respeito aos valores previstos pelos métodos de Tsonopoulos e McCann e Danner, respectivamente.

B – Para a acetona:

Retiram-se da Tabela 1 do Apêndice 2 as propriedades necessárias aos cálculos: T_c = 508.1 K , P_c = 4696 kPa , ω=0.309 e μ= 2.88 D.

(*i*) Para a aplicação do método de Tsonopoulos têm de se encontrar os parâmetros a e b relativos às substâncias polares. O valor do momento dipolar reduzido é

$$\mu_r = 0.9869 \times 105 \times \frac{(2.88)^2 \times 46.96}{(508.1)^2} = 148.9 \quad .$$

Da Tabela 42 obtêm-se a= $-2.14\times10^{-4}\times148.9-4.308\times10^{-21}\times(148.9)^8$= −0.0329 e b=0. Aplicando as eqs. (379) a (382):

$$\frac{B \times 46.96}{83.1451 \times 508.1} = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8} \quad ,$$

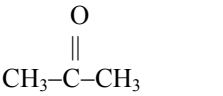
$$+ 0.309 \times \left(0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8} \right) - \frac{0.0329}{T_r^6}$$

ou seja,

$$\frac{B}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 147.7 - \frac{296.9}{T_r} - \frac{32.6}{T_r^2} - \frac{128.5}{T_r^3} - \frac{29.6}{T_r^6} - \frac{2.8}{T_r^8} \quad , \quad (50.5)$$

e, deste modo, para T=400 K (T_r=0.787), B = –699 $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Este valor é, praticamente, o referido na literatura.

(*ii*) Para aplicar o método de McCann e Danner temos que considerar a estrutura da acetona:



e calcular os coeficientes da eq. (387) tendo em conta as contribuições registadas na Tabela 42:

Grupo	n_i	a_i	b_i	c_i	d_i	e_i
Contribuições primárias						
$CO–(C)_2$	1	26.85	17.60	–164.70	–0.684	–5.9996
$C–(CO)(H)_3$	2	41.33	–103.27	–22.80	–0.0506	
$\sum n_i \Delta B_i$	3	109.51	–188.94	–210.30	–0.7852	–5.9996

Das eqs. (396) e (397) resulta

$$\frac{B}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 109.51 - \frac{188.94}{T_r} - \frac{210.30}{T_r^3} - \frac{0.785}{T_r^7} - \frac{5.9996}{T_r^9} \quad , \quad (50.4)$$

e para T_r=0.787, vem B = –618 $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Este valor difere em 12 % do valor tabelado. Na Figura B comparam-se os valores de B recomendados por Dymond e Smith com os previstos pelos métodos de Tsonopoulos e de McCann e Danner. Como se pode observar os valores obtidos pelo método de Tsonopoulos são concordantes com os recomendados. O método de McCann e Danner prevê valores superiores.

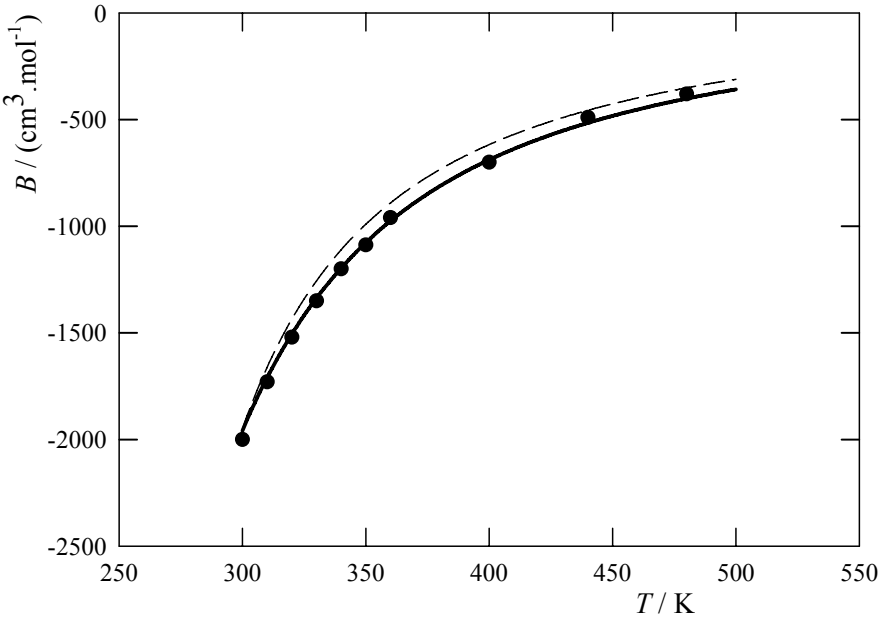


Figura B. Valores de *B* para a acetona. Os símbolos referem-se aos valores recomendados por Dymond e Smith [10] enquanto as curvas representadas por (——) e (---) dizem respeito aos valores previstos pelos métodos de Tsonopoulos e McCann e Danner, eqs. (51.3) e (51.4).

Recordando que a partir da equação de virial podemos escrever

$$C = \lim_{\substack{P\to 0 \\ (V\to\infty)}} \left\{ \left[(z-1)V_{\mathrm{c,m}} - B \right] V_{\mathrm{c,m}} \right\} \quad , \tag{398}$$

por um raciocínio semelhante ao que foi desenvolvido para o segundo coeficiente de virial, *B*, obtemos

$$\frac{C}{V_{\mathrm{c,m}}^2} = \mathrm{f}(T_{\mathrm{r}}) \quad . \tag{399}$$

Por conseguinte, $C/V_{\mathrm{c,m}}^2$ é função só da temperatura reduzida. Acontece que, como vimos, sendo *C* expressão dos choques entre trios de moléculas e, por outro lado, sendo o princípio dos estados correspondentes estritamente aplicável (segundo Pitzer) às substâncias cujas moléculas têm simetria

esférica, os terceiros coeficientes de virial não satisfazem exactamente a hipótese da aditividade dos potenciais intermoleculares.[142] Por esta razão têm-se avançado alternativas à eq. (399). Chueh e Prausnitz sugeriram uma expressão da forma

$$\frac{C}{V_{\mathrm{c,m}}^2} = \mathrm{f}(T_\mathrm{r}, \mathrm{d}) \quad , \tag{400}$$

onde d é um parâmetro empírico. Para o árgon é d=0. Outros valores são indicados na Tabela 43. A forma da função f na eq. (400) é

$$\mathrm{f}(T_\mathrm{r}, \mathrm{d}) = \left(0.232\, T_\mathrm{r}^{-0.25} + 0.468\, T_\mathrm{r}^{-5}\right)\left[1 - \mathrm{e}^{(1-1.89T_\mathrm{r}^2)}\right] + \mathrm{d}\,\mathrm{e}^{(-2.49+2.30\,\mathrm{T_r}-2.70T_\mathrm{r}^2)} \quad . \tag{401}$$

Tabela 43
Valores do parâmetro d na eq. (401) para diversas substâncias.

Substância	d
Árgon	0
Xénon	0.6
etano; tetrafluoreto de carbono	1.0
neopentano	1.8
Benzeno	2.5
óxido nitroso	4.0
n-octano	4.25

Têm sido propostas outras alternativas. Na Tabela 44 estão registados outros métodos de estimativa do terceiro coeficiente de virial, que são frequentemente utilizados. Hoje, o método que parece dar melhores resultados é o devido a De Santis e B. Grande,[143] embora o método de Orbey e Vera[144] ofereça a vantagem de se poderem utilizar P_c e T_c em lugar do volume molar crítico, $V_{\mathrm{c,m}}$.

---

[142] Foram estudados métodos de determinação do terceiro coeficiente de virial baseados na forma do potencial intermolecular. Os valores de C em função da temperatura para vários modelos de potencial intermolecular podem ser encontrados em A. Sherwood, J. M. Prausnitz, *J. Chem. Phys*. **41** (1964) 413.

[143] R. Santis, B. Grande, *AIChE J*. **25** (1979) 931.

[144] H. Orbey, J. H. Vera, *AIChE J*. **29** (1983) 107.

Tabela 44
Modelos para estimativa do terceiro coeficiente de virial.

Autores	Correlação
Santis e Grande	$\frac{C}{V_{\mathrm{m,c}}{}^2} = \mathrm{C}^0(T_\mathrm{r}) + \mathrm{dC}^1(T_\mathrm{r}) + \mathrm{d}^2\mathrm{C}^2(T_\mathrm{r})$ $\mathrm{C}^0 = 0.1961\,T_\mathrm{r}^{-0.25} + 0.3972\,T_\mathrm{r}^{-5} + (0.06684 T_\mathrm{r}^4$ $- 0.5428\,T_\mathrm{r}^6)\,\mathrm{e}^{-T_\mathrm{r}^2}$ $\mathrm{C}^1 = 64.5\,T_\mathrm{r}^{-9}\left(1 - 2.085\,\mathrm{e}^{-T_\mathrm{r}^2}\right);\ \mathrm{C}^2 = 801.7\,T_\mathrm{r}^{-7}$ $\mathrm{d} = \frac{\omega\alpha\mathrm{N_A}}{\mathrm{b}}$ ω é o factor acêntrico; α é a polarizibilidade; b é o volume de Bondi
Orbey e Vera	$\frac{CP_\mathrm{c}^2}{(\mathrm{R}T_\mathrm{c})^2} = \mathrm{C}^0(T_\mathrm{r}) + \omega\mathrm{C}^{(1)}(T_\mathrm{r})$ $\mathrm{C}^0 = 0.01407 + 0.02432\,T_\mathrm{r}^{-2.8} - 0.00313 T_\mathrm{r}^{-10.5}$ $\mathrm{C}^1 = -0.02676 + 0.01770\,T_\mathrm{r}^{-2.8} + 0.040 T_\mathrm{r}^{-3.0}$; $- 0.003\,T_\mathrm{r}^{-6.0} - 0.00228\,T_\mathrm{r}^{-10.5}$

Encontra-se em desenvolvimento, pelos autores, um método empírico de estimativa de *C*, aplicável a substâncias com moléculas simples, a moléculas quânticas (H_2, D_2, He, …) e a substâncias polares. É possível apresentar uma expressão:

$$\frac{CP_\mathrm{c}^2}{(\mathrm{R}T_\mathrm{c})^2} = \mathrm{C_{np}} + \frac{\mathrm{C_q}}{M} + \mu^2\,\mathrm{C_p} \quad , \tag{402}$$

onde $\mathrm{C_{np}}$ é a contribuição para o terceiro coeficiente de virial de moléculas não polares (geralmente de simetria esférica), $\mathrm{C_q}$ dá conta da existência de efeitos quânticos e $\mathrm{C_p}$ é a contribuição devida aos dipolos moleculares. *M* é a massa molar relativa e μ é o valor numérico do momento dipolar em debye.
Na eq. (402), é:

$$\mathrm{C_{np}} = 0.01169 - 0.05957\left[\left(\frac{0.7696}{T_\mathrm{r}}\right)^{11.34} - \left(\frac{0.7696}{T_\mathrm{r}}\right)^{2.729}\right] \quad , \tag{403}$$

$$\mathrm{C_q} = -0.04209 + \frac{0.4976}{T_\mathrm{r}}\exp(-4.327/T_\mathrm{r}) \quad , \tag{404}$$

e

$$C_p = \frac{0.00207}{\left(T_r - 0.0757\,\mu\right)^{4.889}} \quad . \tag{405}$$

Todas estas expressões para estimativa de C transportam em si a imprecisão resultante das incertezas na determinação experimental dos terceiros coeficientes de virial. O aperfeiçoamento do método aqui proposto depende em grande medida da disponibilidade de novos e mais precisos valores experimentais de C para substâncias com moléculas polares. Na Figura 84 mostra-se a variação da quantidade adimensional $C/V_{c,m}^2$ com a temperatura reduzida, T_r, para vários valores do parâmetro d, de Chueh e Prausnitz.

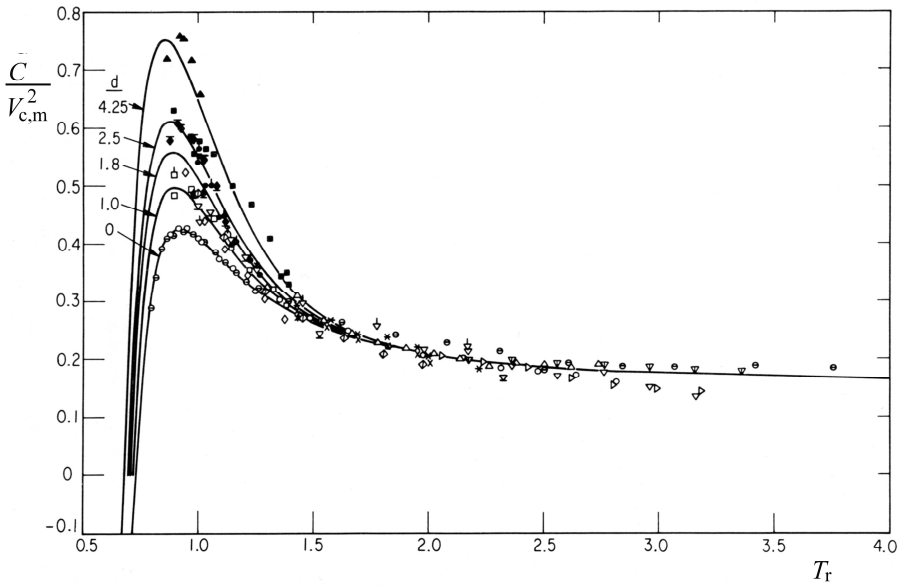


Figura 84. Terceiro coeficiente de virial reduzido, $C/V_{c,m}^2$, para vários gases, em função da temperatura reduzida, T_r. As linhas correspondem à representação da função definida pela eq. (400) para vários valores do parâmetro d. Os símbolos correspondem a valores experimentais. (Adaptado de P.L. Chueh, J. M. Prausnitz *AIChE J.* **13** (1967) 896)

Exercício 52

Fazer uma estimativa do terceiro coeficiente de virial do benzeno e do fluorobenzeno (μ=1.60 D) a 573.15 K e comparar com os valores experimentais, C= 36800 cm^6·mol^{-2} e C= 45800 cm^6·mol^{-2}, respectivamente.

Resolução

Da Tabela 1 do Apêndice 2 tiram-se as propriedades do benzeno: T_c = 562.12 K , P_c = 4898 kPa , $V_{c,m}$ = 260 cm^3·mol^{-1} , M= 78.114 e ω=0.215.

(i) Pelo método de Chueh e Prausnitz, eq. (400), tendo em consideração que d=2.5, vem:

$$\frac{C}{V_{c,m}^2} = \left(0.232\times 1.02^{-0.25} + 0.468\times 1.02^{-5}\right)\left[1 - e^{(1-1.89\times 1.02^2)}\right] + 2.5\times e^{(-2.49+2.30\times 1.02\ -2.70\times 1.02^2)} \quad . \qquad (52.1)$$

ou

$$\frac{C}{V_{c,m}^2} = (0.6547)(0.6195) + 2.5\times 0.0522 = 0.5361$$

$$C = (260)^2\times 0.5361 = 36239 \text{ cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}.$$

Este valor desvia-se −1.5 % do valor experimental.

(ii) Para utilizar o método de de Santis e Grande temos de conhecer a polarizibilidade, α, o volume de Bondi, b, e o parâmetro, d. Da Tabela 6 do vol. 2 tira-se α=10.32×10^{-24} cm^3. O volume de Bondi é b=193.5 cm^3·mol^{-1}. Com estes valores, procedendo aos cálculos vem, sucessivamente,

$$C^0 = 0.1961\times 1.02^{-0.25} + 0.3972\times 1.02^{-5} + (0.06684\times 1.02^4 - 0.5428\times 1.02^6)\, e^{-1.02^2} = 0.4102$$

$$C^1 = 64.5\times 1.02^{-9}\left(1 - 2.085\, e^{-1.02^2}\right) = 14.213;$$

$$C^2 = 801.7\times 1.02^{-7} = 697.93$$

$$d = \frac{(0.215)(10.32\times 10^{-24})(6.022\times 10^{23})}{193.5} = 7\times 10^{-3} \quad ,$$

$$\frac{C}{(260)^2} = 0.4106 + (6.905\times 10^{-3})(14.213) + (6.095\times 10^{-3})^2(697.93) = 0.5416$$

donde: $C = (260)^2\times 0.5416 = 36610$ cm^6·mol^{-2}.

Este valor desvia-se 0.5 % do valor experimental.

(*iii*) Pelo método de Orbey e Vera tem-se:

$$C^0 = 0.01407 + 0.02432\times 1.02^{-2.8} - 0.00313\times 1.02^{-10.5} = 0.03454$$

$$C^1 = -0.02676 + 0.01770\times 1.02^{-2.8} + 0.040\times 11.02^{-3.0} - 0.003\times 1.02^{-6.0} - 0.00228\times 1.02^{-10.5} = 0.0239$$

$$\frac{C \times P_c^{\,2}}{(\mathrm{R}T_c)^2} = 0.03454 + 0.215 \times 0.02392 = 0.03968 \quad ,$$

$$C = \frac{(83.1451 \times 562.12)^2}{48.98^2} \times 0.03968 = 36129 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}.$$

Este valor desvia-se –1.8 % do valor experimental.

(*iv*) Pelo método proposto pelos autores:

$$\mathrm{C_{np}} = 0.01169 - 0.05957\left[\left(\frac{0.7696}{1.02}\right)^{11.34} - \left(\frac{0.7696}{1.02}\right)^{2.729}\right]$$

$$= 0.01169 - 0.05957\,(0.04099 - 0.46361) = 0.03687$$

$$\mathrm{C_q} = -0.04209 + \frac{0.4976}{1.02}\exp(-4.327/1.02) = -0.03508$$

Pela eq.(402) vem C= 33158 cm^6·mol^{-2} que é 10 % inferior ao experimental.

Para o fluorobenzeno cujas moléculas são polares: T_c = 560.09 K , P_c = 4551 kPa , M= 96.104. As contribuições são (para T_r=1.023):

$$\mathrm{C_{np}} = 0.01169 - 0.05957\left[\left(\frac{0.7696}{1.023}\right)^{11.34} - \left(\frac{0.7696}{1.023}\right)^{2.729}\right] = 0.03672$$

$$\mathrm{C_q} = -0.04209 + \frac{0.4976}{1.023}\exp(-4.327/1.023) = -0.03501$$

$$\mathrm{C_p} = \frac{0.00207}{(1.023 - 0.0757 \times 1.60)^{4.889}} = 0.003424$$

Pela eq. (402) vem C= 47244 cm^6·mol^{-2} , 3 % acima do experimental.

Na aplicação a misturas é preciso dispor dos valores experimentais da temperatura crítica e do volume crítico da mistura. Estes valores variam, porém, com a composição, como veremos adiante, e, por outro lado, a informação experimental existente é deficiente. Uma forma expedita de contornar estas dificuldades é considerar as chamadas **regras de Kay**[145]. Admite-se que a mistura se comporta como um fluido puro com constantes críticas, apelidadas de **constantes pseudo-críticas**, dadas por

$$T_{c,\mathrm{mix}} = \sum_i y_i\, T_{c,i} \quad , \tag{406}$$

$$V_{c,\mathrm{mix}} = \sum_i y_i\, V_{c,i} \quad , \tag{407}$$

[145] W. B. Kay, *Ind. Eng. Chem*. **28** (1936) 1014.

$$P_{c,mix} = \sum_i y_i P_{c,i} \quad , \tag{408}$$

$$z_{c,mix} = \sum_i y_i z_{c,i} \quad . \tag{409}$$

Regras semelhantes têm sido usadas para o factor acêntrico e para o coeficiente de compressibilidade de misturas. Para a pressão crítica a regra de Kay pode ser ligeiramente mais elaborada. Em qualquer caso, as regras de Kay ou similares são de aplicar apenas em primeira aproximação. Para as misturas não muito complexas, são de esperar erros à volta dos 5 a 10 por cento.

Exercício 53

Dimensionar um cilindro de gás capaz de conter 13 kg de uma mistura constituida por propano, butano e isobutano, a 17 ºC com composição molar 13%, 63.5 % e 23.5 % nos referidos componentes. Indicar um valor plausível para a pressão de armazenagem.

Resolução

Os valores de composição referidos no enunciado são aproximadamente os que poderiam observar-se nas garrafas de gás das cozinhas. A pressão de armazenagem deverá ser pelo menos igual à pressão necessária para que toda a mistura se encontre liquefeita à temperatura de 17ºC (290.15 K). Isto porque no estado líquido o volume da garrafa será, obviamente, muito mais reduzido de que se a mistura fosse armazenada como gás e, por outro lado, dada a relativa incompressibilidade dos líquidos não haverá qualquer vantagem em ultrapassar o valor da pressão para a qual toda a mistura se encontre liquefeita.

A fim de podermos tratar a mistura como um fluido puro temos de começar por definir as suas propriedades pseudo-críticas. Para isso consideram-se as regras de Kay:

$$T_{c,mix} = \sum_i y_i T_{c,i} \tag{406}$$

$$P_{c,mix} = \sum_i y_i P_{c,i} \quad . \tag{408}$$

$$z_{c,mix} = \sum_i y_i z_{c,i} \quad . \tag{409}$$

Os valores das propriedades críticas dos componentes da mistura referida no enunciado retirados da Tabela 1 do Apêndice 2 são:

	M	T_c/K	P_c/kPa	z_c
propano	44.1	369.9	4256	0.277
n-butano	58.1	425.2	3800	0.274
i-butano	58.1	408.1	3648	0.283

Portanto, será:

$$T_{c,mix} = 0.130 \times 369.9 + 0.635 \times 425.2 + 0.235 \times 408.1 = 414.0\,K$$

$$P_{c,mix} = 0.130 \times 4256 + 0.635 \times 3800 + 0.235 \times 3648 = 3824\,kPa$$

$$z_{c,mix} = 0.130 \times 0.277 + 0.635 \times 0.274 + 0.235 \times 0.283 = 0.277$$

A mistura pode agora ser tratada como se fosse um gás puro com as propriedades críticas calculadas. Há, então, que procurar a pressão de saturação respeitante à temperatura de 17 ºC. De acordo com o princípio dos estados correspondentes, a curva de saturação em termos das propriedades reduzidas será a mesma para todos os fluidos e, portanto, as tabelas darão o valor de $P_{\sigma,r}$ relativo à temperatura em questão. A temperatura reduzida é:

$$T_r = \frac{290.15}{414.0} = 0.70 \quad ,$$

valor com o qual se deverá procurar a pressão reduzida de saturação. Da Tabela 37 verifica-se que tem de ser efectuada a interpolação (linear) porque a compressibilidade crítica não figura explicitamente na tabela. Temos então:

	$P_{r,\sigma}$		
	z_c=0.27	(z_c=0.277)	z_c=0.29
T_r=0.70	0.0590	?	0.0938

Obtém-se $P_{r,\sigma}$=0.0712 e, portanto, P_σ=0.0712×3824=272 kPa. A pressão de armazenagem deverá ser, como se referiu, pelo menos igual a 272 kPa (≡2.7 atm). Se escolhermos para aquele valor de pressão 2.8 atm, pode ser usado sem grande erro como valor do factor de compressibilidade o valor de z relativo ao líquido saturado, que pode ser procurado na Tabela 37. Retira-se que:

	z_σ^{ℓ}		
	z_c=0.27	(z_c=0.277)	z_c=0.29
T_r=0.70	0.009	?	0.016

e, da interpolação resulta z_σ^{ℓ}=0.012.

Resta calcular a quantidade de substância, n, que correspondem a 13 kg de mistura. Para isso tem que se determinar o peso molecular da mistura:

$$M = \sum_{\mathrm{i}} y_{\mathrm{i}} M_{\mathrm{i}}$$

$$M = 0.130 \times 44.1 + 0.635 \times 58.1 + 0.235 \times 58.1 = 56.4 \quad ,$$

donde n= 13×103/56.4 = 230 moles.

Consequentemente o volume do cilindro será

$$V = \frac{\mathrm{n}\, z^{\ell}\, \mathrm{R} T}{P_{\sigma}} = \frac{230 \times 0.012 \times 8.3451 \times 290.15}{272 \times 10^3} = 0.0245\,\mathrm{m}^3 = 24.5\ \mathrm{dm}^3.$$

Este volume é, aproximadamente, o das garrafas de gás butano usadas nas cozinhas.

(ii) ***Pressão de vapor***

Vimos que a pressão de vapor reduzida é uma função da temperatura reduzida. Algumas das equações referidas na Tabela 22 podem ser escritas de imediato na forma reduzida, isto é na forma $\ln P_{\mathrm{r},\sigma} = \mathrm{f}(T_{\mathrm{r}})$. Por exemplo, a equação de Wrede, eq. (222), quando é aplicada ao ponto de ebulição normal (onde P_{σ}=1 atm e T=T_{b}) e ao ponto crítico, de coordenadas (T_{c}, P_{c}), origina (*cf*. Exercício **54**),

$$\ln P_{\mathrm{r},\sigma} = \mathrm{A}'\left(1 - \frac{1}{T_{\mathrm{r}}}\right) \quad , \tag{410}$$

onde

$$\mathrm{A}' = \frac{\ln P_{\mathrm{c}} \times T_{\mathrm{b,r}}}{1 - T_{\mathrm{b,r}}} \ ,$$

sendo $T_{\mathrm{b,r}}$ a temperatura reduzida no ponto de ebulição normal ($T_{\mathrm{b,r}}$=$T_{\mathrm{b}}/T_{\mathrm{c}}$). Tal como a eq. (410) mostra, a equação de Wrede na forma reduzida tem dois parâmetros ($T_{\mathrm{b,r}}$ e P_{c}). Na Tabela 45 faz-se um resumo das equações da pressão de vapor mais utilizadas, escritas na forma reduzida assinalando-se os métodos de cálculo dos parâmetros que nelas figuram.

Tabela 45
Equações da pressão de vapor na forma reduzida

Equação	Parâmetros
Wrede $\ln P_{r,\sigma} = A'\left(1-\frac{1}{T_r}\right)$ eq.(410)	$A' = \frac{\ln P_c \times T_{b,r}}{1-T_{b,r}}$
Pitzer $\ln P_{r,\sigma} = f^0(T_r) + \omega \times f^{(1)}(T_r)$ eq. (412)	$f^0 = 5.92714 - 6.0948T_r^{-1} - 1.28862\ln T_r + 0.169347\,T_r^6$ $f^1 = 15.2518 - 15.6875T_r^{-1} - 13.4721\ln T_r + 0.43577\,T_r^6$
Ambrose-Walton $\ln P_{r,\sigma} = f^{(0)}(T_r) + \omega \times f^{(1)}(T_r) + \omega^2 \times f^{(2)}(T_r)$ eq. (413)	$f^{(0)} = T_r^{-1}(-5.97616\tau + 1.29874\tau^{1.5} - 0.60394\tau^{2.5} - 1.06841\tau^5)$ $f^{(1)} = T_r^{-1}(-5.03365\tau + 1.11505\tau^{1.5} - 5.41217\tau^{2.5} - 7.46628\tau^5)$ $f^{(2)} = T_r^{-1}(-0.64771\tau + 2.41539\tau^{1.5} - 4.26979\tau^{2.5} + 3.25259\tau^5)$ $\tau = 1 - T_r$
Riedel $\ln P_{r,\sigma} = A - \frac{B}{T_r} + C\ln T_r + DT_r^6$ eq. (414)	$A = -35Q$; $B = -36Q$; $C = 42Q + \alpha_c$; $D = -Q$ $Q = 0.0838(3.758 - \alpha_c)$; $\alpha_c = \frac{0.315\psi_b + \ln P_c}{0.0838\psi_b - \ln T_{b,r}}$ $\psi_b = -35 + \frac{3}{T_{b,r}} + 42\ln T_{b,r} - T_{b,r}^6$
Frost-Kalkwarf-Thodos $\ln P_{r,\sigma} = B\left(\frac{1}{T_r}-1\right) + C\ln T_r + \frac{27}{64}\times\left(\frac{P_r^\sigma}{T_r^2}-1\right)$ eq. (415)	$B = \frac{\ln P_c + 2.67\ln T_{b,r} + (27/64)\left[(1/P_c\,T_{b,r}^2)-1\right]}{1 - 1/T_{b,r} - 0.7816\ln T_{b,r}}$ $C = 0.7816\,B + 2.67$
Riedel-Plank-Miller $\ln P_{r,\sigma} = -\frac{G}{T_r}\left[1 - T_r^2 + K(3+T_r)(1-T_r)^3\right]$ eq. (416)	$A' = \frac{\ln P_c \times T_{b,r}}{1-T_{b,r}}$ $G = 0.4835 + 0.4605A'$ $K = \frac{A'/G - (1+T_{b,r})}{(3+T_{b,r})(1-T_{b,r})^2}$

Tabela 45 (continuação)
Equações da pressão de vapor na forma reduzida

Equação	Cálculo dos parâmetros
Gomez-Nieto-Thodos $\ln P_{r,\sigma} = \beta\left(\frac{1}{T_r^m} - 1\right) + \gamma(T_r^7 - 1)$ eq. (417)	$A' = \frac{\ln P_c \times T_{b,r}}{1 - T_{b,r}}$; $\gamma = aA' + b\beta$ $a = \frac{1 - 1/T_{b,r}}{T_{b,r}^7 - 1}$; $b = \frac{1 - 1/T_{b,r}^m}{T_{b,r}^7 - 1}$ para compostos não polares: $\beta = -4.267 - \frac{221.79}{A'^{2.5} e^{0.038A'^{2.5}}} + \frac{3.8126}{e^{2272.44/A'^3}}$ $m = 0.78425\, e^{0.089315A'} - \frac{8.5217}{e^{0.74826A'}}$ para compostos polares sem pontes de hidrogénio: $m = 0.466\, T_c^{0.166}$ $\gamma = 0.08594\, e^{7.462\times10^{-6} T_c}$; $\beta = \frac{\gamma - a\,A'}{b}$ para compostos com ligações de hidrogénio: $m = 0.0052\ M^{0.29}\ T_c^{0.72}$ $\gamma = \frac{2.44}{M} e^{9.8\times10^{-6} M T_c}$; $\beta = \frac{\gamma - a\,A'}{b}$
Vetere $\ln P_{r,\sigma} = A\left(1 - \frac{1}{T_r}\right) - B\ln T_r + \frac{B}{n(n-1)T_f^{n-1}}(T_r^{n-1} - 1)$ eq. (418)	$A = \frac{(n-1)}{n}\frac{\alpha_c}{(1 - T_f^{n-1})}$; $B = \frac{\alpha_c\, T_f^{n-1}}{1 - T_f^{n-1}}$ $\alpha_c = \frac{(1 - T_f^{n-1})\ln P_c}{\psi}$ $\psi = \left[\frac{n-1}{n}\left(\frac{1}{T_{b,r}} - 1\right) + T_f^{n-1}\ln T_{b,r} + \frac{1 - T_{b,r}^{n-1}}{n(n-1)}\right]$ parâmetros n e T_f

composto	n	T_f
Hidrocarbonetos (lineares, cíclicos e halogenados)	6	$=0.0676+0.8929T_{r,b}+0.05165 \ln P_c$
Alcoóis	4	$=0.9475 - 0.0015 \ln P_c$
Acidos orgânicos	6	$=0.6640+0.00045T_{r,b}$
Outros compostos polares	6	$=0.0648+0.9569T_{r,b}+0.0415 \ln P_c$

Exercício 54

Encontrar a equação (410) e determinar a pressão de vapor do benzeno à temperatura do ponto triplo (T_{tr}=278.68 K) e a 470 K. Os valores tabelados são 4.79 kPa e 1367 kPa, respectivamente (R. D. Goodwin, "Benzene thermophysical properties from 279 to 900 K at pressures to 1000 bar", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17** (1988) 1541–1633).

Resolução

Aplicando a equação de Wrede, eq. (222), ao ponto de ebulição normal (onde P_σ= 1 atm) tem-se

$$0 = \mathrm{A} - \frac{\mathrm{B}}{T_\mathrm{b}} \quad ,$$

donde resulta

$$\mathrm{A} = \frac{\mathrm{B}}{T_\mathrm{b}} \quad . \tag{54.1}$$

Aplicando a mesma equação ao ponto crítico, obtém-se

$$\ln P_\mathrm{c} = \mathrm{A} - \frac{\mathrm{B}}{T_\mathrm{c}}$$

ou seja

$$\mathrm{A} = \ln P_\mathrm{c} + \frac{\mathrm{B}}{T_\mathrm{c}} \quad . \tag{54.2}$$

Substituindo a eq. (54.1) na eq. (54.2) vem

$$\frac{\mathrm{B}}{T_\mathrm{b}} = \ln P_\mathrm{c} + \frac{\mathrm{B}}{T_\mathrm{c}}$$

ou, após multiplicação de ambos os membros pr T_c,

$$\frac{\mathrm{B}}{T_\mathrm{br}} = (\ln P_\mathrm{c}) \times T_\mathrm{c} + \mathrm{B}$$

ou

$$\mathrm{B} = \frac{(\ln P_\mathrm{c}) \times T_\mathrm{c} \times T_{\mathrm{b,r}}}{(1 - T_{\mathrm{b,r}})} \quad . \tag{54.3}$$

Substituindo a eq. (54.3) na eq. (54.1) resulta

$$\mathrm{A} = \left(\frac{1}{T_\mathrm{b}}\right)\left[\frac{(\ln P_\mathrm{c}) \times T_\mathrm{c} \times T_{\mathrm{b,r}}}{(1 - T_{\mathrm{b,r}})}\right]$$

que por simplificação origina,

$$\mathrm{A} = \frac{\ln P_\mathrm{c}}{(1 - T_{\mathrm{b,r}})} \quad . \tag{54.4}$$

Substituindo as expressões de B e A, eqs. (54.3) e (54.4), respectivamente, na equação de Wrede, obtém-se sucessivamente:

$$\ln P = \frac{\ln P_\mathrm{c}}{1 - T_{\mathrm{b,r}}} - \frac{(\ln P_\mathrm{c}) \times T_\mathrm{c} \times T_{\mathrm{b,r}}}{1 - T_{\mathrm{b,r}}} \times \frac{1}{T} \quad ,$$

$$\ln P - \ln P_c = \frac{\ln P_c}{1-T_{b,r}} - \frac{(\ln P_c)\times T_c \times T_{b,r}}{1-T_{b,r}} \times \frac{1}{T} - \ln P_c \quad ,$$

$$\ln P_r = \frac{\ln P_c}{1-T_{b,r}} - \frac{(\ln P_c)\times T_{b,r}}{1-T_{b,r}} \times \frac{1}{T_r} - \ln P_c \times \frac{1-T_{b,r}}{1-T_{b,r}} \quad ,$$

$$\ln P_r = -\frac{(\ln P_c)\times T_{b,r}}{1-T_{b,r}} \times \frac{1}{T_r} + \frac{(\ln P_c)\times T_{b,r}}{1-T_{b,r}} \quad ,$$

$$\ln P_r = \left[\frac{(\ln P_c)\times T_{b,r}}{1-T_{b,r}}\right] \times \left(1 - \frac{1}{T_r}\right) \quad , \qquad (410)$$

como queriamos mostrar.

Da Tabela 1 do Apêndice 2, para o benzeno é T_c= 562.12 K, T_b=353.22 K e P_c = 4898 kPa ≡ 48.34 atm. Para o cálculo da pressão de vapor pela equação (410) tem de se calcular A´. Será $T_{b,r}$=353.22/562.12=0.682 e

$$A' = \frac{\ln(48.34)\times 0.628}{1-0.6284} = 6.547 \quad .$$

A equação da pressão de vapor de Wrede na forma reduzida é portanto

$$\ln P_{\sigma,r} = 6.547 \times \left(1 - \frac{1}{T_r}\right) \quad .$$

Na tabela a seguir referem-se os resultados obtidos.

T/K	T_r	P_{exp}/kPa	P_{calc}/kPa	$100(\delta P_\sigma/P_\sigma)$
278.68	0.496	4.79	6.25	30
470.0	0.836	1367	1353	1.0

onde $$100(\delta P_\sigma / P_\sigma) = 100\left(\frac{P_{\sigma,calc} - P_{\sigma,exp}}{P_{\sigma,exp}}\right)$$

Como se pode observar, a concordância é má no ponto triplo. Na aplicação da eq. (410) à região do ponto triplo de diversas substâncias observam-se geralmente desvios importantes (da ordem de 10 % e até mais) entre a pressão calculada e a experimental (*cf.* R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, New York, 1987).

Exercício 55

Aplicar as equações da Tabela 44 para estimar a pressão de vapor do benzeno à temperatura do ponto triplo (T_{tr}=278.68 K) e a 470 K. Comparar com os valores tabelados referidos no Exercício 54.

Resolução

(i) Método de Pitzer

Para aplicar este método é necessário conhecer o factor acêntrico de Pitzer. Da Tabela 1 do Apêndice 2 retira-se para o benzeno que ω= 0.215. Vem

$$\ln P_{r,\sigma} = 5.92714 - \frac{6.0948}{T_r} - 1.28862 \ln T_r + 0.169347 T_r^6$$
$$+ 0.215 \times \left(15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln T_r + 0.43577 T_r^6 \right)$$

ou

$$\ln P_{r,\sigma} = 9.2063 - \frac{9.4693}{T_r} - 4.1851 \ln T_r + 0.2630 T_r^6$$

Para T= 278.68 K (T_r=0.496) obtém-se P_σ=4.68 kPa a que corresponde um desvio de 2% relativamente ao valor tabelado. A 470 K (T_r=0.836) o valor calculado é P_σ=1361 kPa que é quase coincidente com o valor tabelado (desvio de 0.4 %).

(ii) Método de Riedel

Para conhecer a equação da pressão de vapor na forma reduzida é necessário calcular os parâmetros A, B, C e D. Têm-se sucessivamente:

$$\psi_b = -35 + \frac{3}{0.628} + 42 \ln(0.628) - (0.628)^6 = 2.724$$

$$\alpha_c = \frac{0.315 \times 2.724 + \ln(48.34)}{0.0838 \times 2.724 - \ln(0.28)} = 6.829$$

Q=0.0838(3.758–6.829)=–0.2573;

A= –35×(–0.2573)=8.995; B= –36×(–0.2573)=9.252;

C=42×(–0.2573)+6.829= –3.95; D= 0.2573.

Resulta

$$\ln P_{r,\sigma} = 8.995 + \frac{9.252}{T_r} - 3.965 \ln T_r + 0.2573 T_r^6$$

Para T= 278.68 K, P_σ= 5.067 kPa a que corresponde um desvio de 6% relativamente ao valor tabelado. Para 470 K é calculado P_σ=1370 kPa (desvio de 0.2 %).

(iii) Método de Frost-Kalkwarf-Thodos

Em primeiro lugar calculam-se os valores de B e C. Têm-se

$$B = \ln(48.34) + 2.67 \ln(0.628) \times \frac{(27/64)\left|(1/(48.34) \times (0.628)^2 - 1\right|}{1 - 1/0.628 - 0.781 \ln(0.628)}$$

$$= -9.778$$

C=0.7816×–9.778 + 2.7 = –4.972

$$\ln P_{r,\sigma} = -9.778 \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) - 4.972 \ln T_r + \frac{27}{64} \times \left(\frac{P_{r,\sigma}}{T_r^2} - 1 \right)$$

Como a pressão de vapor (e a pressão reduzida) aparece em ambos os membros da equação da pressão de vaporização o cálculo desta propriedade não é directo. Utilizando um método numérico (por exemplo o de Newton-Raphson) obtém-se para T= 278.68 K, P_σ= 5.05 kPa a que corresponde um desvio de 5% relativamente ao valor tabelado. Para 470 K é calculado é P_σ=1361 kPa (correspondente a um desvio de 0.4 %).

(iv) Método de Riedel-Plank-Miller

Para conhecer a equação da pressão de vapor na forma reduzida é necessário calcular os parâmetros G e K. Têm-se sucessivamente:

$$A' = 6.547$$

$$G = 0.4835 + 0.4605 \times 6.547 = 3.498$$

$$K = \frac{6.547/3.498 - (1+0.628)}{(3+0.628)(1-0.628)^2} = 0.485$$

Resulta

$$\ln P_{r,\sigma} = -\frac{3.498}{T_r}\left[1 - T_r^2 + 0.485(3+T_r)(1-T_r)^3\right]$$

A 278.68 K e a 470 K calculam-se os valores 5.20 kPa e 1343 kPa, a que correspondem desvios de 9% e de 2 %, respectivamente.

(v) Método de Vetere

É preciso conhecer os parâmetros A e B para definir a curva da pressão de vaporização. Da Tabela 44 retira-se que n=6 e que

$$T_f = 0.0676 + 0.8929 \times 0.628 + 0.05165 \times \ln(48.34) = 0.829$$

$$\psi = \left[\frac{5}{6}\left(\frac{1}{0.628} - 1\right) + (0.829)^5 \ln(0.28) + \frac{1-(0.829)^5}{30}\right] = 0.3416$$

$$\alpha_c = \frac{\left|1-(0.829)^5\right| \times \ln(48.34)}{0.3416} = 6.908$$

$$A = \left(\frac{5}{6}\right) \times \left[\frac{6.908}{1-(0.829)^5}\right] = 9.461; \quad B = \frac{(6.908) \times (0.829)^5}{1-(0.829)^5} = 4.445$$

Resulta

$$\ln P_{r,\sigma} = 9.461 \times \left(1 - \frac{1}{T_r}\right) - 4.445 \ln T_r + 0.378\,(T_r^5 - 1)$$

A 278.68 K obtém-se 5.12 kPa, enquanto que a 470 K se encontra o valor de 1356 kPa, a que correspondem desvios de 7% e de 1 %, em relação ao valor tabelado.

(vi) Método de Gomez-Nieto-Thodos

Para conhecer a equação da pressão de vapor na forma reduzida é necessário calcular os parâmetros β e γ. O benzeno é uma substância não polar e por conseguinte vem:

$$A' = 6.547;$$

$$m = 0.78425\, e^{0.089315 \times 6.547} - \frac{8.5217}{e^{0.74826 \times 6.547}} = 1.344$$

$$a = \frac{1 - 1/0.628}{(0.628)^7 - 1} = 0.616; \quad b = \frac{1 - 1/(0.628)^{1.344}}{(0.628)^7 - 1} = 0.904$$

$$\beta = -4.267 - \frac{221.79}{(6.547)^{2.5} e^{0.038 \times (6.547)^{2.5}}} + \frac{3.8126}{e^{2272.44/(6.547)^3}} = -4.296$$

$$\gamma = 0.616 \times 6.547 + 0.904 \times (-4.296) = 0.149$$

A equação generalizada da pressão de vapor é

$$\ln P_{\mathrm{r},\sigma} = -4.296 \times \left(\frac{1}{T_r^{1.344}} - 1 \right) + 0.149 \times (T_{\mathrm{r}}^{7} - 1)$$

Para T= 278.68 K, P_σ= 5.06 kPa a que corresponde um desvio de 6% relativamente ao valor tabelado. Para 470 K obtém-se P_σ=1367 kPa valor que coincide com o tabelado.

Na Figura A está representado o erro relativo, percentual, para os vários métodos em função da temperatura reduzida para toda a gama de temperaturas de vaporização. Verifica-se que a equação de Wrede apresenta oscilações acentuadas do desvio, permitindo no entanto estimativas aceitáveis (desvios inferiores ou da ordem de 2 % para T_{r} >0.6). A equação de Frost-Kalkwarf e Thodos origina estimativas com desvios inferiores a 1% para T_{r} >0.6, tal como a eq. de Gomez-Nieto e Thodos.

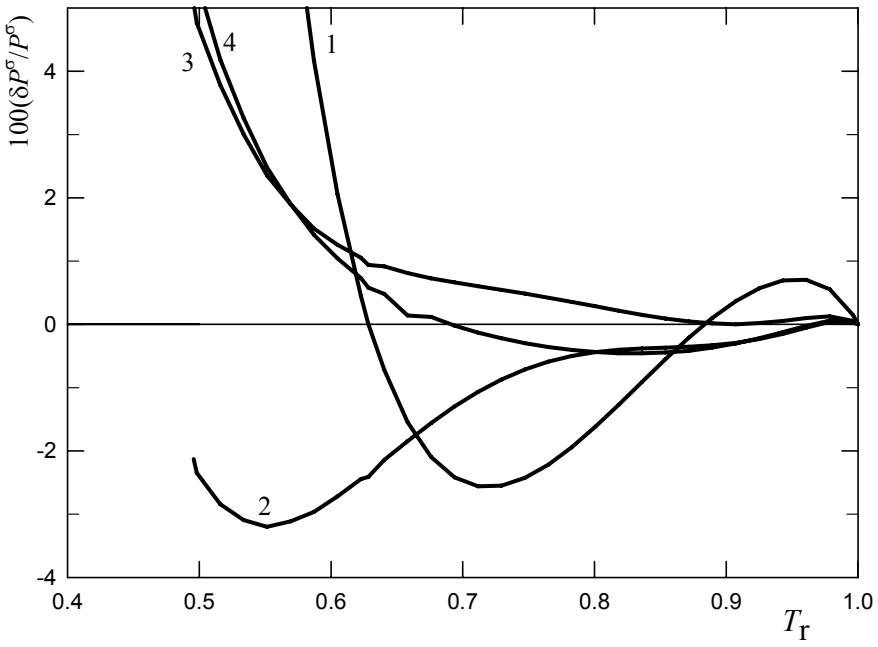


Figura A. Comparação entre os valores tabelados da pressão de vaporização do benzeno com os calculados a partir de vários métodos pelo princípio dos estados correspondentes. Em abcissas representa-se a temperatura reduzida e em ordenadas o desvio relativo percentual. Legenda: 1 – eq. de Wrede; 2- eq. de Pitzer; 3- eq. de Gomez-Nieto-Thodos; 4- eq. de Frost- Kalkwarf-Thodos.

(*iii*) ***Densidades de líquidos***

Vimos que $z = \mathrm{f}(P_\mathrm{r}, T_\mathrm{r})$, eq.(375), pelo que, atendendo a que $z = (PV_\mathrm{m} / \mathrm{R}T)$, é óbvio que para a densidade molar, $\rho_m = 1/V_m$, se torna imediata a relação:

$$\rho_{\mathrm{m,r}} = \mathrm{f}(P_\mathrm{r}, T_\mathrm{r}) \quad , \tag{419}$$

Isto significa que o princípio dos estados correspondentes pode ser aplicado à determinação de densidades molares reduzidas. O que implica que, neste contexto, o cálculo de densidades molares exige que se conheça a **densidade molar crítica**, $\rho_{m,c}$, uma vez que $\rho_m = \rho_{m,c} \times \rho_{m,r}$.

Acontece que, tendo em conta a incerteza no conhecimento da densidade crítica, este processo não é favorável à sua própria utilização para o efeito, devido aos eventuais erros associados. Porém, é possível fazer a sua adaptação à determinação de densidades em certos casos particulares, como acontece com os líquidos.

Em geral para os líquidos conhece-se, pelo menos, a densidade a uma dada temperatura (normalmente a temperatura ambiente, t =25ºC, ou próxima disso) e à pressão atmosférica. Têm sido publicadas extensas tabelas de valores da densidade de líquidos nessas condições, aqui designadas por $\rho_\mathrm{a}(T_\mathrm{a}, P_\mathrm{a})$. Nessas condições a **densidade reduzida** é[(146)]:

$$\rho_{\mathrm{r,a}} = \frac{\rho_\mathrm{a}(T_\mathrm{a}, P_\mathrm{a})}{\rho_\mathrm{c}(T_\mathrm{c}, P_\mathrm{c})} \quad . \tag{420}$$

A densidade reduzida noutras condições de temperatura e pressão, sejam elas $\rho_2 = (T_2, P_2)$, é:

$$\rho_{\mathrm{r},2} = \frac{\rho_2(T_2, P_2)}{\rho_\mathrm{c}(T_\mathrm{c}, P_\mathrm{c})} . \tag{421}$$

(146) Omitiu-se o índice m (indicando que a propriedade é molar) para simplificar.

Conjugando as duas expressões vem:

$$\rho_2(T_2, P_2) = \rho_{\mathrm{a}}(T_{\mathrm{a}}, \mathrm{P_a}) \times \frac{\rho_{\mathrm{r},2}}{\rho_{\mathrm{r,a}}} \tag{422}$$

Quer dizer, ρ_2 pode ser calculada a partir do valor de ρ_{a} (conhecido experimentalmente) e do quociente ($\rho_{\mathrm{r},2} / \rho_{\mathrm{r,a}}$), cujos termos se obtêm a partir de diagramas ou tabelas em função de T_r, como os que se apresentam na Figura 85 e na Tabela 46.

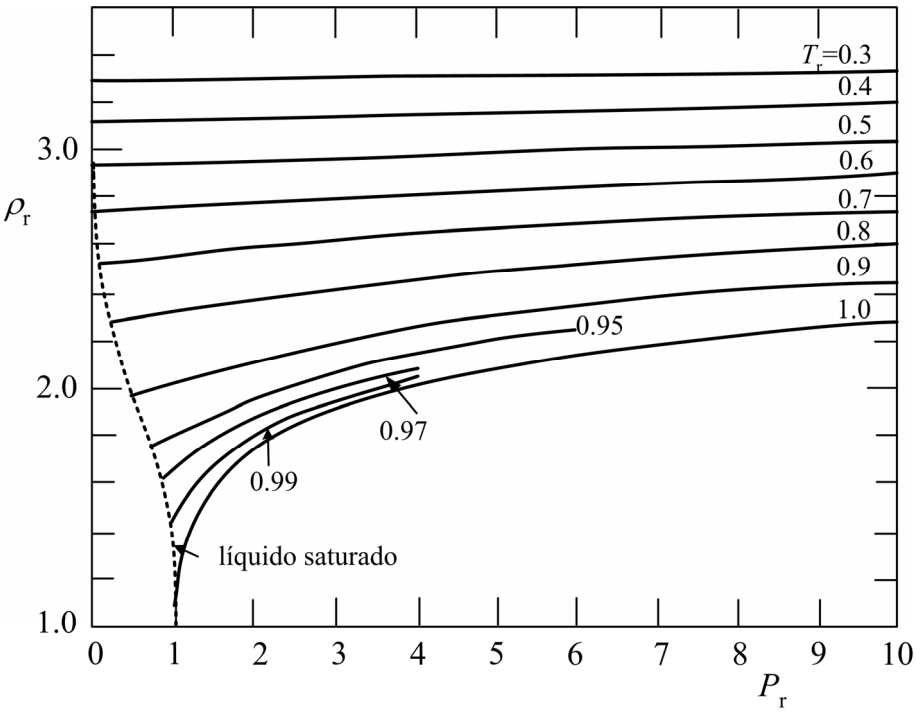


Figura 85. Densidade reduzida de fluidos, ρ_r, em função da pressão reduzida, P_r, e da temperatura reduzida, T_r. (Adaptado de Smith, H. C. Van Ness [15])

Tabela 46
Densidade reduzida de líquidos.[a]

T_r	Estado saturado			P_r=1.0			P_r=2.0			P_r=4.0		
	D_b	ρ_r	D_a	D_b	ρ_r	D_a	D_b	ρ_r	D_a	D_b	ρ_r	D_a
0.30	-10.0	3.287	–10.3	–10.0	3.290	–10.3	–10.0	3.294	–10.3	–10.0	3.300	–10.3
0.34	–9.8	3.223	–10.1	–9.8	3.227	–10.1	–9.8	3.231	–10.1	–9.8	3.240	–10.1
0.38	–9.6	3.156	–9.8	–9.6	3.162	–9.8	–9.6	3.170	–9.9	–9.6	3.180	–9.9
0.42	–9.3	3.084	–9.6	–9.3	3.090	–9.6	–9.4	3.099	–9.7	–9.4	3.112	–9.7
0.46	–9.1	3.012	–9.4	–9.1	3.020	–9.4	–9.2	3.031	–9.4	–9.2	3.047	–9.5
0.50	–8.9	2.937	–9.2	–8.9	2.947	–9.2	–8.9	2.957	–9.2	–9.0	2.975	–9.3
0.54	–8.7	2.862	–8.9	–8.7	2.875	–8.9	–8.7	2.888	–9.0	–8.8	2.911	–9.1
0.58	–8.4	2.787	–8.7	–8.4	2.800	–8.7	–8.5	2.823	–8.8	–8.6	2.847	–8.9
0.62	–8.2	2.704	–8.4	–8.2	2.723	–8.4	–8.3	2.749	–8.5	–8.4	2.776	–8.7
0.66	–7.9	2.622	–8.2	–8.0	2.640	–8.2	–8.1	2.674	–8.3	–8.2	2.712	–8.5
0.70	–77	2.532	–7.9	–7.8	2.562	–7.9	–7.9	2.599	–8.0	–8.0	2.642	–8.2
0.74	–7.3	2.438	–7.6	–7.5	2.471	–7.7	–7.6	2.512	–7.9	–7.8	2.573	–8.0
0.78	–7. 0	2.336	–7.3	–7. 2	2.378	–7.5	–7. 4	2.423	–7.7	–7. 6	2.500	–7.8
0.80	–6.8	2.284	–7.1	–7.0	2.329	–7.3	–7.2	2.377	–7.5	–7.4	2.460	–7.7
0.82	–6.6	2.231	–6.8	–6.8	2.280	–7.1	–7.0	2.330	–7.3	–7.3	2.420	–7.5
0.84	–6.3	2.171	–6.6	–6.4	2.224	–6.9	–6.7	2.281	–7.2	–6.9	2.380	–7.4
0.86	–6.0	2.107	–6.3	–6.0	2.161	–6.4	–6.4	2.231	–7.7	–6.6	2.340	–7.0
0.88	–5.6	2.043	–6.0	–5.6	2.098	–6.0	–6.0	2.177	–6.3	–6.3	2.299	–6.7
0.90	–5.3	1.969	–5.7	–5.3	2.027	–5.7	–5.6	2.122	–5.9	–6.0	2.257	–6.4
0.92	–4.9	1.890	–5.2	–4.9	1.948	–5.2	–5.1	2.064	–5.3	–5.7	2.214	–6.1
0.94	–4.5	1.797	–4.7	–4.5	1.855	–4.7	–4.6	2.001	–4.8	–5.4	2.168	–5.7
0.96	–4.0	1.685	–4.0	–4.0	1.743	–4.0	–4.0	1.931	–4.0	–5.0	2.120	–5.2
0.98	–3.1	1.535	–3.1	–3.1	1.580	–3.1	–3.2	1.852	–2.8	–4.7	2.072	–4.8
1.00	0	1.000	0.0	0.0	1.000	0.0	0.0	1.764	–2.0	–4.5	2.016	–4.4

T_r	P_r=6.0			P_r=10.0			P_r=20.0			P_r=30.0		
	D_b	ρ_r	D_a	D_b	ρ_r	D_a	D_b	ρ_r	D_a	D_b	ρ_r	D_a
0.30	–10.0	3.305	–10.3	–10.0	3.320	–10.4	–10.1	3.333	–10.4	–10.1	3.343	–10.5
0.34	–9.8	3.245	–10.1	–9.8	3.255	–10.2	–9.9	3.275	–10.2	–9.9	3.289	–10.3
0.38	–9.6	3.185	–9.9	–9.7	3.195	–10.0	–9.7	3.215	–10.0	–9.8	3.233	–10.0
0.42	–9.4	3.117	–9.7	–9.5	3.135	–9.8	–9.5	3.158	–9.8	–9.6	3.177	–9.8
0.46	–9.2	3.054	–9.5	–9.3	3.075	–9.6	–9.4	3.100	–9.6	–9.4	3.121	–9.7
0.50	–9.0	2.990	–9.3	–9.1	3.015	–9.4	–9.2	3.041	–9.5	–9.2	3.066	–9.6
0.54	–8.9	2.926	–9.1	–8.9	2.955	–9.2	–9.0	2.986	–9.3	–9.1	3.015	–9.4
0.58	–8.7	2.870	–8.9	–8.7	2.896	–9.1	–8.8	2.931	–9.2	–8.9	2.965	–9.3
0.62	–8.5	2.809	–8.7	–8.6	2.841	–8.9	–8.7	2.881	–9.0	–8.8	2.919	–9.1
0.66	–8.3	2.749	–8.6	–8.4	2.782	–8.7	–8.5	2.833	–8.9	–8.7	2.875	–9.0
0.70	–8.1	2.686	–8.3	–8.2	2.730	–8.5	–8.4	2.786	–8.7	–8.6	2.833	–8.8
0.74	–7.9	2.622	–8.1	–8.0	2.675	–8.3	–8.3	2.740	–8.5	–8.4	2.794	–8.7
0.78	–7. 7	2.554	–8.0	–7. 9	2.617	–8.2	–8.2	2.695	–8.4	–8.3	2.753	–8.6
0.80	–7.6	2.520	–7.9	–7.8	2.587	–8.1	–8.1	2.673	–8.3	–8.2	2.734	–8.5
0.82	–7.5	2.487	–7.8	–7.7	2.558	–8.0	–8.0	2.650	–8.2	–8.2	2.715	–8.4
0.84	–7.3	2.449	–7.7	–7.5	2.527	–7.9	–7.8	2.628	–8.2	–8.1	2.698	–8.4
0.86	–7.1	2.416	–7.4	–7.3	2.496	–7.6	–7.7	2.605	–8.0	–8.1	2.680	–8.3
0.88	–6.8	2.380	–7.1	–7.1	2.465	–7.4	–7.6	2.585	–7.9	–8.0	2.669	–8.2
0.90	–6.6	2.344	–6.9	–7.0	2.434	–7.2	–7.6	2.563	–7.8	–8.0	2.647	–8.2
0.92	–6.4	2.307	–6.6	–6.9	2.402	–7.0	–7.5	2.541	–7.7	–8.0	2.630	–8.2
0.94	–6.2	2.268	–6.4	–6.7	2.370	–6.9	–7.4	2.521	–7.6	–7.9	2.614	–8.1
0.96	–6.0	2.229	–6.2	–6.6	2.338	–6.6	–7.4	2.500	–7.5	–7.8	2.596	–8.1
0.98	–5.8	2.188	–6.0	–6.4	2.306	–6.4	–7.3	2.480	–7.5	–7.8	2.580	–8.0
1.00	–5.5	2.143	–5.8	–6.3	2.274	–6.2	–7.2	2.457	–7.4	–7.8	2.563	–8.0

Valores de ρ_r para z_c=0.27. Para outros valores de z_c é $\rho_r = \rho_{r(0.27)} + D(z_c - 0.27)$.

[a] Adaptado de O. A. Hougen, K. M. Watson, R. A. Ragatz, *Princípios dos processos químicos*, II Parte, ed. Lopes da Silva, Porto (1973)

Exercício 56

A 20ºC, a densidade do benzeno líquido é 0.879 g·cm^{-3} nas condições de saturação. Determine a densidade do líquido a 40ºC (também em condições de saturação).

Resolução

Viu-se que

$$\rho_2(T_2, P_2) = \rho_a(T_a, P_a) \times \frac{\rho_{r,2}}{\rho_{r,a}} \quad , \tag{405}$$

à temperatura T_a= 293.15 K, P_a é a pressão de vapor. Da Tabela 1 do Apêndice 2 retira-se para o benzeno que T_c=562.2 K, P_c=4890 kPa e z_c=0.271(≈0.27). A temperatura reduzida correspondente a 293.15 K é T_r=293.15/562.2 = 0.521. Como o líquido nestas condições está saturado, o valor da densidade reduzida correspondente, $\rho_{r,a}$ encontra-se sobre a curva a tracejado no diagrama da Figura 85. O cálculo de $\rho_{r,}$ terá de ser efectuado por interpolação entre os valores de temperatura reduzida 0.5 e 0.6. O recurso aos valores da Tabela 46 produz resultados mais confiáveis. Teremos:

	T_r		
	0.50	0.521	0.54
ρ_r	2.937	?	2.862

Obtém-se $\rho_{r,a}$ = 2.898.

Para 40ºC (= 313.15 K) é T_r=313.15/562.2 = 0.557. O valor da densidade reduzida correspondente encontra-se novamente sobre a curva a tracejado no diagrama da Figura 85. A interpolação far-se-ia novamente entre os valores de temperatura reduzida de 0.5 e 0.6. A Tabela 46 dá valores mais fiáveis:

	T_r		
	0.54	0.557	0.58
ρ_r	2.862	?	2.787

Obtém-se ρ_r = 2.830. Finalmente é

$$\rho_2(T = 313.15\text{K}) = 0.879 \times \frac{2.830}{2.898} = 0.858 \text{ g·cm}^{-3}.$$

(*iv*) ***Funções termodinâmicas residuais***

Como já foi sublinhado por diversas vezes neste texto, só é possível atribuir valores numéricos quantitativos às funções termodinâmicas (*U*, *H*, *A*, *G* e outras) por referência a um estado arbitrário. O gás perfeito surge como referência óbvia e por isso se definem as chamadas funções termodinâmicas residuais. Se *M* for uma propriedade termodinâmica de um dado sistema, chama-se **função *M* termodinâmica residual**, e representa-se por $M^{\neq}$, a diferença:

$$M^{\neq} = M^{\mathrm{g}} - M^{\mathrm{gp}} \quad , \tag{423}$$

onde M^{g} e M^{gp} são os valores de *M* para um gás real e para o gás perfeito à mesma temperatura. Por exemplo,

$$H^{\neq} = H^{\mathrm{g}} - H^{\mathrm{gp}} \quad , \tag{424}$$

é a **entalpia residual**.

O princípio dos estados correspondentes é aplicado quase de imediato ao cálculo de valores das propriedades termodinâmicas residuais. Seja, então, a propriedade entalpia molar, H_{m}, que, como sabemos, varia com a pressão de acordo com a equação

$$\left(\frac{\partial H_{\mathrm{m}}}{\partial P}\right)_{\mathrm{T}} = V_{\mathrm{m}} - T\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_{P} \quad . \tag{425}$$

Ora, atendendo a que $V_{\mathrm{m}} = z\mathrm{R}T / P$, vem

$$\left(\frac{\partial H_{\mathrm{m}}}{\partial P}\right)_{T} = \frac{z\mathrm{R}T}{P} - T \times \frac{z\mathrm{R}}{P} - \frac{\mathrm{R}T^{2}}{P}\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_{P} = -\frac{\mathrm{R}T^{2}}{P}\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_{P}$$

Omitindo, para simplificar, o indíce inferior $_{\mathrm{m}}$ e transformando cada uma destas propriedades em termos das correspondentes variáveis reduzidas, fica:

$$\frac{1}{P_{\mathrm{c}}}\left(\frac{\partial H}{\partial P_{\mathrm{r}}}\right)_{T_{\mathrm{r}}} = \left[-\frac{\mathrm{R}T_{\mathrm{r}}^{2}T_{\mathrm{c}}^{2}}{P_{\mathrm{r}}P_{\mathrm{c}}} \times \frac{1}{T_{\mathrm{c}}}\left(\frac{\partial z}{\partial T_{\mathrm{r}}}\right)_{P_{\mathrm{r}}}\right],$$

donde

$$\frac{1}{T_{\mathrm{c}}}\left(\frac{\partial H}{\partial P_{\mathrm{r}}}\right)_{T_{\mathrm{r}}} = -\frac{\mathrm{R}T_{\mathrm{r}}^{2}}{P_{\mathrm{r}}}\left(\frac{\partial z}{\partial T_{\mathrm{r}}}\right)_{P_{\mathrm{r}}} .$$

Integrando, a temperatura constante (ou, o que é o mesmo, a T_r=cte), entre a pressão nula e uma pressão reduzida genérica (P_r) vem:

$$\frac{1}{T_c}\int_{H(P_r=0)}^{H(P_r=P_r)} \mathrm{d}H = -\mathrm{R}T_r^{\,2}\int_{P_r=0}^{P_r=P_r}\left(\frac{\partial z}{\partial T_r}\right)_{P_r}\times\frac{1}{P_r}\mathrm{d}P_r \quad .$$

Como à pressão nula todos os gases são perfeitos, é:

$$H(P_r=0) = H^{\mathrm{gp}}$$

$$H(P_r=P_r) = H^{\mathrm{g}} \quad ,$$

pelo que da integração resulta:

$$H^{\neq} = \frac{H^{\mathrm{gp}} - H^{\mathrm{g}}}{T_c} = \mathrm{R}T_r^{\,2}\int_0^{P_r}\left(\frac{\partial z}{\partial T_r}\right)_{P_r}\frac{1}{P_r}\mathrm{d}P_r$$

O integral do segundo membro foi calculado numa vasta gama de condições de pressão e temperatura (reduzidas) obtendo-se os resultados que se exemplificam na Tabela 47 (para substâncias com z_c = 0.27). Mostra-se também o desvio da entalpia para gases e líquidos saturados. A definição de propriedade termodinâmica residual, $M^{\neq}$, (*cf.* eq. (423)) pode, portanto, ser ampliada por forma a abranger outros estados físicos.

Tabela 47

Desvio da entalpia molar de gases e líquidos saturados puros, em cal·mol^{-1}·K^{-1}.[(a)]

T_r	$\left(\frac{H^{\mathrm{gp}}-H}{T_c}\right)^{\ell,\mathrm{saturado}}$				$\left(\frac{H^{\mathrm{gp}}-H}{T_c}\right)^{\mathrm{g,saturado}}$			
	Água	z_c=0.25	z_c=0.27	z_c=0.29	Água	z_c=0.25	z_c=0.27	z_c=0.29
0.50	15.8433	16.75	14.80	11.20	0.0124	0.01	0.01	0.01
0.55	15.3499	15.30	14.26	10.92	0.0510	0.02	0.02	0.02
0.60	14.8535	14.76	13.74	10.67	0.1237	0.04	0.04	0.04
0.65	14.3546	14.18	13.13	10.37	0.2458	0.13	0.13	0.13
0.70	13.8141	13.52	12.52	10.10	0.4313	0.25	0.25	0.25
0.75	13.1920	12.83	11.97	9.78	0.7000	0.50	0.50	0.50
0.80	12.6778	12.10	11.34	9.43	1.0977	0.72	0.72	0.72
0.85	12.0226	11.36	10.65	9.00	1.6434	1.25	1.25	1.25
0.90	11.2719	10.52	9.90	8.48	2.4453	1.93	1.86	1.79
0.92	10.9441	10.13	9.53	8.24	2.8555	2.29	2.16	2.07
0.94	10.5530	9.71	9.12	7.97	3.3548	2.74	2.52	2.42
0.96	10.1170	9.20	8.54	7.65	3.9918	3.36	3.04	2.84
0.98	9.4723	8.56	7.80	7.16	4.8374	4.23	3.76	3.50
1.00	7.4780	6.50	5.80	5.40	7.4780	6.50	5.80	5.40

(a) Adaptado de O. A. Hougen, K. M. Watson, R. A. Ragatz, *Princípios dos processos químicos*, II Parte, ed. Lopes da Silva, Porto (1973)

Tabela 47 (continuação)

Desvio da entalpia molar de gases e líquidos puros, $H^{\neq}=(H^{\neq}-H)/T_c$, em cal·mol^{-1}·K^{-1}.[(a)]

	P_r=0.1			0.3			0.5			1.0		
T_r	D_b	$H^{\neq}$	D_a	D_b	$H^{\neq}$	D_a	D_b	$H^{\neq}$	D_a	D_b	$H^{\neq}$	D_a
0.50		14.81	–180.0		14.82	–180.5		14.82	–183.0		14.81	–192.0
0.60	–50.0	13.75	–150.0	–52.0	13.76	–150.0	–53.0	13.76	–150.0	–52.0	13.77	–155.0
0.70	–44.0	12.52	–121.0	–47.0	12.54	–121.0	–48.0	12.55	–121.0	–49.0	12.56	–144.0
0.80	–4.9	0.38	–2.5	–41.0	11.37	–93.0	–43.0	11.39	–91.0	–45.0	11.40	–78.0
0.90	–1.0	0.30	–3.0	–6.0	1.00	–8.0	–33.0	9.90	–69.0	–37.0	9.94	–50.0
0.94	–1.7	0.27	–2.5	–5.0	0.89	–8.0	–9.0	1.64	–11.0	–33.0	9.19	–41.0
0.98	–1.7	0.24	–2.0	–4.0	0.79	–7.5	–6.0	1.41	–11.0	–26.0	7.99	–33.0
1.02	–1.5	0.21	–2.0	–4.0	0.69	–6.5	–5.0	1.24	–10.5	–14.0	3.86	–24.0
1.04	–1.5	0.20	–2.0	–3.5	0.64	–6.0	–5.0	1.16	–10.0	–11.0	3.31	–22.0
1.06	–1.3	0.18	–2.0	–3.2	0.60	–6.0	–4.0	1.09	–10.0	–8.0	2.93	–20.0
1.08	–1.2	0.18	–2.0	–2.8	0.56	–5.5	–3.5	1.02	–9.5	–7.0	2.66	–19.0
1.10	–1.0	0.16	–2.0	–2.5	0.53	–5.0	–3.0	0.97	–9.0	–6.0	2.42	–18.0
1.12	–0.9	0.16	–2.0	–2.4	0.50	–5.0	–3.0	0.92	–8.5	–5.0	2.24	–16.5
1.14	–0.8	0.15	–2.0	–2.2	0.48	–5.0	–3.0	0.87	–8.5	–4.5	2.09	–14.0
1.16	–0.8	0.14	–2.0	–2.0	0.45	–5.0	–2.5	0.82	–8.5	–4.0	1.97	–12.5
1.18	–0.7	0.135	–2.0	–1.9	0.42	–5.0	–2.5	0.78	–8.5	–3.5	1.87	–11.5
1.20	–0.7	0.13	–2.0	–1.8	0.40	–5.0	–2.0	0.75	–8.0	–3.5	1.78	–11.0
1.30	–0.6	0.11	–1.0	–1.7	0.32	–3.5	–2.0	0.60	–6.0	–3.0	1.40	–8.0
1.40	–0.6	0.10	–1.0	–1.3	0.26	–3.0	–1.5	0.48	–5.0	–2.5	1.13	–5.0
1.50	–0.5	0.08	–1.0	–0.9	0.21	–2.0	–1.2	0.38	–4.0	–2.0	0.91	–4.5
1.60	–0.3	0.07	–1.0	–0.6	0.19	–2.0	–0.9	0.32	–3.0	–1.5	0.74	–3.0
1.70	–0.1	0.06	–1.0	–0.3	0.16	–1.0	–0.6	0.28	–2.0	–1.2	0.63	–2.0
1.80	0.0	0.05	–1.0	0.0	0.14	–1.0	–0.1	0.24	–1.0	–0.5	0.54	0.0
1.90	0.0	0.04	–1.0	0.0	0.12	–1.0	0.0	0.21	–1.0	–0.1	0.48	0.0
2.00	0.0	0.03	–1.0	0.0	0.10	–1.0	0.0	0.17	–1.0	0.0	0.43	0.0
	P_r=1.4			1.60	1.80	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	20.0	30.0
T_r		$H^{\neq}$		$H^{\neq}$	$H^{\neq}$	$H^{\neq}$	$H^{\neq}$	$H^{\neq}$	$H^{\neq}$	$H^{\neq}$	$H^{\neq}$	$H^{\neq}$
0.50		14.80		14.80	14.80	14.80	14.73	14.64	14.52	14.40	13.57	12.57
0.60		13.76		13.75	13.73	13.72	13.48	13.30	13.14	12.96	11.90	10.58
0.70		12.53		12.52	12.51	12.49	12.22	12.03	11.82	11.57	10.36	8.94
0.80		11.40		11.40	11.40	11.38	11.21	11.02	10.84	10.57	9.34	8.00
0.90		10.12		10.20	10.26	10.20	10.26	10.14	10.02	9.83	8.74	7.58
0.94		9.48		9.58	9.68	9.76	9.90	9.80	9.69	9.52	8.51	7.37
0.98		8.64		8.78	8.96	9.08	9.40	9.40	9.31	9.22	8.24	7.10
1.02		7.45		7.80	8.11	8.27	8.80	8.95	8.91	8.82	7.82	6.70
1.04		6.58		7.10	7.52	7.77	8.51	8.71	8.69	8.60	7.60	6.50
1.06		5.12		6.24	6.81	7.16	8.20	8.45	8.45	8.36	7.40	6.30
1.08		4.40		5.18	5.91	6.44	7.87	8.16	8.18	8.14	7.20	6.11
1.12		3.51		4.18	4.72	5.18	7.26	7.66	7.70	7.66	6.74	5.74
1.14		3.23		3.85	4.40	4.80	7.00	7.44	7.50	7.45	6.56	5.55
1.18		2.83		3.36	3.82	4.24	6.49	7.00	7.10	7.03	6.18	5.19
1.20		2.68		3.12	3.56	4.00	6.24	6.78	6.89	6.86	6.00	5.00
1.40		1.65		1.91	2.16	2.38	4.26	4.94	5.10	5.18	4.44	3.45
1.60		1.13		1.32	1.48	1.63	2.91	3.56	3.78	3.90	3.25	2.23
1.80		0.79		0.96	1.07	1.18	2.11	2.71	2.97	3.07	2.45	1.43
2.00		0.60		0.70	0.79	0.88	1.76	2.28	2.54	2.62	1.98	0.94
3.00		0.84		0.27	0.30	0.32	0.53	0.65	0.67	0.63	–0.25	–1.78
4.00					0.05	0.11	0.28	0.35	0.26	0.14	–0.23	–1.48
6.00					0.01	0.02	0.06	0.14	0.05	0.04	–0.14	–0.48
8.00					0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	–0.07	–0.21
10.00					0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	–0.03
15.00					0.03	0.03	0.09	0.13	0.16	0.17	0.14	0.07

(a) Valores de $H^{\neq}$ para z_c=0.27. Para outros valores de z_c é $H^{\neq}=H^{\neq}_{(0.27)}+D(z_c-0.27)$. Adaptado de O. A. Hougen, K. M. Watson, R. A. Ragatz, *Princípios dos processos químicos*, II Parte, ed. Lopes da Silva, Porto (1973)

Existem tabelas semelhantes para outras funções termodinâmicas residuais (*c.f.* Hougen, Watson e Ragatz, *Princípios dos processos químicos*, II Parte, ed. Lopes da Silva, Porto,1973)

Exercício 57

A liquefacção do metano pode ser realizada fazendo passar o gás sobreaquecido através de uma válvula de laminagem, V, segundo o esquema seguinte:

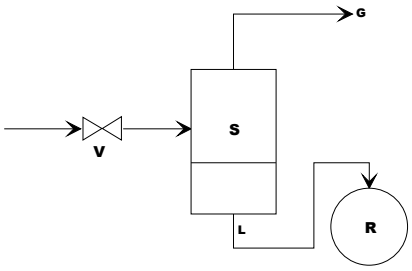
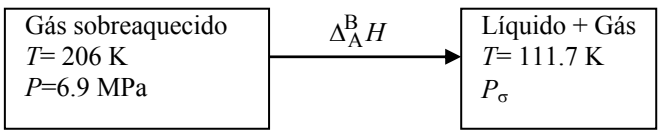


Figura A. Esquema de um processo de liquefacção de metano.

O gás sobreaquecido dá entrada na válvula à temperatura de 206 K e a uma pressão de 6.9 MPa. No separador (S) coexistem líquido e vapor em equilíbrio à temperatura de 111.7 K. O gás e o líquido são separados em S, sendo o líquido armazenado no reservatório R à temperatura de 180 K.
Determinar a fracção de gás que se liquefaz ao atravessar a válvula V. (Note que neste processo não há variação de entalpia entre a entrada e a saída da válvula). Considere que para o metano é $C_{P,\mathrm{m}}{}^{0} = 33.26\ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}}$.

Resolução

Da Tabela 1 do Apêndice 2 retiram-se, para o metano, M = 16.043, T_c = 190.6 K, P_c = 4 600 kPa, z_c = 0.29. Trata-se de calcular a variação de entalpia $\Delta_\mathrm{A}^\mathrm{B}H$ (igual a zero, como se faz notar no enunciado) associada à transformação



Como a entalpia é uma função de estado a sua variação não depende do percurso seguido na transformação mas dos valores que essa propriedade assume nos estados inicial e final. Designando por L a fracção de gás que se liquefaz ao atravessar a válvula e admitindo que dá entrada na válvula de laminagem 1 mol de gás, podemos considerar a sequência de transformações

elementares entre estados intermédios que se mostram no esquema seguinte e que conduzem do estado inicial até ao estado final. Tem-se:

$$\Delta_A^B H = \Delta_A^C H + \Delta_C^D H + \Delta_D^E H + \Delta_E^F H + \Delta_F^B H = 0$$

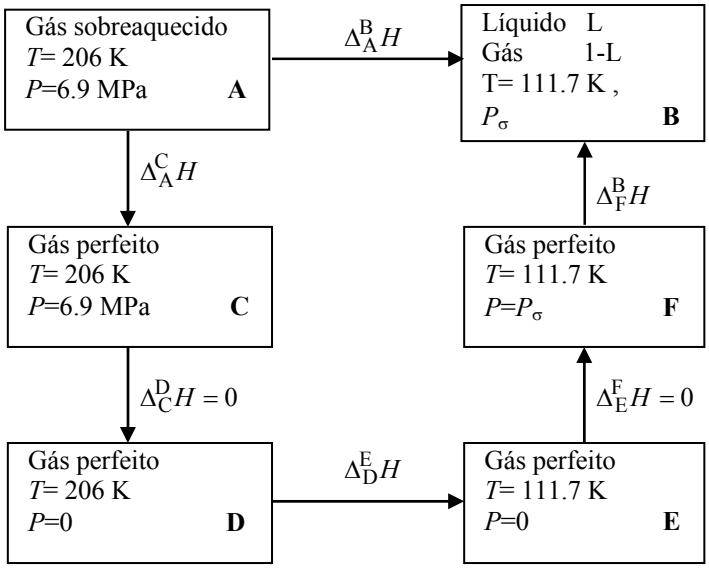


Figura B. Esquema para o cálculo da variação de entalpia.

As variações $\Delta_C^D H$ e $\Delta_E^F H$ são nulas pois referem-se às variações da entalpia com a pressão que, como se viu, são nulas para o gás perfeito (*cf.* Exercício 39, pg. 301). Calculando as contribuições para a variação de entalpia tem-se sucessivamente:

(i) A variação de entalpia $\Delta_A^C H$ pode ser determinada de imediato da Tabela 47 por interpolação linear. Assim, para z_c=0.29 e T_r=206/190.6=1.08, P_r=6.9/46=1.5, tem-se:

	P_r		
	1.4	1.5	1.6
T_r=1.08	$H^{\neq,g}$=4.40		$H^{\neq,g}$ =5.18

Donde se obtém $H^{\neq,g}$=4.79 cal·mol^{-1}·K^{-1}. Por conseguinte

$$\Delta_A^C H = 190.6 \times 4.79 = 913 \text{ cal·mol}^{-1} = 3820 \text{ J·mol}^{-1}.$$

(ii) No passo D→E observa-se a variação de temperatura à pressão constante de zero para o gás perfeito. Portanto, é

$$\Delta_D^E H = \int_{206\,K}^{111.7K} C_{P,m}^{gp}\, dT$$

$$= 33.26 \times (111.7 - 206) = -3136 \text{ J·mol}^{-1}.$$

(*iii*) Como no estado B coexistem líquido e vapor em equilíbrio, à temperatura de 111.7 K, com L moles de líquido e G=1–L moles de

vapor, a variação de entalpia $\Delta_{\mathrm{F}}^{\mathrm{B}}H$ pode ser determinada recorrendo à Tabela 47 dos desvios da entalpia. Tem-se

$$\Delta_{\mathrm{F}}^{\mathrm{B}}H = \mathrm{L}\times(H^{\mathrm{gp}} - H_{\sigma}^{\ell}) + (1-\mathrm{L})\times(H^{\mathrm{gp}} - H_{\sigma}^{\mathrm{g}}) \quad .$$

Nas condições de saturação, para a temperatura de 111.7 K, T_{r}=111.7/190.6=0.586 K e da Tabela 47 retira-se que

	T_{r}			T_{r}		
	0.55	0.586	0.60	0.55	0.586	0.60
z_{c}=0.29	10.92	**10.74**	10.67	0.02	**0.034**	0.04
	$H^{\neq,\ell}_{\sigma}=(H^{\mathrm{gp}}-H_{\sigma}^{\ell})/T_{\mathrm{c}}$			$H^{\neq,\mathrm{g}}=(H^{\mathrm{gp}}-H_{\sigma}^{\ell})/T_{\mathrm{c}}$		

Por conseguinte

$$\Delta_{\mathrm{F}}^{\mathrm{B}}H = \mathrm{L}\times 190.6\times(-10.74)+(1-\mathrm{L})\times 190.6\times(-0.034)$$
$$= (-2041\times\mathrm{L}-6.48)\ \mathrm{cal\cdot mol^{-1}} = (-8540\times\mathrm{L}-27)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}.$$

Finalmente vem

$$3820 + 0 - 3136 + 0 - 8540\times\mathrm{L} - 27 = 0 \quad ,$$

donde se retira L= 0.077. Quer dizer na passagem do gás pela válvula de laminagem ocorre uma liquefação de 8 % do gás.

(*v*) ***Capacidade calorífica***

O princípio dos estados correspondentes pode ser aplicado, de forma imediata, à determinação das capacidades caloríficas de gases reais, *i.e.*, gases a pressões não nulas. Vimos como é que se chega aos valores de $C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{gp}}$. A partir do conhecimento desta propriedade do gás perfeito, o cálculo da capacidade calorífica de gases reais, $C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}$, é imediato.

Tendo em conta que

$$C_{P,\mathrm{m}}^{\mathrm{g}} = \left(\frac{\partial H^{\mathrm{g}}}{\partial T}\right)_{P} \qquad \text{e} \qquad C_{\mathrm{P,m}}^{\mathrm{gp}} = \left(\frac{\partial H^{\mathrm{gp}}}{\partial T}\right)_{P}$$

teremos

$$C_{P}^{\mathrm{g}} - C_{P}^{\mathrm{gp}} = \left[\frac{\partial\left(H^{\mathrm{g}} - H^{\mathrm{gp}}\right)}{\partial T}\right]_{P} = \left\{\frac{\partial\left[\left(H^{\mathrm{g}} - H^{\mathrm{gp}}\right)/T_{\mathrm{c}}\right]}{\partial T_{\mathrm{r}}}\right\}_{P_{\mathrm{r}}\ \text{ou}\ P} ,$$

que pode calcular-se a partir do conhecimento da função entalpia residual. Os resultados sumariam-se no gráfico da Figura 86, estabelecidos a partir da informação anterior sobre as variações da entalpia residual.

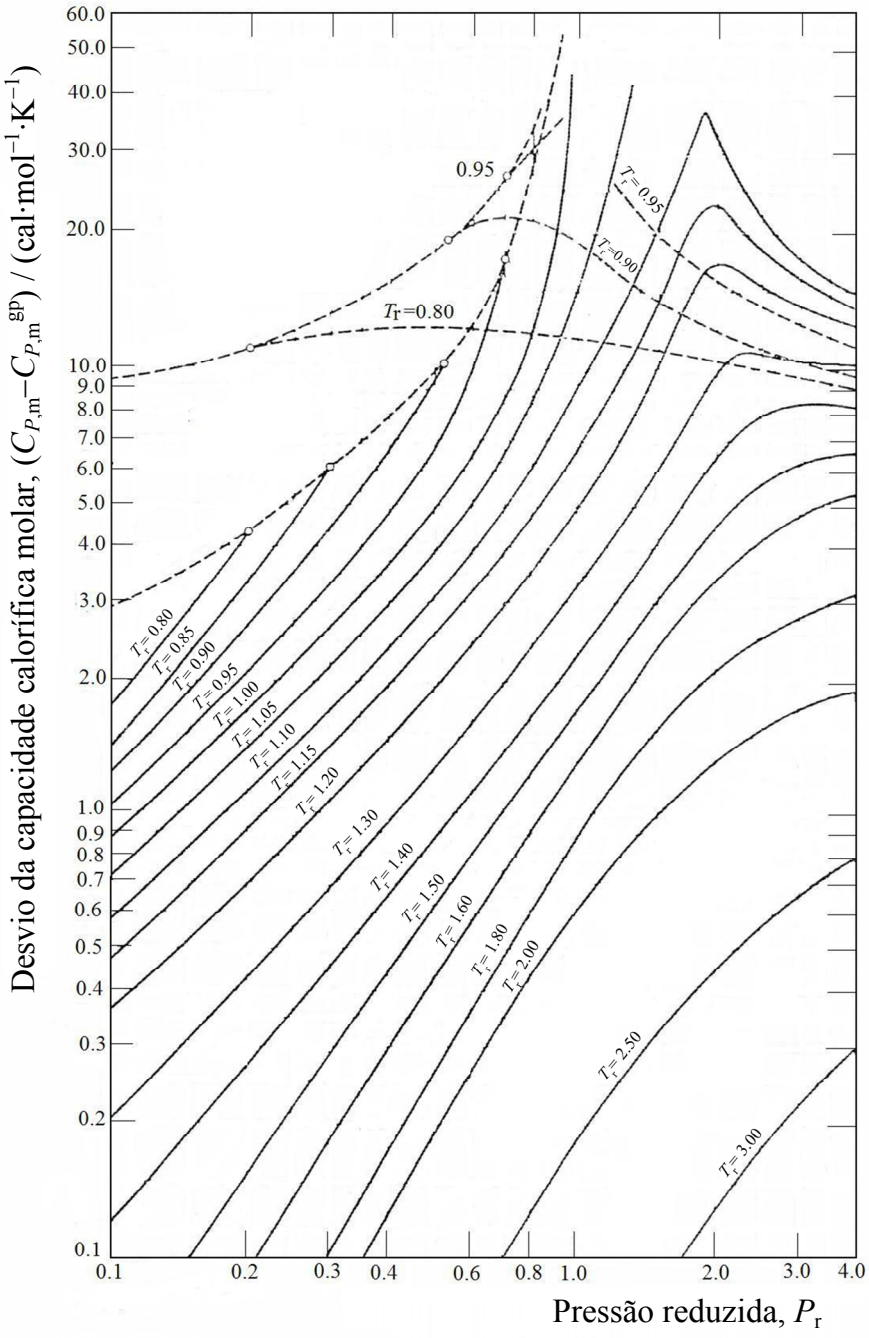


Figura 86. Desvio da capacidade calorífica ($C_P^g - C_P^{gp}$) em função da temperatura reduzida e da pressão reduzida. Adaptado de O. A. Hougen, K. M. Watson, R. A. Ragatz, *Princípios dos processos químicos*, II Parte, ed. Lopes da Silva, Porto (1973)

Exercício 58

Calcular a capacidade calorífica molar a pressão constante, $C_{P,\mathrm{m}}$, do CO_2 à pressão de 1.0 MPa e a T=300K utilizando o gráfico da Figura 86. Comparar o valor obtido com o encontrado na resolução do Exercício 16. Ter em consideração que a capacidade calorífica do gás perfeito a 300 K é $C^{\mathrm{gp}}_{P,\mathrm{m}}$ (CO_2; T=300K)= 37.23 J·mol^{-1}·K^{-1} (*cf*. Exercício 14**,** pg. 113).

Resolução

Da Tabela 1 do Apêndice 2 retira-se para o CO_2 que T_c=304.2 K, P_c=7380 kPa e z_c=0.274. Consequentemente P_r=1/7.380=0.136 e T_r=300/304.2=0.986. Do diagrama da Figura 86 tira-se para P_r=0.136, que:

T_r		
0.95	0.986	1.00
1.401	**?**	1.172
$(C_{P,\mathrm{m}} - C^{\mathrm{gp}}_{P,\mathrm{m}})$ /cal·mol^{-1}·K^{-1}		

Efectuando a interpolação linear obtém-se $(C_{P,\mathrm{m}} - C^{\mathrm{gp}}_{P,\mathrm{m}})$ =1.24 cal·mol^{-1}·K^{-1}= 5.17 J· mol^{-1}·K^{-1} para as condições (T_r=0.986, P_r=0.13) ou seja (T=300 K, P=1.0 MPa). Finalmente é

$$C_{P,\mathrm{m}}\ (CO_2;\ T{=}300\mathrm{K}) = (37.23{+}5.17)\ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}}$$
$$= 42.40\ \mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}}\ .$$

Este valor é comparável ao que foi obtido no Exercício 15 (41.40 J·mol^{-1}·K^{-1}). Note-se que o diagrama da Figura 86 foi construído para z_c=0.27 valor que difere apenas marginamente do valor z_c=0.274 do dióxido de carbono (e, daqui não resultarão diferenças significativas para os resultados).

Para líquidos podem encontrar-se na literatura vários métodos de cálculo da capacidade calorífica residual, $C^{\ell}_P - C^{\mathrm{gp}}_P$ [147]. Uma expressão simples com larga utilização prática, devida a Bondi e Rowlinson é

$$\frac{C^{\ell}_{P,\mathrm{m}} - C^{\mathrm{gp}}_{P.\mathrm{m}}}{\mathrm{R}} = 2.56 + \frac{0.436}{(1-T_r)} + \omega\left[2.91 + \frac{4.28(1-T_r)^{1/3}}{T_r} + \frac{0.296}{1-T_r}\right]. \quad (426)$$

(147) Veja-se por exemplo R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, *The properties of gases and liquids*, 3th. ed. McGraw-Hill, New York, 1977. Alguns métodos de estimativa da capacidade calorífica residual de líquidos envolvem o cálculo de $C_{\sigma,\mathrm{m}}$ em vez de $C_{P,\mathrm{m}}$.

33. Equilíbrio de fases das misturas: aspectos qualitativos. Diagramas binários e ternários.

Diagramas binários

Em sistemas heterogéneos fechados constituídos por fases abertas, cada uma delas com mais que um componente, a energia de Gibbs de cada fase é função da pressão, da temperatura e da composição:

$$G^{\alpha} = G^{\alpha}\left(P, T, x_i^{\alpha}\right) \qquad (i=1, 2, ..., c-1).$$

Em particular, num sistema binário de componentes 1 e 2 cujos diagramas (P,T) sejam os que se representam na Figura 87, a região intermédia corresponde ao equilíbrio das misturas com valores da composição diferentes de zero ou da unidade, quando expressa em fracção molar (x_1 ou y_1).

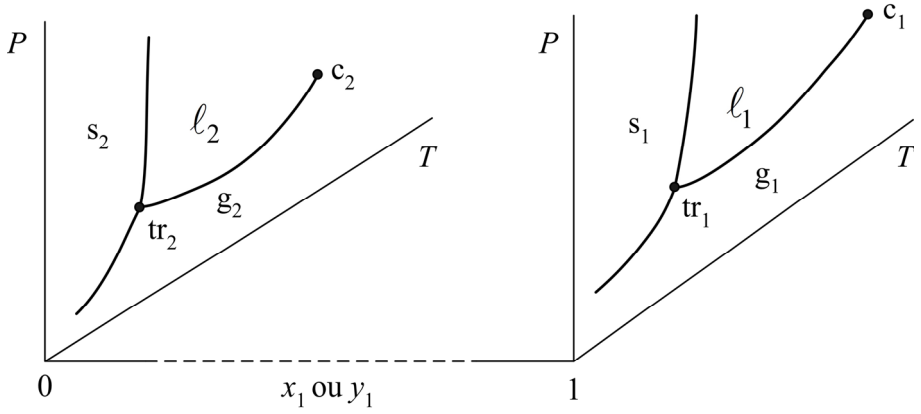


Figura 87. Representação das curvas (P, T) para os dois componentes (1 e 2) de uma mistura binária. As fases s_i, ℓ_i e g_i referem-se ao componente i puro, tal como os pontos triplos (tr_i) e os pontos críticos (c_i). A composição das misturas em equílibrio (não representadas na figura) é expressa como fracção molar (x_1 ou y_1) de um dos componentes.

Como este nosso estudo se debruça primariamente sobre o equilíbrio das fases fluidas começaremos por considerar a região do diagrama que se desenvolve a temperaturas superiores à de qualquer um dos pontos triplos dos componentes puros ($T > T_{tr_1}, T_{tr_2}$), região onde, no caso mais simples e mais geral, se observa o equilíbrio termodinâmico entre as fases líquida e

gasosa. No equilíbrio (líquido+vapor)[148] de sistemas binários a variância ($\mathscr{V} = c + 2 - \varphi$) é igual a dois, o que quer dizer que os estados duma fase e doutra, em equilíbrio, são representados sobre superficíes, onde há, portanto, dois graus de liberdade. A Figura 88 ilustra um dos casos mais simples de ELV que pode observar-se: quer no estado líquido, quer no estado gasoso há uma única mistura monofásica que, geralmente, se estende por toda a gama de composições ($0 \leq x_1, y_1 \leq 1$).

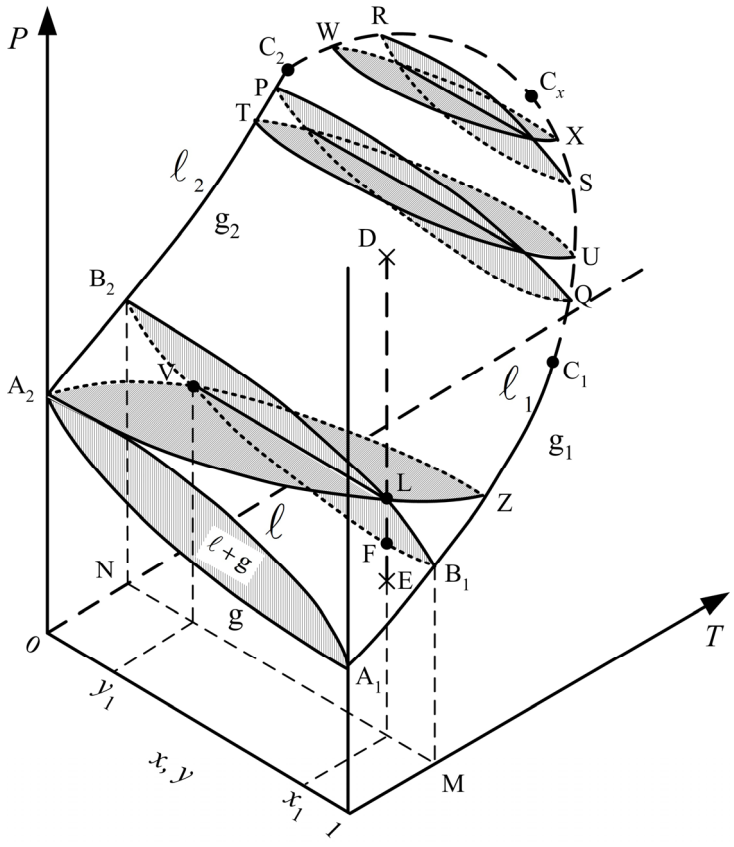


Figura 88. Diagrama (P, T, x, y) para o equilíbrio (líquido + vapor) de um sistema binário

[148] O equilíbrio (líquido+vapor) é abreviadamente designado por ELV (ou VLE, em língua Inglesa: *Vapour-Liquid Equilibrium*). Usaremos indistintamente estas designações para o equilíbrio (ℓ+g).

Nesta figura mostram-se esquematicamente as duas superfícies pressão-temperatura-composição (*P*, *T*, *x* ou *y*) que contêm, respectivamente, os estados de equilíbrio do líquido saturado (representados sobre a superfície superior *P-T-x*) [149] e do vapor saturado (representados sobre a superfície inferior *P-T-y*) das misturas binárias dos componentes 1 e 2. Estas duas superfícies intersectam-se nos extremos de composição (x=1 e x=0) segundo as linhas [$A_1B_1C_1$] e [$A_2B_2C_2$]. Sobre a superfície inferior, correspondente aos estados de equilíbrio bifásicos e estáveis a pressões mais baixas, representam-se os estados da fase gasosa (vapor saturado): superfície *P-T-y*. Abaixo da superfície *P-T-y* a mistura só existe na fase gasosa (g). A superfície superior (correspondente às pressões mais altas) contém a representação dos estados de equilíbrio da mistura líquida saturada: superfície *P-T-x*. Acima desta superfície (do líquido saturado) todas as misturas dos componentes 1 e 2 existem na fase líquida (ℓ).[150] Entre os pontos críticos C_1 e C_2 dos componentes puros a intersecção das duas superfícies é uma linha contínua [$C_1QUSXC_xRWC_2$] ou, abreviadamente, [$C_1C_xC_2$]. O ponto crítico de cada uma das misturas com composição intermédia (x) é representado sobre a linha que une C_1 a C_2, como é exemplificado pelo ponto C_x. Quer dizer: a curva [$C_1C_xC_2$] contém os pontos críticos de (todas as) misturas dos componentes 1 e 2 com fracção molar genérica $x, y \equiv x_1, y_1$ (onde $0 \leq x, y \leq 1$). Sobre esta linha de equilíbrio [$C_1C_xC_2$] as duas fases, líquido e vapor, são indistinguíveis, por terem propriedades idênticas. Entre as duas superfícies – do líquido saturado e do vapor saturado – coexistem as duas fases, (ℓ+ g), em equilíbrio. Se, por exemplo, partirmos do ponto D, situado na região em que todo o sistema é estável no estado líquido, e se formos reduzindo a pressão (mantendo constantes a temperatura e a composição) seguindo a vertical $\overline{DE}$, ao atingirmos o ponto L, situado sobre a superfície superior, observa-se a formação da primeira bolha de vapor (*i.e.* da fase gasosa, g) em equilíbrio com a

[149] No equilíbrio (líquido + vapor) as fracções molares na fase líquida e na fase de vapor são representadas por x_i e y_i, respectivamente.

[150] Sem considerar, é claro, a possível existência de fases sólidas, a pressões consideravelmente mais altas.

mistura líquida. O ponto L é portanto um ponto de bolha e a superfície (superior) que o contém é a superfície dos pontos de bolha. O estado da fase de vapor (cuja primeira bolha assim se formou) em equilíbrio com a mistura líquida existente em L tem que ser representado por um ponto sobre a superfície inferior, à mesma temperatura e à mesma pressão que a fase líquida, uma vez que o líquido e o vapor só estarão em equilíbrio termodinâmico se $T^{\ell} = T^{g}$ e $P^{\ell} = P^{g}$. Esse ponto, representativo da fase de vapor em equilíbrio com o líquido L, só pode ser o ponto V. Na vertical de V encontra-se a fracção molar, y_1, da fase de vapor em equilíbrio com o líquido cuja composição (x_1, em fracção molar) é dada pela vertical baixada a partir do ponto L. As linhas como $\overline{\mathrm{LV}}$, que unem as fases líquida e de vapor em equilíbrio, chamam-se ***tie-lines***. Esta designação aplica-se às isotérmicas que ligam quaisquer fases em equilíbrio termodinâmico e que estão, portanto, à mesma temperatura e à mesma pressão. Continuando a baixar a pressão (seguindo $\overline{\mathrm{DE}}$) e ultrapassando o ponto L observa-se a progressiva vaporização do líquido até que ao ser atingido o ponto F (sobre a superfície inferior de equilíbrio de fases) desaparece a última gota de líquido. Portanto: F representa um estado de vapor saturado e a superfície (inferior) que o contém é a superfície dos pontos de orvalho.[151] Subsequentes abaixamentos de pressão até ao ponto E (ou, mesmo, abaixo disso) não trazem qualquer alteração observável: existirá apenas a mistura homogénea na fase de vapor, de composição igual à do líquido inicial no ponto de partida, D.

Do que acaba de se dizer e da observação da Figura 88 pode concluir-se que o diagrama tridimensional é suficientemente difícil de representar e por conseguinte não é o mais adequado à descrição geométrica do equilíbrio (líquido + gás) e de outros equilíbrios bifásicos em sistemas binários. À semelhança de situações que vimos anteriormente também aqui se adopta o processo simplificativo de utilizar cortes a pressão constante, a temperatura constante ou a composição constante representando, muitas vezes, no mesmo plano as projecções desses cortes para diversos valores da

[151] Na descompressão é aí que desaparece a última gota de líquido; ou, na compressão (a partir de E), é aí que se forma a primeira gota de líquido a partir da fase gasosa.

propriedade que se admite como constante na representação. Consideremos, então, um corte a x = cte (ou y = cte) no diagrama tridimensional na Figura 88. Este corte corresponde, pois, a fazer atravessar o diagrama por um plano vertical, paralelo aos planos (P, T), a um determinado valor, x (ou y), da fracção molar. Representando a intersecção desse plano com as superfícies do líquido saturado e do vapor saturado obtêm-se curvas como [J C_x K], ilustrada esquematicamente na Figura 89. O ponto C_x é o ponto crítico da mistura binária com fracção molar igual ao valor particular de x (ou y). Na mesma figura estão representadas as curvas de equilíbrio (líquido + vapor) dos dois componentes puros [A_1 C_1] e [A_2 C_2], que terminam nos pontos críticos C_1 e C_2.

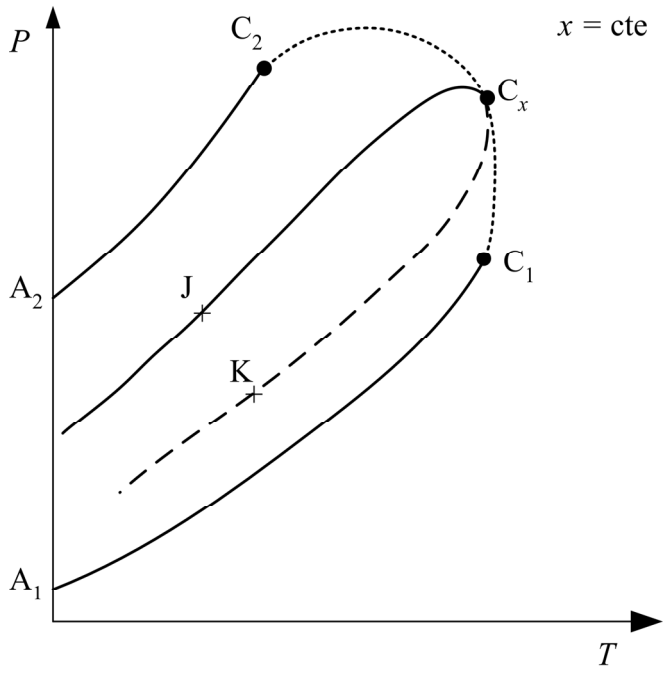


Figura 89. Diagrama (P, T) para uma mistura binária de componentes 1 e 2. A composição da mistura em fracção molar é x=cte. C_1 e C_2 são os pontos críticos dos componentes puros e as linhas (A_1C_1) e (A_2C_2) são as correspondentes curvas de vaporização (*cf.* Figura 88). C_x é o ponto crítico da mistura cuja composição em fracção molar é x. A linha superior (a cheio) que termina em C_x é a curva dos pontos de bolha da mistura de composição x; a linha a tracejado é a curva dos pontos de orvalho da mesma mistura.

Há aspectos que importa realçar nos diagramas (*P*, *T*) das misturas binárias (Figura 90).

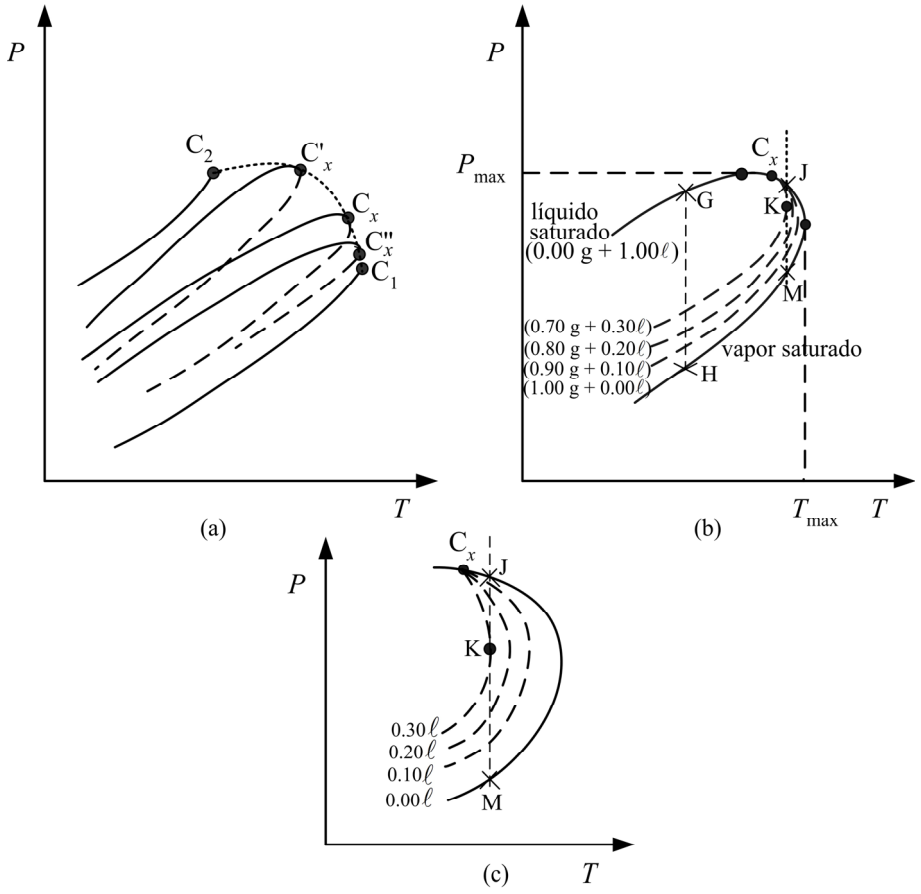


Figura 90. (a) Diagrama (*P, T*) de uma mistura binária para várias composições. C_x , C'_x e C''_x são os pontos críticos de misturas com diferentes composições, *x*. As coordenadas do ponto crítico variam com a composição. (b) Diagrama (*P, T*) de uma mistura binária de composição *x*. O ponto crítico da mistura é C_x. Sobre a curva (G C_x) todo o sistema existe como líquido saturado. Ao longo da linha (C_x M H) todo o sistema existe como vapor saturado. As curvas a tracejado indicam que uma fracção de 0.10, 0.20, 0.30, ... de sistema existe como líquido saturado em equilíbrio com 0.90, 0.80, 0.70, ... de sistema na fase de vapor saturado. (c) Ilustração do abaixamento de pressão acompanhado de condensação retrógrada entre J e K.

Em primeiro lugar [Figura 90(a)] observa-se que as coordenadas críticas (*P*, *T*) das misturas binárias variam com a composição. A forma da curva [$C_1 C''_x C_x C'_x C_2$], que é o lugar geométrico dos pontos críticos das misturas de 1 e 2, varia muito com a natureza dos componentes. Em segundo lugar, a Figura 90(b) mostra que o ponto crítico da mistura de composição *x* não é o ponto que corresponde à temperatura máxima (T_{max}) à qual se pode observar equilíbrio (líquido + vapor) e, também, não é o ponto para o qual a pressão de equilíbrio é máxima (P_{max}). No ponto C_x as duas fases, líquido e vapor, têm todavia as mesmas propriedades e não se distinguem fisicamente. A observação da Figura 90(b) mostra que a temperaturas inferiores à temperatura crítica, numa diminuição da pressão como a de G para H, o sistema passa do ponto de bolha (G), onde toda a mistura começa por estar no estado líquido (0.00 g + 1.00 ℓ), sucessivamente até ao ponto de orvalho (H), em que toda a mistura está no estado gasoso (1.00 g + 0.00 ℓ). Porém, a temperaturas superiores à temperatura do ponto crítico C_x, partindo do vapor saturado (em J, por exemplo) e baixando a pressão obtêm-se, sucessivamente, fracções crescentes de sistema no estado líquido (0.10ℓ; 0.20ℓ; 0.30ℓ; ...), até se atingir o ponto K [Figura 90(c)], a partir do qual a continuação do abaixamento da pressão é acompanhada de vaporização: entre K e M passa-se de 0.30 de sistema na fase líquida (no ponto K) para 0.20, 0.10 e 0.00ℓ (no ponto M). Quer dizer: entre os pontos J e K o abaixamento isotérmico da pressão é acompanhado da condensação de parte da fase gasosa. Este fenómeno, que é conhecido pela designação de **condensação retrógrada**, ocorre, por exemplo, na exploração de jazigos de gás natural: se as condições prevalecentes no jazigo de gás subterrâneo forem as correspondentes ao ponto J (ou a pressão superior) e se à superfície do poço as condições (*P*, *T*) corresponderem ao ponto K, então, entre o fundo do poço (J) e a superfície (K) obtém-se uma considerável liquefacção da corrente da saída, acompanhada da consequente separação dos componentes mais pesados da mistura de hidrocarbonetos existente no jazigo.[152]

[152] Isto implica que tenha que se repressurizar o jazigo por injecção de gases leves para manter a produção do poço. Os diversos fenómenos de condensação retrógrada, as suas consequências e os princípios a aplicar na exploração do gás natural encontram-se claramente explicados em M.B. King, *Phase equilibrium in mixtures*, Oxford, 1969, p. 104-106.

Consideremos agora (*cf.* Figura 88, pg. 423) cortes isotérmicos na superfície (P, T, x, y), isto é, cortes nas superfícies de equilíbrio obtidos por planos verticais a temperatura constante, como aquele que está indicado por [B_1 M N B_2 L B_1]. Obtém-se um diagrama (P, x_1, y_1) a temperatura constante, como se ilustra na Figura 91, com área definida por [B_1 F V B_2 L B_1]. Essa temperatura constante, que estamos a considerar, é inferior a qualquer das temperaturas críticas dos dois componentes puros. Reforçando a ideia, em projecção sobre o plano [P, x, y],

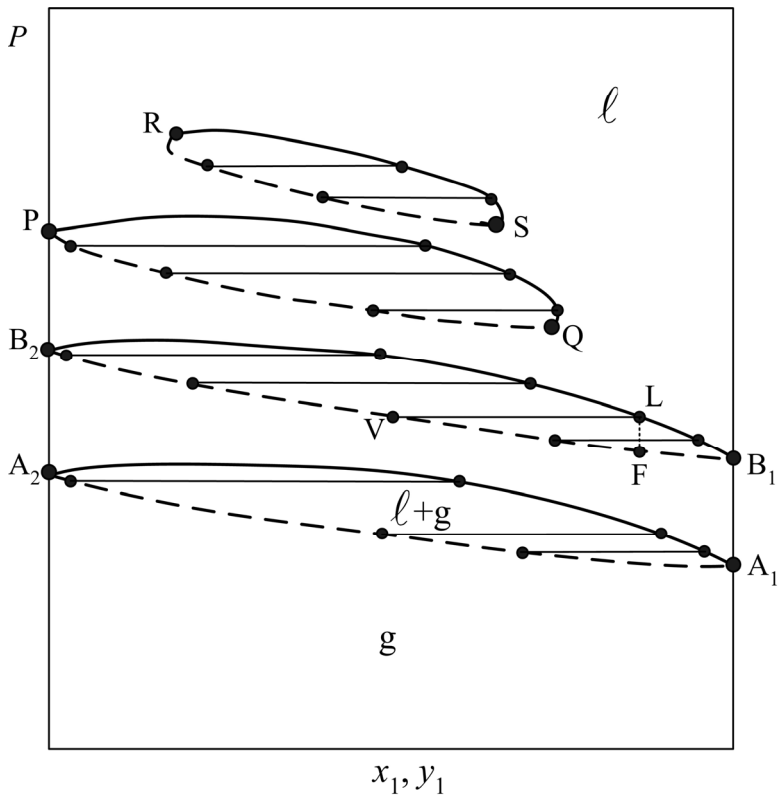


Figura 91. Diagramas (P, x, y) a temperatura constante do sistema binário de componentes 1 e 2, a quatro temperaturas. As superfícies limitadas por (A_1,A_2) e (B_1,B_2) correspondem a temperaturas inferiores às dos pontos críticos C_1 e C_2. O diagrama limitado por (P, Q) refere-se a uma temperatura superior à de C_1 mas inferior à de C_2. A superfície entre R e S é um corte isotérmico para $T>T_{c1}$, T_{c2}. As regiões lenticulares (ℓ+g) são bifásicas, onde o líquido e o vapor coexistem em equilíbrio. As rectas horizontais, como $\overline{\mathrm{LV}}$, são *tie-lines*.

a uma temperatura ainda inferior a essa, tem-se o diagrama (P, x_1, y_1) do equilíbrio (ℓ + g) limitado pelos pontos extremos A_1 e A_2. Continuando a realizar projecções sobre o plano (P, x ou P, y) a temperaturas superiores à temperatura crítica do componente 1, T_{c1}, a região de equilíbrio bifásico (ℓ+g) não pode estender-se a todas as composições: os diagramas (P, x_1, y_1) para temperaturas entre T_{c1} e T_{c2} iniciam-se sobre a vertical correspondente à pressão de vapor do componente 2 puro à temperatura considerada (ponto P) e terminam num ponto Q, algures para x_1 (ou y_1)<1. A temperaturas sucessivamente superiores a T_{c1} e a T_{c2} o diagrama (P, x_1, y_1) vai-se encurtando (como o que contém os pontos R e S, por exemplo) até se reduzir a um só ponto, quando se atinge o ponto crítico da mistura (C_x). Na Figura 91 as rectas horizontais, como $\overline{\mathrm{LV}}$, que identificam as situações em que P = cte e T = cte, são *tie-lines*, uma vez que unem fases em equilíbrio (líquida e gasosa, neste caso). Os pontos Q, R e S que correspondem a fases críticas em equilíbrio, são a expressão mais simples de *tie-lines*, cuja representação se reduz ao ponto de tangência (horizontal) com a região bifásica (ℓ + g).

Uma terceira possibilidade de representação bidimensional do equilíbrio de fases é a que resulta dos cortes nas superfícies de equilíbrio tridimensionais (*cf.* Figura 88, pg. 423) por planos horizontais, *i. e.* a pressão constante. Vistos de cima esses cortes correspondem às áreas de forma lenticular, como [Z V A_2 L Z], na Figura 92. Obtêm-se assim os diagramas (T, x_1, y_1), que na Figura 92 estão representados para três valores de pressão.

Os diagramas (P, x, y) e (T, x, y) em que os equilíbrios bifásicos (ℓ + g) são representados por regiões de forma lenticular, como as que são evidenciadas nas Figuras 88, 91 e 92, correspondem a sistemas binários constituídos por componentes física e/ou quimicamente semelhantes, de que são exemplos as misturas de hidrocarbonetos, nas quais as moléculas de ambas as espécies em equilíbrio não diferem significativamente na estrutura e na massa molecular.

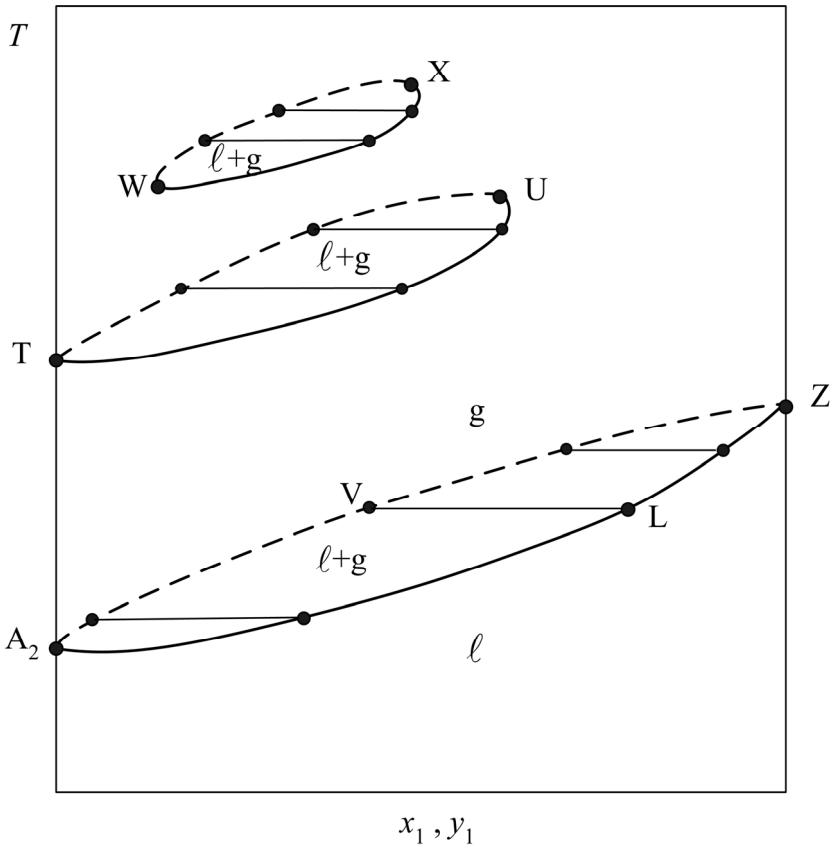


Figura 92. Diagramas (T, x, y) a pressão constante de um sistema binário de componentes 1 e 2, a três pressões. A superfície limitada por (A_2LZVA_2) corresponde a uma pressão inferior às pressões críticas, P_{c1} e P_{c2}, dos componentes puros. O diagrama limitado por (T, U) refere-se a uma pressão superior a P_{c1}, mas inferior a P_{c2}. A superfície limitada por (W, X) é um corte isobárico para $P > P_{c1}, P_{c2}$. As regiões lenticulares ($\ell + g$) são bifásicas, onde o líquido e o vapor coexistem em equilíbrio. As rectas horizontais, como [VL], são *tie-lines*. Note-se que a inclinação das curvas (T, x) e (T, y) é inversa da das correspondentes curvas (P, x) e (P, y), na Figura 91.

É oportuno analisar a sucessão de fenómenos que se observam quando se faz variar a temperatura deste tipo de misturas. Seja o diagrama (T, x, y) de uma mistura binária de componentes 1 e 2, ilustrado na Figura 93. Considere-se,

então, a mistura líquida de composição dada pelo ponto a, contida num recipiente fechado cuja pressão é mantida constante (P = cte). Partindo do ponto a, em que toda a mistura está no estado líquido, faça-se o aquecimento isobárico do sistema. A mistura permanecerá no estado líquido até se atingir o ponto L, onde aparece a primeira bolha de vapor: a esta temperatura a composição do líquido é a do ponto L e a composição das bolhas de vapor (*i. e.,* a composição da fase gasosa em equilíbrio com o líquido) é a fracção molar dada pela vertical do ponto V. A fase gasosa (g) é mais rica no componente mais volátil do que a fase líquida. De facto, à pressão considerada o componente 1 é mais volátil do que o componente 2, porque as respectivas temperaturas de

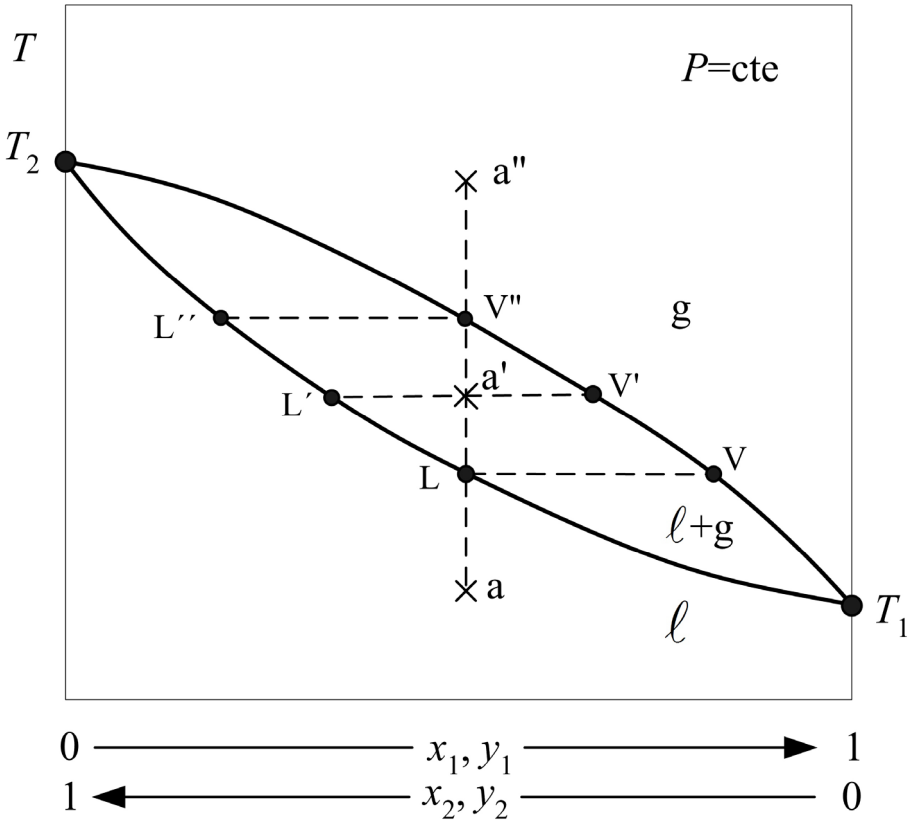


Figura 93. Diagrama (T, x, y) de uma mistura binária de componentes 1 e 2, a pressão P = cte.

ebulição são $T_1 < T_2$ e, como se lê na Figura 93, no ponto V a fracção molar do componente 1 na fase gasosa (g) é superior à sua fracção molar na mistura líquida, L. Continuando a aumentar a temperatura, quando se atinge o ponto a′, as composições do líquido e do vapor em equilíbrio passam a ser dadas pelos pontos L′ e V′, respectivamente. Quer dizer: este aumento isobárico de temperatura foi acompanhado duma variação na composição da fase líquida, de L para L′ (ao longo da curva dos pontos de bolha), e duma variação na composição da fase gasosa, de V para V′ (ao longo da curva de orvalho). Se a temperatura for aumentada ainda mais, em V′′ desaparecerá a última gota de líquido (cuja composição é dada pela vertical no ponto L′′). Em a′′ todo o sistema existirá na fase gasosa. Em suma: partimos de um sistema inteiramente na fase líquida (no ponto a) e, por aquecimento isobárico, chegamos a um sistema (com a mesma composição) totalmente gasoso (no ponto a′′). Entre as temperaturas correspondentes às isotérmicas [LV] e [L′′ V′′] os sucessivos aumentos de temperatura dão origem a duas fases, líquido e vapor, em equilíbrio, mas de diferente composição. É neste facto que se fundamenta a separação de misturas voláteis por **destilação**. No aumento isobárico de temperatura que acaba de ser descrito considerámos que a mistura se encontra confinada por um vaso fechado, não havendo, por isso, qualquer remoção de material do sistema à medida que a temperatura vai aumentando. Podemos, no entanto, proceder doutra forma. Suponhamos que partimos de uma mistura líquida de composição dada pelo ponto a [Figura 94(a)] e que aumentamos a sua temperatura, de forma isobárica, até que cerca de metade do material se vaporize e a outra metade permaneça na fase líquida. A composição do vapor é a do ponto V e a do líquido é a do ponto L. Admitamos que nesta situação separamos o líquido do vapor e condensamos este. Obtemos duas fases líquidas: a que resultou da condensação do vapor V (cuja composição é x_d), designada por **destilado**, e uma fase líquida (ℓ) de composição x_r correspondente ao líquido residual, designada por **resíduo**.

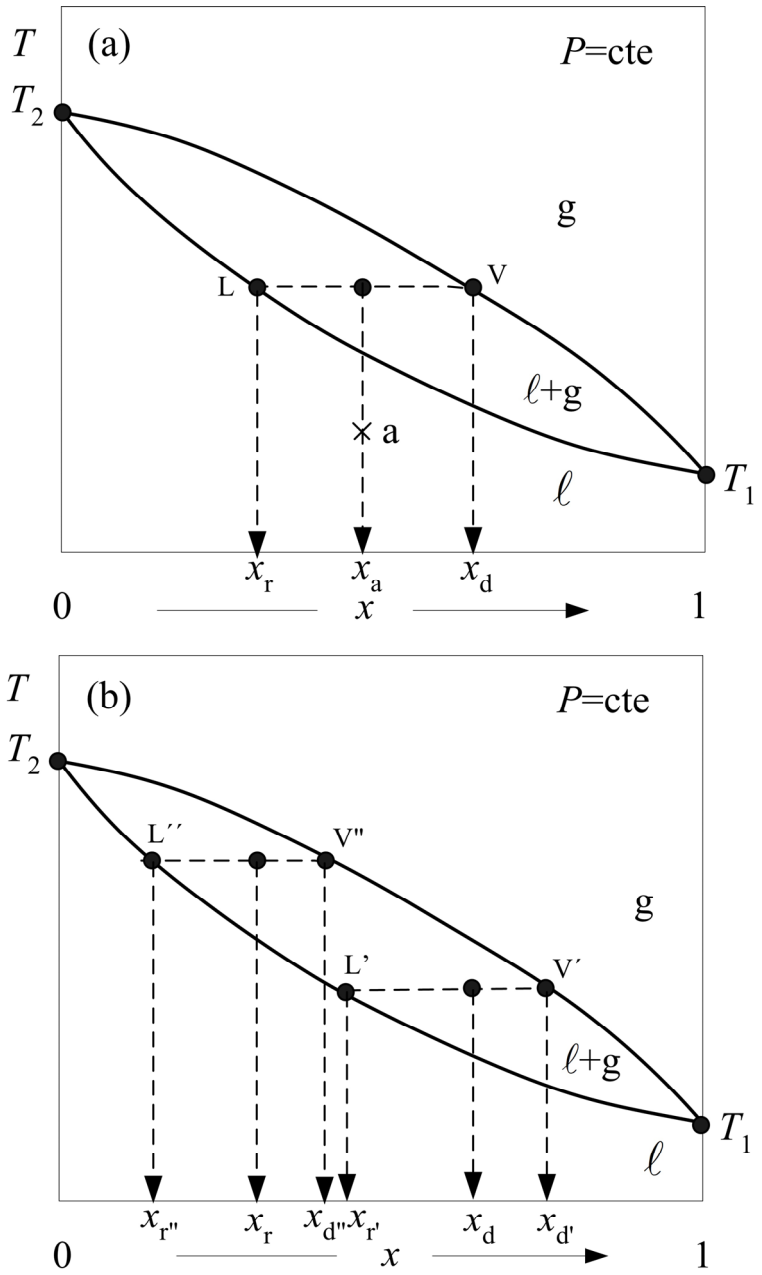


Figura 94. Diagrama (*T*, *x*, *y*) de uma mistura binária, para ilustração do fundamento da separação por destilação.

O destilado é mais rico que o resíduo no componente mais volátil (componente 1), e, como é óbvio, o resíduo é mais rico no componente menos volátil. Se, agora, aquecermos o destilado (de composição x_d) até que cerca de metade dele se vaporize [Figura 94(b)] obtemos uma fase gasosa cuja composição é a do ponto V′ e uma fase líquida no ponto L′. Se separarmos a nova fase gasosa (V′) da fase líquida (L′) e a condensarmos obtemos um novo destilado, de composição $x_{d'}$. O novo resíduo tem composição $x_{r'}$, correspondente a L′. O novo destilado é ainda mais rico no componente mais volátil (componente 1) do que o anterior ($x_{d'} > x_d$). Por outro lado, podemos submeter o resíduo original, de composição x_r , obtido na primeira separação, a um tratamento semelhante obtendo-se um destilado (correspondente à fase de vapor V′′) de composição $x_{d''}$ e um novo resíduo de composição $x_{r''}$ (correspondente ao líquido L′′). Este novo resíduo é ainda mais rico no componente menos volátil do que o resíduo original (de composição x_r). O destilado $x_{d''}$ e o resíduo $x_{r'}$, que têm aproximadamente a mesma composição, podem juntar-se e ser posteriormente submetidos a operações de separação como as que acabam de ser descritas. Em resumo: por uma mesma sucessão de operações de vaporização seguida de separação das fases líquida e gasosa e subsequente condensação do vapor, podemos ir obtendo um destilado cada vez mais rico no componente mais volátil e um resíduo cada vez mais rico no componente menos volátil (também se diz "mais pesado"), até à obtenção de cada um dos componentes da mistura em estado quase puro. Este mesmo resultado pode ser conseguido na operação de **destilação fraccionada**, de utilização corrente em engenharia química, sem necessidade de realizar a separação física das duas fases em equilíbrio. Uma coluna de destilação fraccionada (Figura 95) consiste, essencialmente, num tubo, geralmente cilíndrico, cujo interior está dividido em andares (ou **pratos**) munidos, cada um deles, de dispositivos (**campânulas**) especialmente concebidos para proporcionarem o borbulhamento da corrente gasosa (ascendente) no seio da fase líquida, descendente.[153]

---

[153] Em vez de pratos com campânulas o interior das colunas de destilação pode ser constituído por um "enchimento" (de esferas, anéis, espirais, etc.) com idêntica finalidade: a de forçar o contacto íntimo entre a fase líquida (descendente) e a fase de vapor (ascendente).

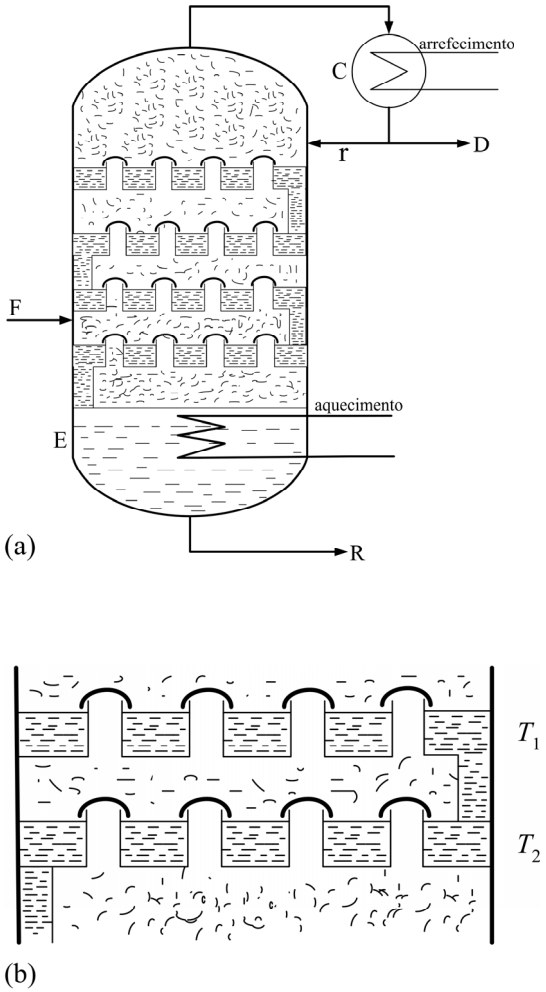


Figura 95. Esquema geral de uma coluna de destilação fraccionada (a) e detalhe da organização dos pratos de campânulas (b). Legenda: F é a alimentação (mistura); D – destilado; R – resíduo; r – refluxo ou corrente de reciclagem; E – ebulidor; C – condensador.

Desta forma força-se o contacto íntimo entre as fases líquida e de vapor de maneira a que em cada prato se atinja uma situação muito próxima do equilíbrio (ℓ+g). A coluna é aquecida na parte inferior, no ebulidor (E), de tal forma que a

temperatura vai diminuindo do fundo para o topo. Isto significa que, considerando apenas dois pratos, para simplificar [Figura 95(b)], a temperatura T_1 é inferior à temperatura T_2. No diagrama (T, x, y) as condições do líquido e do vapor nestes pratos são indicadas (Figura 96) por (L_1, V_1) e (L_2, V_2), respectivamente. O vapor (de composição correspondente a V_2) que abandona o prato à temperatura T_2 e ascende ao prato imediatamente superior, à temperatura T_1 (inferior a T_2) tem a composição dada por V_2. Este vapor ao ser arrefecido até T_1, por contacto com o líquido descendente, mais frio, condensa-se (parcialmente) dando origem a uma fase líquida com a composição do ponto L_1 e a uma fase gasosa

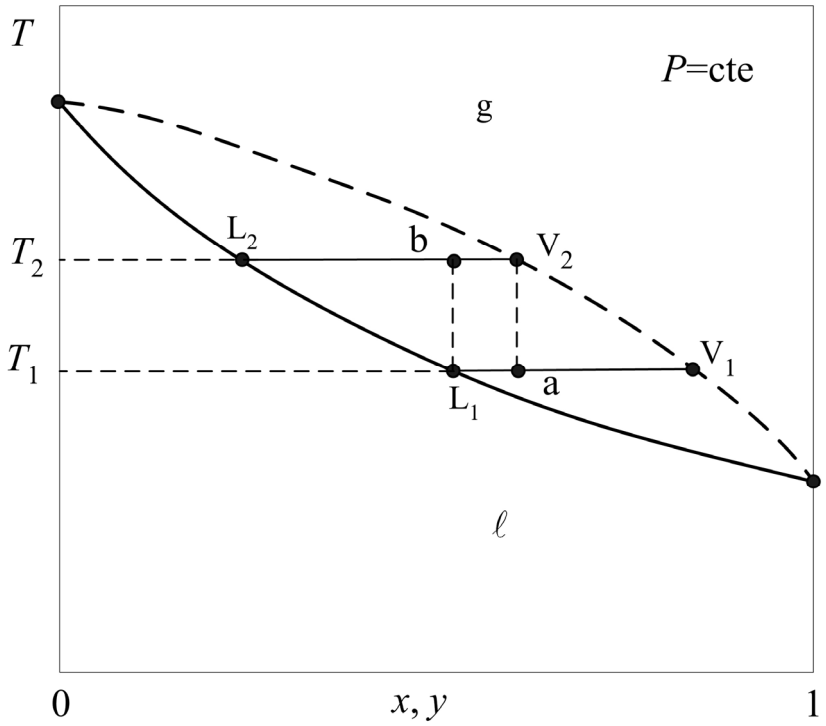


Figura 96. Esquema para ilustração da destilação fraccionada. O ponto a representa a composição global do sistema (ℓ+g) resultante da condensação parcial do vapor V_2 (à temperatura T_2) quando este ascende ao prato imediatamente superior (à temperatura $T_1 < T_2$). O ponto b representa a composição global do sistema resultante da passagem do líquido L_1 (à temperatura T_1) ao prato imediatamente inferior (à temperatura $T_2 > T_1$).

com a composição correspondente a V_1. Quer dizer: no prato superior (à temperatura $T_1 < T_2$) forma-se um vapor de composição dada por V_1, mais rico no componente mais volátil. E assim acontece de forma sucessiva. À medida que a fase gasosa vai ascendendo na coluna (cujos pratos estão cada vez a menor temperatura quando nos vamos aproximando do topo) vai-se tornando cada vez mais rica no componente mais volátil. Inversamente, o líquido que existe no prato à temperatura T_1 ($< T_2$), no seu movimento descendente, passa ao prato seguinte (cuja temperatura T_2 é superior) dando origem a uma vaporização parcial de que resultam as fases cujas composições são L_2 e V_2. É evidente que este líquido (L_2) é mais rico no componente menos volátil (componente 2) do que a fase líquida (L_1) que lhe deu origem. E assim sucessivamente. Desta forma, à medida que o líquido vai descendo na coluna vai-se enriquecendo no componente menos volátil (que, no exemplo que estamos a dar, é o componente 2), enquanto que o vapor se vai enriquecendo no componente mais volátil (componente 1) à medida que vai ascendendo de prato em prato até ao topo da coluna. Com este dispositivo (*cf.* Figura 95) conseguem-se separar o componente mais volátil (que é recolhido no condensador, C, como destilado, D) do componente mais pesado (que se descarrega do ebulidor, E, no fundo da coluna, como resíduo, R), ambos com uma pureza que, teoricamente, se pode levar tão longe quanto se queira. Na prática, o grau de separação que se obtém depende de diversos factores, (entre outros) nomeadamente do número de pratos da coluna, das condições hidrodinâmicas no seu interior, da eficiência das campânulas (ou de um enchimento poroso que as substitua, de que depende o maior ou menor contacto entre as duas fases) e, naturalmente, da proximidade da temperatura e da pressão em cada prato relativamente aos valores de equilíbrio termodinâmico.[154]

---

[154] Na verdade as condições de verdadeiro equilíbrio termodinâmico em cada prato nunca são atingidas; as colunas de destilação fraccionada são operadas tanto quanto possível em estado estacionário.

Quer em razão de diferenças nas propriedades moleculares[155], quer em consequência da maior ou menor proximidade da temperatura e da pressão críticas da mistura, a geometria das regiões bifásicas (ℓ + g) nos diagramas (P, x, y) e (T, x, y) pode diferir profundamente, como se exemplifica nas Figuras 97 e 98. A Figura 97(a) mostra que, a temperatura constante, as curvas de equilíbrio de fases (P, x) e (P, y) podem exibir, ambas, desvios negativos[156] em relação à combinação linear das pressões de vapor dos dois componentes puros, P_1^* ($\equiv P_{\sigma,1}$) e P_2^* ($\equiv P_{\sigma,2}$). Os desvios negativos podem ser tão acentuados como o que se ilustra na Figura 97(b), que exibe um mínimo. O ponto mínimo (A) é um **azeótropo** ou **ponto azeotrópico**: nesse ponto as composições do líquido e do vapor (em equilíbrio) são iguais ($x_1 = y_1$). De forma semelhante podem aparecer diagramas, como o da Figura 97(c), onde o azeótropo (A´) corresponde a um máximo da pressão de equilíbrio. Temos, então, azeótropos de pressão máxima [Figura 97(c)]. As misturas onde existam pontos azeotrópicos não podem ser separadas de forma a obter os dois componentes puros por simples destilação, uma vez que por evaporação a partir de misturas líquidas de qualquer composição se obtém uma fase gasosa de composição exactamente igual à do líquido, nos pontos A e A´. Os desvios negativos nos diagramas (P, x), relativamente à linearidade, indicam que as interacções (1-2) entre as moléculas dos dois componentes da mistura, na fase líquida, são mais fortes que as interacções moleculares nos componentes puros, (1-1) ou (2-2). Pelo contrário, os desvios positivos resultam do facto de as forças entre moléculas da mesma espécie (*i.e.*, entre moléculas iguais) serem mais intensas do que as forças que se exercem entre moléculas diferentes. Se as forças intermoleculares entre espécies iguais e entre espécies diferentes, no estado líquido, forem semelhantes (ou se, no limite, forem iguais) a pressão, P, variará de forma aproximadamente linear com a composição do líquido, como se ilustra na Figura 97(d), que é o caso mais simples de diagrama (P, x, y): a curva dos pontos de bolha, (P, x), é sensivelmente uma recta; diz-se que a mistura líquida é uma **mistura ideal**.[157]

---

[155] E, portanto, das forças intermoleculares prevalecentes na mistura (*c.f.* volume 2).
[156] Ou positivos.
[157] No sentido da Lei de Raoult, como veremos adiante.

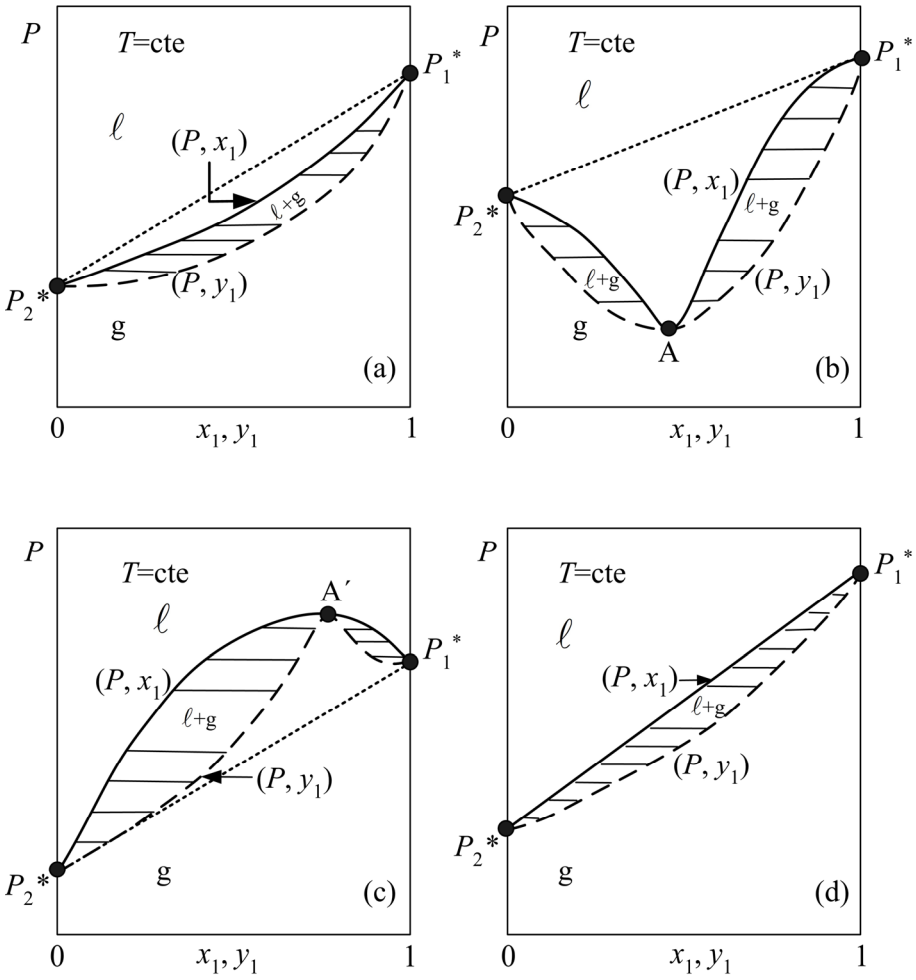


Figura 97. Diagramas (P, x, y) de sistemas binários a temperatura constante.
Legenda: linhas a cheio (—) são curvas dos pontos de bolha (P, x); linhas a tracejado (- - -) são linhas dos pontos de orvalho (P, y); as linhas a ponteado (...) correspondem à mistura ideal. Em (a) os desvios de (P, x_1) e (P, y_1) em relação à mistura ideal são ambos negativos; em (b) e (c) os pontos A e A´ são pontos azeotrópicos ($x_1 \equiv y_1$); em (d) a curva dos pontos de bolha (P, x_1) é linear com a composição (mistura ideal). P_1^* e P_2^* são as pressões de vapor dos dois componentes puros à temperatura (constante) considerada em cada uma das representações.

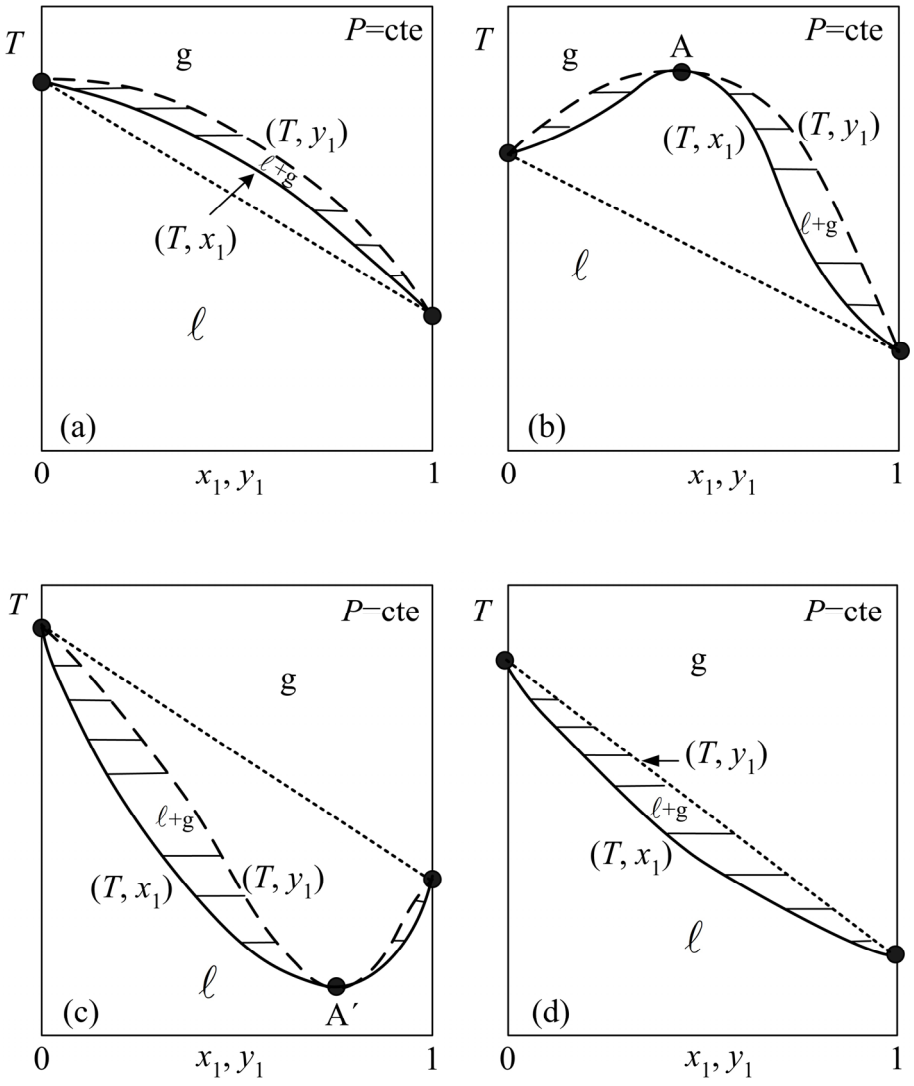


Figura 98. Diagramas (T, x, y) de sistemas binários a pressão constante.
Legenda: linhas a cheio (—) são as curvas dos pontos de bolha (T, x); a tracejado (- - -) são linhas dos pontos de orvalho (T, y); o ponteado (...) corresponde à mistura ideal. (a), (b), (c) e (d) são situações homólogas às da Figura 97. Os pontos A e A´ são azeótropos.

Se as forças intermoleculares no seio de cada um dos componentes líquidos puros (*i.e.*, se as forças 1-1 e 2-2) forem muito mais fortes que as forças (1-2) entre as moléculas de espécies diferentes podem dar lugar à existência de **imiscibilidade** (total ou) parcial no estado líquido, como se esquematiza na Figura 99 para uma dada temperatura.

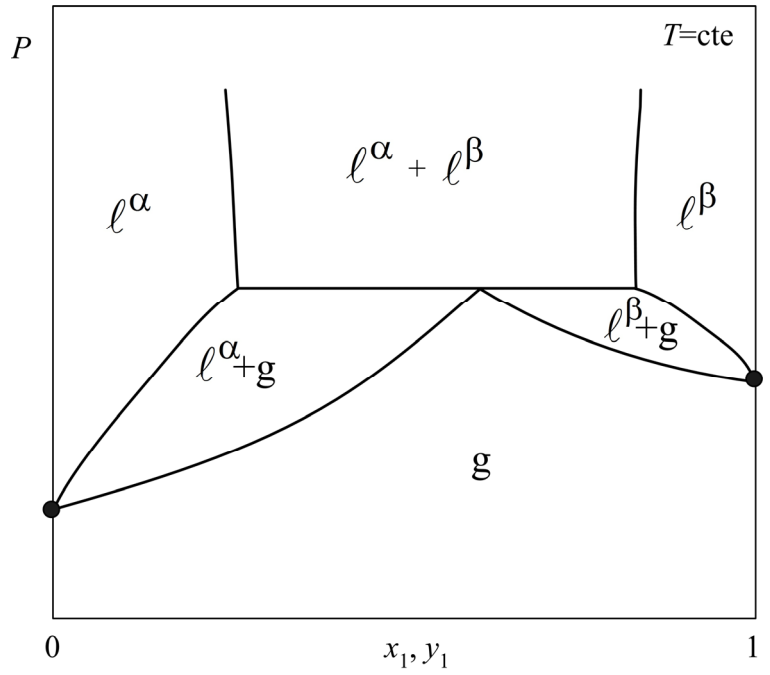


Figura 99. Diagrama (*P*, *x*, *y*) evidenciando imiscibilidade parcial no estado líquido: ℓ^{α}e ℓ^{β} são as duas fases líquidas só parcialmente miscíveis.

Importa realçar que nos diagramas (*P*, *x*, *y*) a temperatura constante (Figura 97) as curvas dos pontos de bolha, (*P*, *x*), se situam acima das curvas dos pontos de orvalho, (*P*, *y*), enquanto nos diagramas (*T*, *x*, *y*) a pressão constante (Figura 98) a situação é a inversa. Por outro lado, deve ter-se em atenção que, nos diagramas (*P*, *x*, *y*), a azeótropos de pressão mínima [*cf.* ponto A, Figura 97(b)] correspondem azeótropos de temperatura máxima [*cf.* ponto A, Figura 98(b)] nos diagramas (*T*, *x*, *y*). E inversamente para azeótropos de pressão máxima [ponto A´, nas Figuras 97(c) e 98(c)].

Os diagramas (T, x, y) têm especial importância em engenharia química, na operação de destilação, uma vez que esta operação unitária é frequentemente levada a cabo sob condições de pressão constante (nomeadamente à pressão atmosférica). São particularmente úteis neste contexto os diagramas (y, x), a pressão constante, resultantes da representação das fracções molares na fase de vapor (y_1) e na fase líquida (x_1) em equilíbrio, que se extraem dos diagramas (T, x, y), como se ilustra na Figura 100.

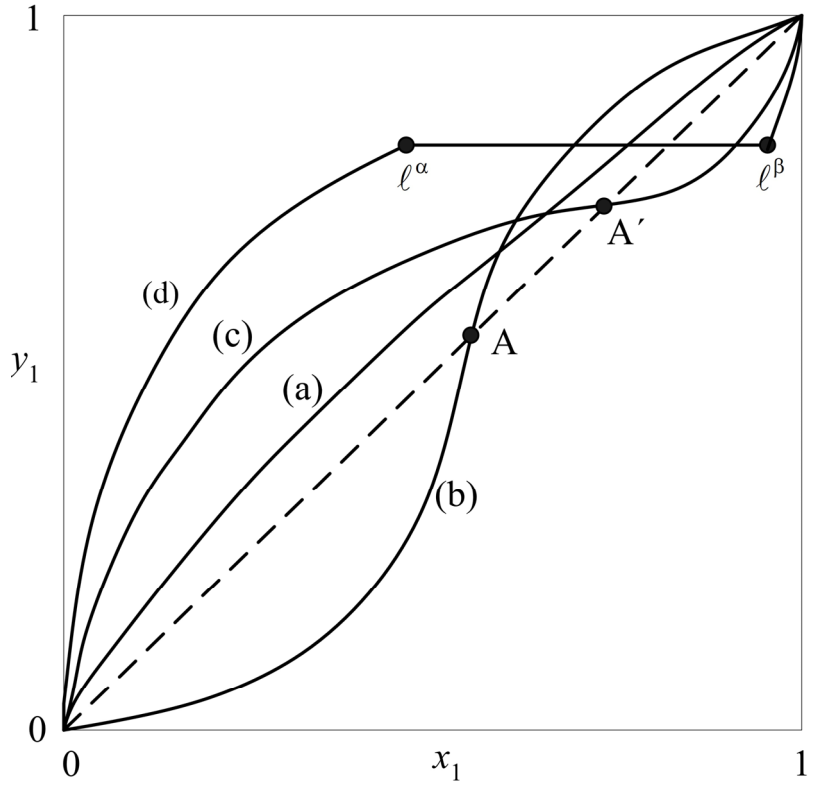


Figura 100. Diagramas (y, x) a pressão constante para misturas binárias (esquemático). As curvas (a), (b) e (c) correspondem às situações homólogas nos diagramas da Figura 98. A curva (d) corresponde ao caso de imiscibilidade na fase líquida, em que surgem duas fases líquidas ℓ^α e ℓ^β com diferente composição (*cf.* Figura 99). A diagonal ($y_1 \equiv x_1$), a tracejado, diz respeito à mistura ideal (na fase líquida e na fase gasosa).

Exercício 58

Os valores (T, x, y) indicados na tabela a seguir, medidos por K. V. Kurmanadharao e C. Venkata Rao, "Binary vapour-liquid equilibria of the systems : methyl ethyl ketone-cyclohexane and acetone-cyclohexane", *Chem. Eng. Science* **7** (1957) 97-101, referem-se ao equilíbrio (líquido+vapor) do sistema (ciclohexano (1) + acetona (2)) à pressão de 1 atm.

t / ºC	x_1	y_1
56.2	0	0
55.1	0.0250	0.0575
54.3	0.0575	0.1125
53.5	0.1250	0.1875
53.2	0.1900	0.2250
53.1	0.2650	0.2525
53.1	0.3450	0.2600
53.8	0.4550	0.2750
54.5	0.5475	0.2900
56.0	0.6700	0.3250
59.2	0.7750	0.4100
68.0	0.8975	0.6250
80.8	1	1

a) Construir os diagramas isobáricos (T, x, y) e (y, x) do sistema binário.
b) Identificar as fases presentes e os pontos notáveis nesses diagramas.

Resolução

a) Os diagramas (T, x, y) e (y, x) construidos a partir da tabela, mostram-se na Figura A. Ilustra-se também como se pode construir o diagrama (y, x) a partir do diagrama (T, x, y). Aplicando ao trio (t=59.2 ºC, x_1=0.7750, y_1=0.4100): o valor da composição na fase líquida obtém-se no eixo das abcissas do diagrama (x_1, y_1) traçando a vertical a partir do ponto representativo (●) no diagrama (T, x_1, y_1). O valor correspondente da composição do vapor obtém-se no eixo das ordenadas do diagrama (x_1, y_1) fazendo descer uma vertical por y_1, a partir do ponto representativo da fase gasosa (○) em equilíbrio com o líquido, até encontrar a linha diagonal (y_1=x_1).

b) As fases em presença estão assinaladas do diagrama (T, x, y). Observa-se a existência de um ponto azeotrópico que pode ser melhor identificado no diagrama (y, x). As suas coordenadas são aproximadamente (y_1=x_1=0.25) e t=53.1 ºC. Trata-se de um azeótropo de temperatura mínima: à pressão de equilíbrio P =1 atm, a curva (T, x_1) de ebulição (ou dos pontos de bolha) e a curva (T, y_1) dos pontos de orvalho exibem um mínimo absoluto para as coordenadas referidas. Outros pontos notáveis que podem ser observados no diagrama (T, x, y) são os pontos de ebulição normal do ciclohexano e da acetona, que são respectivamente $t_{b,1}$=80.8 ºC (≡ 353.95 K) e $t_{b,2}$=56.2 ºC (≡ 329.35 K).

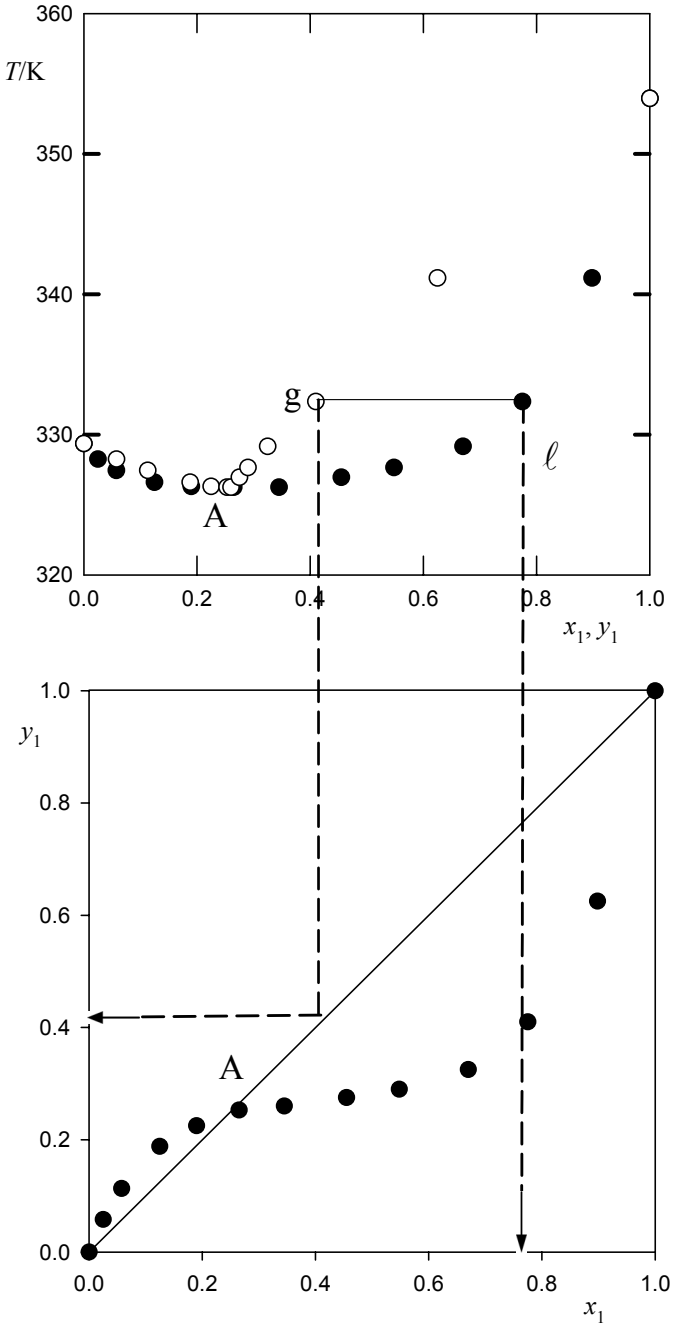


Figura A. Diagramas (T, x, y) e (y, x) para o sistema ciclohexano(1) + acetona(2), á pressão de 1 atm. Os símbolos são valores experimentais. O ponto azeotrópico é A.

Até aqui temos estado a considerar apenas os equilíbrios entre uma fase gasosa (de vapor) e uma fase líquida, mas é claro que se examinarmos o que se passa a temperaturas suficientemente inferiores aparecem fases sólidas e, em certos casos, pode observar-se a formação de fases líquidas (ou sólidas) total ou parcialmente imiscíveis. É o que acontece, por exemplo, no sistema cujo diagrama se esquematiza na Figura 101.

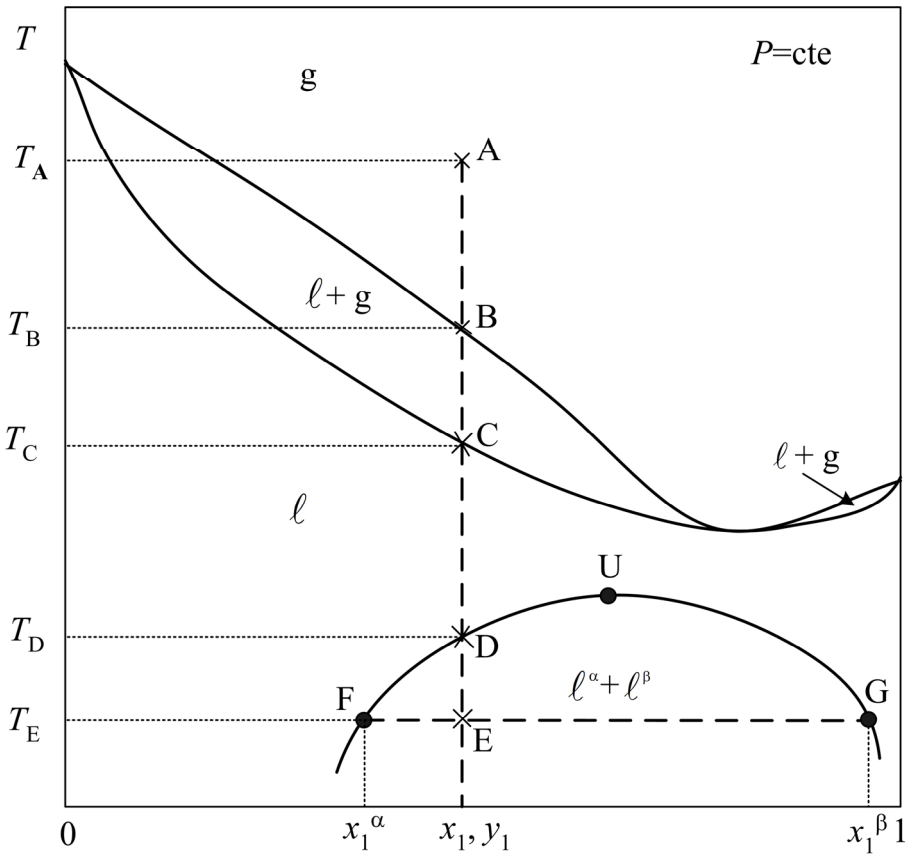


Figura 101. Esquema ilustrativo do diagrama de fases de um sistema com formação de duas fases líquidas, ℓ^{α} e ℓ^{β}, a temperaturas inferiores.

Partindo de uma mistura binária homogénea, gasosa, no estado representado pelo ponto A e baixando sucessivamente a temperatura (mantendo a pressão), quando se atinge a temperatura T_B aparece a primeira gota de líquido (o ponto B está sobre a curva dos pontos de orvalho). Entre B e C, à

medida que a temperatura desce, a quantidade de sistema na fase líquida vai aumentando até que, à temperatura T_C, desaparece a última bolha de gás (o ponto C localiza-se sobre a curva dos pontos de bolha). Entre T_C e T_D obtém-se uma (única) fase líquida, homogénea. À temperatura T_D observa-se a formação de uma segunda fase líquida. Se a fase líquida pré-existente estiver a ser agitada, o aparecimento da imiscibilidade (parcial) entre os dois líquidos pode ser facilmente detectado pela ocorrência de turbidez no sistema líquido. Abaixo da temperatura T_D têm-se, portanto, duas fases líquidas, ℓ^{α} e ℓ^{β}, parcialmente miscíveis, em equilíbrio. À temperatura T_E, por exemplo, a mistura de composição global representada pelo ponto E separa-se em duas fases líquidas representadas pelos pontos F e G.

A recta horizontal $\overline{\mathrm{FG}}$ é, obviamente, uma *tie-line*, visto que une duas fases em equilíbrio à mesma temperatura e à mesma pressão. Considerando apenas a região inferior do diagrama, correspondente às temperaturas em que prevalece a coexistência de fases líquidas, podem observar-se três situações, que se ilustram na Figura 102.

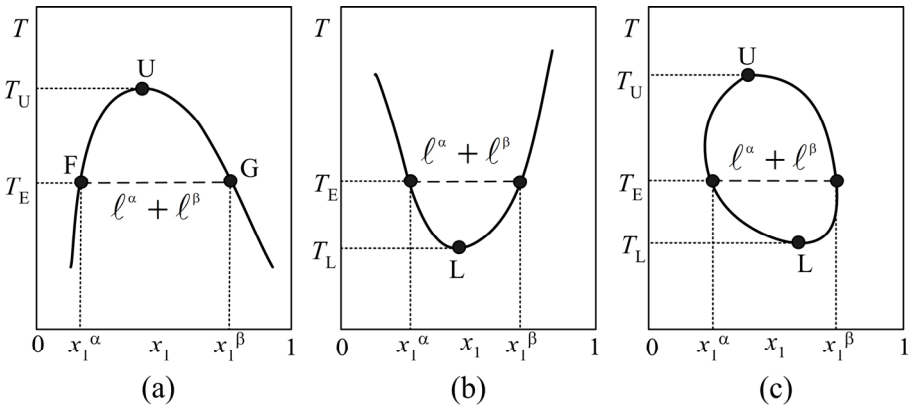


Figura 102. Diagramas (T, x), a pressão constante, ilustrando esquematicamente três tipos possíveis de imiscibilidade (parcial), líquido α + líquido β: (a) com temperatura crítica de solubilidade superior (ponto U); (b) com ponto crítico de solubilidade inferior (ponto L); (c) com existência simultânea de U e L.

A situação de imiscibilidade parcial que acaba de ser descrita está representada na Figura 102(a). As composições dos dois líquidos em equilíbrio (ℓ^{α} e ℓ^{β}) à temperatura T_E são, respectivamente, x_1^{α} e x_1^{β}. A temperatura T_U é denominada **temperatura crítica de solubilidade superior**(158): acima dessa temperatura existe uma única fase líquida em toda a gama de composições ($0 \leq x_1 \leq 1$). A linha $\overline{\text{FUG}}$ é denominada **curva binodal**. O troço $\overline{\text{FU}}$, à esquerda de U, fornece as composições da fase líquida ℓ^{α} (mais rica no componente 2) ao passo que o troço $\overline{\text{UG}}$, à direita de U, dá as composições da fase líquida ℓ^{β} (mais rica no componente 1): a cada temperatura T ($<T_U$) as composições x_1^{α} e x_1^{β} dos dois líquidos em equilíbrio são determinadas pela intersecção da curva binodal com a *tie-line* (horizontal) respectiva. É claro que a temperaturas sucessivamente mais baixas as fases líquidas acabarão por solidificar e a curva binodal terminará na linha de solidificação. No ponto U as duas fases líquidas tornam-se indistinguíveis. É daqui que resulta a designação de ponto crítico de solubilidade para U (e de temperatura crítica de solubilidade para T_U), por analogia com o ponto crítico das substâncias puras, onde duas fases (líquida e gasosa) também se tornam idênticas, com as mesmas propriedades. A Figura 102(b) ilustra um outro caso possível de imiscibilidade parcial de duas fases líquidas, agora com a particularidade de o ponto L corresponder a uma **temperatura crítica de solubilidade inferior**(159). Abaixo da temperatura T_L existe uma só fase líquida em toda a gama de composições. A curva binodal é limitada superiormente pelas suas intersecções com a curva dos pontos de bolha no equilíbrio (líquido + vapor). O caso representado na Figura 102(c), em que a curva binodal se fecha sobre si própria, com existência simultânea de dois pontos críticos, superior e inferior (U e L, respectivamente), é bastante mais

---

(158) **UCST** ≡ *upper critical solution temperature*, na designação inglesa.
(159) **LCST** ≡ *lower critical solution temperature*, em literatura inglesa.

raro: neste caso a imiscibilidade parcial das duas fases líquidas só pode ocorrer a temperaturas entre T_U e T_L.

A forma e a posição relativa das curvas de equilíbrio de fases das misturas binárias variam com a natureza dos componentes e com as condições de pressão, temperatura e composição. Há uma grande diversidade de situações que não seria possível examinar aqui detalhadamente. É instrutivo, no entanto, referir casos mais frequentes e/ou mais importantes, que ajudam a incrementar a legibilidade e a análise das representações. Nos diagramas (T, x, y) a pressão constante, por exemplo, a curva de equilíbrio (ℓ + g) e a curva binodal (ℓ^α e ℓ^β) podem intersectar-se, como se ilustra na Figura 103: se à pressão P_0 o diagrama tiver a forma representada em (a), a outra pressão, P_1 ($<P_0$), pode obter-se a representação esquematizada em (b), consoante a natureza dos componentes da mistura e o afastamento entre os valores de P_0 e P_1.

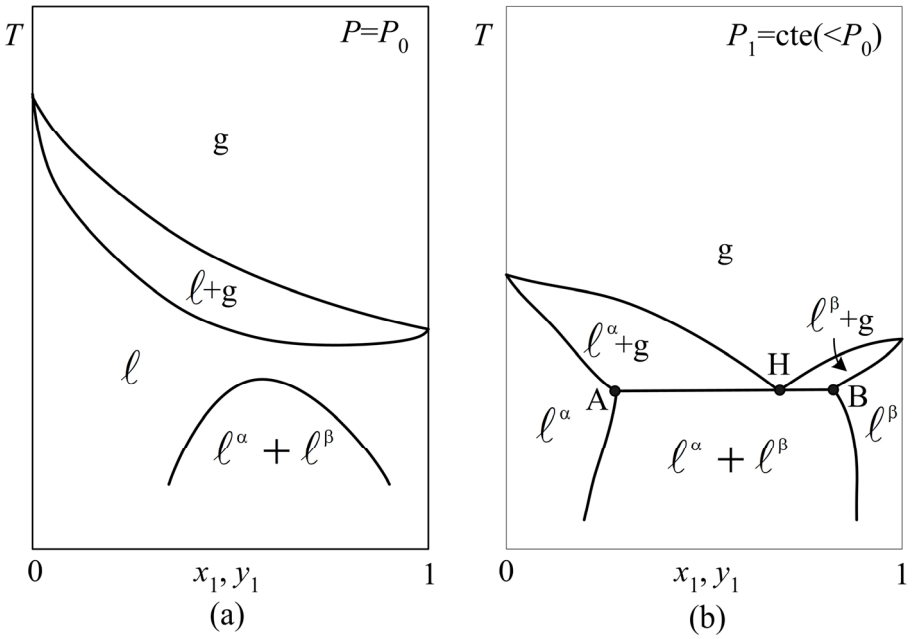


Figura 103. Diagrama (T, x_1, y_1) para uma mistura binária a duas pressões: P_0 e P_1 ($<P_0$). À pressão $P_1<P_0$ a curva de equílibrio (ℓ+g) e a curva binodal ℓ^α+ℓ^β intersectam-se. O ponto H é um **azeótropo heterogéneo**.

O ponto H é um **azeótropo heterogéneo**, assim chamado porque à temperatura definida pela recta horizontal [AHB] qualquer mistura dos componentes 1 e 2 cuja composição seja igual à que é dada pelo ponto H vaporiza-se em equilíbrio com duas fases líquidas de composição constante (dadas por A e B). A essa temperatura observar-se-ão três fases em equilíbrio, todas elas de composição constante: uma fase de vapor com a composição correspondente ao ponto H, uma fase líquida ℓ^{α}, cuja composição é dada pelo ponto A, e uma segunda fase líquida ℓ^{β}, cuja composição é a do ponto B. É importante comparar o diagrama da Figura 103 (b) com o da Figura 99. Conclui-se de imediato que a influência da pressão sobre a solubilidade mútua das duas fases líquidas, ℓ^{α} e ℓ^{β}, é muito menor do que a influência da temperatura nessa solubilidade. De facto no diagrama (P, x_1, y_1) a temperatura constante, Figura 99, observa-se que as linhas de equilíbrio das fases líquidas são rectas quase verticais, evidenciando que a miscibilidade (parcial) entre ℓ^{α} e ℓ^{β} é (para efeitos práticos) independente da pressão, ao passo que na Figura 103 (b), correspondente ao diagrama (T, x_1, y_1) a pressão constante, a região de equilíbrio bifásico (ℓ^{α}+ℓ^{β}) é limitada por duas curvas. No caso limite em que os componentes 1 e 2 são dois líquidos completamente imiscíveis à pressão (constante) considerada, o diagrama (T, x_1, y_1) correspondente ao da situação ilustrada na Figura 103 (b), apresentará a forma que se mostra na Figura 104. Nesta figura, a notação adoptada para as duas fases líquidas, ℓ^1 e ℓ^2, procura tornar evidente que neste caso estamos perante fases constítuidas por substâncias puras (1 e 2), por contraposição à situação ilustrada anteriormente (Figura103(b), por exemplo), em que ℓ^{α} e ℓ^{β} designam fases líquidas de diferentes composições, mas em que ambas (α e β) são misturas líquidas dos componentes 1 e 2, parcialmente miscíveis à pressão (constante) considerada.

No caso extremo em que as duas substâncias (1 e 2) são completamente imiscíveis no estado líquido (Figura 104) a pressão de equilíbrio do sistema,

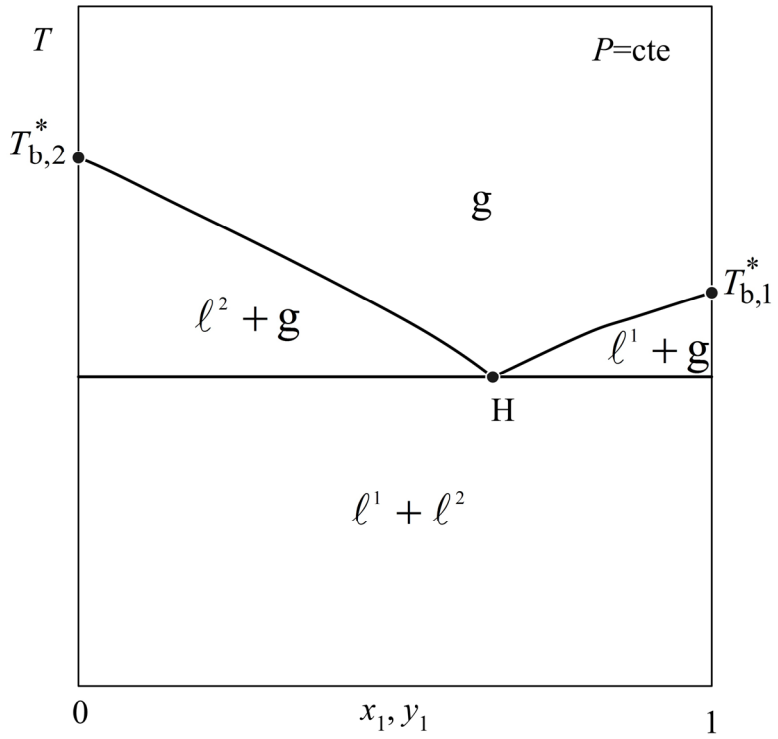


Figura 104. Diagrama de equilíbrio (T, x_1, y_1) a pressão constante das substâncias 1 e 2, que (à pressão considerada) são dois líquidos, ℓ^1 e ℓ^2, praticamente imiscíveis. H é um azeótropo heterogéneo: a fase gasosa de composição dada pelo ponto H, à pressão P, vaporiza-se em equilíbrio com os líquidos 1 e 2 (cujas temperaturas de vaporização a essa pressão, são, respectivamente $T_{b,1}^*$ e $T_{b,2}^*$).

P, a cada temperatura é a soma das pressões de vapor dos dois componentes puros:

$$P=P_1^*+P_2^* \qquad (T\text{=cte}) , \tag{427}$$

independentemente das quantidades de substância de cada um, uma vez que a pressão de vapor é uma propriedade intensiva. Isto compreende-se facilmente se imaginarmos que ambos os líquidos imiscíveis (ℓ^1 e ℓ^2),

contidos no mesmo recipiente, estão separados por uma barreira material (*cf*. Figura 105).

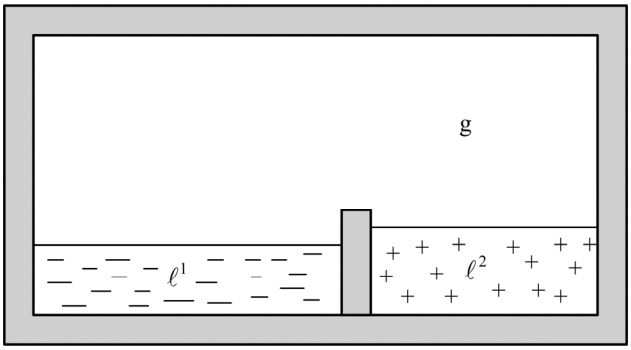


Figura 105. Esquema para ilustração do equilíbrio entre dois líquidos imiscíveis, ℓ^1 e ℓ^2, e uma fase gasosa, g.

A condição de equilíbrio térmico exige que as três fases estejam à mesma temperatura. A essa temperatura de equilíbrio, porém, a pressão de vapor do líquido ℓ^1 será P_1* e a do líquido ℓ^2 será P_2*. A pressão de equilíbrio, P, do sistema (constituído pelas três fases ℓ^1, ℓ^2, e g) terá que ser a resultante de P_1* e P_2*, eq. (427). Se removermos a barreira entre os dois líquidos, a situação não se alterará (conceptualmente, pelo menos), dado que eles são completamente imiscíveis e, portanto a relação expressa pela eq.(427) mantém-se. Pode, então, concluir-se que a pressão, P, de equilíbrio termodinâmico de um sistema constituído por dois (ou, eventualmente, mais) líquidos imiscíveis e pelo seu vapor (que é uma mistura gasosa das duas, ou mais, substâncias) é atingida a uma temperatura inferior à temperatura de vaporização de qualquer um dos dois (ou mais) componentes líquidos puros, como se torna evidente por simples observação da Figura 106(a). Esta circunstância tem aplicação prática na chamada **destilação por arrastamento de vapor**. Esta operação usa-se quando se pretende destilar um líquido de temperatura de ebulição relativamente alta, que se decompõe

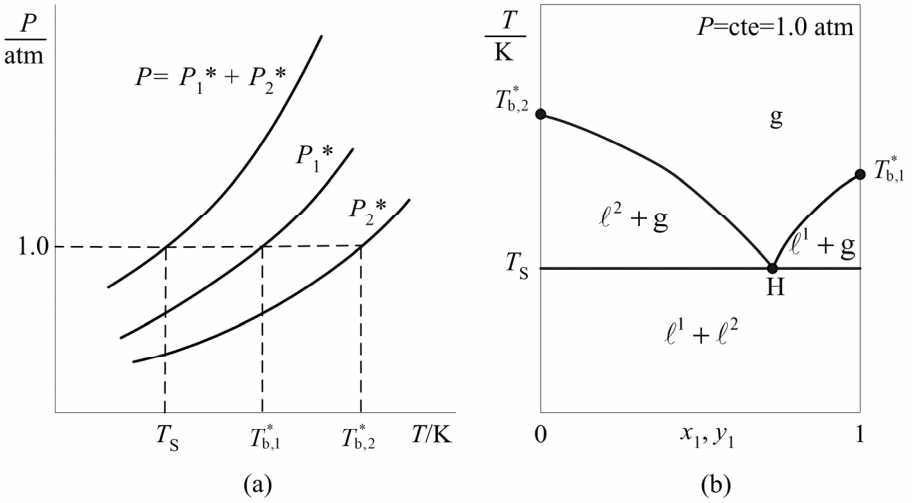


Figura 106. Equilíbrio de dois líquidos imiscíveis (ℓ^1 e ℓ^2) com a sua mistura gasosa (g). Em (a) inidica-se a pressão de equilíbrio, P, e as pressões de vapor, P_1* e P_2*, dos dois componentes. P=P_1*+P_2*. Em (b) esquematiza-se o diagrama de equilíbrio (T, x, y) dos componentes 1 e 2 à pressão P=cte=1.0 atm. À pressão de equilíbrio P=1.0 atm a temperatura de vaporização do sistema é T_s, inferior à temperatura de ebulição normal de qualquer um dos dois componentes ($T^*_{b,2}$ ou $T^*_{b,1}$).

ou altera a temperaturas vizinhas da do seu ponto de ebulição normal. Se essa substância líquida for imiscível (ou quase) com a água, pode ser destilada a uma temperatura inferior a 100 ºC (e a 1 atm) fazendo borbulhar uma corrente de vapor de água através da mistura líquida. O borbulhamento mantém a(s) fase(s) líquida(s) agitada(s). Durante a destilação, a temperatura mantém-se constante e igual a T_s (Figura 106(b)) enquanto na fase líquida coexistirem as duas substâncias, independentemente das quantidades relativas de cada uma. A composição da fase de vapor (destilado) também é constante e igual à do ponto H (Figura 106(b)), nas mesmas condições, à medida que a destilação vai progredindo. A composição do destilado pode ser calculada tendo em conta o seguinte. Por definição de pressão parcial, na fase gasosa é

$$p_1=y_1P \qquad \text{e} \qquad p_2=y_2P$$

e, portanto,

$$P=p_1+p_2 \quad . \tag{428}$$

Comparando as equações (427) e (428) conclui-se que na fase de vapor em equilíbrio com os dois líquidos imiscíveis as pressões parciais dos dois componentes são iguais às respectivas pressões de vapor. Podemos escrever:

$$\begin{aligned}\frac{p_1}{p_2} &= \frac{y_1}{y_2} \\ &= \frac{n_1^{\mathrm{g}} /(n_1^{\mathrm{g}} + n_2^{\mathrm{g}})}{n_2^{\mathrm{g}} /(n_1^{\mathrm{g}} + n_2^{\mathrm{g}})} \\ &= \frac{n_1^{\mathrm{g}}}{n_2^{\mathrm{g}}} \\ &= \frac{m_1^{\mathrm{g}} / M_1}{m_2^{\mathrm{g}} / M_2} \quad ,\end{aligned}$$

uma vez que $y_{\mathrm{i}} = n_{\mathrm{i}}^{\mathrm{g}} / \sum_{\mathrm{i}} n_{\mathrm{i}}^{\mathrm{g}}$ e $n_{\mathrm{i}} = m_{\mathrm{i}} / M_{\mathrm{i}}$, onde os n_{i} são as quantidades de substância do componente i, os m_{i} são as respectivas massas e M_{i} representa a massa molar relativa da espécie i. Conclui-se, então, que

$$\frac{m_1^{\mathrm{g}}}{m_2^{\mathrm{g}}} = \frac{M_1 p_1}{M_2 p_2} \quad ,$$

ou seja, atendendo à identidade que nestas circunstâncias se observa entre a pressão parcial e a pressão de vapor de cada componente,

$$\frac{m_1^{\mathrm{g}}}{m_2^{\mathrm{g}}} = \frac{M_1 P_1^*}{M_2 P_2^*} \quad . \tag{429}$$

Quer dizer: numa operação de destilação por arrastamento de vapor obtém-se um destilado em que a razão entre as massas dos dois componentes é dada pelo quociente entre os produtos da massa molecular relativa pela pressão de vapor de cada um dos componentes.

Exercício 59

A pressão de vapor do clorobenzeno (M=112.56) é dada pela equação de Antoine

$$\ln(P^* / \text{mm Hg}) = \text{A} - \frac{\text{B}}{(T / \text{K}) + \text{C}}$$

onde os parâmetros são A=16.0676, B=3295.12, C=– 55.0.
Fazer uma estimativa da massa desta substância em 100 g de destilado obtido na destilação por arrastamento de vapor à pressão atmosférica.

Resolução

Seja o clorobenzeno, C_6H_5Cl, o componente 1 e a água o componente 2, que admitimos serem completamente imiscíveis no estado líquido. Se a destilação se realiza à pressão atmosférica temos que encontrar a temperatura à qual a soma das pressões de vapor dos dois líquidos imiscíveis é $P=P_1^*+P_2^*$=760 mm Hg. Para isto precisamos de conhecer uma equação para a pressão de vapor da água. Da literatura tira-se que para esta substância os parâmetros da equação de Antoine são A= 18.3036, B=3816.44, C=–46.13. Fazendo o cálculo por métodos numéricos (ou por tentativas) encontra-se que à temperatura de 364.5 K a soma das pressões de vapor é 760 mm Hg, com P_1^*=222 mm Hg e P_2^* = 554 mm Hg. Então a razão das massas dos dois componentes no destilado é

$$\frac{m_1^{\text{g}}}{m_2^{\text{g}}} = \frac{222}{554} \times \frac{112.56}{18.02} = 2.5 \quad .$$

Como m_1+m_2=100 g, resulta que m_1=71 g e m_2=29 g.
Em conclusão: é possível obter clorobenzeno na destilação por arrastamento de vapor à pressão atmosférica efectuada à temperatura de 364.5 K, muito inferior à sua temperatura de ebulição normal (T_b=404.9 K). Além disso, embora a T=364.5 K a pressão de vapor do clorobenzeno seja bastante inferior à da água e à pressão atmosférica, a operação permite obter um destilado com 71 por cento (em massa) do produto orgânico. Isto é particularmente vantajoso uma vez que as substâncias orgânicas têm massas molares relativas geralmente altas (muito superiores à da água).

Voltando ao caso genérico das representações (T, x, y) de misturas binárias a pressão constante, se caminharmos para temperaturas sucessivamente mais baixas atingiremos situações em que um ou ambos os componentes solidificam. Em tais regiões de temperatura, em que aparecem fases sólidas, os diagramas binários podem exibir formas muito diversas, à semelhança do que vimos anteriormente para os equilibrios (ℓ+g). O caso mais simples é o

que se exemplifica na Figura 107, onde se supôs que à pressão (P=cte) considerada o componente 1 não só é mais volátil que o componente 2 (*i.e.* $T^*_{b,1} < T^*_{b,2}$) mas também, que funde a uma temperatura inferior ($T^*_{f,1} < T^*_{f,2}$).

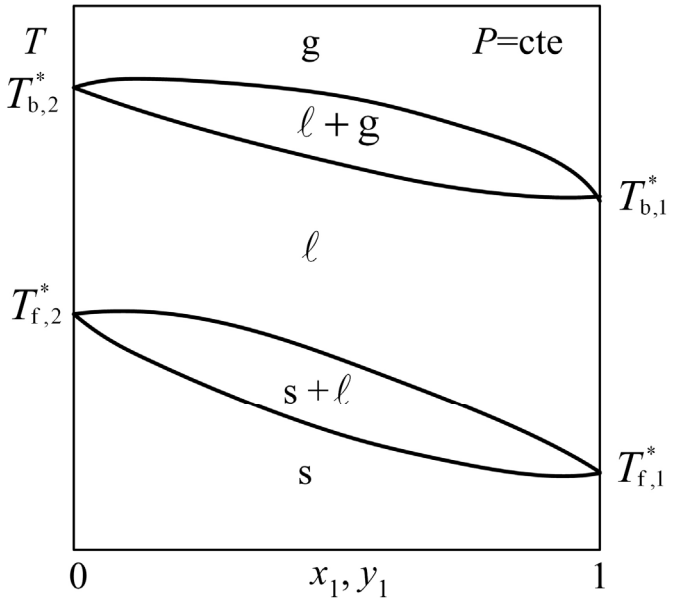


Figura 107. Exemplo simples de um diagrama (T, x, y) a pressão constante de uma mistura binária dos componentes 1 e 2 completamente miscíveis no estado sólido (e, também, nos estados líquido e gasoso). $T^*_{f,i}$ e $T^*_{b,i}$ são, respectivamente, a temperatura de fusão e de vaporização do componente i à pressão P=cte. As fases sólida, líquida e gasosa indicam-se por s, ℓ e g.

Abaixo da curva (inferior) que liga $T^*_{f,1}$ a $T^*_{f,2}$ todo o sistema está no estado sólido. Por esta razão essa curva designa-se por **linha solidus**.[152] No

---

[152] Analogamente, a curva (superior) que une $T^*_{f,1}$ a $T^*_{f,2}$, acima da qual o sistema se apresenta como líquido, é designada como **linha liquidus**. Menos frequentemente, a curva (superior), de $T^*_{b,1}$ a $T^*_{b,2}$, acima da qual as misturas de qualquer composição só podem existir no estado gasoso, recebe a designação de **linha vaporus**.

exemplo tipificado na Figura 107, abaixo da linha solidus os dois componentes formam uma solução sólida, uma vez que, aí, 1 e 2 são completamente miscíveis em quaisquer proporções. Existe, portanto, uma sucessão contínua de soluções sólidas abrangendo toda a gama de composições ($0<x_1<1$). Noutros casos, porém, é possível que se observe (apenas) miscibilidade parcial dos dois sólidos, como se esquematiza na Figura 108.

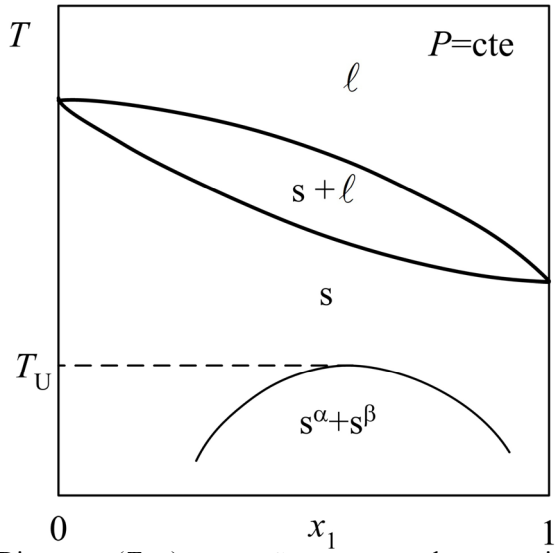


Figura 108. Diagrama (T, x) a pressão constante de uma mistura binária dos componentes 1 e 2, parcialmente imiscíveis no estado sólido abaixo da temperatura T_U.

É interessante acompanhar a sucessão de fenómenos que têm lugar à medida que vai variando a temperatura de uma mistura binária cuja zona bifásica (s+ℓ) tenha a forma lenticular. Seja, então, um sistema binário deste tipo (Figura 109 (a)) e considere-se o arrefecimento de uma mistura de composição genérica $x_1 \equiv x$ desde a temperatura T_A até à temperatura T_B. Partindo do estado A, quando se atinge a temperatura T'' começa a observar-se a formação de uma fase sólida cujos primeiros cristais têm a composição correspondente ao ponto s′′. Estes cristais são, portanto, mais ricos no componente de temperatura de fusão mais elevada (componente 2, neste exemplo) do que a mistura inicial (de composição x). Os primeiros cristais assim formados estão em equilíbrio com a fase líquida, que à

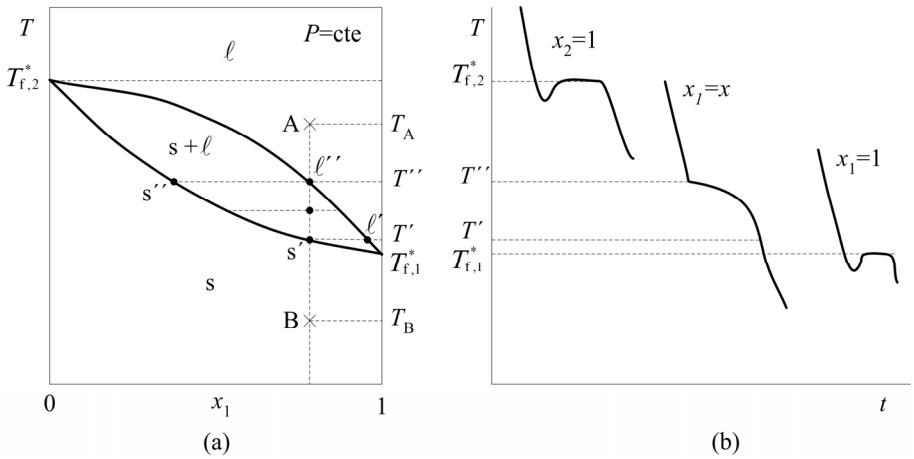


Figura 109. Arrefecimento de misturas dos componentes 1 e 2, completamenre miscíveis no estado sólido. (a) Arrefecimento de T_A para T_B da mistura de composição $x_1 \equiv x$. (b) **Curvas de arrefecimento** (temperaturas, T, em função do tempo, t) dos componentes puros e da mistura de composição x.

temperatura T'' tem a composição ℓ′′. À medida que a temperatura vai baixando o líquido vai solidificando, dando origem quer a novos cristais, quer fazendo crescer os núcleos de cristalização constituídos pelos cristais que se formaram anteriormente (desde s′′). A composição dos sólidos que assim têm origem acompanha a evolução da linha solidus, desde s′′ até s′, ficando, por isso, os cristais cada vez menos ricos no componente de temperatura de fusão mais alta. Quando a solidificação for muito lenta, permitindo que se atinja o equilíbrio em todos os estágios do processo de arrefecimento, os cristais que se obtêm terão composição uniforme. Se, porém, o arrefecimento for rápido e se for possível separar os cristais que se formam às diferentes temperaturas, observando-os ao microscópio (metalográfico) notar-se-á que se trata de **cristais zonados**, em que do cerne para a periferia se vão esbatendo as características do componente (2, neste

caso) de mais elevada temperatura de fusão. O exemplo clássico deste fenómeno é o que se observa no arrefecimento das ligas de níquel e cobre, cuja coloração depende da composição: o centro dos cristais é mais rico em níquel e, consequentemente, tem aparência mais esbranquiçada, enquanto a periferia, mais rica em cobre, apresentar-se-á mais escura. As características dos cristais zonados resultantes do arrefecimento rápido das ligas metálicas podem atenuar-se ou, mesmo, eliminar-se submetendo-as a um aquecimento mais ou menos prolongado a uma temperatura ligeiramente inferior à da linha solidus. Este modo de homogeneizar os cristais (*ie*., os grãos), por aquecimento e consequente acréscimo da difusão no estado sólido, denomina-se **recozimento**, processo que é acompanhado de eventuais vantagens adicionais, do ponto de vista das propriedades mecânicas do material.[153] Voltando ao processo de arrefecimento da mistura A [Figura 109 (a)], que estamos a examinar, é claro que quando se atingir a temperatura T'' todo o sistema solidifica e a composição do sólido será igual à da mistura inicial, a qualquer temperatura inferior a T'' (T_B, por exemplo). A variação da composição dos cristais sólidos ao longo da linha solidus, às diferentes temperaturas, é a base de um processo de separação (mais geralmente, de purificação) designado por **cristalização fraccionada**, muito semelhante nos seus fundamentos à destilação fraccionada, que vimos anteriormente. Recordando o que então se disse, não é preciso entrar em detalhes para se compreender que, partindo de uma mistura líquida binária se obtém, por arrefecimento, um outro líquido (mais rico no componente de mais baixa temperatura de fusão) em equilíbrio com uma fase sólida constituída por cristais mais ricos no componente de mais alta temperatura de fusão. Separando estes cristais do líquido que com eles coexiste e submetendo-os a um aumento de temperatura formar-se-á uma nova fase líquida em equilíbrio com novos cristais, estes ainda mais ricos no componente que funde a temperatura mais elevada. E assim sucessivamente até se obter o grau de separação desejado.

---

(153) Por exemplo: atenuação de tensões internas nos (ou entre os) cristais sólidos.

Por outro lado, podemos acompanhar o fenómeno de arrefecimento de uma mistura líquida binária, examinando o andamento da temperatura, T, ao longo do tempo (*cf.* Figura 109(b)]. Quando observamos o decréscimo da temperatura de qualquer dos componentes puros (x_1=1 ou x_2=1) verifica-se que, partindo do líquido, ao ser atingida a temperatura de fusão ($T^*_{f,1}$ ou $T^*_{f,2}$) a temperatura da amostra deixará de variar enquanto o líquido (que é uma substância pura) for solidificando. Num gráfico em que se registe a evolução da temperatura, T, ao longo do tempo, t, a solidificação corresponde a um patamar, de temperatura constante, uma vez que durante a solidificação (ou a fusão) das substâncias puras, a pressão constante, a temperatura do sistema não pode variar.(154) (Frequentemente observa-se que, no arrefecimento, se ultrapassa a temperatura de fusão, atingindo-se temperaturas inferiores, sem que se observe solidificação do líquido. Na verdade, trata-se de uma fase líquida metastável, dita **líquido sobrearrefecido**, que solificará quase instantaneamente, voltando quase sempre à temperatura de fusão, em consequência de pequenas flutuações nas condições de arrefecimento. O fenómeno de sobrearrefecimento dos líquidos puros é indicado na Figura 109 (b) pela depressão na curva.) Ao contrário do que acontece com os componentes puros, a curva de arrefecimento das misturas não exibe nenhum patamar, porque, havendo (agora) dois componentes, existirá mais um grau de liberdade. Como se observa na Figura 109 (b), para uma mistura de composição genérica x_1=x, ao ser atingida a temperatura da linha liquidus, T'', a fase líquida começa a solidificar e a taxa de decréscimo da temperatura com o tempo diminui. Isto acontece porque a solidificação da fase líquida é acompanhada de libertação de calor (igual à entalpia de solidificação), que faz baixar a velocidade de arrefecimento até que se alcance a temperatura da linha solidus, T'. Só a partir deste momento, quando todo o sistema passou à fase sólida, é que a taxa de decréscimo da temperatura com o tempo tenderá a aproximar-se do valor inicial.

---

(154) Em consonância com o que é imposto pela regra das fases.

À semelhança do que acontece com os equilíbrios (ℓ+g) também os diagramas correspondentes aos equilíbrios (s+ℓ) podem exibir aspectos muito variados, como já se disse. Não sendo viável examinar todos os casos é, no entanto, possível formular uma sistematização do assunto. Para isso, comecemos por examinar o caso, relativamente simples, de um sistema binário de componentes 1 e 2, completamente miscíveis no estado líquido e completamente imiscíveis no estado sólido. O diagrama temperatura-composição (a pressão constante) tem o aspecto esquematicamente indicado na Figura 110. Nesta representação utilizou-se a fracção mássica do componente i, w_i, para exprimir a variável composição, como é costume quando estamos interessados no tratamento da região sólida dos diagramas. A vantagem deste procedimento resulta evidente desde que pensemos que, na prática, os sistemas sólidos de determinada composição são preparados por pesagem dos componentes puros. Em todo o caso, a conversão de fracção mássica, w_i, em fracção molar, x_i, ou vice-versa, é um exercício elementar.

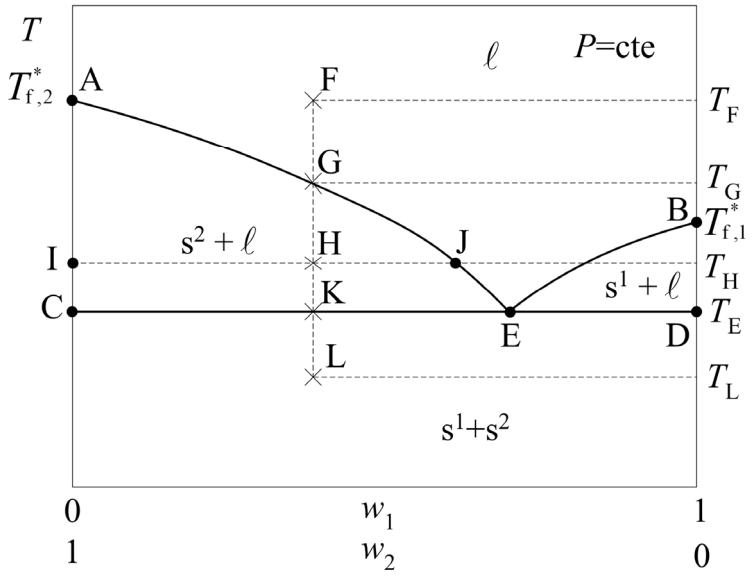


Figura 110. Diagrama de equilíbrio de um sistema binário cujos componentes, 1 e 2, são completamente miscíveis no estado líquido e completamente imiscíveis no estado sólido. $T^*_{f,i}$ é a temperatura de fusão do componente i. ℓ é a fase líquida, homogénea. s^1 e s^2 são fases sólidas constituídas, respectivamente, pelas substâncias puras 1 e 2. w_i é a fracção mássica do componente i. E é o ponto eutético.

Exercício 60

Converter **fracção mássica**, w_i, em fracção molar, x_i, (e vice-versa) num sistema binário.

Resolução

Por definição, num sistema binário de componentes 1 e 2, as fracções mássicas (ou fracções ponderais) dos dois componentes são:

$$w_1=m_1/(m_1+m_2) \text{ e } w_2=m_2/(m_1+m_2),$$

onde m_1 e m_2 são as massas de cada um dos componentes. As quantidades de substância, n_i, dos dois componentes são:

$$n_1=m_1/M_1 \text{ e } n_2=m_2/M_2 \ ,$$

onde M_1 e M_2 são as massas moleculares relativas das duas substâncias. Substituindo estas relações na definição das fracções mássicas vem:

$$w_1 = \frac{n_1 M_1}{n_1 M_1 + n_2 M_2} \quad \text{e} \quad w_2 = \frac{n_2 M_2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} \ .$$

Dividindo os numeradores e os denominadores pela quantiddae de substância total, (n_1+n_2), fica:

$$w_1 = \frac{\dfrac{n_1}{n_1+n_2} M_1}{\dfrac{n_1}{n_1+n_2} M_1 + \dfrac{n_2}{n_1+n_2} M_2} \ ,$$

donde

$$w_1 = \frac{x_1 M_1}{x_1 M_1 + x_2 M_2} \ , \tag{430}$$

e, analogamente,

$$w_2 = \frac{x_2 M_2}{x_1 M_1 + x_2 M_2} \ , \tag{431}$$

expressões que permitem fazer de forma imediata a conversão de fracção molar em fracção mássica.

Partindo, agora da definição de fracção molar, x_i, teremos

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} \quad \text{e} \quad w_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} \ ,$$

ou seja

$$x_1 = \frac{\dfrac{m_1}{M_1}}{\dfrac{m_1}{M_1} + \dfrac{m_2}{M_2}} \quad \text{e} \quad x_2 = \frac{\dfrac{m_2}{M_2}}{\dfrac{m_1}{M_1} + \dfrac{m_2}{M_2}} \ .$$

Dividindo os numeradores e os denominadores pela massa total, (m_1+m_2), vem:

$$x_1 = \frac{\dfrac{m_1}{(m_1+m_2)} \dfrac{1}{M_1}}{\dfrac{m_1}{(m_1+m_2)} \dfrac{1}{M_1} + \dfrac{m_2}{(m_1+m_2)} \dfrac{1}{M_2}}$$

e analogamente para x_2. Então,

$$x_1 = \frac{\frac{w_1}{M_1}}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}} \quad \text{e} \quad x_2 = \frac{\frac{w_2}{M_2}}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}} \quad ,$$

donde resultam

$$x_1 = \frac{w_1 M_2}{w_1 M_2 + w_2 M_1} \tag{432}$$

e

$$x_2 = \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2 + w_2 M_1} \ , \tag{433}$$

que permitem converter as fracções ponderais em fracções molares.

A análise das curvas de equilíbrio representadas no diagrama da Figura 110 é simples de fazer. A curva [AEB] é a linha liquidus e a linha [CED] é a linha solidus. O componente 2 puro funde à temperatura $T^*_{\mathrm{f},2}$, no ponto A, e o componente 1 puro funde à temperatura $T^*_{\mathrm{f},1}$, no ponto B. Os declives dos dois ramos da linha liquidus, de um lado e do outro do diagrama, a partir dos pontos de fusão dos componentes A e B, até ao ponto E, têm justificação quantitativa em termos termodinâmicos, como veremos mais adiante. Por agora basta que se recorde uma constatação empírica já conhecida[155]: a temperatura de fusão de uma substância pura sofre abaixamento por adição de impurezas com ela miscíveis no estado sólido. Partindo do componente 2 puro, em A, a adição de pequenas quantidades do componente 1 (que, nestas circunstâncias, funciona como "impureza") fará baixar a sua temperatura de fusão ao longo da linha [AE]. O mesmo se diria se partissemos do outro extremo, no ponto B. O arrefecimento das misturas líquidas cuja composição seja diferente da que corresponde ao ponto E tem algumas particularidades que importa registar. Seja, então, a mistura representada pelo ponto F, no estado líquido, com dois componentes completamente miscíveis. Baixando a temperatura, quando se atinge T_{G} aparecem os primeiros cristais, da substância 2, pura

[155] Que corresponde à chamada lei de Raoult, da crioscopia.

em equilíbrio com a mistura líquida binária. À medida que a temperatura for descendo vão-se formando novos cristais (do componente 2) e observar-se-á o crescimento daqueles que se formaram em anteriores estágios do arrefecimento, todos eles designados por **cristais primários**, porque se formam directamente da fase líquida. Isto significa que a mistura líquida vai ficando mais pobre no componente 2 (e, portanto, mais rica no componente 1) quando a temperatura desce: a composição da mistura líquida vai, assim, acompanhando a sucessão dos pontos [GJE] ao longo da linha liquidus. À temperatura T_H, por exemplo, teremos duas fases em equilíbrio: a fase sólida, constituída por cristais do componente 2, puro (ponto I), e a fase líquida que é uma mistura dos componentes 1 e 2, cuja composição é dada pelo ponto J. E assim, sucessivamente, até que à temperatura T_E continuaremos a observar o equilíbrio ($s^2+\ell$) entre as fases sólida, de composição dada pelo ponto C (que continua a ser constituída por cristais de 2, puro), e líquida, de composição correspondente ao ponto E. Observação análoga se faria no arrefecimento de uma mistura inicial com composição situada à direita do ponto E, com a diferença de que, agora, o precipitado seria constituído por cristais do componente 1 puro e a composição da mistura líquida evoluiria de B para E. Em qualquer destas situações, se o arrefecimento for levado até temperaturas inferiores a T_E, todo o sistema passará à fase sólida obtendo-se cristais dos dois componentes 1 e 2, puros. É isto o que acontece, por exemplo, à temperatura T_L. O ponto E corresponde a uma situação particularmente importante: ao arrefecermos uma mistura líquida de composição correspondente à do ponto E, quando se atingir a temperatura T_E observa-se a formação de cristais de 1 e 2, puros. Abaixo de T_E só existem as fases sólidas s^1 e s^2 em equilíbrio. O ponto E diz-se um **ponto eutético** e a mistura com essa composição chama-se **mistura eutética**. Quer dizer: o arrefecimento de uma mistura (líquida) eutética dá origem a duas fases sólidas em equilíbrio, s^1 e s^2, abaixo da temperatura eutética, T_E. A transformação $\ell \rightarrow s^1+s^2$, dá-se a temperatura constante, T_E.

Exercício 61

Por aplicação da regra das fases, mostrar que as misturas eutéticas binárias fundem a temperatura constante.

Resolução

A regra das fases estabelece que

$$\mathcal{V} = c + 2 - \varphi \quad ,$$

onde $\mathcal{V}$ é a variância ($\mathcal{V} \geq 0$), c é o número de componentes do sistema e φ é o número de fases em equilíbrio. Como se viu atrás, a parcela "+2" no segundo membro refere-se às variáveis intensivas temperatura e pressão.

Os diagramas temperatura-composição, como o da Figura 110, são traçados a pressão constante. Consequentemente, na sua análise há que considerar um grau de liberdade a menos (que se perdeu em virtude da imposição P=cte). Isto significa, nesta situação, na aplicação da regra das fases a forma a utilizar será $\mathcal{V} = c + 1 - \varphi$. Ora, como num sistema binário é c=2 e no ponto eutético temos três fases em equilíbrio (φ=3), ficará $\mathcal{V} = 2 + 1 - 3 = 0$. Ou seja, o sistema binário é invariante no eutético e, portanto, as três fases só podem coexistir a uma determinada temperatura.

É importante notar que a mistura eutética funde a temperatura inferior à de qualquer um dos componentes puros (*cf*. Figura 110). Este facto tem utilização prática em contextos muito diversos. Por exemplo, quando se pretende fundir a neve ou gelo que se forma nas estradas em tempo frio, por adição de sal (cloreto de sódio). O sistema (H_2O+NaCl) forma uma mistura eutética quando a fracção mássica de cloreto é 0.233, a qual funde à temperatura de –21.1 ºC (*cf*. Figura 111).

A neve (ou gelo) está à temperatura ambiente, (igual ou) inferior a 0ºC. Por adição de uma quantidade suficiente de sal o sistema passará de $w_{NaCl}=0$ para $w_{NaCl} > 0$ e a sua composição representar-se-á pelo ponto M (*cf*. Figura 111). Embora a temperatura T_M seja inferior (T_M<0ºC), no ponto M observa-se equilíbrio entre o gelo (sólido) e uma solução líquida (M). Quer dizer, por adição de sal (sólido) ao gelo (sólido) original obtém-se uma fase líquida (M), que se vai formando, à temperatura T_M , à medida que o gelo vai desaparecendo. Se a transformação não tiver lugar em condições isotérmicas (à temperatura ambiente, T_M, como considerámos neste exemplo), mas sim em condições adiabáticas, a temperatura diminuirá até que se atinja a temperatura do eutético, E. Em condições

adiabáticas as misturas eutéticas são utilizadas como refrigerantes, permitindo obter com facilidade temperaturas inferiores a 0 ºC. Na Tabela 48 dão-se valores (aproximados) das coordenadas eutéticas de algumas misturas refrigerantes mais comuns, à pressão atmosférica.

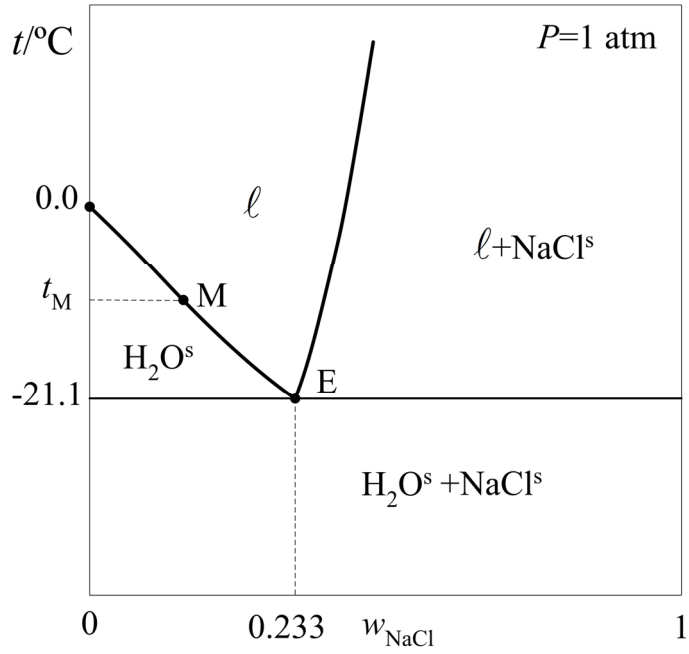


Figura 111. Diagrama de fases (aproximado) do sistema água+cloreto de sódio. E é o ponto eutético.

Tabela 48.
Coordenadas eutéticas de algumas misturas refrigerantes. O componente 2, comum a todas elas, é a água.

Componente 1	w_1	Temperatura eutética t/ºC
NaCl	0.233	–21.2
NaBr	0.403	–28.0
KCl	0.197	–10.7
NH_4Cl	0.197	–15.4
$NaSO_4$	0.038	–1.1

Em muitos casos os componentes 1 e 2 não são completamente imiscíveis, existindo miscibilidade parcial no estado sólido, como se exemplifica na Figura 112. A análise

geral deste tipo de diagramas é muito semelhante à da Figura 110 apresentando, todavia, certas particularidades que importa registar. Em primeiro lugar, devido ao facto de os dois componentes serem parcialmente miscíveis no estado sólido, o arrefecimento de qualquer mistura (com $w_i \neq 0$ ou $w_i \neq 1$) nunca conduz à precipitação de cristais de qualquer das duas substâncias puras. É por isto que as fases sólidas que se obtêm se designam por s^{α} (fase sólida rica no componente 2), em vez de s^2 (fase sólida constituída unicamente por cristais do componente 2, puro), e por s^{β} (rica no componente 1, mas cujos cristais contêm também átomos ou moléculas do componente 2, em menor quantidade), em vez de s^1. Por outro lado, a linha solidus é

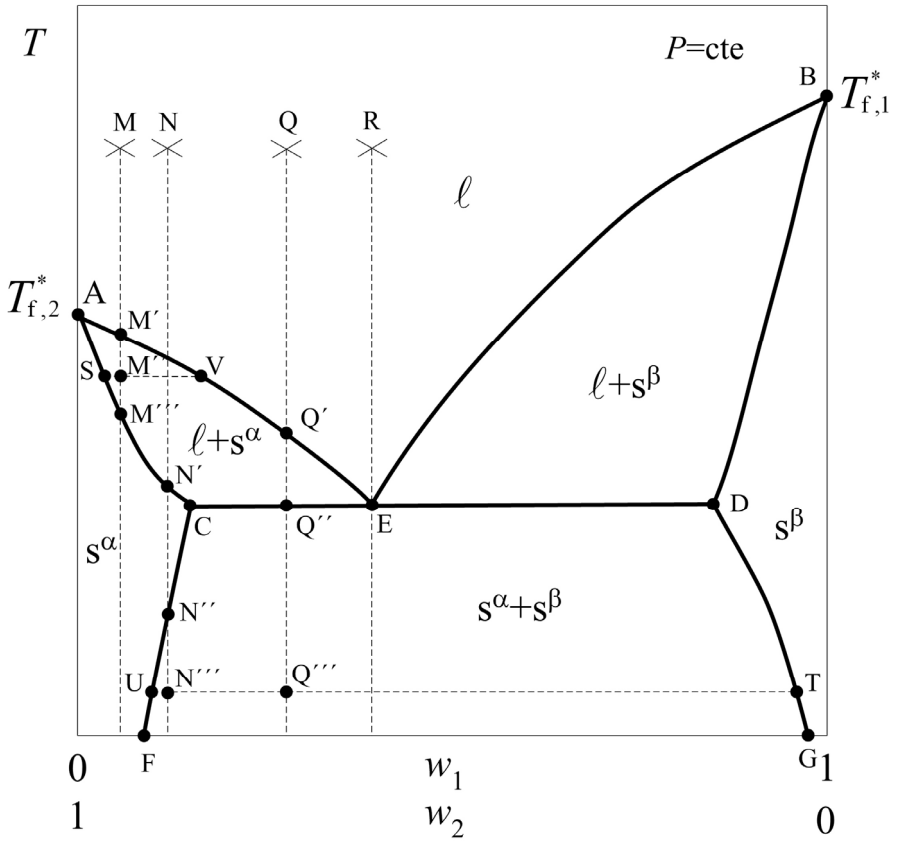


Figura 112. Diagrama de equilíbrio de fases num sistema binário cujos componentes, 1 e 2, são parcialmente miscíveis no estado sólido. As fases são: ℓ-fase líquida; s^{α} - fase sólida, mais rica no componente 2; s^{β} - fase sólida, mais rica no componente 1. Legenda: como na Figura 110.

agora [ACEDB] e a linha liquidus é [AEB]. Examinemos o que se observa por arrefecimento de misturas líquidas com diversas composições, indicadas pelos estados iniciais M, N, Q e R. Seja, então, a mistura representada pelo ponto M. Quando a temperatura baixa e se atinge o ponto M´ começam a formar-se os primeiros cristais (cristais primários) de solução sólida s^{α}. À temperatura do ponto M´´, por exemplo, coexistem em equilíbrio os cristais de solução sólida s^{α}, com a composição correspondente ao ponto S, e a mistura líquida cuja composição é dada pelo ponto V. À temperatura de M´´´ desaparecem as últimas gotas de líquido e a temperaturas mais baixas todo o sistema será constituído por uma única fase sólida, s^{α}. À medida que o arrefecimento progride desde M´ até M´´´, os cristais sólidos que se foram formando têm a particularidade de serem sucessivamente mais ricos no componente 1, uma vez que a sua composição vai variando ao longo da linha [ASM´´´]. Se o arrefecimento for suficientemente rápido podem obter-se cristais zonados. O arrefecimento da mistura de composição dada pelo ponto N é muito semelhante ao que acaba de ser descrito, até que se atinja o ponto N´, onde todo o líquido desaparece. Entre N´e N´´ temos apenas a fase sólida s^{α}. Porém, abaixo de N´´ começam a formar-se cristais (ditos **cristais secundários**) da fase s^{β} no seio da fase sólida s^{α}, uma vez que a solubilidade mútua de 1 e 2 na fase sólida diminui, ao longo das linhas [CF] e [DG], designadas por **linhas solvus**, quando a temperatura desce. Em N´´´, por exemplo, o sistema será constituído por duas fases sólidas: uma (s^{α}) de composição dada pelo ponto U e outra (s^{β}) de composição dada pelo ponto T. É claro que as transformações no estado sólido são muito mais lentas do que aquelas que ocorrem envolvendo pelo menos uma fase líquida, uma vez que a difusão nos sólidos é mais difícil. Por esta razão, se o arrefecimento do sistema no estado N´´ for realizado rapidamente pode não se observar de imediato a formação dos cristais de sólido s^{β} a partir dos de s^{α} pré-existentes, obtendo-se uma fase sólida s^{α} sobressaturada no componente 1. Com o decorrer do tempo (e algum acréscimo de temperatura), porém, a difusão vai actuando e os cristais s^{β} acabarão por

aparecer, ou nos limites de grão (entre os cristais de s^{α}) ou nos **defeitos** (**deslocações**) existentes no interior dos cristais de s^{α}, ou em ambos os locais. Este fenómeno, que se designa por precipitação por **envelhecimento**, pode dar origem a um endurecimento (por envelhecimento) do sólido, nomedamente no caso das ligas metálicas. Quando partimos da mistura líquida representada pelo ponto Q o arrefecimento provoca o aparecimento de cristais primários de s^{α} no ponto Q´, que se vão enriquecendo no componente 1 à medida que a temperatura desce. Ao chegar à temperatura do eutético, isto é, quando se atinge o ponto Q´´ temos a fase sólida s^{α}, com a composição dada pelo ponto C, em equilíbrio com uma fase líquida cuja composição é a do ponto eutético (E). A uma temperatura imediatamente inferior todo este líquido (de composição igual à do eutético) terá solidificado, dando origem a cristais de s^{α} e s^{β}, que precipitam em lamelas (sensivelmente) alternadas, exibindo a morfologia da chamada **estrutura eutética** (*cf*. Figura 113). No arrefecimento da mistura R, de composição igual à do ponto eutético, à temperatura deste observa-se a formação imediata duma estrutura lamelar, por arrefecimento do líquido, sem que tenha havido lugar à precipitação prévia de cristais primários (eventualmente zonados).

A simples observação dos diagramas mostra qual a composição das fases em equilíbrio. Essa composição é dada pelas curvas de equilíbrio de fases nas suas intersecções com as *tie-lines* (que são rectas horizontais, no caso dos diagramas temperatura-composição, a pressão constante), como se mostra esquematicamente na Figura 114 para uma mistura binária hipotética. À temperatura T_{ABC} observa-se equilíbrio entre duas fases, α e β. Arrefecendo a a mistura inicial X de composição w_1^{B} até à temperatura T_{ABC} obtêm-se as fases α e β, representadas pelos pontos A e C, respectivamente. A composição da fase α é w_1^{A} e a da fase β é w_1^{C}. Se no estado inicial X existisse uma só fase, então ter-se-ia observado o desdobramento da fase (única) inicial em α e β. É claro que a qualquer temperatura, independentemente do número de fases presente, a composição global do sistema se matém: é sempre w_1^{B}.

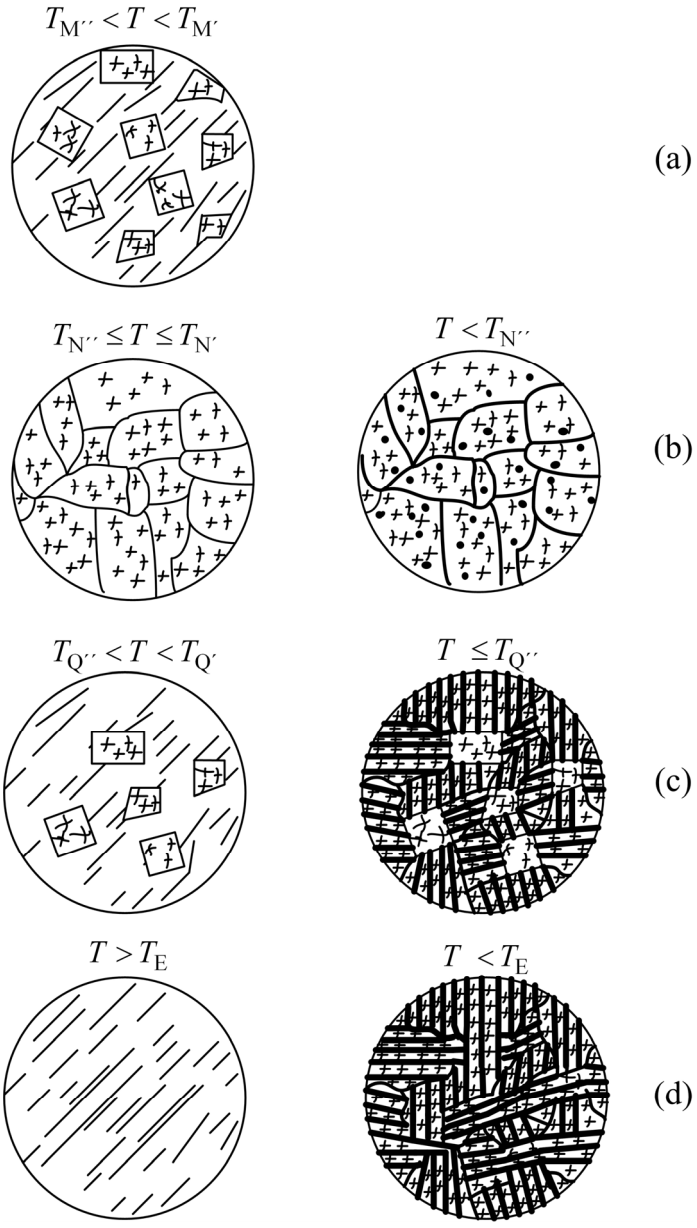


Figura 113. Observação ao microscópio (esquematizada) do arrefecimento de misturas binárias (*cf*. Figura 112): (a) mistura M; (b) mistura N; (c) mistura Q; (d) Mistura R. Legenda: ///líquido; + + + sólido s^{α}; ▬ sólido s^{β}. Os cristais de s^{α} podem ser zonados se o arrefecimento for rápido. Em (c) e (d) a solidificação do líquido deu origem a uma fase sólida de estrutura eutética. Em (b) formaram-se cristais secundários a $T<T_{N''}$.

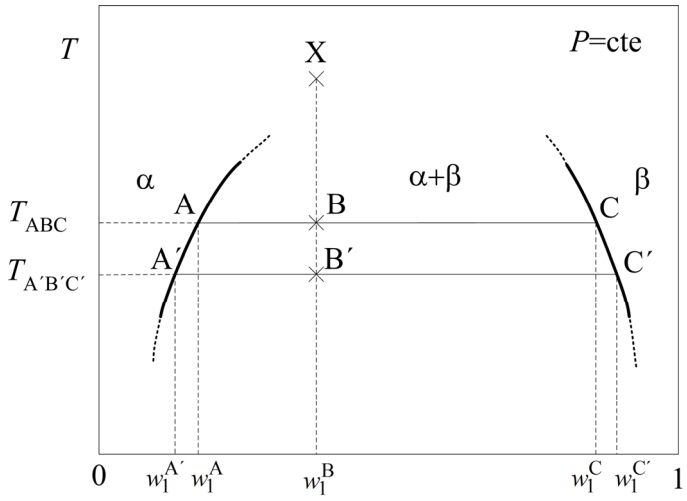


Figura 114. Esquema ilustrativo da regra da alavanca.

O que varia, ao longo do arrefecimento, é a quantidade relativa das fases α e β em equilíbrio e, também, a composição destas. De facto, à temperatura $T_{A'B'C'}$ (inferior a T_{ABC}) a composição das duas fases em equilíbrio passou a ser $w_1^{A'}$ (composição da fase α) e $w_1^{C'}$ (composição da fase β) , embora a composição global do sistema continue a ser w_1^{B}. Parece óbvio que, para além da alteração da composição das fases à medida que a temperatura vai variando, haverá também uma variação das quantidades relativas das fases α e β em equilíbrio. Um simples balanço de massa permite-nos conhecer a fracção de sistema que se apresenta como fase α ou como fase β. Seja, então, a temperatura T_{ABC}. O balanço de massa estabelece-se facilmente: a massa total do sistema m^B, tem de ser igual à soma das massas das duas fases: m^A (massa da fase α) e m^C (massa da fase β); logo

$$m^B = m^A + m^C \quad . \tag{434}$$

Por outro lado, a massa do componente 1 no sistema (no ponto B), que é m_1^B, pela lei de conservação da massa terá de ser igual à soma da massa do componente 1 na fase α (isto é, em A), m_1^A, com a massa desse mesmo componente na fase β (portanto, em C), m_1^C; ou seja:

$$m_1^{\mathrm{B}} = m_1^{\mathrm{A}} + m_1^{\mathrm{C}} \ .$$

Porém, como é óbvio,

$$m_1^{\mathrm{B}} = w_1^{\mathrm{B}}\, m^{\mathrm{B}}$$

$$m_1^{\mathrm{A}} = w_1^{\mathrm{A}}\, m^{\mathrm{A}}$$

$$m_1^{\mathrm{C}} = w_1^{\mathrm{C}}\, m^{\mathrm{C}} \quad ,$$

donde

$$w_1^{\mathrm{B}} m^{\mathrm{B}} = w_1^{\mathrm{A}} m^{\mathrm{A}} + w_1^{\mathrm{C}} m^{\mathrm{C}} \quad . \tag{435}$$

Raciocínio análogo, permite escrever, para o componente 2:

$$w_2^{\mathrm{B}} m^{\mathrm{B}} = w_2^{\mathrm{A}} m^{\mathrm{A}} + w_2^{\mathrm{C}} m^{\mathrm{C}} \quad . \tag{436}$$

Como é evidente, as eqs. (434) a (436) não são independentes, uma vez que a eq. (434) resulta da soma algébrica das eqs. (435) e (436).[(156)] Para chegar ao resultado que nos interessa basta, porém, substituir o valor de m^{B}, dado pela eq. (434), no primeiro membro da eq. (435), ou da eq. (436). Teremos

$$w_1^{\mathrm{B}} (m^{\mathrm{A}} + m^{\mathrm{B}}) = w_2^{\mathrm{A}} m^{\mathrm{A}} + w_2^{\mathrm{C}} m^{\mathrm{C}} \quad , \tag{437}$$

de que resulta,

$$\frac{m^{\mathrm{A}}}{m^{\mathrm{C}}} = \frac{w_1^{\mathrm{C}} - w_1^{\mathrm{B}}}{w_1^{\mathrm{B}} - w_1^{\mathrm{A}}} \quad , \tag{438}$$

ou seja, atendendo à figura,

$$\frac{m^{\mathrm{A}}}{m^{\mathrm{C}}} = \overline{\mathrm{BC}} / \overline{\mathrm{AB}} \quad . \tag{439}$$

Analogamente se obtêm:

$$\frac{m^{\mathrm{A}}}{m^{\mathrm{B}}} = \overline{\mathrm{BC}} / \overline{\mathrm{AC}} \tag{440}$$

e

$$\frac{m^{\mathrm{C}}}{m^{\mathrm{B}}} = \overline{\mathrm{AB}} / \overline{\mathrm{AC}} \quad . \tag{441}$$

---

(156) Visto que uma mistura binária é $w_1+w_2=1$.

Qualquer destas equações, (439) a (441), exprime a chamada **regra da alavanca**: no equilíbrio termodinâmico entre as fases α e β (representadas, respectivamente, pelos pontos A e C), as massas de ambas estão entre si como as massas de uma alavanca de fulcro em B e comprimento [AC], também em equilíbrio. Como é óbvio a regra da alavanca pode aplicar-se a quaisquer fases em equilíbrio termodinâmico, uma vez que resulta da lei da conservação da massa, que é universal.

Exercício 62

Na figura anexa mostra-se o diagrama de fases do sistema fenobarbital(1)+ paracetamol(2). Considere 100 g de uma mistura bifásica dada pelo ponto M. Determinar a temperatura a que deve ser arrefecida a referida mistura de modo a obter 65 g de cristais de paracetamol.

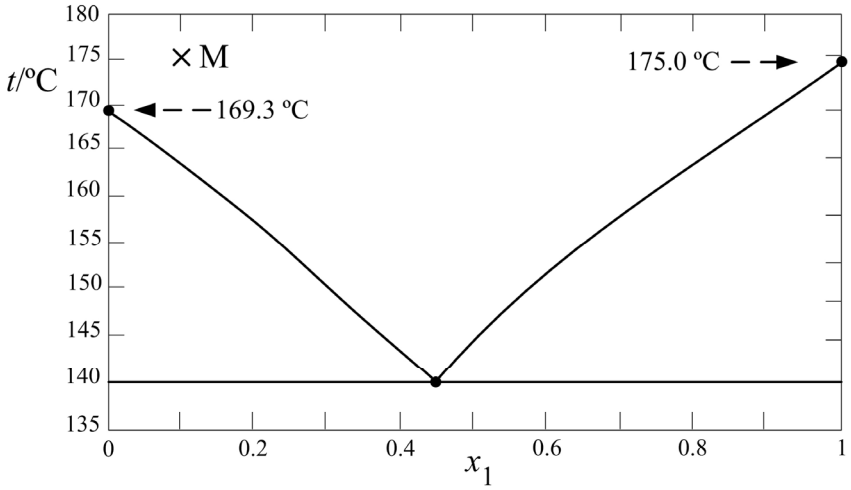


Figura A. Diagrama de fases (t, x) do sistema fenobarbital(1)+paracetamol(2) à pressão atmosférica (J. Sangster *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 28 (1999) 889).

Resolução

As coordenadas de composição dadas no diagrama são fracções molares. Por isso é conveniente passar a composição da mistura inicial (no ponto M) para fracções ponderais. A composição da mistura inicial é 10 % molar em fenobarbital e 90 % em paracetamol isto é $x_1^{\mathrm{M}}=0.1$ e $x_2^{\mathrm{M}}=1-x_1^{\mathrm{M}}=0.9$. Passando a fracções ponderais (*cf.* Exercício 60), tendo em conta as massas moleculares relativas M_1=232.24 e M_2=151.16, vem:

$$w_1^{\mathrm{M}} = \frac{x_1^{\mathrm{M}} \times 232.24}{x_1^{\mathrm{M}} \times 232.24 + x_2^{\mathrm{M}} \times 151.16} = 0.146 \, .$$

À temperatura final *t*, à qual a mistura M vai ser arrefecida existem 65 g de paracetamol sólido ($m(\mathrm{s}^2)$=65g) e 35 g de líquido. Designando por w_1^{ℓ} a fracção ponderal de fenobarbital à temperatura *t*, a fracção de sólido é dada pela regra da alavanca, ilustrada na Figura B.

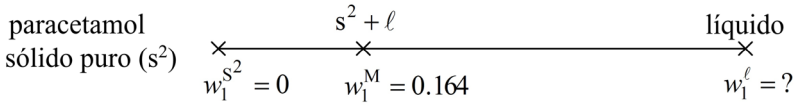


Figura B. Ilustração da aplicação da regra da alavanca.

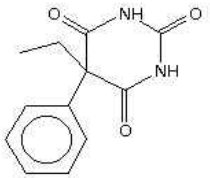
Da figura resulta

$$\frac{65}{100} = \frac{w_1^{\ell} - 0.146}{w_1^{\ell}} \quad ,$$

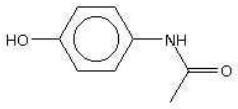
donde w_1^{ℓ} =0.417. A fracção molar correspondente é (*cf*. Exercício 60)

$$x_1^{\ell} = \frac{w_1^{\ell} \times 151.16}{w_1^{\ell} \times 151.16 + w_2^{\ell} \times 232.24} = 0.318 \, .$$

Ao líquido com esta composição em equilíbrio com o sólido s^2 corresponde a temperatura de (aproximadamente) *t*=150 ºC como se pode ler na Figura A. Resumindo: 100 g de uma mistura de fenobarbital e paracetamol com cerca de 15 % (ponderal) de fenobarbital quando é arrefecida a 150 ºC produz cerca de 65g de paracetamol sólido. As estruturas das duas substâncias são: (a) fenobarbital e (b) paracetamol (ou acetamida).



(a)



(b)

Exercício 63

Tendo em conta a Figura 112, calcular:

a) a fracção de sistema representado pelo ponto M´´ que existe na fase líquida;
b) a razão entre as massas de fase líquida e de sólido s^{α}, no ponto M´´;
c) idem, no ponto Q´´;
d) a razão entre as massas das fases sólidas s^{α} e s^{β}, no ponto Q´´´;
e) a razão entre as massas de cristais primários, de fase s^{α}, e de cristais secundários, de fase s^{β}, no ponto N´´´.
f) Esboçar as curvas de arrefecimento das misturas representadas (no estado inicial) pelos pontos M, N, Q e R, até uma temperatura inferior à do eutético.

Resolução

a) No ponto M´´ a composição da fase líquida é dada pelo ponto V e a da fase sólida s^{α} pelo ponto S. A massa total do sistema é $m^{\mathrm{M´´}}$ e as das fases em equilíbrio são m^{V} e m^{S}, respectivamente. Por aplicação directa da regra da alavanca, eq. (441), vem

$$\frac{m^{\mathrm{V}}}{m^{\mathrm{M´´}}} = \overline{\mathrm{SM´´}} / \overline{\mathrm{SV}}$$

b) Directamente, por aplicação da eq. (439), temos:

$$\frac{m^{\mathrm{V}}}{m^{\mathrm{S}}} = \overline{\mathrm{SM´´}} / \overline{\mathrm{M´´V}} \quad .$$

c) No ponto Q´´ é

$$\frac{m^{\mathrm{E}}}{m^{\mathrm{C}}} = \overline{\mathrm{CQ´´}} / \overline{\mathrm{Q´´E}}$$

onde m^{E} é a massa de mistura eutética (cuja composição é dada pelo ponto E) e m^{C} é a massa de sólido s^{α} (cuja composição é dada pelo ponto C).

No arrefecimento, imediatamente antes de se atingir o ponto Q´´, a mistura eutética existirá como fase líquida, enquanto que a uma temperatura imediatamente inferior à de Q´´ (e do eutético, E) já todo o líquido eutético solidificou, dando origem a uma estrutura eutética.

d) Novamente por aplicação da eq. (439), no ponto Q´´´ temos

$$\frac{m^{\mathrm{U}}}{m^{\mathrm{T}}} = \overline{\mathrm{Q´´´T}} / \overline{\mathrm{UQ´´´}} \quad ,$$

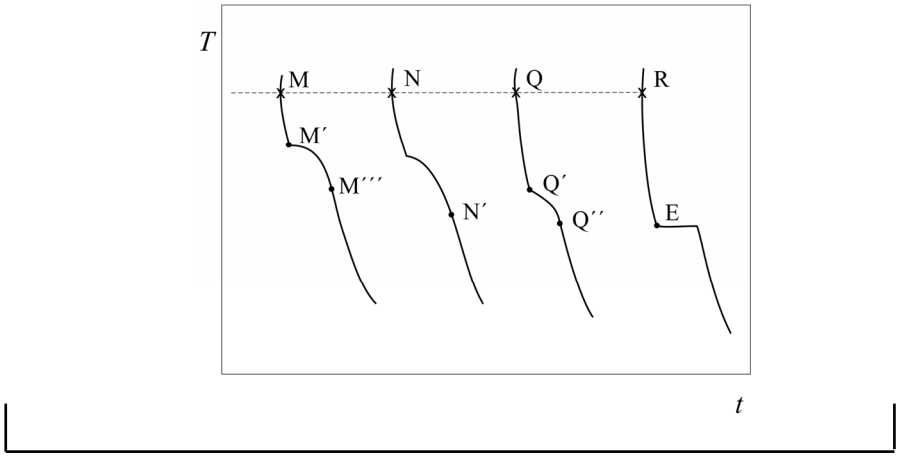
onde m^{U} é a masa de sólido s^{α} e m^{T} é a massa de sólido s^{β}.

e) À temperatura do ponto N´´´ (ou de Q´´´) os cristais primários de s^{α} têm a composição dada pelo ponto U e os cristais secundários têm a composição dada pelo ponto T. Em N´´´ a razão entre a massa de cristais secundários e a massa de cristais primários é

$$\frac{m^{\mathrm{T}}}{m^{\mathrm{U}}} = \overline{\mathrm{UN´´´}} / \overline{\mathrm{N´´T}} \quad .$$

Em N´´´, a fracção de sistema existente sob a forma de cristais secundários é, portanto, muito menor do que a fracção de sistema formada por cristais primários .

f) Pelas razões já apresentadas (*cf.* Figura 109.b) um esboço das curvas de arrefecimento das misturas M, N, Q e R será o seguinte:



Os diagramas de equilíbrio de sistemas binários com pontos eutéticos podem apresentar variantes distintas, como se exemplifica na Figura 115 para alguns casos mais frequentes. Nestas situações, à temperatura do ponto eutético é possível caracterizar a ocorrência através do estabelecimeto do seguinte equilíbrio genérico:

$$\ell \underset{\text{aquecimento}}{\overset{\text{arrefecimento}}{\rightleftharpoons}} s^{\alpha}+s^{\beta} \qquad (T=T_E)$$

onde s^{α} e s^{β} representam as duas fases sólidas que se obtêm por arefecimento do líquido ℓ à temperatura eutética (T_E). Os dois sólidos, s^{α} e s^{β}, poderão ser os próprios componentes puros (mais correctamente representados por s^1 e s^2) se não houver miscibilidade parcial.

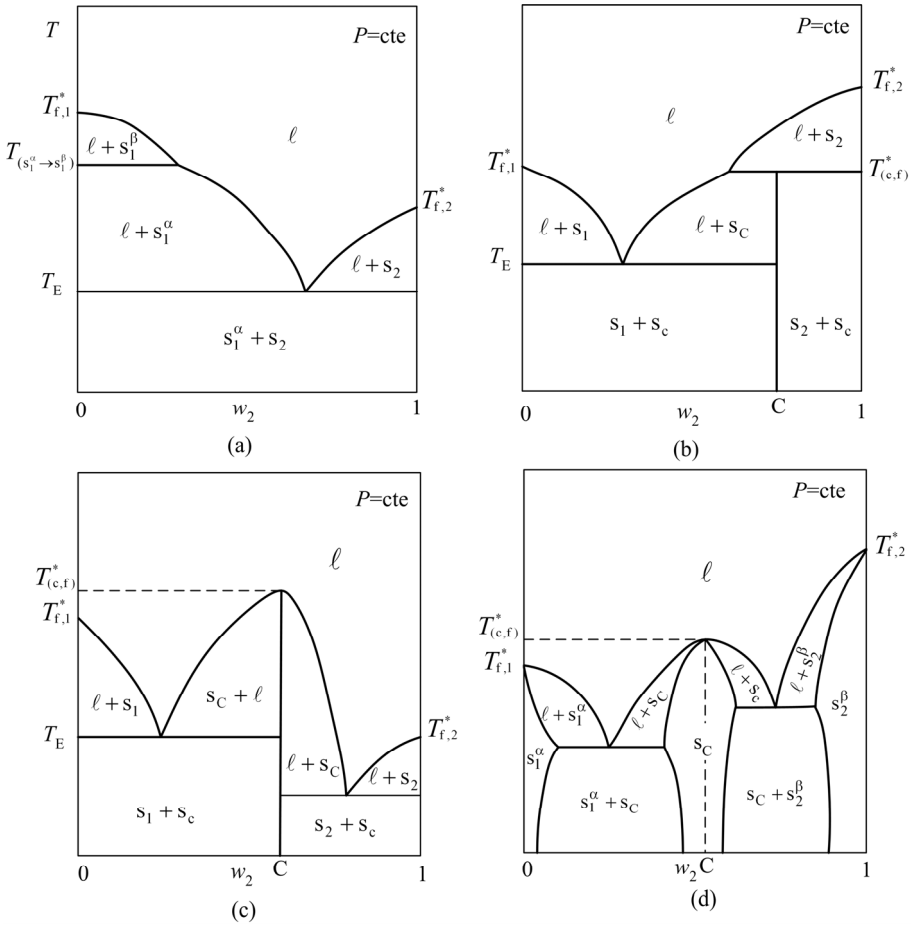


Figura 115. Exemplos de diagramas binários com formação de eutéticos. (a) O componente 1 tem duas formas alotrópicas, α e β. (b) Há formação de um composto C, entre os componentes 1 e 2. $T_{c,f}$ é a temperatura de fusão do composto C. O composto C funde à temperatura $T_{c,f}$, designada por temperatura de **fusão incongruente** uma vez que o líquido tem composição diferente da do composto sólido que lhe dá origem. (c) O composto intermediário C é, como no caso (b), completamente imiscível no estado sólido com os componentes 1 e 2; porém, agora, C exibe um ponto de fusão, $T^*_{c,f}$, observável. (d) Análogo ao caso (c), com a diferença de que o composto C é parcialmente miscível no estado sólido, quer com o componente 1, quer com o componente 2.

Em outros casos, menos frequentes, observa-se uma situação diferente, ilustrada na Figura 116. Aqui, observa-se que à temperatura T_P o equilíbrio de fases pode exprimir-se por

$$s^{\beta} + \ell \underset{\text{aquecimento}}{\overset{\text{arrefecimento}}{\rightleftharpoons}} s^{\alpha} \quad , \qquad (T=T_P).$$

Ao ser aquecido à temperatura T_P o sólido α dá origem a uma fase líquida ℓ em equilíbrio com uma outra fase sólida s^{β}. Esta transformação designa-se por **transformação peritética** e o ponto P é o **ponto peritético**.

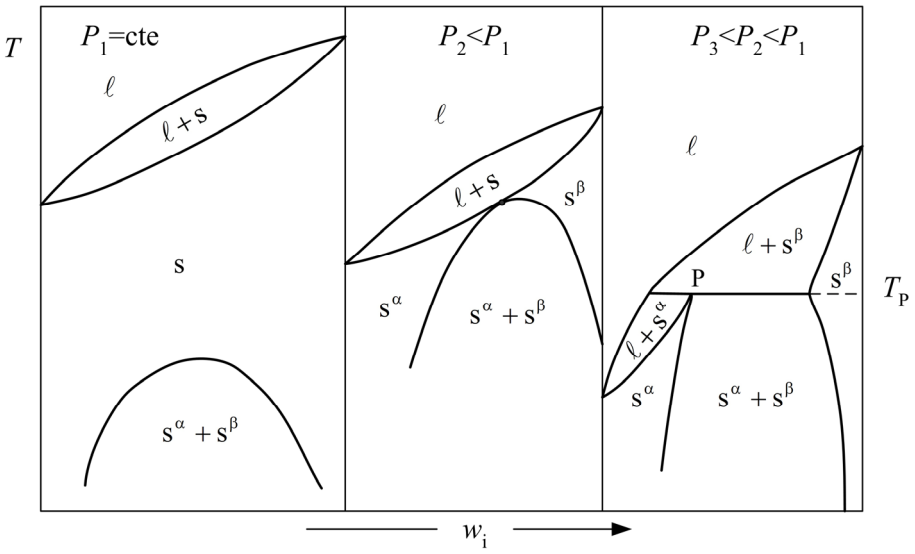


Figura 116. Diagrama binário (T, w_i) do tipo peritético. Esquema da evolução com a pressão. P é o ponto peritético.

Os comportamentos observados nos sistemas binários com fases sólidas podem generalizar-se, considerando dois tipos de transformações: transformações do tipo eutético e transformações do tipo peritético, que agrupam, cada um deles, outras transformações com designações particulares, consoante o estado físico (líquido ou sólido) das fases em presença, como se sistematiza na Figura 117.

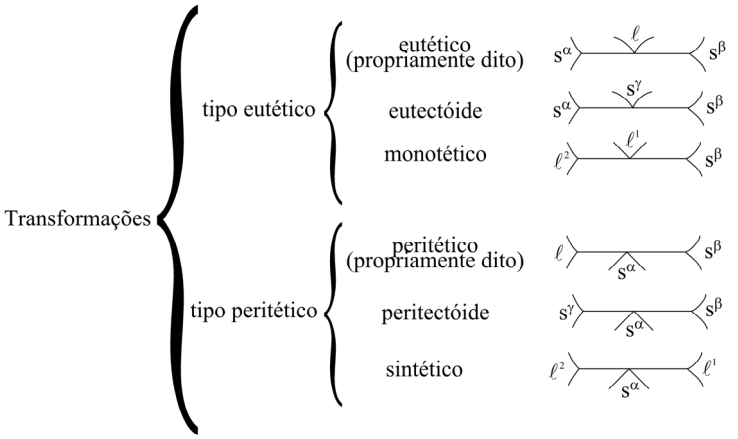
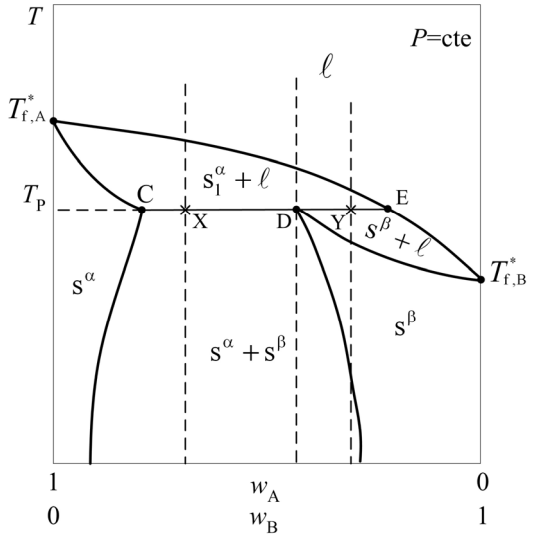


Figura 117. Tipologia geral das transformações: s^{α}, s^{β} e s^{γ} são fases sólidas; ℓ, ℓ^1 e ℓ^2 são fases líquidas. Para cada uma destas transformações temperatura sobe no sentido ascendente no diagrama.

Exercício 64

Considere o diagrama binário de componentes A e B representado na figura seguinte.



a) Calcular as fracções relativas das fases sólido α (s^{α}) e líquido (ℓ) à temperatura peritética, T_p, para as misturas representadas pelos pontos X, D e Y.

b) Descrever de forma sumária as transformações que se observam no arrefecimento das misturas com composição dada pelos pontos X, D e Y.

Resolução

a) Por aplicação da regra da alavanca obtêm-se directamente:

no ponto X: $\frac{m(s^{\alpha})}{m(\ell)} = \overline{XE}/\overline{CX}$

no ponto D: $\frac{m(s^{\alpha})}{m(\ell)} = \overline{DE}/\overline{CD}$

no ponto Y: $\frac{m(s^{\alpha})}{m(\ell)} = \overline{YE}/\overline{CY}$

b) O arrefecimento da mistura representada pelo ponto X conduz ao desaparecimento da solução líquida (fase ℓ), obtendo-se os sólidos s^{α} e s^{β} em equilíbrio. No arrefecimento de Y observa-se o desaparecimento da fase s^{α} ficando inicialmente as fases s^{β} e ℓ em equilíbrio; no arrefecimento posterior acabará por se esgotar a fase líquida (ℓ), restando apenas o sóliso s^{β}. O arrefecimento da mistura de composição D dará origem ao equilíbrio de duas fases sólidas, s^{α} e s^{β}; à medida que a temperatura for descendo a solubilidade mútua dos dois sólidos, s^{α} e s^{β}, vai variando.

Diagramas ternários

A abordagem à descrição fenomenológica do equilíbrio de fases em sistemas com mais de dois componentes assenta em fundamentos geométricos diferentes, embora conceptualmente o assunto seja o mesmo e a sua termodinâmica também. É claro que a dificuldade de representação espacial é tanto maior quanto maior for o número de componentes do sistema. Se bem que tenham sido propostas representações para sistemas quaternários – os diagramas de Jänecke (1906) – elas não são hoje instrumentos de utilização geral. Continuam, porém, a utilizar-se **diagramas ternários**, com intenção essencialmente pedagógica, para facilitar a compreensão do equilíbrio e das transformações que tais sistemas podem sofrer. Em sistemas de três componentes (c=3) a variância máxima é $\mathcal{V} = 4$, visto que pela regra das fases é $\mathcal{V} = c + 2 - \varphi$ e, obrigatoriamente, em sistemas físicos, materiais, existe pelo menos uma fase ($\varphi \geq 1$). Há, portanto, até quatro graus de liberdade, ou sejam quatro variáveis a representar: usualmente a pressão, a

temperatura e duas variáveis de composição (uma vez que $\sum_{i=1}^{3} x_i = 1$). Em geral considera-se que o equilíbrio de fases se estabelece a *P*=cte ou a *T*=cte, o que implica $\mathscr{V} \leq 3$. Daqui resulta a possibilidade de recorrer à geometria dos sólidos paralelipipédicos de base triangular para representar sistemas ternários: às ordenadas faz-se corresponder a temperatura ou a pressão e à base (que, mais frequentemente, é um triângulo equilátero) associa-se a composição dos componentes. Sublinhe-se que das três variáveis de composição (x_1, x_2 e x_3) só duas são independentes. Como a soma das distâncias de um ponto no interior de um triângulo (equilátero) aos três lados é igual à altura, h, (*cf*. Figura 118), teremos h=a+b+c; donde, normalizando, podemos estabelecer as correspondências a/h= x_1 (ou w_1), b/h=x_2 (ou w_2) e c/h=x_3 (ou w_3). Desta forma mantém-se a relação, necessária, entre as fracções molares $\sum_{i=1}^{c} x_i = 1$ ou, entre fracções mássicas, $\sum_{i=1}^{c} w_i = 1$.

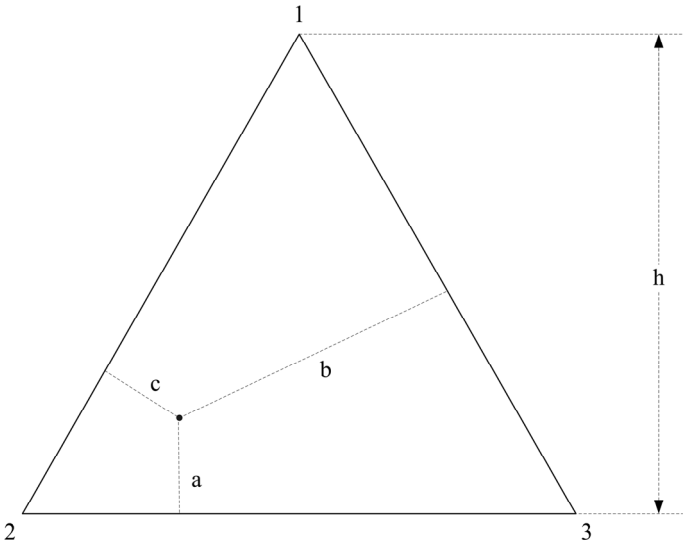


Figura 118. Triângulo equilátero para representação das variáveis de composição em sistemas ternários. A altura h é h=a+b+c, pelo que x_1(ou w_1)=a/h, x_2(ou w_2)=b/h e x_3(ou w_3)=c/h. Qualquer que seja a altura, é: $\sum_{i=1}^{c} x_i = 1$ ou $\sum_{i=1}^{c} w_i = 1$.

(Outras propriedades geométricas dos triângulos poderiam usar-se com o mesmo objectivo.) A cada vértice do triângulo faz-se corresponder um dos componentes puros da mistura ternária. Qualquer ponto sobre um dos lados do triângulo representa, assim, (a composição de) uma mistura binária, enquanto os pontos no interior do triângulo dizem respeito às misturas (ternárias) dos três componentes, como se ilustra na Figura 119. Se um sistema ternário de composição R se desdobrar em duas fases (parcialmente imiscíveis) representadas pelos pontos P e Q, as massas relativas dessas fases em equilíbrio são dadas pela regra da alavanca: $m_{\mathrm{Q}} / m_{\mathrm{P}} = (\overline{\mathrm{PR}} \ / \overline{\mathrm{QR}})$. Inversamente, misturando dois sistemas ternários cujas composições sejam dadas pelos pontos P e Q obtém-se, sempre, um sistema cuja composição global é dada por um ponto sobre a recta $\overline{\mathrm{PRQ}}$. A localização exacta do ponto representativo do sistema final dependerá das massas relativas de P e Q que se misturarem: será o ponto R se a relação entre m_{Q} e m_{P} satisfizer a equação anterior. Se a uma mistura binária dos componentes 2 e 3 representada (na Figura 119)

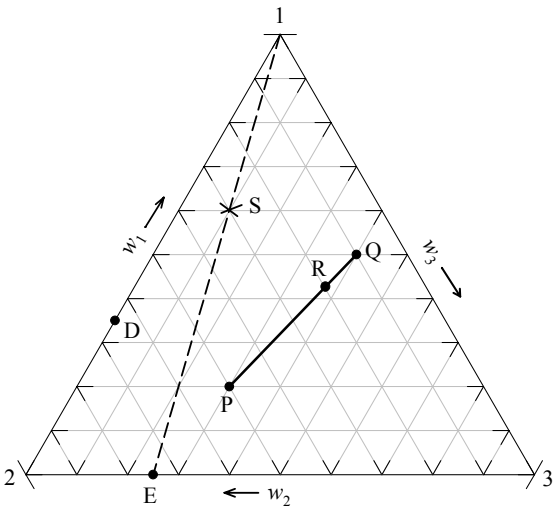


Figura 119. Representação da composição de um sistema ternário. Os w_{i} são as fracções ponderais dos componentes. Os vértices 1, 2 e 3 representam os componentes puros; D representa uma mistura binária dos componentes 1 e 2; E é uma mistura binária de 2 e 3; os pontos P, Q, R e S representam misturas dos três componentes (1, 2 e 3).

pelo ponto E, formos adicionando quantidades crescentes do componente 1 obtemos um sistema ternário cuja composição é representada por sucessivos pontos sobre a recta [1SE], uma vez que as proporções dos componentes 2 e 3 no sistema se mantêm. Quanto maior for a quantidade de componente 1 adicionada mais o ponto (S) representativo do sistema ternário se afastará da base, *i.e*. do ponto E, sobre o lado [23], e se aproximará do vértice 1, correspondente à substância que está a ser adicionada. Se, pelo contrário, partirmos de um sistema ternário de composição dada por S e se dele formos removendo o componente 1 (por exemplo, por evaporação), a composição global do sistema vai evoluindo de modo que a sua representação se desloca sobre a recta [1SE] aproximando-se do ponto E. Uma forma simultaneamente simples e elucidativa de avançar na compreensão geométrica da representação de sistemas ternários é a de começar por admitir como exemplo o caso concreto em que os três componentes (1, 2 e 3) do sistema são líquidos à temperatura e à pressão consideradas. Se dois dos componentes forem apenas parcialmente miscíveis, o diagrama triangular representativo das diversas composições apresentará o aspecto ilustrado na Figura 120. À temperatura e pressão consideradas, no interior da área limitada pelos pontos [ACEGPHFDB] existem duas fases (líquidas) imiscíveis: o ponto A representa o limite de solubilidade do componente 3 no componente 2; em contrapartida, o ponto B representa o limite de solubilidade do componente 2 no componente 3; quando o sistema contém, também, o componente 1 e a composição global é representada por um ponto no interior da área [ACEGPHFDB] o sistema desdobra-se em duas fases líquidas ternárias em equilíbrio termodinâmico. Por exemplo, um sistema ternário de composição global dada pelo ponto R apresenta-se como sendo constituído por duas fases (líquidas) cujas composições são dadas pelos pontos C e D. A linha recta [CRD] une duas fases em equilíbrio: uma (a fase com a composição do ponto D) mais rica no componente 3 e outra (a fase com

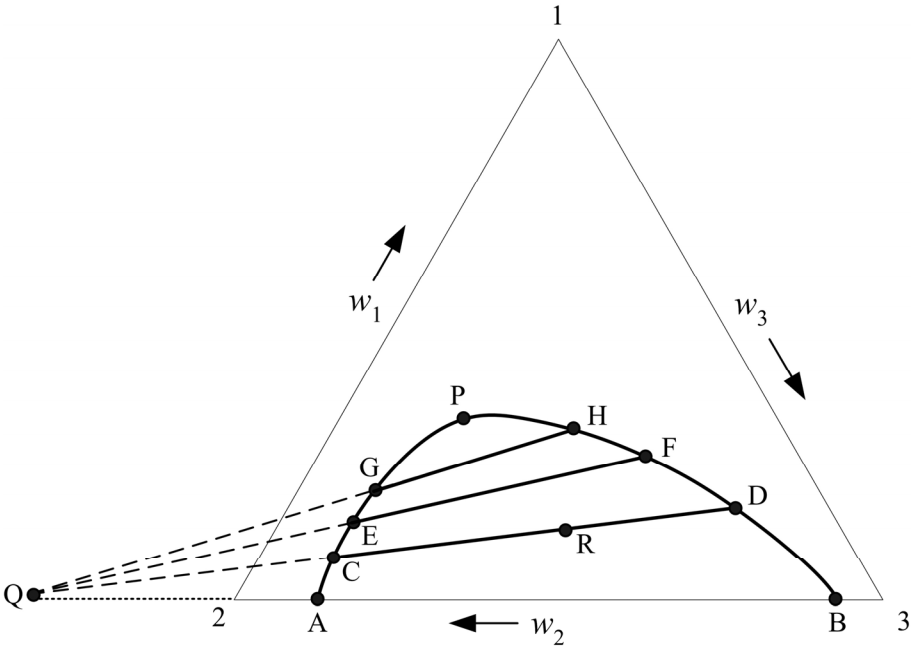


Figura 120. Esquema para ilustração de um diagrama ternário (1,2,3) em que os componentes 2 e 3 são parcialmente miscíveis (à temperatura e à pressão consideradas). P é o ponto de enlace. As rectas CD, EF e GH são *tie-lines*. O ponto Q, de intersecção das *tie-lines*, corresponde a uma situação corrente que, todavia, não é geral.

a composição dada pelo ponto C) mais rica no componente 2. Ambas estas fases líquidas são sistemas ternários uma vez que contêm os três componentes. As proporções relativas dessas fases são dadas pela regra da alavanca: m_D/m_C=[CR]/[RD]. Quer dizer: a adição do componente 1 aos sistemas binários de componentes 2 e 3 cuja composição inicial esteja compreendida entre as de A e B dá origem ao aumento da solubilidade mútua de 2 e 3, de modo que a zona bifásica vai diminuindo de expressão, até se atingir um ponto (ternário) de composição dada por P, em que a solubilidade de 2 em 3 e a de 3 em 2 se igualam. O ponto P designa-se por **ponto de enlace** (ou ***plait point***, em Inglês). As rectas como [CD],[EF],

[GH], etc., que unem duas fases em equilíbrio são denominadas ***tie-lines***, na designação em língua inglesa, que se generalizou. Em muitos casos conhecidos, de sistemas ternários, a extrapolação das *tie-lines* intersecta-se num ponto, Q, sobre o prolongamento do lado do triângulo corespondente a sistemas binários de 2 e 3, ponto cuja composição não tem significado físico. Pelo que ficou dito se conclui que a linha [ACEGP] é a curva de solubilidade do componente 3 no sistema constituído pelos três líquidos 1, 2 e 3, enquanto que a curva [PHFDB] representa os limites de solubiliddae do componente 2 no sistema ternário. A curva de solubilidade limitante da zona bifásica [ACEGPHFDB] denomina-se **curva binodal**. No exterior da curva binodal um sistema ternário como o que estamos a tratar é monofásico: é o que acontece na Figura 120 fora da área [ACEGPHFDB]. É claro que a temperaturas crescentes a solubilidade mútua dos componentes vai aumentando (no caso geral) devido à agitação molecular, pelo que a área bifásica nos diagramas triangulares como o da Figura 120 vai-se reduzindo, como se torna aparente por observação das Figuras 121 e 122.

Em projecção sobre a base do prisma triangular obtêm-se as curvas de solubilidade às diversas temperaturas (*i. e*., cortes no prisma a T=cte.), como se esquematiza na Figura 122.

Por vezes acontece que dentre os três líquidos há dois pares (e não um só) que são parcialmente imiscíveis. Nesta situação o diagrama triangular tem o aspecto que se mostra na Figura 123. Se a temperatura baixar as duas zonas bifásicas aumentam de área, de forma que poderão intersectar-se, coalescendo, como na Figura 124. Neste caso o diagrama (T, w_i), ou (T, x_i), teria o aspecto ilustrado na Figura 125.

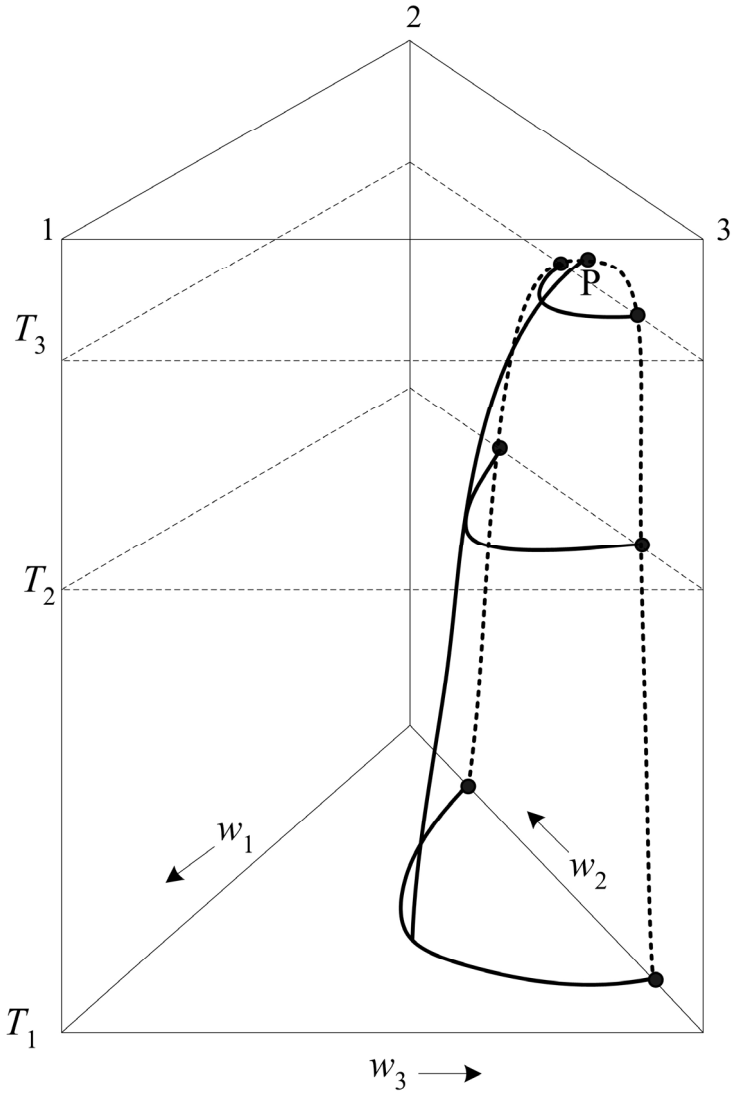


Figura 121. Diagrama ternário (T, w_i), a pressão constante (esquemático). Os w_i são as fracções ponderais dos três componentes. Até temperaturas pouco superiores a T_3 os componentes 2 e 3 são parcialmente imiscíveis. A temperaturas superiores à do ponto P o sistema é homogéneo (monofásico).

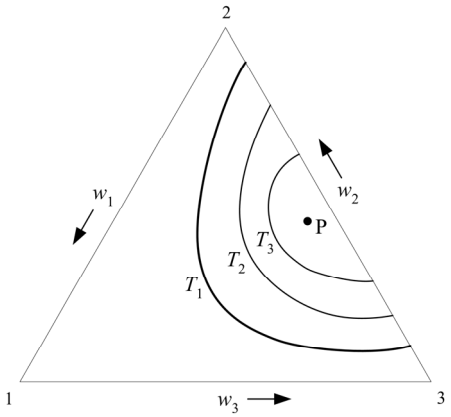


Figura 122. Projecção das curvas de solubilidade no plano (w_1, w_2, w_3). À medida que a temperatura sobe (T_3>T_2>T_1) a área bifásica diminui: a solubilidade mútua, em regra, aumenta com T.

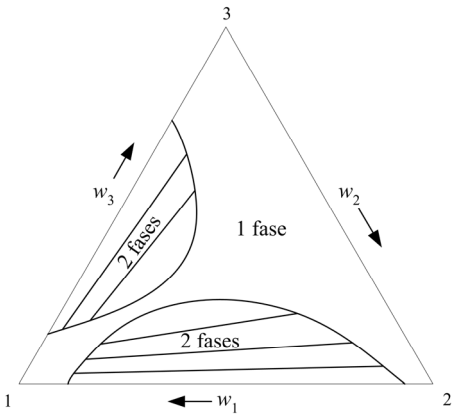


Figura 123. Diagrama triangular em que os pares 1-3 e 1-2 são parcialmente imiscíveis. As rectas no interior das zonas bifásicas representam *tie-lines*.

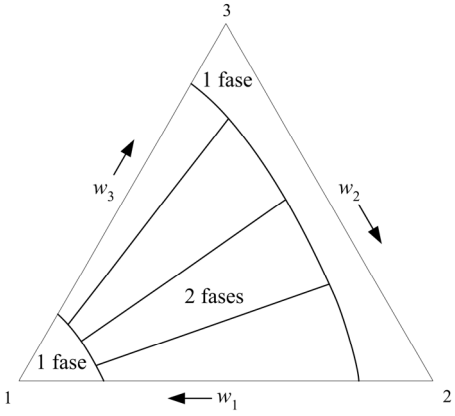


Figura 124. Os pares 1-3 e 1-2 são parcialmente imiscíveis e as áreas de imiscibilidade mútua intersectam-se. As rectas no interior da zona bifásica são *tie-lines*.

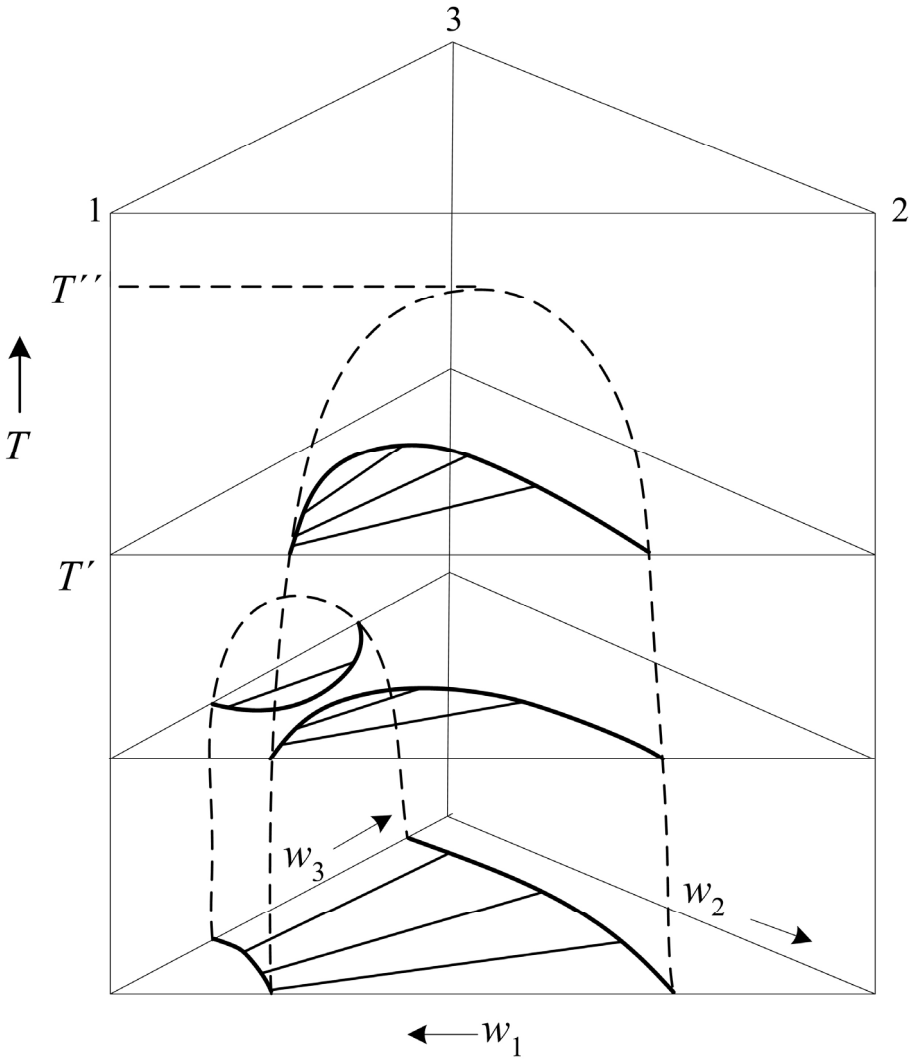


Figura 125. Diagrama ternário (T, w_i), esquemático, em que os pares (de líquidos) 1-2 e 1-3 são parcialmente imiscíveis até temperaturas ligeiramente abaixo de T′. Acima da temperatura T′e até T′′ a situação de imiscibilidade parcial só se observa para o par 1-2.

Se os três líquidos forem parcialmente imiscíveis dois a dois e se as respectivas áreas de imiscibilidade parcial se intersectarem o diagrama triangular respectivo toma o aspecto que se ilustra na Figura 126.

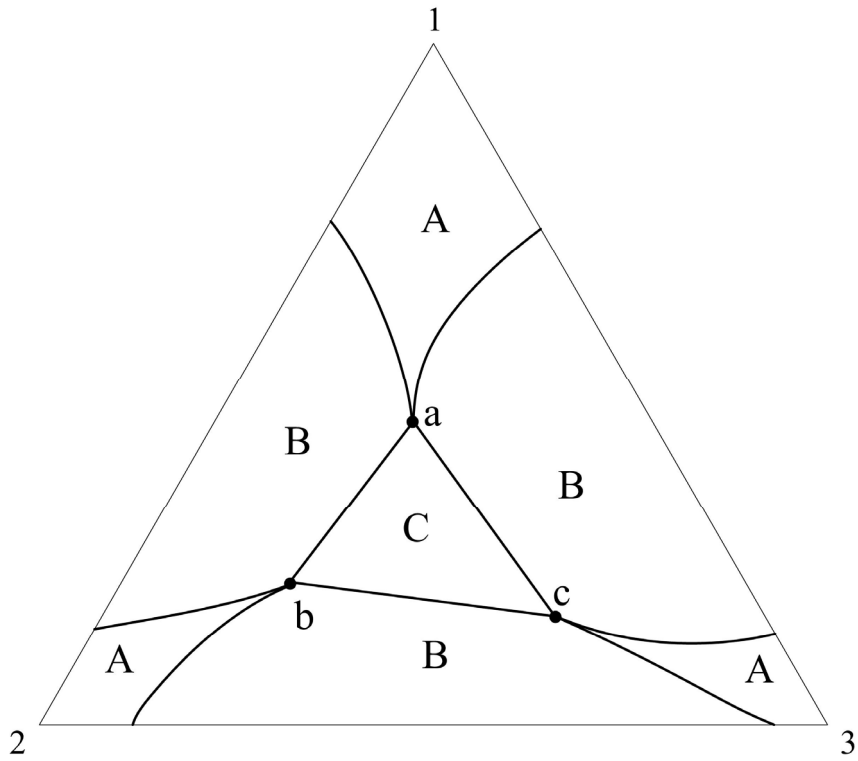
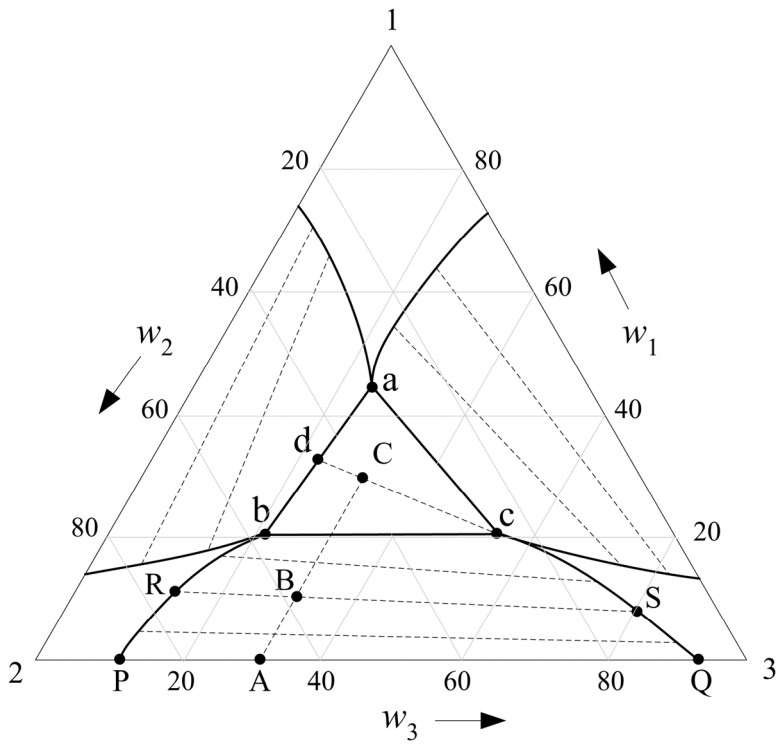


Figura 126. Diagrama triangular em que os componentes 1, 2 e 3 são parcialmente imiscíveis à temperatura considerada. As regiões A são monofásicas, as áreas B são bifásicas e o interior do triângulo C corresponde à coexistência de três fases (cujas composições são dadas pelos pontos a, b e c).

No interior do triângulo C (Figura 126) as quantidades relativas das três fases (cujas composições, no equilíbrio, são dadas pelos pontos a, b e c) obtêm-se pela regra da alavanca aplicada a qualquer recta que una um dos vértices (a, b ou c) ao lado oposto.

Exercício 65

Calcular a fracção de sistema em cada uma das fases existentes nos sistemas cuja composição global é representada pelos pontos A, B e C da figura seguinte, indicando a composição das fases em equilíbrio em cada um dos casos.



Resolução

O ponto A representa uma mistura binária de componentes 2 e 3 só parcialmente miscíveis. Há duas fases em equilíbrio, representadas pelos pontos P e Q. A fase P é mais rica no componente 2 ($w_2^{P} = 0.87$; $w_3^{P} = 0.13$; $w_1^{P} = 0$); a fase Q é mais rica no componente 3 ($w_3^{Q} = 0.92$; $w_2^{Q} = 0.08$; $w_1^{Q} = 0$). O sistema representado pelo ponto A ($w_1^{A} = 0$; $w_2^{A} = 0.68$; $w_3^{A} = 0.32$) separa-se em duas fases, P e Q, cujas proporções relativas são dadas pela regra da alavanca (eq. (438) adaptada ao caso presente):

$$m^{P} / m^{Q} = (w_3^{Q} - w_3^{A}) / (w_3^{A} - w_3^{P}) = (0.92 - 0.32) / (0.32 - 0.13) = 3.16 : 1.$$

A fracção de sistema existente como fase P é, pelo mesmo raciocínio:

$$m^{P} / (m^{P} + m^{Q}) = (w_3^{Q} - w_3^{A}) / (w_3^{Q} - w_3^{P}) = (0.92 - 0.32) / (0.92 - 0.13) = 0.76 .$$

No ponto B, o sistema ternário (de composição $w_1^{B} = 0.10$; $w_2^{B} = 0.59$; $w_3^{B} = 0.31$) desdobra-se nas fases R e S em equilíbrio. A composição destas fases é:

$w_1^R = 0.12$; $w_2^R = 0.75$; $w_3^R = 0.13$; $w_1^S = 0.08$; $w_2^S = 0.12$; $w_3^S = 0.80$. As duas fases em equilíbrio estão na proporção:

$$m^S / m^R = (w_3^B - w_3^R)/(w_3^S - w_3^B) = (0.31 - 0.13)/(0.80 - 0.31) = 0.37 : 1$$

e a fracção de sistema B existente como fase S é dada por

$$[RB]/[RS] = (w_3^B - w_3^R)/(w_3^S - w_3^R) = (0.31 - 0.13)/(0.80 - 0.13) = 0.27 .$$

O ponto C (de composição $w_1^C = 0.28$; $w_2^C = 0.40$; $w_3^C = 0.32$) representa um sistema ternário que se desdobra em três fases (a, b e c) cujas composições são: $w_1^a = 0.45$; $w_2^a = 0.30$; $w_3^a = 0.25$; $w_1^b = 0.20$; $w_2^b = 0.58$; $w_3^b = 0.22$; $w_1^c = 0.20$; $w_2^c = 0.23$; $w_3^c = 0.57$. As proporções relativas das três fases em equilíbrio são calculadas por recurso à regra da alavanca. Começamos por calcular a fracção de sistema existente como fase c: é

$$m^c/(m^a + m^b) = (w_3^C - w_3^d)/(w_3^c - w_3^C) = (0.32 - 0.22)/(0.57 - 0.32) = 0.40 .$$

A fracção restante do sistema C é dada por

$$(m^a + m^b)/(m^a + m^b + m^c) = m^d/(m^a + m^b + m^c) = (w_3^c - w_3^C)/(w_3^c - w_3^d)$$
$$= (0.57 - 0.32)/(0.57 - 0.22) = 0.71 .$$

Esta fracção de sistema é constituída pelas fases a e b. Divide-se entre ambas em proporções que podem ser calculadas mais precisamente usando, por exemplo, as fracções ponderais do componente 1, já que w_3^a, w_3^b e w_3^d são valores tão próximos que da sua utilização para este efeito adviria um erro considerável no resultado final. É, então:

$$m^a/(m^a + m^b) = (w_1^d - w_1^b)/(w_1^a - w_1^b) = (0.34 - 0.20)/(0.45 - 0.20) = 0.56$$

e

$$m^b/(m^a + m^b) = 1 - 0.56 = 0.44 .$$

Os diagramas ternários envolvendo fases líquidas são úteis para a compreensão da operação de extracção, relevante em engenharia química. Neste contexto usam-se, também, em muitos casos, as chamadas **curvas de distribuição**. Estas curvas são construídas a partir dos diagramas triangulares, representando a concentração do componente que é solúvel nas duas fases parcialmente miscíveis, uma em função da outra. Por exemplo, se os componentes 1 e 2 forem parcialmente imiscíveis e o componente 3 for completamente miscível quer com o componente 1, quer com o componente 2 temos o diagrama da Figura 127(a). Se a concentração (em fracção ponderal) do componente 3 na fase mais rica no componente 1 for $w_{3,1}$ e a concentração do componente 3 na fase mais rica no componente 2 for $w_{3,2}$, a curva de distribuição

obtém-se do diagrama triangular respectivo como se ilustra na Figura 127(a), onde se representam, de forma genérica, o processo de construção e alguns resultados possíveis. Como é evidente podem aparecer diagramas e curvas de distribuição com formas muito diversas. Uma das características mais ou menos comum é que para concentrações baixas a curva de distribuição é aproximadamente linear. No troço linear a razão das concentrações

$$k_i = \frac{w_{i,j}}{w_{i,l}} \tag{442}$$

é constante, denominando-se **coeficiente de distribuição** ou **coeficiente de partição** do componente i nas duas fases (parcialmente imiscíveis: sendo, neste caso, uma mais rica em j e outra mais rica em 1). Na Figura 127(a), por exemplo, o coeficiente de distribuição do componente 3 pelas duas fases – uma mais rica no componente 2 (fase D) e a outra no componente 1 (fase C) – é dado por $k_3 = [BD]/[AC] = w_3^D / w_3^C$. Estes conceitos são tão importantes na extracção líquido-líquido que a nomenclatura desta operação unitária adoptou designações particulares para os componentes e para as fases em equilíbrio. Para assentar conceitos, consideremos a Figura 128. Trata-se de um diagrama ternário em que à temperatura considerada os componentes 1 e 2 são completamente miscíveis (como, aliás também acontece com o par 1-3). Admitamos que pretendiamos separar as substâncias líquidas 1 e 2 existentes numa mistura (binária) inicial representada pelo ponto F. Adicionando quantidades crescentes de componente 3 (que se designa por **solvente**) à mistura F a composição global do sistema mover-se-á ao longo da recta [FM3].[156] Por adição de quantidade adequada do componente 3, a composição global do sistema (ternário) passa a ser representada pelo ponto M. Neste ponto o sistema é heterogéneo, separando-se em duas fases cujas composições são dadas pelos pontos P e Q.

---

[156] Neste contexto o componente 2 (Fig. 128) é muitas vezes designado por **diluente** (ou seja, é o componente no qual está "diluído" aquele que se quer extrair).

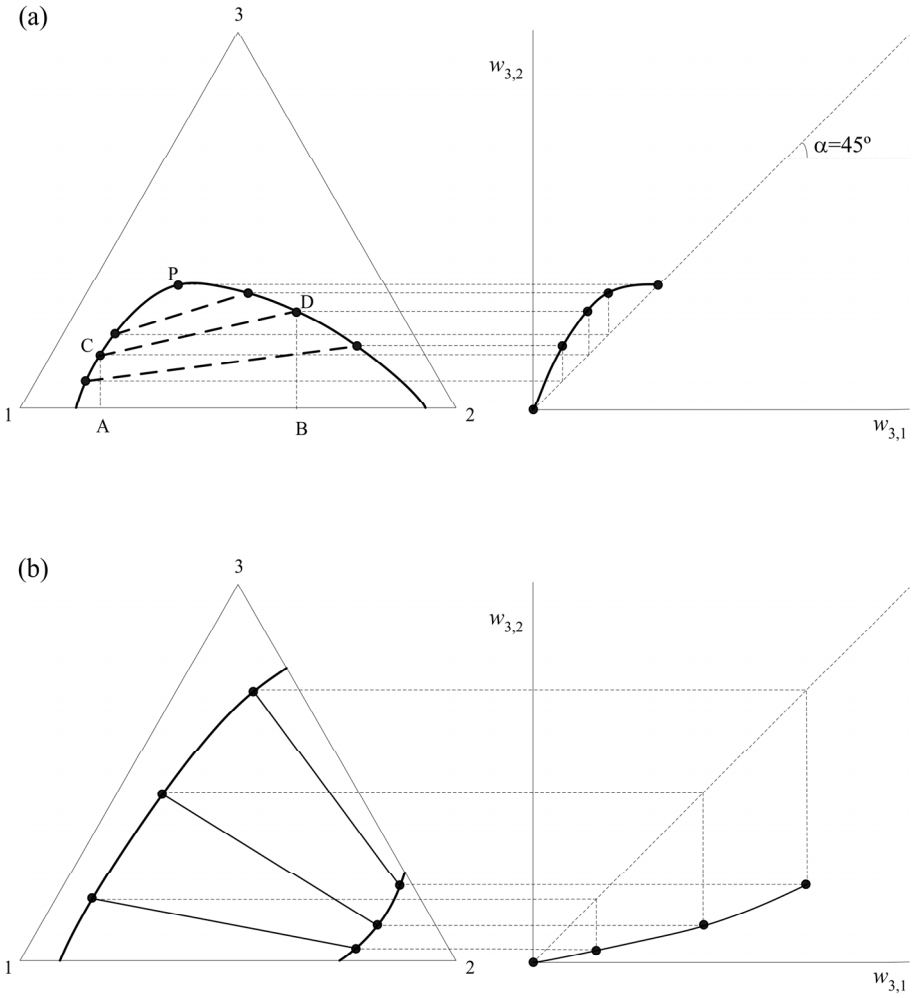


Figura 127. Diversos tipos de curvas de distribuição. O exemplo (c) é de um **sistema solutrópico**: a inclinação das *tie-lines* diverge, passando de positiva a negativa. No diagrama (b) não há ponto de enlace, como é óbvio; o mesmo acontece no diagrama da alínea (d).

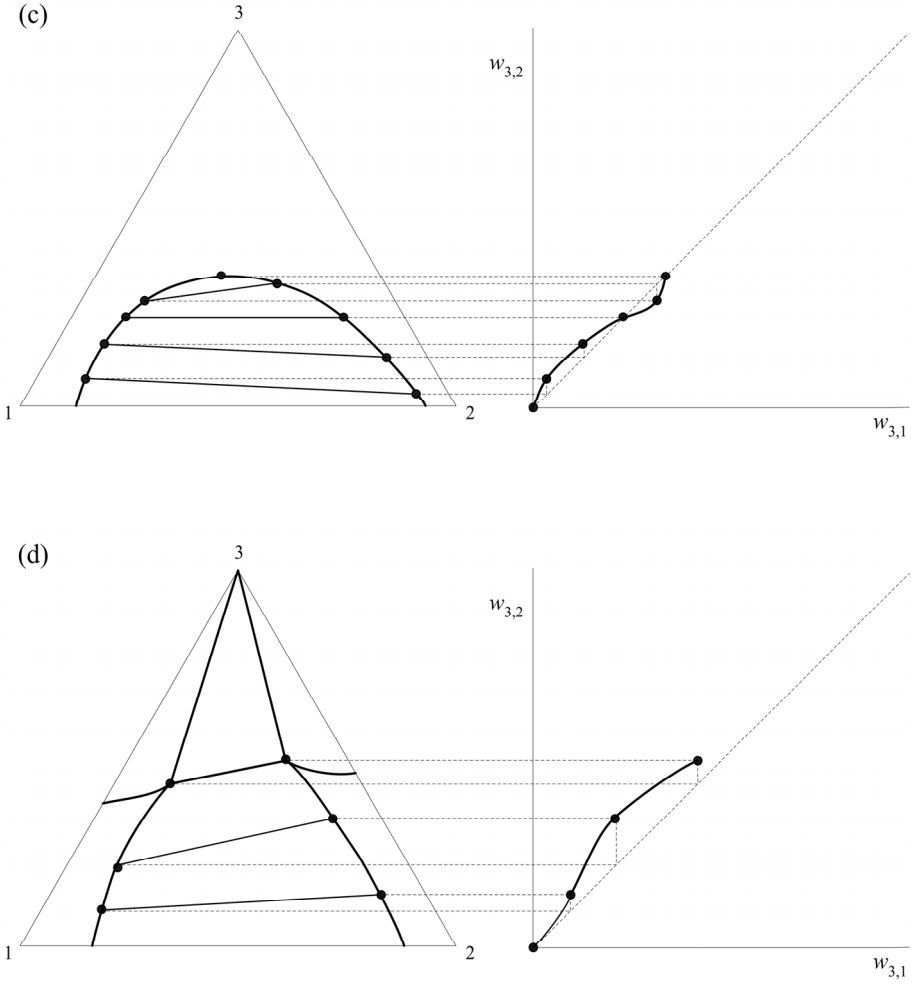


Figura 127 (continuação). Diversos tipos de curvas de distribuição. O exemplo (c) é de um **sistema solutrópico**: a inclinação das *tie-lines* diverge, passando de positiva a negativa. No diagrama (b) não há ponto de enlace, como é óbvio; o mesmo acontece no diagrama da alínea (d).

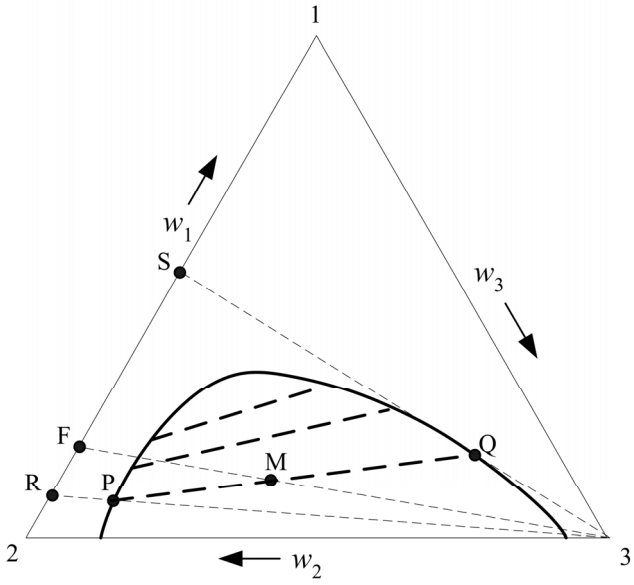


Figura 128. Diagrama ternário a temperatura constante. As linhas a tracejado são *tie-lines*.

A fase Q tem uma composição mais rica no solvente (componente 3). Esta fase, em terminologia de extracção líquido-líquido, é denominada **fase extracto** (ou **fase solvente**). A fase P, que tem um mais baixo conteúdo em solvente, chama-se **fase refinado** (ou **fase resíduo**). Eliminando progressivamente o solvente (componente 3) da fase extracto (Q), por destilação ou outra operação equivalente, obtém-se um extracto livre de solvente cuja composição é representada pelo ponto S na Figura 128. Da mesma forma, o refinado (ou resíduo), R, é obtido da fase P por eliminação do solvente. Assim, por extracção líquido-líquido (que começa pela adição de solvente à mistura binária inicial, F) e separação das duas fases resultantes (P e Q) seguida de remoção do solvente (componente 3) de cada uma das fases em equilíbrio, a mistura original (F) pode ser separada em duas outras misturas binárias (R e S). Comparando com a mistura inicial (F) a mistura S tem uma composição mais elevada no componente 1 e a mistura R contém uma menor fracção deste componente. Este princípio de separação pode ser repetido

sequencialmente com vista à separação dos componentes 1 e 2 (completamente miscíveis) em extractos e refinados progressivamente mais ricos nos componentes (1 ou 2) que se querem separar por extracção líquido-líquido. É claro que a extensão do processo de extracção está condicionada pela temperatura e pressão, pela abrangência da curva de solubilidade e pela natureza do sistema ternário. A análise que acaba de ser feita para sistemas ternários líquidos torna-se mais complexa se à pressão considerada (que normalmente é a pressão atmosférica) e na gama de temperaturas em observação algum ou alguns dos componentes existirem em qualquer um dos estados físicos de agregação: sólido, líquido ou gasoso. Nestes casos podem ter-se diagramas muito distintos, em que é possível uma grande variedade de combinações, comportamentos e representações, como se ilustra nas Figuras 129 e 130.

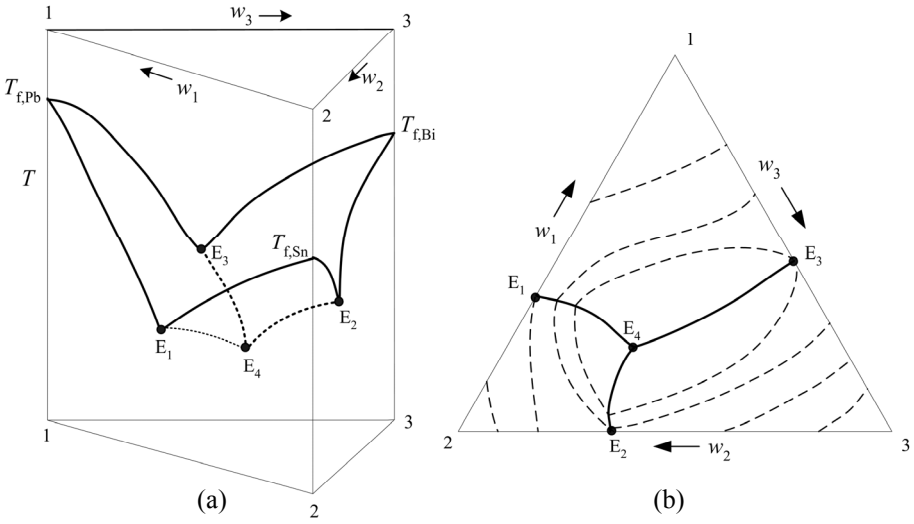


Figura 129. (a) Diagrama (T, w_i) do sistema ternário [Pb(1)+Sn(2)+Bi(3)], com três misturas binárias eutéticas (E_1, E_2 e E_3) e um eutético ternário (E_4). As temperaturas de fusão normal dos componentes puros são: $T_{f,Pb}$=280 ºC; $T_{f,Sn}$=232 ºC; $T_{f,Bi}$=271ºC. O eutético ternário, E_4 observa-se à temperatura T_{E4}=97 ºC. (b) Representações das curvas de equilíbrio do mesmo sistema no plano (w_1, w_2, w_3). As curvas (E_1E_4), (E_2E_4) e (E_3E_4) são projecções neste plano das curvas homólogas representadas em (a). A tracejado indicam-se cortes a T=cte. na superfície (T, w_i).

Nos sistemas que envolvem apenas fases condensadas (líquidas e/ou sólidas) os diagramas triangulares podem exibir uma quase infinidade de aspectos, de que normalmente se representam as linhas de equilíbrio a pressão e temperatura constantes, como se exemplifica nas Figura 131 e 132 para alguns casos mais sugestivos em que aparecem fases sólidas.

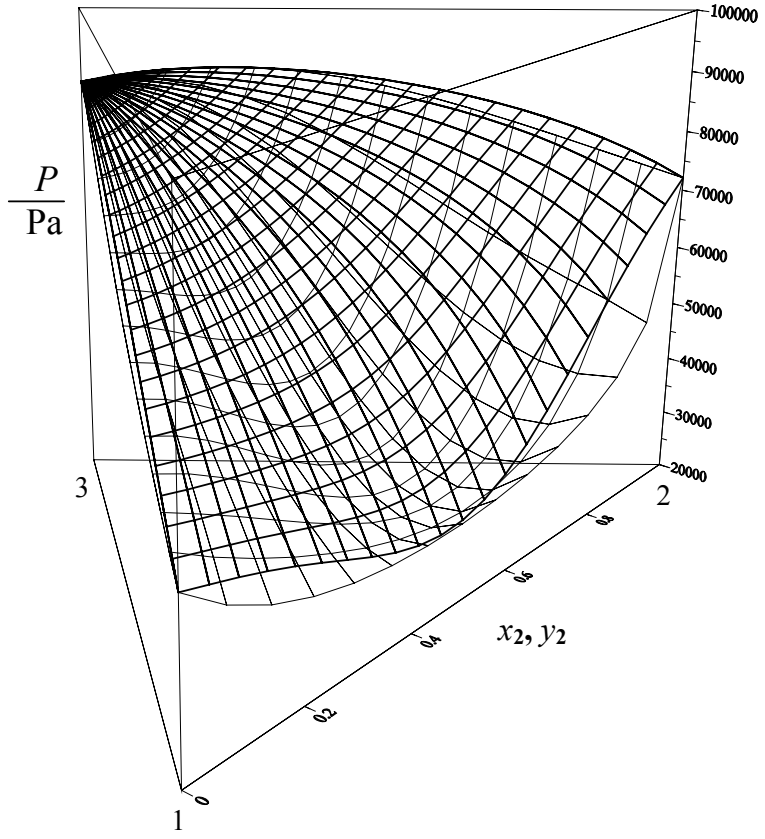


Figura 130. Diagrama (P, x_i, y_i) do sistema [CH_3F(1)+HCl(2)+N_2O(3)] a T=cte= 182.33 K (estudado por L. Q. Lobo, I. M. A. Fonseca, A. G. M. Ferreira, A. M. P. Senra, 2005). As curvas a cheio representam os equilíbrios (P, x_i) e as curvas a tracejado representam os equilíbrios (P, y_i). A mistura binária (1,3) é quase-ideal, enquanto (2,3) exibe um azeótropo de pressão máxima, e em (1,2) se observa um mínimo de pressão muito acentuado (*cf.* A. M. P. Senra, I. M. A. Fonseca, A. G. M. Ferreira, L. Q. Lobo, *J. Chem. Thermodynamics*, 34 (2002) 1559-1566).

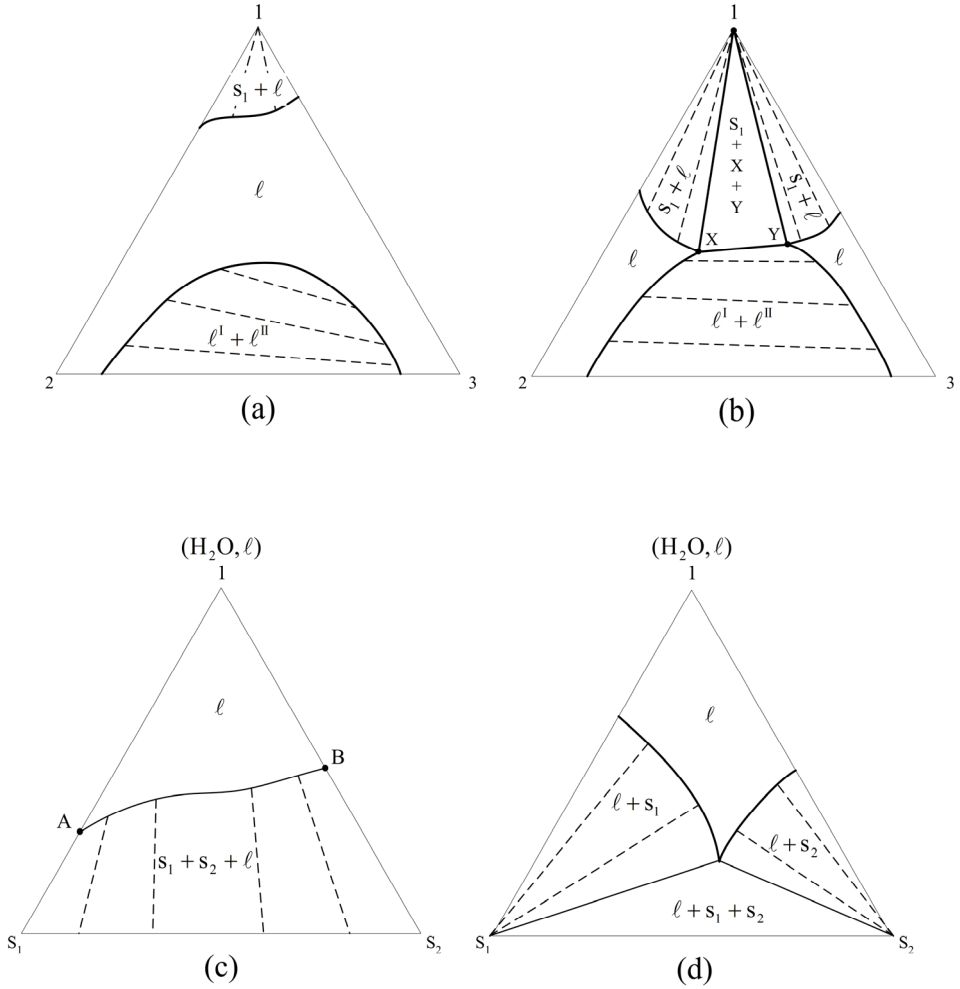


Figura 131. Diagramas triangulares com fases sólidas. A tracejado representam-se as *tie-lines*; a cheio estão representadas as curvas de solubilidade. Em (a): à temperatura considerada o componente 1 é sólido; 2 e 3 são líquidos parcialmente imiscíveis; (b) o mesmo que em (a), mas a uma temperatura inferior; X e Y são misturas ternárias líquidas, com miscibilidade parcial; (c) O componente 1 é a água (líquida, à temperatura considerada), a linha (AB) é a curva de solubilidade das misturas dos sólidos S_1 e S_2 em água; S_1 e S_2 formam uma série contínua de soluções sólidas binárias; (d) O componente 1 é água (líquida, à temperatura considerada), S_1 e S_2 são dois sais sólidos, com um ião comum.

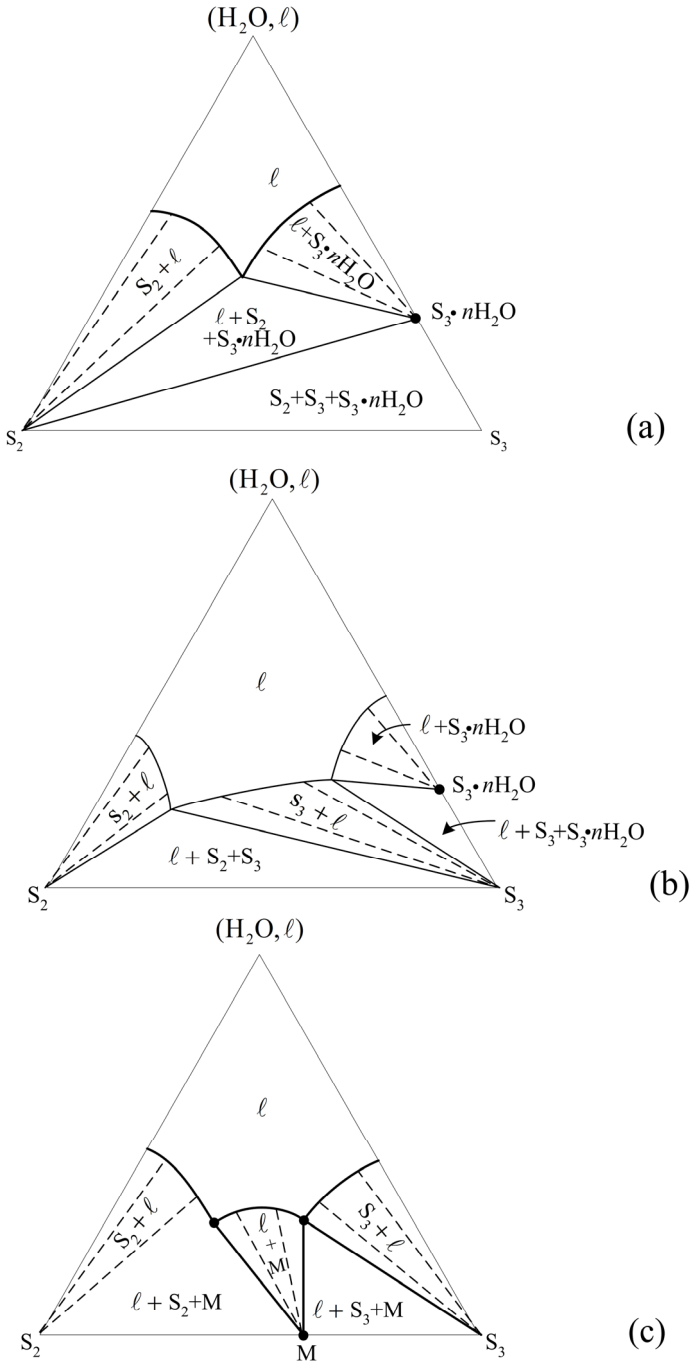


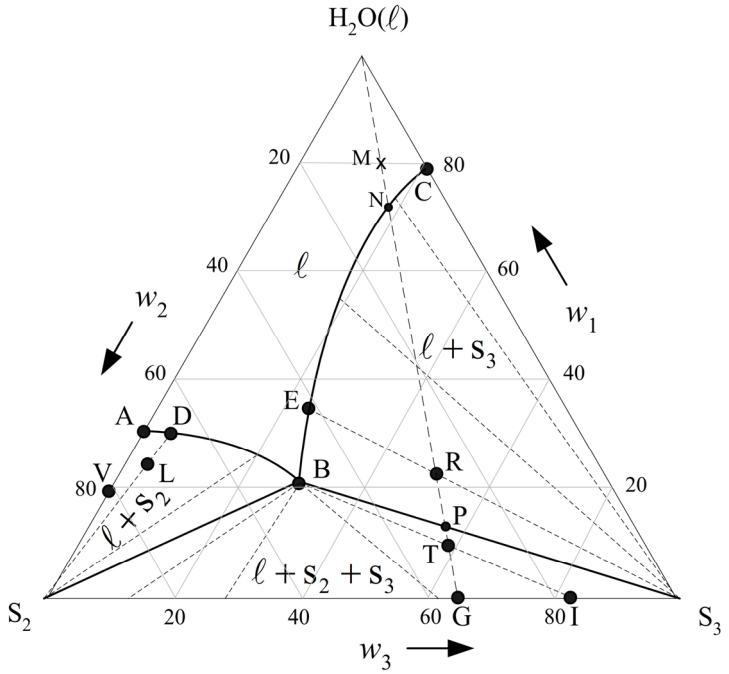
Figura 132. Diagramas triangulares em que um dos componentes (1) é a água líquida e os restantes dois (S_2 e S_3) são sólidos à temperatura considerada. Em (a) e (b) há formação de um sal hidratado, $S_3.nH_2O$; em (c) há formação de um sal duplo (M).

Exercício 66

Considere o diagrama triangular seguinte, que corresponde a um sistema ternário aquoso. À temperatura a que a representação diz respeito, a água (componente 1) é líquida e os componentes 2 e 3 (S_2 e S_3, no diagrama) são sólidos. Os dois sólidos, S_2 e S_3, formam uma série contínua de soluções sólidas. A solubilidade mútua de S_2 e S_3 vai diminuindo com a adição de água até ao ponto B. As *tie-lines* são representadas a tracejado.

a) Determinar a razão entre as massas das fases em presença nos pontos V, L, R e T.

b) Partindo de 1000 g de um líquido com 80 % de água, que quantidade de solvente é necessário evaporar, à temperatura do diagrama, para se obter o sistema heterogéneo representado pelo ponto T? Que transformações se observam durante a evaporação referida?



Resolução

a) No ponto V existem duas fases em equilíbrio: o sólido S_2 puro e a solução aquosa de S_2 com a composição dada pelo ponto A. Pela regra da alavanca

$$\frac{m^{\mathrm{A}}(\ell)}{m^{\mathrm{V}}} = \overline{\mathrm{VS_2}} / \overline{\mathrm{AS_2}} \quad .$$

Com as distâncias $\overline{\mathrm{VS_2}}$ e $\overline{\mathrm{AS_2}}$, em milímetros, lidas directamente no diagrama (com uma régua graduada) fica:

$$\frac{m^{\mathrm{A}}(\ell)}{m^{\mathrm{V}}} = \frac{18\ \mathrm{mm}}{23\ \mathrm{mm}} = 0.78 \quad ,$$

i e., em V há 78 % da massa do sistema (binário) na fase líquida (ℓ) e os restantes 22 % na forma sólida S_2.

Em L observa-se o equilíbrio entre o sólido S_2 puro e a solução líquida, ternária, de composição dada pelo ponto D. Teremos:

$$\frac{m^{\mathrm{D}}(\ell)}{m^{\mathrm{L}}} = \overline{\mathrm{LS_2}}/\overline{\mathrm{DS_2}} \quad .$$

e, consequentemente, é

$$\frac{m^{\mathrm{D}}(\ell)}{m^{\mathrm{L}}} = \frac{23\ \mathrm{mm}}{28\ \mathrm{mm}} = 0.82 \quad .$$

Portanto, o sistema ternário representado pelo ponto L apresenta-se como 18% de líquido (de composição igual à do ponto D) e 82 % de sólido S_2.

No ponto R a situação é semelhante à anterior; a diferença é que o equilíbrio se observa entre o sólido S_3 e a solução líquida ternária cuja composição é dada pelo ponto E. Então:

$$\frac{m^{\mathrm{E}}(\ell)}{m^{\mathrm{R}}} = \overline{\mathrm{RS_3}}/\overline{\mathrm{ES_3}}$$

$$= \frac{36\,\mathrm{mm}}{55\,\mathrm{mm}} = 0.65 \quad .$$

Finalmente, no ponto T temos três fases em equilíbrio: os sólidos S_2 e S_3 (puros) e a solução saturada ternária, líquida, de composição dada pelo ponto B. A razão entre a massa dos sólidos (S_2+S_3) e a massa total do sistema (em T) é:

$$\frac{m(\mathrm{S_2} + \mathrm{S_3})}{m^{\mathrm{T}}} = \overline{\mathrm{TB}}/\overline{\mathrm{BI}} \quad ,$$

$$= \frac{22\,\mathrm{mm}}{40\,\mathrm{mm}} = 0.55$$

enquanto a razão entre as massas dos dois componentes sólidos (S_2 e S_3) em equilíbrio é:

$$\frac{m(\mathrm{S_2})}{m(\mathrm{S_3})} = \overline{\mathrm{IS_3}}/\overline{\mathrm{IS_2}} \quad ,$$

$$= \frac{19\,\mathrm{mm}}{70\,\mathrm{mm}} = 0.27$$

Portanto, o sistema com a composição global dada pelo ponto T apresenta-se como 45 % (em massa) de solução aquosa saturada (com a composição do ponto B) e 55 % (em massa) da fase sólida constituída por S_2 e S_3. Estes sólidos, por sua vez, estão na proporção de 27 % de S_2 para 73 % de S_3.

b) A solução aquosa com 80 % de água que por evaporação dá origem ao sistema representado pelo ponto T tem que ser representada sobre a recta que une T ao vértice correspondente à água líquida. Isto porque ao longo da evaporação as proporções relativas dos sais S_2 e S_3 existentes no sistema não

se alteram. Portanto, sobre essa recta é só no ponto M que w_{H_2O}=0.80. A evaporação de água leva o sistema ao longo da recta [MT]. Quando se atinge o ponto N começam a precipitar os primeiros cristais do sólido S_3. Até que se atinja o ponto P, o sistema é constituído por uma solução saturada em S_3 em equilíbrio com esses cristais. Em P começam a precipitar, também, cristais do sólido S_2, de modo que em T o sistema é heterogéneo e trifásico, como vimos. A quantidade de água evaporada m_{H_2O} no percurso desde M até T pode ser calculada pela regra da alavanca. Será

$$\frac{m_{H_2O}}{m^M} = \overline{MT}/\overline{(H_2O)T}$$

$$= \frac{56\,\text{mm}}{72\,\text{mm}} = 0.78 \quad ,$$

ou seja evaporaram-se (0.78×1000) g=780 g de água. A massa do sistema em T é (1000–780) g=220 g. Da alínea anterior pode concluir-se que a massa de cristais (S_2+S_3) em T é (0.55×220) g=121g. Como vimos, a razão entre as massas de S_2 e S_3 em T é igual a 0.27. Consequentemente:

$$m(S_2)/m(S_3) = 0.27 \quad \text{e} \quad m(S_2)+m(S_3)=121\text{g} \quad ,$$

donde se conclui que $m(S_2)$=26g e $m(S_3)$=95g. A massa restante, (220–121) g=99g é água.

34. Equilíbrio de fases das misturas: instrumentos para o tratamento quantitativo. Fugacidade e actividade.

Posição do problema.

Vimos que os estados de equilíbrio termodinâmico dos sistemas são definidos por um certo número de variáveis intensivas cujos valores é preciso conhecer. Como a pressão, P, a temperatura, T, e a composição (em geral expressa pela fracção molar, x_i ou y_i) são as propriedades intensivas que mais usualmente se medem, especificam e controlam com precisão – no laboratório, em projecto de equipamento ou na fábrica – é natural que constituam o conjunto de variáveis geralmente seleccionadas para o tratamento quantitativo dos problemas de equilíbrio de fases. No que se vai seguir vamos tratar de saber como é que os componentes de um sistema heterogéneo fechado se distribuem pelas φ fases presentes quando se atinge o equilíbrio. Por outras palavras, vamos procurar definir quantitativamente os estados de equilíbrio termodinâmico dos sistemas heterogéneos fechados. A primeira questão que se põe num problema desta natureza é a de saber quantas são as variáveis intensivas cujos valores é preciso conhecer à partida para que seja possível calcular os valores das restantes propriedades do sistema ou das fases que o constituem. Teremos, depois, que estabelecer a metodologia e os instrumentos de cálculo para chegar aos resultados procurados. Sem perda de generalidade, vamos objectivar o problema considerando um caso concreto que é da maior relevância: o equilíbrio líquido+vapor, frequentemente designado pela sigla VLE[157]. A situação é esquematizada na Figura 133.

O número de variáveis de composição, independentes, a considerar é: (c−1) fracções molares, y_i, na fase de vapor, e outras tantas (c−1) fracções molares, x_i, na fase líquida. A este conjunto de 2×(c−1) variáveis intensivas há que juntar mais duas: a pressão, P, e a temperatura, T.

---

(157) VLE≡*Vapour-Liquid Equilibria*, na literatura científica anglo-saxónica.

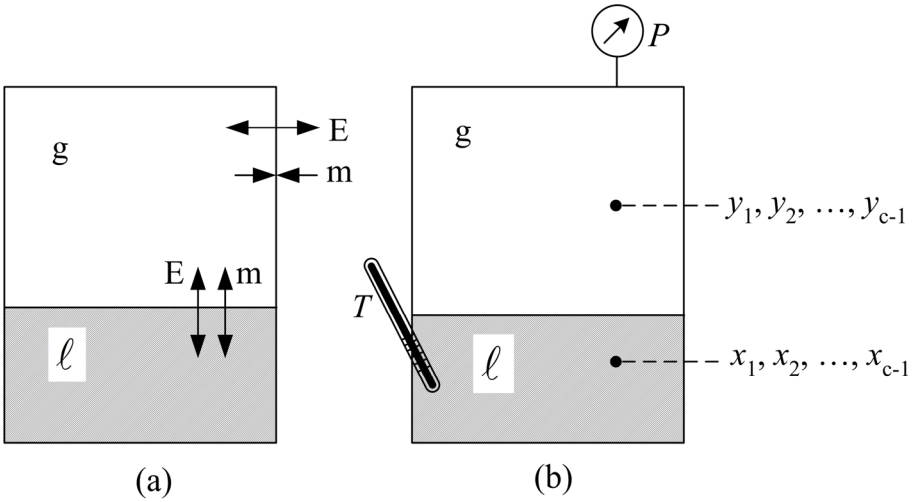


Figura 133. Esquema do equilíbrio líquido+vapor. (a) – sistema heterogéneo fechado: a fase líquida (ℓ) e a fase de vapor (g) são abertas – podem trocar entre si matéria (m) e energia (E); o sistema bifásico (ℓ+g) é fechado – a fronteira é impermeável à matéria, mas não à energia. (b) variáveis intensivas: pressão, P, temperatura, T, fracção molar na fase vapor, y_i, e na fase líquida, x_i.

Ao todo, o número de variáveis intensivas envolvidas no problema é, portanto, igual a 2c [=2×(c–1)+2]. Como vimos na secção 26, a regra das fases de Gibbs estabelece quantas destas variáveis intensivas precisamos de conhecer (ou fixar *a priori*) para podermos calcular os valores das restantes. Como a regra das fases é $\mathcal{V} = c + 2 - \varphi$, no problema que estamos a tratar (onde φ=2) vem $\mathcal{V}$=c. Quer dizer: num cálculo VLE (como, aliás, em qualquer outro problema de equilíbrio bifásico) o número de graus de liberdade é igual ao número de componentes do sistema. Podemos, assim, fixar os valores de c propriedades intensivas e calcular os valores das restantes (que, neste caso, são também c=2c–c). Já dissemos que a termodinâmica não fornece critérios para seleccionar as variáveis intensivas cujos valores deverão ser fixados e quais aquelas que deverão ser calculadas. É a natureza do problema concreto que sugere quais deverão ser os dados e quais serão as incógnitas.

Dentre as diversas combinações possíveis, a experiência mostra que em problemas de VLE, por exemplo, as situações mais frequentes são as que se indicam na Tabela 49.

Tabela 49.
Caracterização e designação dos problemas mais frequentes nos cálculos de VLE.

Dados	Incógnitas	Designação do problema
x_i, T	y_i, P	BUBL P
x_i, P	y_i, T	BUBL T
y_i, T	x_i, P	DEW P
y_i, P	x_i, T	DEW T

As designações resultam óbvias se atendermos às incógnitas. Nos problemas do tipo BUBLP queremos calcular a composição y_i da fase de vapor (*i.e.*, a curva dos pontos de bolha) e a pressão de equilíbrio, P, a partir do conhecimento da curva dos pontos de orvalho (dada pelas fracções molares, x_i, na fase líquida) e da temperatura T do sistema. Analogamente, num problema DEWT queremos calcular a curva dos pontos de orvalho (x_i) e a temperatura de equilíbrio, T, sendo dadas a pressão de equilíbrio, P, e a curva dos pontos de bolha (y_i).

Definidos os tipos de problemas mais frequentes importa ver como se faz o cálculo das c incógnitas. Do ponto de vista teórico a resposta a esta questão foi dada pelo próprio Gibbs ao estabelecer a condição geral de equilíbrio termodinâmico entre fases, como já vimos (*cf.* Secção 25). Num problema de equilíbrio líquido+vapor, essa condição geral de igualdade dos potenciais químicos escreve-se:

$$\mu_i^{g} = \mu_i^{\ell} \qquad (i=1,2,\ldots,c) \quad . \tag{443}$$

Temos c equações destas, uma para cada componente. Como procuramos os valores de c incógnitas, o problema é possível e determinado, do ponto de vista matemático. Uma vez que pretendemos obter como resultado dos cálculos os valores de c de entre as variáveis intensivas P, T, x_i e y_i, teremos que saber relacionar os potenciais químicos, μ_i^{α}, com estas variáveis. Isto é,

teremos que encontrar a forma das funções que permitem traduzir os μ_i^{α} em termos das variáveis intensivas em questão:

$$\mu_i^{\alpha} \longrightarrow \mathcal{F}_i(P, T, x_i, y_i) \quad .$$

Esta tarefa não é simples. Pode dizer-se que grande parte do trabalho de investigação em Termodinâmica das fases realizado desde Gibbs se enquadra neste objectivo. Há, no entanto, um caso em que a forma da função que relaciona o potencial químico com as variáveis intensivas que nos interessam é muito simples. De facto, vimos que para a mistura gasosa perfeita essa relação é dada pela eq. (276), pg. 305. Àparte este caso não sabemos, por enquanto, como se faz a transposição para outras situações. Para isso torna-se conveniente definir duas novas funções termodinâmicas – a fugacidade e a actividade – e analisar as propriedades destes novos instrumentos de cálculo.

Fugacidade e actividade

Para manter a simplicidade formal das relações aplicáveis ao gás perfeito, puro,

$$\mathrm{d}\mu_i^{*,\mathrm{gp}} = \mathrm{R}T\,\mathrm{d}\ln P \qquad (T\text{=cte}), \qquad (444)$$

e à mistura gasosa perfeita,

$$\mathrm{d}\mu_i^{\mathrm{gp}} = \mathrm{R}T\,\mathrm{d}\ln p_i \qquad (T\text{=cte}) \quad , \qquad (445)$$

em que i é um componente genérico da mistura e $p_i = y_i P$ é a sua pressão parcial**,** G. N. Lewis (1907) teve a ideia de generalizar essas relações introduzindo uma nova função termodinâmica auxiliar – **a fugacidade,** f – tal que, por definição, a relação entre o potencial químico de uma substância e a sua fugacidade é, sempre,

$$\mathrm{d}\mu_i = \mathrm{R}T\,\mathrm{d}\ln f_i \qquad (T\text{=cte}) \quad , \qquad (446)$$

quer i seja uma substância pura, quer seja um dos componentes de uma mistura, quer seja um sólido, um líquido ou um gás, perfeito ou não. Daqui resulta de imediato que sendo a eq. (446) aplicável ao gás perfeito e à mistura gasosa perfeita, então, comparando-a com as eqs. (444) e (445),

somos levados a concluir que à pressão nula (isto é, na situação limite em que $P \to 0$, quando todos os gases e misturas gasosas se comportam necessariamente como gases perfeitos) é forçoso que, se i for uma substância pura,

$$\lim_{P \to 0} \frac{f_i^*}{P} = 1 \quad , \tag{447}$$

e, quando i for um dos componentes de uma mistura,

$$\lim_{P \to 0} \frac{f_i}{p_i} = \lim_{P \to 0} \frac{f_i}{y_i P} = 1 \quad , \tag{448}$$

Estas expressões, eqs. (447) e (448), completam a **definição de fugacidade**, eq. (446). Na verdade, como a eq. (446) é uma equação diferencial só permite definir f_i a menos de uma constante de integração; são as condições limite, eqs. (447) e (448), que fixam sem ambiguidade os valores numéricos, concretos, da fugacidade.

Os quocientes que intervêm nas eqs. (447) e (448) são grandezas adimensionais, designadas por **coeficientes de fugacidade***:*

$$\varphi_i^* = \frac{f_i^*}{P} \quad , \tag{449}$$

é o coeficiente de fugacidade da substância pura i, e

$$\varphi_i = \frac{f_i}{y_i P} \tag{450}$$

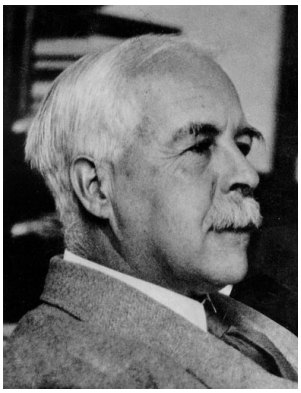
é o coeficiente de fugacidade do componente i de uma mistura (gasosa). É claro que se i for componente de uma mistura líquida (ou sólida) a eq. (450) escreve-se, na notação que temos vindo a usar,

$$\varphi_i = \frac{f_i}{x_i P} \quad , \tag{451}$$

onde x_i é a fracção molar de i na fase condensada (líquida ou sólida).

A fugacidade tem, portanto, as dimensões da pressão. Desempenha o papel de uma "pressão corrigida", sendo os coeficientes φ_i^* *e* φ_i os factores de correcção. Ocorre de imediato perguntar: "correcção", porquê e devida a quê? Tomando como modelo o gás perfeito, onde não existem forças intermoleculares, a "correcção", que leva a eq. (446) a identificar-se com a

eq. (445) só pode ser devida à existência dessas forças no seio dos gases e misturas gasosas reais e, por maioria de razão, nas fases condensadas, líquidas ou sólidas.



G. N. Lewis (n. 1875, Weymouth, EUA; f. 1946, Berkeley, EUA)

Gilbert Newton Lewis frequentou a Universidade de Harvard, onde se doutorou sob supervisão de T. W. Richards. Em 1905 foi contratado para ensinar no MIT, posição que deixou em 1912 para ocupar o cargo de professor e director do Departamento de Química da Universidade da Califórnia, em Berkeley, onde se manteve até à sua morte (no laboratório) em 1946. Fomentou enormemente a investigação científica no seu departamento. Publicou livros fundamentais: *Thermodynamics and the free energy of chemical substances* (com M. Randall), ainda hoje usado, e *Valence and the structure of atoms and molecules*, onde expõe a sua visão original e fundadora da teoria da valência (regra do octeto). Deve-se-lhe o conceito de fugacidade. É considerado por muitos o expoente máximo dos químicos americanos, apesar de não lhe ter sido concedido o Prémio Nobel.

A fugacidade é uma função de estado, como decorre da definição. Numa transformação entre estados de equilíbrio a variação de f_i só depende, portanto, dos estados inicial e final. Deste modo, fazendo a integração da eq. (446) a partir de um mesmo estado inicial (de referência), que identificaremos com o índice superior º, teremos:

$$\mu_\mathrm{i}^{\ell} = \mu_\mathrm{i}^{\,\mathrm{o}} + \mathrm{R}T \ln \frac{f_\mathrm{i}^{\ell}}{f_\mathrm{i}^{\,\mathrm{o}}} \qquad (T=\mathrm{cte}) \quad , \tag{452}$$

se a substância i for um dos componentes de uma mistura líquida, e

$$\mu_\mathrm{i}^{\mathrm{g}} = \mu_\mathrm{i}^{\,\mathrm{o}} + \mathrm{R}T \ln \frac{f_\mathrm{i}^{\mathrm{g}}}{f_\mathrm{i}^{\,\mathrm{o}}} \qquad (T=\mathrm{cte}) \tag{453}$$

no caso de i pertencer a uma mistura em fase gasosa. Fica, então, óbvio que para o equilíbrio líquido+vapor, a condição de equilíbrio termodinâmico em termos dos potenciais químicos, eq. (443), se transforma numa igualdade das fugacidades:

$$f_\mathrm{i}^{\mathrm{g}} = f_\mathrm{i}^{\ell} \qquad (\mathrm{i}=1,2,\ldots,\mathrm{c}) \quad , \tag{454}$$

já que (se assim quisermos) o estado inicial é o mesmo nos dois casos e, portanto, também o serão os correspondentes valores de μ_i^o e f_i^o.

Este resultado é muito mais importante do que à primeira vista possa parecer, facilitando consideravelmente a resolução do problema do equilíbrio líquido+vapor e o do equilíbrio de fases, em geral. Desde logo, porque a fugacidade é uma função de estado mais próxima das propriedades que podemos medir e controlar (P, T, x_i, y_i) do que o potencial químico, cujo significado não é de apreensão física imediata. Por outro lado, a fugacidade oferece vantagens de natureza algébrica relativamente ao potencial químico. Pode ver-se, por exemplo, que quando a pressão tende para zero ($P \to 0$) a fugacidade tende para um valor definido – o valor da própria pressão, por mais baixo que este seja, como é evidenciado pelas eqs. (447) e (448) – ao passo que, nas mesmas condições, o potencial químico tende para menos infinito ($-\infty$), em consequência da função logarítmica que aparece nas eqs. (444) e (445). O mesmo se observa nas misturas em que o componente i está muito diluído, *i.e.* quando $y_i \to 0$ (*cf.* eqs. (445) e (448)). Acresce que, ao contrário daquilo que acontece com o potencial químico, é possível calcular valores absolutos da fugacidade sem necessidade de definição prévia de qualquer estado de referência arbitrariamente escolhido: o "estado de referência" para o cálculo dos valores de f_i está incorporado na própria definição de fugacidade: é o gás perfeito, ou a mistura gasosa perfeita, consoante o caso (*cf.* eqs. (447) e (448)).

A função fugacidade é, assim, mais facilmente manuseável em termos numéricos e menos abstracta em termos físicos do que o potencial químico.

É importante chamar a atenção para os quocientes da forma f_i/f_i^o resultantes da integração da eq. (446),

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \qquad (T=\text{cte}) \quad , \tag{455}$$

quantidades que já apareceram nas eqs. (452) e (453). Tais quocientes, adimensionais, desempenham um papel de relevo no problema que estamos

a tratar e, duma forma geral, em toda a teoria das soluções e misturas de líquidos (e de sólidos). Por esta razão, têm uma designação particular: ao quociente f_i/f_i^o chama-se **actividade** do componente i na mistura. A actividade de i representa-se pelo símbolo a_i:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^o} \quad . \tag{456}$$

À semelhança daquilo que se fez para a fugacidade, também agora se definem **coeficientes de actividade**, γ_i, de cada um dos componentes de uma mistura líquida (ou sólida):

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad , \tag{457}$$

quando a composição é expressa em fracção molar, x_i. Combinando as eqs. (455), (456) e (457) obtêm-se

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \tag{458}$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln (\gamma_i x_i) \quad . \tag{459}$$

De forma análoga podemos definir outros coeficientes de actividade, diferentes dos anteriores, quando se usam variáveis diferentes da fracção molar como medida da composição (concentração molar, por exemplo).

Para uma mistura ideal a actividade de cada um dos seus componentes identifica-se com a variável de medida da composição (x_i, geralmente), pelo que os coeficientes de actividade γ_i devêm unitários (γ_i=1) e, em consequência, é:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^o + RT \ln x_i \quad . \tag{459.a}$$

Geralmente não há necessidade nem conveniência em definir actividades e coeficientes de actividade para os componentes das misturas gasosas. A eq. (456) mostra que os valores numéricos da actividade, a_i, dependem do valor concreto de f_i^o, o que quer dizer que dependem da escolha que se fizer para o estado de referência da substância. Ora, a selecção do estado de referência na integração da eq. (446) é, em princípio, arbitrária. Porém, há conveniência em adoptar certos critérios nessa escolha, consoante a natureza específica do problema que estiver a ser tratado. Em problemas de equilíbrio

líquido+vapor, por exemplo, revela-se geralmente adequado tomar para estado de referência de cada um dos componentes i da mistura a própria substância i, pura, no estado líquido, à temperatura e à pressão de equilíbrio da mistura; isto é, convém considerar

$$f_i^{\circ} = f_i^{*} \quad . \tag{460}$$

Deve sublinhar-se que embora possa ser escolhida para o estado de referência uma pressão distinta da pressão de equilíbrio do sistema (não é raro escolher, por exemplo, a pressão de vapor do componente i líquido, puro, $P_{i,\sigma}^{*}$, à temperatura do sistema), já a temperatura tem necessariamente que ser a mesma nos dois estados, em consequência de a eq. (455), de que resulta a definição de actividade, ser válida em condições isotérmicas (T=cte).

Ao adoptarmos a convenção expressa pela eq. (460) estamos a admitir que cada uma das substâncias puras componentes da mistura (líquida), nas mesmas condições de pressão e temperatura que o sistema no estado de equilíbrio, tem um coeficiente de actividade (e uma actividade) igual à unidade:

$$\lim_{x_i \to 1} \gamma_i = 1 \quad \text{(i=1, 2, ..., c)} \quad . \tag{461}$$

De facto, atendendo a que

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{(f_i / f_i^{\circ})}{x_i} \quad ,$$

como $f_i \equiv f_i^{*}$ quando x_i=1, a igualdade (461) resulta imediata se se admitir a identidade (460). Neste modelo todos os componentes da mistura são tratados da mesma maneira, de acordo com a eq. (461), pelo que esta relação é conhecida pela designação de **convenção simétrica** de normalização dos coeficientes de actividade. Adiante veremos que noutros tipos de problemas – solubilidade, por exemplo – há conveniência em tratar de forma desigual os componentes da mistura, adoptando-se a chamada **convenção assimétrica** (aqui simbolizada por coeficientes γ_i' e γ_j', para os distinguir do caso anterior), segundo a qual

$$\begin{cases} \lim_{x_i \to 1} \gamma_i' = 1 \\ \lim_{x_j \to 0} \gamma_j' = 1 \end{cases} \tag{462}$$

se o componente i for considerado solvente (por estar presente na mistura líquida em quantidade relativa significativamente maior que os restantes, j) e os componentes j forem considerados solutos. Eventualmente poderá haver vantagem em considerar mais que uma espécie como solvente. Em qualquer caso, é óbvio que não podemos, nem faz sentido, atribuir valores numéricos à actividade e aos coeficientes de actividade antes que se definam e explicitem os estados de referência que estão a ser usados, optando pela convenção simétrica, pela convenção assimétrica, ou por outra que se revele mais adequada face à natureza do problema em questão. Em misturas binárias, os coeficientes de actividade normalizados segundo a convenção simétrica têm uma relação simples (*cf.* Ref [9], 1986, pg. 202) com os correspondentes coeficientes de actividade normalizados segundo a convenção assimétrica, γ_i'. É:

$$\gamma_2 = \gamma_2' \times \lim_{x_2 \to 0} \gamma_2 \quad , \tag{463}$$

ao passo que na região de concentrações em que $\gamma_2'=1$ (*ie*, quando $x_2<<1$) se tem, também, $\gamma_1=1$. (Sobre a definição e selecção de estados de referência em problemas específicos podem ver-se, por exemplo, J. B. Ott, J. Boerio-Goates, *Chemical Thermodynamics: Principles and Applications*, vol. I, Academic Press, London (2000) ou S. Malanowski, A. Anderko, *Modelling phase equilibria*, Wiley, New York (1992)).

Sempre que se indiquem valores concretos de a_i ou γ_i devem, pois, especificar-se os estados de referência correspondentes; de contrário, tais valores carecem de significado. No que se vai seguir, sempre que não se explicite o contrário adoptaremos a convenção simétrica.

Cálculo da fugacidade

Uma vez que, por conveniência formal, se transformou a condição de equilíbrio de fases em termos dos potenciais químicos numa condição de igualdade da fugacidade de cada componente em todas as fases em equilíbrio, importa saber como se calcula esta grandeza. As eqs. (449) e

(450) mostram que calcular a fugacidade de uma substância é um problema equivalente ao cálculo do respectivo coeficiente de fugacidade, uma vez que a pressão é um dado do problema (ou pode ser tratada como tal).

Considere-se, então, como ponto de partida a definição de coeficiente de fugacidade de uma substância pura, eq. (449),

$$\varphi_{\mathrm{i}}^{*} = \frac{f_{\mathrm{i}}^{*}}{P} \quad . \tag{449}$$

Aplicando logaritmos e diferenciando, fica

$$\mathrm{d}\ln\varphi_{\mathrm{i}}^{*} = \mathrm{d}\ln f_{\mathrm{i}}^{*} - \mathrm{d}\ln P \quad . \tag{464}$$

Ora, da definição de fugacidade, eq. (446), resulta

$$\mathrm{d}\ln f_{\mathrm{i}}^{*} = \frac{1}{\mathrm{R}T}\,\mathrm{d}\mu_{\mathrm{i}}^{*} \quad (T\text{=cte}) \quad ,$$

mas como, por outro lado, para substâncias puras o potencial químico (função de Gibbs molar parcial) se identifica com a função de Gibbs molar ($\mu_{\mathrm{i}}^{*} = G_{\mathrm{m,i}}^{*}$) e, a temperatura constante, temos

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{m,i}}^{*} = V_{\mathrm{m,i}}^{*}\,\mathrm{d}P \quad (T\text{=cte}) \quad ,$$

onde $V_{\mathrm{m,i}}^{*}$ é o volume molar da substância i pura, podemos escrever

$$\mathrm{d}\mu_{\mathrm{m,i}}^{*} = V_{\mathrm{m,i}}^{*}\,\mathrm{d}P \quad (T\text{=cte}) \quad .$$

Consequentemente, vem

$$\mathrm{d}\ln f_{\mathrm{i}}^{*} = \frac{V_{\mathrm{m,i}}^{*}}{\mathrm{R}T}\,\mathrm{d}P \quad (T\text{=cte}) \quad . \tag{465}$$

Então, substituindo em (464), fica

$$\mathrm{d}\ln\varphi_{\mathrm{i}}^{*} = \frac{V_{\mathrm{m,i}}^{*}}{\mathrm{R}T}\mathrm{d}P - \mathrm{d}\ln P \quad ,$$

ou seja

$$\mathrm{d}\ln\varphi_{\mathrm{i}}^{*} = \frac{1}{\mathrm{R}T}\left(V_{\mathrm{m,i}}^{*} - \frac{\mathrm{R}T}{P}\right)\mathrm{d}P \quad . \tag{466}$$

Atendendo à definição de factor de compressibilidade, eq. (277), a eq. (466) pode pôr-se na forma

$$\mathrm{d}\ln\varphi_{\mathrm{i}}^{*} = (z_{\mathrm{i}}^{*} - 1)\frac{\mathrm{d}P}{P} = (z_{\mathrm{i}}^{*} - 1)\ \mathrm{d}\ln P \quad . \tag{467}$$

O valor do coeficiente de fugacidade φ_{i}^{*} à pressão P e a uma temperatura T (cte), quaisquer, pode agora obter-se de imediato por simples integração das eqs. (466) ou (467). De facto, da eq. (466) vem

$$\int_{\varphi_{\mathrm{i}}^{*}(P=0)}^{\varphi_{\mathrm{i}}^{*}(P=P)} \mathrm{d}\ln\varphi_{\mathrm{i}}^{*} = \frac{1}{\mathrm{R}T}\int_{P=0}^{P=P}\left(V_{\mathrm{m,i}}^{*} - \frac{\mathrm{R}T}{P}\right)\mathrm{d}P \quad ,$$

e como $\varphi_{\mathrm{i}}^{*}(P=0) = 1$, visto que à pressão nula a fugacidade se identifica com a pressão, obtém-se

$$\ln\varphi_{\mathrm{i}}^{*} = \frac{1}{\mathrm{R}T}\int_{0}^{P}\left(V_{\mathrm{m,i}}^{*} - \frac{\mathrm{R}T}{P}\right)\mathrm{d}P \quad . \tag{468}$$

Portanto, desde que se conheça uma equação de estado explicitável no volume ou, o que é o mesmo, no volume molar, $V_{\mathrm{m,i}}^{*} = \mathrm{f}(P,T)$, a substituição na eq. (468) e a integração subsequente permitem obter os valores do coeficiente de fugacidade, φ_{i}^{*}, de qualquer substância pura i, quaisquer que sejam a temperatura e a pressão, dentro dos limites de aplicabilidade da equação de estado seleccionada. É evidente que partindo da eq. (467) se chega a

$$\ln\varphi_{\mathrm{i}}^{*} = \int_{0}^{P}(z_{\mathrm{i}}^{*} - 1)\,\mathrm{d}\ln P \quad , \tag{469}$$

que é um resultado equivalente ao anterior.

As eqs. (468) e (469) têm a forma analítica apropriada para serem utilizadas com equações de estado explícitas no volume molar. Para equações de estado explícitas na pressão costuma modificar-se a forma analítica das equações dadas anteriormente de modo que a integração seja efectuada no volume molar. Por exemplo, a forma modificada da eq. (469) pode ser obtida da seguinte maneira. Para uma substância pura, a função de Gibbs molar parcial (ou seja, o potencial químico) identifica-se com a função de Gibbs molar ($\mu_{\mathrm{i}}^{*} = G_{\mathrm{m,i}}^{*}$). Consequentemente, da eq. (446) resulta

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{m,i}}^{*} = \mathrm{R}T\,\mathrm{d}\ln f_{i}^{*} \, .$$

Por outro lado, para o gás perfeito é

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{gp}} = \mathrm{R}T\,\mathrm{d}\ln P \quad .$$

Subtraindo membro a membro estas relações, vem

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{m,i}}^{*} - \mathrm{d}G_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}} = \mathrm{R}T\,\mathrm{d}\ln f_i^{*} - \mathrm{R}T\,\mathrm{d}\ln P \quad ,$$

ou, pela definição de coeficiente de fugacidade, eq. (449),

$$\mathrm{d}(G_{\mathrm{m,i}}^{*} - G_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}}) = \mathrm{R}T\ \mathrm{d}\ln\varphi_{\mathrm{i}}^{*} \quad . \tag{470}$$

A diferença $G_{\mathrm{m,i}}^{*} - G_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}}$ é a função de Gibbs residual molar $\mathrm{G}_{\mathrm{m,i}}^{\neq}$, isto é,

$$G_{\mathrm{m,i}}^{\neq} = G_{\mathrm{m,i}}^{*} - G_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}} \quad . \tag{471}$$

Integrando a eq. (470) entre as condições do gás perfeito (com P=0) e as da substância pura (à pressão P=P), a T=cte, tem-se

$$\int_{(G_{\mathrm{m,i}}^{*} - G_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}})_{P=0}}^{(G_{\mathrm{m,i}}^{*} - G_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}})_{P=P}} \mathrm{d}(G_{\mathrm{m,i}}^{*} - G_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}}) = \mathrm{R}T \int_{(\varphi_{\mathrm{i}}^{*})_{P=0}}^{(\varphi_{\mathrm{i}}^{*})_{P=P}} \mathrm{d}\ln\varphi_{\mathrm{i}}^{*} \quad ,$$

ou seja

$$\mathrm{G}_{\mathrm{m,i}}^{\neq} = G_{\mathrm{m,i}}^{*} - G_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}} = \mathrm{R}T\ \ln\varphi_{\mathrm{i}}^{*} \quad . \tag{472}$$

Consequentemente, vem:

$$\left(\frac{\partial G_{\mathrm{m,i}}^{\neq}}{\partial V_{\mathrm{m,i}}^{*}}\right)_T = \left(\frac{\partial G_{\mathrm{m,i}}^{\neq}}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V_{\mathrm{m,i}}^{*}}\right)_T$$

$$= \mathrm{R}T \left(\frac{\partial \ln\varphi_{\mathrm{i}}^{*}}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V_{\mathrm{m,i}}^{*}}\right)_T ,$$

e, pela eq. (466), é

$$\left(\frac{\partial G_{\mathrm{m}}^{\neq}}{\partial V_{\mathrm{m.i}}}\right)_T = \left(V_{\mathrm{m,i}}^{*} - \frac{\mathrm{R}T}{P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V_{\mathrm{m,i}}}\right)_T$$

$$= \frac{\mathrm{R}T}{P}(z_{\mathrm{i}}^{*} - 1)\left(\frac{\partial P}{\partial V_{\mathrm{m,i}}^{*}}\right)_T \quad .$$

Como P=zRT/V, vem

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial z}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\mathrm{R}T}{V}\right) - z\left(\frac{\mathrm{R}T}{V^2}\right) \quad .$$

Portanto, é

$$\left(\frac{\partial G_{\mathrm{m,i}}^{\neq}}{\partial V_{\mathrm{m,i}}^*}\right)_T = \frac{\mathrm{R}T}{P}(z_{\mathrm{i}}^* - 1)\left[\left(\frac{\partial z_{\mathrm{i}}^*}{\partial V_{\mathrm{m,i}}^*}\right)_T \left(\frac{\mathrm{R}T}{V_{\mathrm{m,i}}^*}\right) - z_{\mathrm{i}}^*\left(\frac{\mathrm{R}T}{V_{\mathrm{m,i}}^{*\,2}}\right)\right]$$

$$= \mathrm{R}T\left[\frac{z_{\mathrm{i}}^* - 1}{z_{\mathrm{i}}^*}\left(\frac{\partial z_{\mathrm{i}}^*}{\partial V_{\mathrm{m,i}}^*}\right)_T - \frac{(z_{\mathrm{i}}^* - 1)}{V_{\mathrm{m,i}}^*}\right] \quad .$$

Separando variáveis, vem

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{m,i}}^{\neq} = \mathrm{R}T\left[\frac{z_{\mathrm{i}}^* - 1}{z_{\mathrm{i}}^*}\mathrm{d}z_{\mathrm{i}}^* - (z_{\mathrm{i}}^* - 1)\frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{m,i}}^*}{V_{\mathrm{m,i}}^*}\right]$$

$$= \mathrm{R}T\left[\mathrm{d}z_{\mathrm{i}}^* - \frac{\mathrm{d}z_{\mathrm{i}}^*}{z_{\mathrm{i}}^*} - (z_{\mathrm{i}}^* - 1)\frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{m,i}}^*}{V_{\mathrm{m,i}}^*}\right] \quad .$$

Integrando a relação anterior, entre as condições do gás perfeito (com P=0, $V_{\mathrm{m,i}}^* = \infty$, z_{i}*=1) e as da substância pura à pressão P (com volume molar $V_{\mathrm{m,i}}^*$ e factor de compressibilidade z_{i}*) obtém-se

$$\int_{(G_{\mathrm{m,i}}^{\neq})^{\mathrm{gp}}}^{(\mathrm{G}_{\mathrm{m,i}}^{\neq})} \mathrm{d}(G_{\mathrm{m,i}}^{\neq}) = \mathrm{R}T\left[\int_{z_{\mathrm{i}}^*=1}^{z_{\mathrm{i}}^*} \mathrm{d}z_{\mathrm{i}}^* - \int_{z_{\mathrm{i}}^*=1}^{z_{\mathrm{i}}^*} \frac{\mathrm{d}z_{\mathrm{i}}^*}{z_{\mathrm{i}}^*} - \int_{\infty}^{V_{\mathrm{m,i}}^*} (z_{\mathrm{i}}^* - 1)\frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{m,i}}^*}{V_{\mathrm{m,i}}*}\right]$$

ou

$$G_{\mathrm{m,i}}^{\neq} = \mathrm{R}T\left[(z_{\mathrm{i}}^* - 1) - \ln z_{\mathrm{i}}^* - \int_{\infty}^{V_{\mathrm{m,i}}^*} (z_{\mathrm{i}}^* - 1)\frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{m,i}}^*}{V_{\mathrm{m,i}}*}\right] \quad .$$

Comparando esta equação com a eq. (472), vem

$$\ln \varphi_{\mathrm{i}}^* = (z_{\mathrm{i}}^* - 1) - \ln z_{\mathrm{i}}^* - \int_{\infty}^{V_{\mathrm{m,i}}^*} (z_{\mathrm{i}}^* - 1)\frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{m,i}}^*}{V_{\mathrm{m,i}}*} \quad , \qquad (473)$$

que é a equação a utilizar no cálculo de coeficientes de fugacidade em alternativa à eq. (468).

A eq. (473) pode aplicar-se à forma geral das equações de estado cúbicas,

$$P = \frac{\mathrm{R}T}{V_\mathrm{m} - \mathrm{b}} - \frac{\theta}{V_\mathrm{m}{}^2 + \delta V_\mathrm{m} + \varepsilon} \quad , \tag{329}$$

obtendo-se para o coeficiente de fugacidade a eq. (474):

$$\ln \varphi^* = \frac{\theta}{\mathrm{R}T(\delta^2 - 4\varepsilon)} \ln \left[\frac{2V_\mathrm{m} + \delta - (\delta^2 - 4\varepsilon)^{1/2}}{2V_\mathrm{m} + \delta + (\delta^2 - 4\varepsilon)^{1/2}} \right]$$

$$- \ln \left[z^* \left(1 - \frac{\mathrm{b}}{V_\mathrm{m}} \right) \right] - (1 - z^*) \quad . \tag{474}$$

Exercício 68

Calcular a fugacidade do árgon à temperatura de 273.15 K e à pressão de 10MPa supondo que o comportamento volumétrico do gás é descrito pela equação de estado de virial (na forma de Berlim, *cf.* eq. (290)),

$$z = 1 + B'P + C'P^2 \quad .$$

À temperatura referida, os coeficientes de virial do árgon são B=–21.2 $\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$ e C=1173 $\mathrm{cm}^6 . \mathrm{mol}^{-2}$.

Comparar com o resultado que se obtém considerando a equação de virial na forma de Leiden,

$$z = 1 + \frac{B}{V_\mathrm{m}} + \frac{C}{V_\mathrm{m}^2} \quad .$$

Resolução

Considerando a equação de virial na forma de Berlim, é

$$z^* - 1 = B'P + C'P^2$$

e a eq. (469) é

$$\ln \varphi^* = \int_0^P (B'P + C'P^2) \frac{\mathrm{d}P}{P} \quad , \tag{68.1}$$

ou

$$\ln \varphi^* = \int_0^P (B' + C'P) \, \mathrm{d}P$$

e, portanto,

$$\ln \varphi^* = B'P + \frac{C'}{2} P^2$$

Atendendo a que

$$B' = \frac{B}{\mathrm{R}T} \quad , \tag{286}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(\mathrm{R}T)^2} \quad , \tag{287}$$

fica $$\ln \varphi^* = \left(\frac{B}{\mathrm{R}T}\right) P + \frac{1}{2}\left(\frac{C - B^2}{(\mathrm{R}T)^2}\right) P^2 \quad . \tag{68.2}$$

Substituindo valores, vem

$$\ln \varphi^* = \left[-\frac{21.2 \times 10^{-6}}{8.31451 \times 273.15} \right] \times (10 \times 10^6)$$

$$+ \left(\frac{1}{2}\right) \left[\frac{1173 \times 10^{-12} - (-21.2 \times 10^{-6})^2}{(8.31451 \times 273.15)^2} \right] \times (10 \times 10^6)^2$$

$$= -0.09335 + 0.00701 = -0.08634 \quad ,$$

donde

$$\varphi^* = \mathrm{e}^{-0.08634} = 0.9173$$

Tendo em consideração a definição de coeficiente de fugacidade, eq. (449), resulta

$$f^* = 0.9173 \times 10 \text{ MPa} = 9.17 \text{ MPa}.$$

Com a equação de virial na forma de Leiden é preferível utilizar a eq. (473) para o cálculo do coeficiente de fugacidade. Partindo de

$$z - 1 = \frac{B}{V_\mathrm{m}} + \frac{C}{V_\mathrm{m}^2}$$

e substituindo na eq. (472), vem

$$\ln \varphi^* = \frac{B}{V_\mathrm{m}} + \frac{C}{V_\mathrm{m}^2} - \ln z^* - \int_\infty^{V_\mathrm{m}} \left(\frac{B}{V_\mathrm{m}^2} + \frac{C}{V_\mathrm{m}^3}\right) \mathrm{d}V_\mathrm{m}$$

ou, desenvolvendo o integral,

$$\ln \varphi^* = \frac{B}{V_\mathrm{m}} + \frac{C}{V_\mathrm{m}^2} - \ln z^* + \frac{B}{V_\mathrm{m}} + \frac{1}{2} \times \frac{C}{V_\mathrm{m}^2}$$

$$= 2\left(\frac{B}{V_\mathrm{m}}\right) + \frac{3}{2}\frac{C}{V_\mathrm{m}^2} - \ln z^* \quad . \tag{68.3}$$

Para calcular o valor de φ^* tem de se determinar o valor do volume molar do gás à temperatura de 273.15 K e a 10 MPa. Da equação de virial obtém-se

$$V_\mathrm{m}^3 - \frac{\mathrm{R}T}{P} V_\mathrm{m}^2 - \frac{\mathrm{R}TB}{P} V_\mathrm{m} - \frac{\mathrm{R}TC}{P} = 0$$

ou, substituindo valores,

$$V_\mathrm{m}^3 - 2.271 \times 10^{-4} V_\mathrm{m}^2 + 4.810 \times 10^{-9} V_\mathrm{m} - 2.664 \times 10^{-13} = 0$$

equação que é verificada para $V_\mathrm{m} = 2.102 \times 10^{-4}$ m^3·mol^{-1} (=210 cm^3·mol^{-1}). O factor de compressibilidade correspondente é

$$z^* = \frac{10^7 \times (2.102 \times 10^{-4})}{8.31451 \times 273.15} = 0.9255$$

e, substituindo valores na equação (68.3),

$$\ln \varphi^* = 2\left(-\frac{21.2\times10^{-6}}{2.102\times10^{-4}}\right)+\frac{3}{2}\times\frac{1173\times10^{-12}}{(2.102\times10^{-4})^2}-\ln(0.9255)$$

$$= -0.08448 \ ,$$

donde

$$\varphi^* = \mathrm{e}^{-0.08448} = 0.9190 \quad ,$$

valor que difere apenas em 0.2 % do calculado pela equação de virial na forma de Berlim. A fugacidade é f^*=0.9190×10 MPa=9.19 MPa.

Exercício 69

Estabelecer a expressão do coeficiente de fugacidade para a equação de Redlich e Kwong

$$P = \frac{\mathrm{R}T}{V_\mathrm{m}-\mathrm{b}} - \frac{\mathrm{a}/T^{0.5}}{V_\mathrm{m}(V_\mathrm{m}+\mathrm{b})} \quad . \tag{324}$$

Calcular a fugacidade do árgon nas condições de pressão e de temperatura do Exercício 68.

Resolução

A expressão procurada pode ser encontrada partindo da eq. (473) ou por aplicação directa da eq. (474). Usando a eq. (473) convém desde logo encontrar a expressão do coeficiente de compressibilidade. É:

$$z^* = \frac{{V_\mathrm{m}}^*}{{V_\mathrm{m}}^*-\mathrm{b}} - \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{R}T^{1.5}({V_\mathrm{m}}^*+\mathrm{b})} \tag{69.1}$$

$$z^*-1 = \frac{{V_\mathrm{m}}^*}{{V_\mathrm{m}}^*-\mathrm{b}} - \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{R}T^{1.5}({V_\mathrm{m}}^*+\mathrm{b})} - \frac{{V_\mathrm{m}}^*-\mathrm{b}}{{V_\mathrm{m}}^*-\mathrm{b}}$$

$$= \frac{\mathrm{b}}{{V_\mathrm{m}}^*-\mathrm{b}} - \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{R}T^{1.5}({V_\mathrm{m}}^*+\mathrm{b})} \quad .$$

Calculando o integral que figura no segundo membro da eq. (473), vem

$$\int_\infty^{V_\mathrm{m}^*} (z^*-1)\frac{\mathrm{d}V_\mathrm{m}^*}{V_\mathrm{m}^*} = \int_\infty^{V_\mathrm{m}^*} \frac{\mathrm{b}}{V_\mathrm{m}^*(V_\mathrm{m}^*-\mathrm{b})}\mathrm{d}V_\mathrm{m}^* - \int_\infty^{V_\mathrm{m}^*} \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{R}T^{1.5}V_\mathrm{m}^*(V_\mathrm{m}^*+\mathrm{b})}\mathrm{d}V_\mathrm{m}^* \, .$$

Os parâmetros a e b da equação de Redlich-Kwong são constantes e portanto,

$$\int_\infty^{V_\mathrm{m}^*} (z^*-1)\frac{\mathrm{d}V_\mathrm{m}^*}{V_\mathrm{m}^*} = \mathrm{b}\int_\infty^{V_\mathrm{m}^*} \frac{1}{V_\mathrm{m}^*(V_\mathrm{m}^*-\mathrm{b})}\mathrm{d}V_\mathrm{m}^* - \left(\frac{\mathrm{a}}{\mathrm{R}T^{1.5}}\right)\int_\infty^{V_\mathrm{m}^*} \frac{1}{V_\mathrm{m}^*(V_\mathrm{m}^*+\mathrm{b})}\mathrm{d}V_\mathrm{m}^*$$

.

Os integrais do segundo membro da relação anterior são do tipo:

$$\int \frac{\mathrm{d}x}{x(ax+b)} = \frac{1}{b}\ln\left(\frac{x}{ax+b}\right) \quad .$$

Consequentemente,

$$\int_{\infty}^{V_m} (z-1)\frac{\mathrm{d}V_m}{V_m} = -\ln\left(\frac{V_m}{V_m-b}\right) - \left(\frac{a}{RT^{1.5}b}\right)\ln\left(\frac{V_m}{V_m+b}\right) \quad .$$

Substituindo na expressão de $\ln \varphi^*$, eq. (473),

$$\ln \varphi_i^* = (z_i^*-1) - \ln z_i^* + \ln\left(\frac{V_m^*}{V_m^*-b}\right) + \left(\frac{a}{RT^{1.5}b}\right)\ln\left(\frac{V_m^*}{V_m^*+b}\right) \quad ,$$

$$= (z_i^*-1) - \ln z_i^* - \ln\left(1-\frac{b}{V_m^*}\right) - \left(\frac{a}{RT^{1.5}b}\right)\ln\left(1+\frac{b}{V_m^*}\right) \quad . \qquad (69.2)$$

Muitas vezes a eq. (69.2) é apresentada de forma a que no segundo membro figure apenas o factor de compressibilidade, z_i*. Fazendo A=(aP)/(R$^2T^{2.5}$) e B=(bP)/(RT) obtém-se,

$$\ln \varphi_i^* = (z_i^*-1) - \ln\left(z_i^*-B\right) - \left(\frac{A}{B}\right)\ln\left(1+\frac{B}{z_i^*}\right) \quad . \qquad (69.3)$$

Da eq. (474) obtém-se de imediato a eq. (69.2).

Para o cálculo do coeficiente de fugacidade (e da fugaciddae) do árgon à temperatura de 273.15 K e à pressão de 10MPa tem de se determinar o volume molar (ou do coeficiente de compressibilidade) do gás nestas condições. Para tal recorre-se à eq.(325), pg. 345,

$$V_m^{*3} - \frac{RT}{P}V_m^{*2} - \left(b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{a}{PT^{1/2}}\right)V_m^* - \frac{ab}{PT^{1/2}} = 0 \quad . \qquad (325)$$

onde $b = 0.08664(RT_c/P_c)$ e $a = 0.42748\times(R^2T_c^{5/2}/P_c)$. Da Tabela 1 do Apêndice 2 retira-se T_c= 150.66 K e P_c=4860 kPa e, então, a=1.6941×10^7 bar·cm^6·K$^{0.5}$·mol^{-2} e b=22.33 cm^3·mol^{-1}. Substituindo valores na eq. (325) obtém-se (com a pressão expressa em bar e o volume molar em cm^3·mol^{-1}):

$$V_m^{*3} - 227.1V_m^{*2} + 4680.6V_m^* - 228890.2 = 0$$

donde V_m^*=210 cm^3·mol^{-1}, e z^*=(100×210)/(83.1451×273.15)=0.9246, A=0.1987 e B=0.0983 . Substituindo na eq.(69.3),

$$\ln \varphi_i^* = (0.9246-1) - \ln(0.9246-0.0983) - \left(\frac{0.1987}{0.0983}\right)\ln\left(1+\frac{0.0983}{0.9246}\right)$$

$$= -0.0888$$

e $\varphi = e^{-0.0888} = 0.9150$,

A fugacidade é f^*=0.9150×10MPa=9.15 MPa. Este valor é praticamente o mesmo que o obtido no Exercício 68.

Qualquer das eqs. (468) ou (469) permite concluir que os coeficientes de fugacidade e as próprias fugacidades podem ser encontrados por aplicação do princípio dos estados correspondentes, bastando para isso que os integrais que figuram nos segundos membros dessas equações sejam reescritos em termos das variáveis reduzidas. Na figura 134 e na Tabela 50 mostram-se alguns dos resultados obtidos por Lydersen *et al.* (1955) para os coeficientes de fugacidade das substâncias puras mais comuns (para as quais z_c=0.27) em função das variáveis reduzidas P_r e T_r, usando z_c como terceiro parâmetro no princípio dos estados correspondentes. A Tabela 50 indica, também, as correcções a aplicar (D_a ou D_b) para as substâncias com $z_c \neq 0.27$.

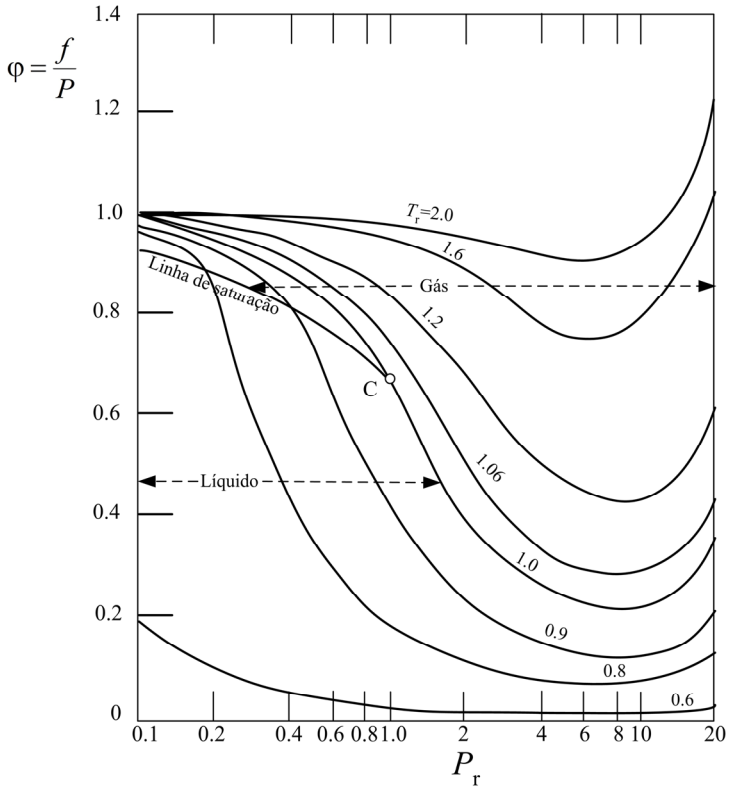


Figura 134. Coeficiente de fugacidade, $\varphi=f/P$, em função das coordenadas reduzidas, P_r e T_r, para substâncias com z_c=0.27. (Adaptado de O. A. Hougen, K. M. Watson, R. A. Ragatz, *Princípios dos processos químicos*, II Parte, ed. Lopes da Silva, Porto (1973)).

Tabela 50.
Coeficiente de fugacidade, $\varphi=f/P$, em função das coordenadas reduzidas, P_r e T_r, para substâncias com z_c=0.27. D_a e D_b são factores a aplicar quando $z_c\neq0.27$. (Adaptado de O. A. Hougen, K. M. Watson, R. A. Ragatz, *Princípios dos processos químicos*, II Parte, ed. Lopes da Silva, Porto (1973)).[(a)]

	P_r=0.05			0.10			0.20			0.40		
T_r	D_b	φ	D_a	D_b	φ	D_a	D_b	φ	D_a	D_b	φ	D_a
0.50		0.015			0.0102			0.00518			0.0027	
0.60	7.9	0.170	12.50	8.4	0.111	12.80	11.05	0.0563	13.5	10.90	0.0291	14.4
0.70	0.06	0.975	0.13	3.3	0.640	6.40	4.20	0.325	6.80	4.70	0.168	7.5
0.80	0.02	0.980	0.06	0.04	0.961	0.18	2.85	0.848	2.90	2.41	0.437	3.5
0.90	0.01	0.986	0.03	0.03	0.972	0.11	0.07	0.922	0.23	0.21	0.820	0.38
0.96	0.01	0.989	0.03	0.01	0.979	0.08	0.05	0.939	0.17	0.150	0.860	0.28
1.00	0.00	0.991	0.02	0.02	0.983	0.06	0.05	0.947	0.14	0.11	0.879	0.23
1.50	0.00	0.998	0.01	–0.01	0.996	0.01	–0.01	0.987	0.02	–0.02	0.973	0.05
2.00	0.00	0.999	0.01		0.999	0.06		0.992	0.13		0.987	0.15
	P_r=0.80			1.0			2.0	4.0	8.0	10.0	20.0	30.0
T_r	D_b	φ	D_a	D_b	φ	D_a	φ	φ	φ	φ	φ	φ
0.50		0.0014			0.0012							0.0071
0.60	10.18	0.0155	15.40	10.14	0.0134	15.70	0.008	0.0052	0.005	0.0058	0.0127	0.0396
0.70	5.03	0.0890	8.00	5.30	0.0734	8.00	0.043	0.0286	0.025	0.0270	0.0547	0.144
0.80	2.60	0.231	4.22	2.70	0.191	4.40	0.110	0.0727	0.062	0.0648	0.121	0.271
0.90	1.15	0.496	1.77	1.20	0.409	1.88	0.236	0.155	0.131	0.134	0.222	0.469
0.96	0.60	0.688	0.68	0.57	0.569	0.82	0.332	0.219	0.182	0.186	0.296	0.595
1.00	0.27	0.745	0.38	0.36	0.665	0.42	0.396	0.263	0.219	0.223	0.348	0.679
1.50	–0.01	0.944	0.06	–0.01	0.931	0.06	0.863	0.768	0.712	0.724	0.976	1.545
2.00		0.981	0.15		0.979	0.15	0.960	0.929	0.923	0.947	1.224	1.784
4.00							1.000	0.991	0.999	1.010	1.204	1.476
6.00							1.000	0.996	1.005	1.024	1.171	1.372
8.00							1.001	1.001	1.010	1.027	1.148	1.306
10.00							1.003	1.003	1.015	1.031	1.146	1.224
15.00							1.008	1.025	1.057	1.071	1.145	1.220

[(a)] Para $z_c\neq0.27$ é $\varphi_{z_c\neq0.27}=\varphi_{z_c=0.27}\times\left[10^{D(z_c-0.27)}\right]$, sendo D=$D_a$ se z_c>0.27 e D=D_b se z_c<0.27. A linha horizontal separa os valores referentes ao líquido (acima da linha) dos valores referentes ao gás (abaixo da linha).

Existem tratamentos equivalentes para este asssunto segundo a abordagem de Pitzer, envolvendo o factor acêntrico (ω), que podem ser encontrados na maior parte dos livros de Termodinâmica para engenharia química.

Seguindo o mesmo raciocínio pode chegar-se a expressões formalmente análogas às eqs. (468) e (469) para os casos em que a substância i é um dos componentes de uma mistura:

$$\ln\varphi_i=\frac{1}{RT}\int_0^P\left(V_{m,i}-\frac{RT}{P}\right)dP \quad , \tag{475}$$

e

$$\ln \varphi_{\mathrm{i}} = \int_0^P \left(z_{\mathrm{i}} - 1\right) \mathrm{d} \ln P \quad , \tag{476}$$

onde $V_{\mathrm{m,i}}$ e z_{i} são propriedades parciais de i na mistura. Registe-se a este respeito que, sendo $z=(PV_{\mathrm{m}})/(\mathrm{R}T)$ o factor de compressibilidade da mistura global, na qual existe uma quantidade de substância total igual a $n = \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} n_{\mathrm{i}}$ e onde, portanto, $V_{\mathrm{m}}=V/n=V/\sum n_{\mathrm{i}}$, vem, por definição de propriedade parcial,

$$\begin{aligned} z_{\mathrm{i}} &= \left[\frac{\partial(nz)}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right]_{P,T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} \\ &= \frac{P}{\mathrm{R}T}\left[\frac{\partial(nV_{\mathrm{m}})}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right]_{P,T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} \\ &= \frac{PV_{m,i}}{\mathrm{R}T} \end{aligned} \tag{477}$$

onde $V_{\mathrm{m,i}}$ é o volume molar parcial de i na mistura.

Exercício 70

Calcular os coeficientes de fugacidade dos componentes de uma mistura de etano e propano, em que a fracção molar de etano é x_1= 0.95, à pressão de 177 kPa e à temperatura de 200 K. Considerar que a mistura obedece à equação de virial e que os segundos coeficientes de virial à temperatura indicada são (em $\mathrm{cm^3 mol^{-1}}$) B_{11}= –433, B_{22}= –991, B_{12}= –650. O componente 1 é o etano.

Resolução

Supondo que a mistura gasosa obdece à equação de virial na forma

$$z = 1 + B'P \quad , \tag{289}$$

onde B' é o segundo coeficiente de virial da mistura, dado que $B'=B/\mathrm{R}T$ tem-se sucessivamente

$$z = 1 + \frac{B}{R\mathrm{T}}P \quad ,$$

$$nz = n + \frac{nB}{R\mathrm{T}}P$$

$$z_{\mathrm{i}} = \left[\frac{\partial(nz)}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right]_{P,T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}$$

$$= 1 + \frac{P}{\mathrm{R}T}\left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right]_{P,T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} \quad .$$

Por definição de propriedade molar parcial, $B_{\mathrm{i}} = \left[\partial(nB)/\partial n_{\mathrm{i}}\right]_{T,P,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}$ é o segundo coeficiente de virial molar parcial do componente i na mistura, donde

$$z_{\mathrm{i}} = 1 + \frac{P}{\mathrm{R}T} B_{\mathrm{i}} \quad . \tag{70.1}$$

Tratando-se de uma mistura binária de componentes etano(1)+propano(2), é

$$B = {y_1}^2 B_{11} + 2\, y_1\, y_2\, B_{12} + {y_2}^2 B_{22} \quad . \tag{295}$$

A equação anterior pode ser desenvolvida numa outra forma, que é

$$B = y_1(1 - y_2)B_{11} + 2\, y_1\, y_2\, B_{12} + y_2(1 - y_1)\, B_{22}$$

$$= y_1 B_{11} + y_2\, B_{22} + y_1\, y_2\, (2B_{12} - B_{11} - B_{22})$$

que surge geralmente escrita como

$$B = y_1 B_{11} + y_2\, B_{22} + y_1\, y_2\, \delta_{12} \ ,$$

considerando que $\delta_{12}=2B_{12}-B_{11}-B_{22}$. Calculando o segundo coeficiente de virial molar parcial do componente 1, temos

$$nB = n_1 B_{11} + n_2\, B_{22} + \frac{n_1\, n_2}{n}\delta_{12} \ ;$$

δ_{12} depende apenas da temperatura através dos coeficientes de virial B_{11}, B_{22} e cruzado B_{12} , e portanto:

$$B_1 = \left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1}\right]_{P,T,n_2}$$

$$= B_{11} + \left[\frac{(n_1 + n_2)n_2 - n_1 n_2}{n^2}\right]\delta_{12}$$

$$= B_{11} + \frac{{n_2}^2}{n^2}\delta_{12} \quad ,$$

pelo que

$$B_1 = B_{11} + {y_2}^2\, \delta_{12} \quad . \tag{70.2}$$

Substituindo o resultado anterior na equação (70.1), vem

$$z_1 = 1 + \left(\frac{P}{\mathrm{R}T}\right)(B_{11} + {y_2}^2\, \delta_{12}) \quad , \tag{70.3}$$

resultado que, substituido na eq. (456), origina

$$\ln \varphi_1 = \int_0^P \left[\left(\frac{P}{\mathrm{R}T}\right)(B_{11} + {y_2}^2 \delta_{12})\right] \mathrm{d}\ln P \quad ,$$

ou, tendo em conta que o cálculo é efectuado a temperatura constante,

$$\ln \varphi_1 = \left(\frac{1}{\mathrm{R}T}\right)(B_{11} + {y_2}^2 \delta_{12}) \int_0^P P \frac{\mathrm{d}P}{P}$$

ou seja

$$\ln \varphi_1 = \left(\frac{P}{RT} \right) (B_{11} + y_2{}^2 \delta_{12}) \quad . \tag{478}$$

Da mesma forma se chega a

$$\ln \varphi_2 = \left(\frac{P}{RT} \right) (B_{22} + y_1{}^2 \delta_{12}) \quad .$$

Efectuando os cálculos, vem

$$\delta_{12} = 2\times(-650) - (-433) - (-991) = 124 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\ln \varphi_1 = \left(\frac{177 \times 10^3}{8.31451 \times 200} \right) \left[(-433 \times 10^{-6}) + (0.05)^2 \times (124 \times 10^{-6}) \right]$$

$$= -0.0461$$

$$\varphi_1 = 0.9549$$

e

$$\ln \varphi_2 = \left(\frac{177 \times 10^3}{8.31451 \times 200} \right) \left[(-991 \times 10^{-6}) + (0.95)^2 \times (124 \times 10^{-6}) \right]$$

$$= -0.0936$$

$$\varphi_2 = 0.9106$$

Tendo em consideração a eq. (450), as fugacidades do etano e do propano na mistura são:

$$f_1 = \varphi_1 y_1 P = 0.9549 \times 0.95 \times 177 = 160.6 \text{ kPa}$$

e

$$f_2 = \varphi_2 y_2 P = 0.9106 \times 0.05 \times 177 = 8.1 \text{ kPa}$$

A aplicação das eqs. (475) e (476) ao cálculo dos coeficientes de fugacidade depara-se muitas vezes com um inconveniente que importa ultrapassar. Como se disse, acontece que a maior parte das equações de estado adequadas ao cálculo do equilíbrio líquido+vapor (nomeadamente as equações de estado cúbicas, ou outras que se apliquem simultaneamente à fase líquida e à fase gasosa) não são explicitáveis em ordem ao volume molar, sendo-o, no entanto, e com facilidade, em ordem à pressão (*cf*, por exemplo, as equações de estado da família da equação de van der Waals). Esta circunstância aconselha a que se procure transformar a função integranda que figura na eq. (475) de modo a que nos libertemos do cálculo do volume molar parcial,

$$V_{\text{m,i}} = \left[\frac{\partial (n V_{\text{m}})}{\partial n_{\text{i}}} \right]_{P,T,n_{\text{j}\neq\text{i}}} \quad .$$

O procedimento para conseguir essa transformação é relativamente longo, mas pode demonstrar-se[158] que a partir da eq. (475) se chega a

$$\ln \varphi_{\mathrm{i}} = \frac{1}{\mathrm{R}T} \int_{V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_{\mathrm{i}}} \right)_{T,V,\mathrm{n}_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} - \frac{\mathrm{R}T}{P} \right] \mathrm{d}V - \ln z \quad , \qquad (479)$$

onde $z=\mathrm{P}V_{\mathrm{m}}/\mathrm{R}T$, e $V=nV_{\mathrm{m}}$ é o volume total da mistura. É claro que os resultados que se obtêm por esta via para os coeficientes de fugacidade, φ_{i} , dependem em boa medida da qualidade da equação de estado que se usar na função integranda. Atendendo a que os limites de integração podem ser bastante largos, desde V finito e relativamente pequeno até infinito (situação em que todas as substâncias têm comportamento de gás perfeito), a selecção da equação de estado é crucial. E sê-lo-á tanto mais quanto, como é sabido da Matemática, a operação de derivação, $(\partial P / \partial n_{\mathrm{i}})_{T,V,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}$, acentua a sensibilidade dos resultados relativamente à dependência de P em ordem às quantidades de substância, n_{i}. Em todo o caso, porém, a operação de integração na eq. (479), como todas as integrações, em geral, vem atenuar as incertezas inerentes à melhor ou pior qualidade da equação de estado[159].

Na maior parte dos casos são conhecidas as expressões dos coeficientes de fugacidade que resultam das equações de estado, calculados por aplicação da eq. (479). Considerando a equação geral das equações de estado cúbicas,

$$P = \frac{\mathrm{R}T}{V_{\mathrm{m}} - \mathrm{b}} - \frac{\theta}{V_{\mathrm{m}}^{\,2} + \delta V_{\mathrm{m}} + \varepsilon} \quad , \qquad (329)$$

o resultado pode exprimir-se pela eq. (480), que dá o coeficiente de fugacidade de qualquer dos componentes, i, em misturas que possam ser representadas com boa aproximação por equações de estado desse tipo:

---

(158) *cf.*, por exemplo, L. Q. Lobo *Termodinâmica do equilíbrio de fases fluidas, Cadernos de Engenharia Química* Nº 6, DEQ, FCTUC, 2000.

(159) *cf.* M. L. F. L. Rebola, A. G. M. Ferreira, R. M. O. Quinta - Ferreira, L. Q. Lobo, *Proceedings CHEMPOR´85 (4th International Conference on Chemical Engineering*), Vol.2, U. Coimbra, 1985 (09/1-09/9).

$$\ln \varphi_{\mathrm{i}} = \left\{ \frac{1}{(\delta^2 - 4\varepsilon)^{1/2}} \frac{1}{n} \left[\frac{\partial (n^2 \theta / \mathrm{R}T)}{\partial n_{\mathrm{i}}} \right]_{T, n_{\mathrm{j} \neq \mathrm{i}}} - \frac{(\theta / \mathrm{R}T) \Delta n_{\mathrm{i}}}{2(\delta^2 - 4\varepsilon)^{3/2}} \right\}$$

$$\times \ln \left\{ \frac{2V + \delta - (\delta^2 - 4\varepsilon)^{1/2}}{2V + \delta + (\delta^2 - 4\varepsilon)^{1/2}} \right\} + \frac{\theta / \mathrm{R}T}{(\delta^2 - 4\varepsilon)^{1/2}}$$

$$\times \left\{ \frac{\left[\frac{\partial (n\delta)}{\partial n_{\mathrm{i}}} \right]_{T, n_{\mathrm{j} \neq \mathrm{i}}} - \frac{\Delta n_{\mathrm{i}}}{2(\delta^2 - 4\varepsilon)^{1/2}}}{2V + \delta - (\delta^2 - 4\varepsilon)^{1/2}} - \frac{\left[\frac{\partial (n\delta)}{\partial n_{\mathrm{i}}} \right]_{T, n_{\mathrm{j} \neq \mathrm{i}}} + \frac{\Delta n_{\mathrm{i}}}{2(\delta^2 - 4\varepsilon)^{1/2}}}{2V + \delta + (\delta^2 - 4\varepsilon)^{1/2}} \right\}$$

$$+ \frac{\left[\frac{\partial (n\mathrm{b})}{\partial n_{\mathrm{i}}} \right]_{T, n_{\mathrm{j} \neq \mathrm{i}}}}{V - \mathrm{b}} - \ln \left[\frac{V - \mathrm{b}}{V} \right] - \ln z \quad , \tag{480}$$

onde

$$\Delta n_{\mathrm{i}} = \frac{1}{n} \left\{ \left[\frac{\partial (n^2 \delta^2)}{\partial n_{\mathrm{i}}} \right]_{T, n_{\mathrm{j} \neq \mathrm{i}}} - 4 \left[\frac{\partial (n^2 \varepsilon^2)}{\partial n_{\mathrm{i}}} \right]_{T, n_{\mathrm{j} \neq \mathrm{i}}} \right\}$$

Na Tabela 51 apresentam-se de forma explícita as expressões que se obtêm para os coeficientes de fugacidade do componente i, genérico, a partir de algumas equações de estado cúbicas de utilização mais comum considerando as seguintes regras de mistura simples para o parâmetro atractivo a e para o parâmetro repulsivo, b:

$$\mathrm{a}_{\mathrm{mistura}} = \sum_{\mathrm{i}} \sum_{\mathrm{j}} y_{\mathrm{i}} \, y_{\mathrm{j}} \, \mathrm{a}_{\mathrm{ij}} \quad , \tag{346}$$

e

$$\mathrm{b}_{\mathrm{mistura}} = \sum_{\mathrm{i}} y_{\mathrm{i}} \, \mathrm{b}_{\mathrm{ii}} \quad . \tag{352}$$

Tabela 51.
Coeficiente de fugacidade, φ_i, a partir de algumas equações de estado cúbicas.

Designação	Equação de estado	Coeficiente de fugacidade do componente i: $\ln\varphi_i = \ln\frac{f_i}{x_i P}$
van der Waals	$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$	$\ln\varphi_i = \ln\left(\frac{V_m}{V_m - b}\right) + \frac{b_{ii}}{V_m - b} - \frac{2\sum_{k=1} x_k a_{ik}}{V_m RT} - \ln z$ eq.(481)
Redlich e Kwong	$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{0.5} V_m (V_m + b)}$	$\ln\varphi_i = \ln\left(\frac{V_m}{V_m - b}\right) + \frac{b_{ii}}{V_m - b} - \frac{2\sum_{k=1} x_k a_{ik}}{RT^{3/2} b} \ln\left(\frac{V_m + b}{V_m}\right) - \ln z - \frac{ab_{ii}}{RT^{3/2} b^2}\left[\ln\left(\frac{V_m + b}{V_m}\right) - \frac{b}{V_m + b}\right]$ eq.(482)
Soave	$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m (V_m + b)}$	$\ln\varphi_i = \frac{b_{ii}}{b}(z-1) - \ln(z - B) - \frac{A}{B}\left[\frac{2\sum_{k=1} x_k a_{ik}}{a} - \frac{b_{ii}}{b}\right] \ln\left(1 + \frac{b}{V_m}\right)$ eq.(483)
Peng e Robinson	$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m (V_m + b) + b(V_m - b)}$	$\ln\varphi_i = \frac{b_{ii}}{b}(z-1) - \ln(z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B}\left[\frac{2\sum_{k=1} x_k a_{ik}}{a} - \frac{b_{ii}}{b}\right] \ln\left[\frac{z + B(1+\sqrt{2})}{z + B(1-\sqrt{2})}\right]$ eq.(484)

Nas equações de estado de Soave e de Peng e Robinson $A = aP/(RT)^2$ e $B = bP/RT$.
As eqs. (481) a (484) tal como estão escritas fornecem os valores de $\ln\varphi_i$ para a fase líquida. Os $\ln\varphi_i$ para a fase gasosa são dados pelas mesmas equações substituindo as fracções molares x_i por y_i.

Exercício 71

Estabelecer a expressão do coeficiente de fugacidade do componente i numa mistura a partir da equação de estado de Soave,

$$P = \frac{\mathrm{R}T}{V_\mathrm{m} - \mathrm{b}} - \frac{\mathrm{a}(T)}{V_\mathrm{m}(V_\mathrm{m} + \mathrm{b})} \quad , \tag{327}$$

supondo que são aplicáveis as regras de mistura de van der Waals, eqs. (346) e (352).

Resolução

Para simplificar a notação vamos escrever $a_{mistura}$=a e $b_{mistura}$=b.

Como a eq. (479) envolve uma derivação a volume total constante, $(\partial P/\partial n_\mathrm{i})_{T,V,\mathrm{n}_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}$, e uma integração no volume total, convém escrever a equação de estado em termos do volume total, V (=$n\times V_\mathrm{m}$):

$$P = \frac{\mathrm{R}T}{V/n - (n\mathrm{b})/n} - \frac{\mathrm{a}(T)}{(V/n)\left[V/n + (n\mathrm{b})/n\right]}$$

ou

$$P = n\frac{\mathrm{R}T}{V - (n\mathrm{b})} - \frac{n(n\mathrm{a})}{V\left[V + (n\mathrm{b})\right]} \tag{71.1}$$

Derivando P em ordem à quantidade de substância do componente i, n_i, (a T, V, e $n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}$ constantes) obtém-se para a derivada $(\partial P/\partial n_\mathrm{i})_{T,V,\mathrm{n}_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}$ que figura na eq. (479), a seguinte expressão:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_\mathrm{i}}\right)_{T,V,\mathrm{n}_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} = \frac{\mathrm{R}T}{\left[V - (n\mathrm{b})\right]} + n\frac{\mathrm{R}T}{\left[V - (n\mathrm{b})\right]^2}\left[\frac{\partial(n\mathrm{b})}{\partial n_\mathrm{i}}\right]_{T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} - \frac{(n\mathrm{a})}{V\left[V + (n\mathrm{b})\right]}$$

$$- n\frac{V\left[V + (n\mathrm{b})\right]\left[\partial(n\mathrm{a})/\mathrm{d}n_\mathrm{i}\right]_{T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} - (n\mathrm{a})V\left[\partial(n\mathrm{b})/\mathrm{d}n_\mathrm{i}\right]_{T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}}{V^2\left[V + (n\mathrm{b})\right]^2}$$

$$= \frac{\mathrm{R}T}{\left[V - (n\mathrm{b})\right]} + n\frac{\mathrm{R}T}{\left[V - (n\mathrm{b})\right]^2}\left[\frac{\partial(n\mathrm{b})}{\partial n_\mathrm{i}}\right]_{T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} - \frac{(n\mathrm{a})}{V\left[V + (n\mathrm{b})\right]}$$

$$- n\frac{\left[\partial(n\mathrm{a})/\mathrm{d}n_\mathrm{i}\right]_{T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}}{V\ \left[V + (n\mathrm{b})\right]} + n\frac{(n\mathrm{a})\left[\partial(n\mathrm{b})/\mathrm{d}n_\mathrm{i}\right]_{T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}}{V\ \left[V + (n\mathrm{b})\right]^2}$$

$$= \frac{\mathrm{R}T}{\left[V - (n\mathrm{b})\right]} + n\frac{\mathrm{R}T}{\left[V - (n\mathrm{b})\right]^2}\left[\frac{\partial(n\mathrm{b})}{\partial n_\mathrm{i}}\right]_{T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}$$

$$- n\frac{\mathrm{a} + \left[\partial(n\mathrm{a})/\mathrm{d}n_\mathrm{i}\right]_{T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}}{V\ \left[V + (n\mathrm{b})\right]} + n\frac{(n\mathrm{a})\left[\partial(n\mathrm{b})/\mathrm{d}n_\mathrm{i}\right]_{T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}}{V\ \left[V + (n\mathrm{b})\right]^2} \quad .$$

Consequentemente,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_\mathrm{i}}\right)_{T,V,\mathrm{n}_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} - \frac{\mathrm{R}T}{V} = \left\{\frac{\mathrm{R}T}{\left[V - (n\mathrm{b})\right]} - \frac{\mathrm{R}T}{V}\right\} + n\frac{\mathrm{R}T}{\left[V - (n\mathrm{b})\right]^2}\left[\frac{\partial(n\mathrm{b})}{\partial n_\mathrm{i}}\right]_{T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}$$

$$-n\frac{\mathrm{a}+\left[\partial(n\mathrm{a})/\mathrm{d}n_{\mathrm{i}}\right]_{T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}}{V\ \left[V+(n\mathrm{b})\right]}+n\frac{(n\mathrm{a})\left[\partial(n\mathrm{b})/\mathrm{d}n_{\mathrm{i}}\right]_{\mathrm{T},\mathrm{n}_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}}{V\ \left[V+(n\mathrm{b})\right]^2}\ .$$

Trabalhando o termo {...}, vem

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right)_{T,V,\mathrm{n}_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}-\frac{\mathrm{R}T}{V}=\frac{\mathrm{RT}(n\mathrm{b})}{V\left[V-(n\mathrm{b})\right]}+n\frac{\mathrm{R}T}{\left[V-(n\mathrm{b})\right]^2}\left[\frac{\partial(n\mathrm{b})}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right]_{T,\mathrm{n}_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}$$

$$-n\frac{\mathrm{a}+\left[\partial(n\mathrm{a})/\mathrm{d}n_{\mathrm{i}}\right]_{\mathrm{T},\mathrm{n}_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}}{V\ \left[V+(n\mathrm{b})\right]}$$

$$+n\frac{(n\mathrm{a})\left[\partial(n\mathrm{b})/\mathrm{d}n_{\mathrm{i}}\right]_{T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}}{V\ \left[V+(n\mathrm{b})\right]^2}\quad . \tag{71.2}$$

Admitindo que $\mathrm{a}=\sum_{\mathrm{i}}\sum_{\mathrm{j}}x_{\mathrm{i}}\,x_{\mathrm{j}}\,\mathrm{a}_{\mathrm{ij}}$ e $\mathrm{b}=\sum_{\mathrm{i}}x_{\mathrm{i}}\,\mathrm{b}_{\mathrm{ii}}$, as derivadas $\mathrm{a_i}=\left[\partial(n\mathrm{a})/\partial n_{\mathrm{i}}\right]_{T,\,\mathrm{n}_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}$ e $\mathrm{b_i}=\left[\partial(n\mathrm{b})/\partial n_{\mathrm{i}}\right]_{T,\,\mathrm{n}_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}$ podem determinar-se da maneira que a seguir se mostra. Começando por $\mathrm{b_i}=\left[\partial(n\mathrm{b})/\partial n_{\mathrm{i}}\right]_{T,\,\mathrm{n}_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}$, devido à sua maior simplicidade de cálculo, tem-se:

$$n\mathrm{b}=n\sum_{\mathrm{i}}\frac{n_{\mathrm{i}}}{n}\mathrm{b}_{\mathrm{ii}}=\sum_{\mathrm{i}}n_{\mathrm{i}}\mathrm{b}_{\mathrm{ii}}$$

e, consequentemente, $\mathrm{b_i}=\left[\partial(n\mathrm{b})/\partial n_{\mathrm{i}}\right]_{T,\,\mathrm{n}_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}=\mathrm{b}_{\mathrm{ii}}$. Para o cálculo de $\mathrm{a_i}=\left[\partial(n\mathrm{a})/\partial n_{\mathrm{i}}\right]_{T,\,\mathrm{n}_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}$ convém primeiro mudar os índices i e j dos somatórios de a para que se possam calcular as derivadas com maior facilidade (*cf.* por exemplo a ref. [6]). É evidente que

$$\mathrm{a}=\sum_{\mathrm{i}}\sum_{\mathrm{j}}x_{\mathrm{i}}\,x_{\mathrm{j}}\,\mathrm{a}_{\mathrm{ij}}=\sum_{\mathrm{k}}\sum_{\mathrm{l}}x_{\mathrm{k}}\,x_{\mathrm{l}}\,\mathrm{a}_{\mathrm{kl}}\ .$$

Ora

$$n\mathrm{a}=n\sum_{\mathrm{k}}\sum_{\mathrm{l}}\frac{n_{\mathrm{k}}}{n}\frac{n_{\mathrm{l}}}{n}\mathrm{a}_{\mathrm{kl}}=\frac{1}{n}\sum_{\mathrm{k}}\sum_{\mathrm{l}}n_{\mathrm{k}}\,n_{\mathrm{l}}\,\mathrm{a}_{\mathrm{kl}}\ .$$

Derivando em ordem a n_{i} temos,

$$\left[\frac{\partial(n\mathrm{a})}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right]_{T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}=-\frac{1}{n^2}\sum_{\mathrm{k}}\sum_{\mathrm{l}}n_{\mathrm{k}}\,n_{\mathrm{l}}\,\mathrm{a}_{\mathrm{kl}}+\frac{1}{n}\left[\frac{\partial}{\partial n_{\mathrm{i}}}\left(\sum_{\mathrm{k}}\sum_{\mathrm{l}}n_{\mathrm{k}}\,n_{\mathrm{l}}\,\mathrm{a}_{\mathrm{kl}}\right)\right]_{T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}$$

$$=-\sum_{\mathrm{k}}\sum_{\mathrm{l}}x_{\mathrm{k}}\,x_{\mathrm{l}}\,\mathrm{a}_{\mathrm{kl}}+\frac{1}{n}\left[\frac{\partial}{\partial n_{\mathrm{i}}}\left(\sum_{\mathrm{k}}\sum_{\mathrm{l}}n_{\mathrm{k}}\,n_{\mathrm{l}}\,\mathrm{a}_{\mathrm{kl}}\right)\right]_{T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}$$

$$= -\mathrm{a} + \frac{1}{n}\left[\frac{\partial}{\partial n_\mathrm{i}}\left(\sum_\mathrm{k}\sum_\mathrm{l} n_\mathrm{k}\, n_\mathrm{l}\, \mathrm{a_{kl}}\right)\right]_{T,\, n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} \qquad (71.3)$$

O cálculo da derivada vem facilitado se o duplo somatório for decomposto em somas que excluam o número de moles n_i:

$$\sum_\mathrm{k}\sum_\mathrm{l} n_\mathrm{k}\, n_\mathrm{l}\, \mathrm{a_{kl}} = \sum_\mathrm{k} n_\mathrm{k} \sum_\mathrm{l} n_\mathrm{l}\, \mathrm{a_{kl}} = \sum_\mathrm{k} n_\mathrm{k} \left(\sum_\mathrm{l}{}' n_\mathrm{l}\, \mathrm{a_{kl}} + n_\mathrm{i}\, \mathrm{a_{ki}}\right)$$

onde o somatório $\sum_\mathrm{l}{}'$ significa que o componente i é excluido da soma no índice l. Continuando o desenvolvimento,

$$\sum_\mathrm{k}\sum_\mathrm{l} n_\mathrm{k}\, n_\mathrm{l}\, \mathrm{a_{kl}} = \sum_\mathrm{k}\sum_\mathrm{l}{}' n_\mathrm{k} n_\mathrm{l}\, \mathrm{a_{kl}} + \sum_\mathrm{k} n_\mathrm{k} n_\mathrm{i}\, \mathrm{a_{ki}}$$

$$= \sum_\mathrm{l}{}' n_\mathrm{l}\left(\sum_\mathrm{l}{}' n_\mathrm{k}\, \mathrm{a_{kl}} + n_\mathrm{i}\, \mathrm{a_{il}}\right) + \sum_\mathrm{k} n_\mathrm{k}\, n_\mathrm{i}\, \mathrm{a_{ki}}$$

$$= \sum_\mathrm{k}{}' \sum_\mathrm{l}{}' n_\mathrm{k} n_\mathrm{l}\, \mathrm{a_{kl}} + \sum_\mathrm{l}{}' n_\mathrm{l} n\mathrm{i}\, \mathrm{a_{il}} + \sum_\mathrm{k} n_\mathrm{k} n_\mathrm{i}\, \mathrm{a_{ki}} \quad .$$

$$= \sum_\mathrm{k}{}' \sum_\mathrm{l}{}' n_\mathrm{k} n_\mathrm{l}\, \mathrm{a_{kl}} + \sum_\mathrm{l}{}' n_\mathrm{l} n_\mathrm{i}\, \mathrm{a_{il}} + \sum_\mathrm{k}{}' n_\mathrm{k} n_\mathrm{i}\, \mathrm{a_{ki}} + n_\mathrm{i}^2 \mathrm{a_{ii}} \, .$$

Obviamente os termos $\sum_\mathrm{l}{}' n_\mathrm{l} n_\mathrm{i}\, \mathrm{a_{il}}$ e $\sum_\mathrm{k}{}' n_\mathrm{k} n_\mathrm{i}\, \mathrm{a_{ki}}$ são iguais, logo,

$$\sum_\mathrm{k}\sum_\mathrm{l} n_\mathrm{k}\, n_\mathrm{l}\, \mathrm{a_{kl}} = \sum_\mathrm{k}{}' \sum_\mathrm{l}{}' n_\mathrm{k} n_\mathrm{l}\, \mathrm{a_{kl}} + 2n_\mathrm{i} \sum_\mathrm{k}{}' n_\mathrm{k}\, \mathrm{a_{ki}} + n_\mathrm{i}^2 \mathrm{a_{ii}} \quad .$$

Consequentemente,

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_\mathrm{i}}\left(\sum_\mathrm{k}\sum_\mathrm{l} n_\mathrm{k}\, n_\mathrm{l}\, \mathrm{a_{kl}}\right)\right]_{T,\, n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} = 2\sum_\mathrm{k}{}' n_\mathrm{k}\, \mathrm{a_{ki}} + 2n_\mathrm{i}\mathrm{a_{ii}}$$

$$= 2\sum_\mathrm{k} n_\mathrm{k}\, \mathrm{a_{ki}} \quad .$$

Portanto

$$\mathrm{a_i} = \left[\frac{\partial(n\mathrm{a})}{\partial n_\mathrm{i}}\right]_{T,\, n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} = -\mathrm{a} + 2\sum_\mathrm{k} x_\mathrm{k}\, \mathrm{a_{ki}} \quad ,$$

ou, ainda,

$$\mathrm{a_i} + \mathrm{a} = 2\sum_\mathrm{k} x_\mathrm{k}\, \mathrm{a_{ki}} \qquad (71.4)$$

Substituindo a eq. (71.2) na eq. (479) obtém-se

$$\ln \varphi_\mathrm{i} = (n\mathrm{b})\int_V^\infty \frac{\mathrm{d}V}{V\left[V - (n\mathrm{b})\right]} + n\left[\frac{\partial(n\mathrm{b})}{\partial n_\mathrm{i}}\right]_{T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} \int_V^\infty \frac{\mathrm{d}V}{\left[V - (n\mathrm{b})\right]^2}$$

$$-\left(\frac{n}{\mathrm{R}T}\right)\left\{\mathrm{a}+\left[\frac{\partial(n\mathrm{a})}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right]_{T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}\right\}\int_{V}^{\infty}\frac{\mathrm{d}V}{V\ \left[V+(n\mathrm{b})\right]}$$

$$+\left[\frac{(n\mathrm{a})}{\mathrm{R}T}\right]\left[\frac{\partial(n\mathrm{b})}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right]\int_{V}^{\infty}\frac{\mathrm{d}V}{V\ \left[V+(n\mathrm{b})\right]^{2}}-\ln z\ . \qquad (71.5)$$

Resolvendo cada um dos integrais tem-se:

$$\int_{V}^{\infty}\frac{\mathrm{d}V}{V\left[V-(n\mathrm{b})\right]}=-\frac{1}{(n\mathrm{b})}\ln\left(1-\frac{(n\mathrm{b})}{V}\right)$$

$$\int_{V}^{\infty}\frac{\mathrm{d}V}{\left[V-(n\mathrm{b})\right]^{2}}=\frac{1}{V-(n\mathrm{b})}$$

$$\int_{V}^{\infty}\frac{\mathrm{d}V}{V\ \left[V+(n\mathrm{b})\right]}=\frac{1}{(n\mathrm{b})}\ln\left(1+\frac{(n\mathrm{b})}{V}\right)$$

$$\int_{V}^{\infty}\frac{\mathrm{d}V}{V\ \left[V+(n\mathrm{b})\right]^{2}}=\frac{1}{(n\mathrm{b})}\left[\frac{1}{(n\mathrm{b})}\ln\left(1+\frac{(n\mathrm{b})}{V}\right)-\frac{1}{V+(n\mathrm{b})}\right]\ .$$

Substituindo na eq. (71.5), vem

$$\ln\varphi_{\mathrm{i}}=-\ln\left[1-\frac{\mathrm{b}}{V_{\mathrm{m}}}\right]+\frac{\mathrm{b}_{\mathrm{ii}}}{\mathrm{b}}\left[\frac{\mathrm{b}}{V_{\mathrm{m}}-\mathrm{b}}\right]-\left(\frac{\mathrm{a}+\mathrm{a}_{\mathrm{i}}}{\mathrm{R}T\mathrm{b}}\right)\ln\left[1+\frac{\mathrm{b}}{V_{\mathrm{m}}}\right]$$

$$+\left(\frac{\mathrm{ab}_{\mathrm{ii}}}{\mathrm{R}T\mathrm{b}^{2}}\right)\ln\left[1+\frac{\mathrm{b}}{V_{\mathrm{m}}}\right]-\left(\frac{\mathrm{ab}_{\mathrm{ii}}}{\mathrm{R}T\mathrm{b}}\right)\left[\frac{1}{V_{\mathrm{m}}+\mathrm{b}}\right]-\ln z. \qquad (71.6)$$

Tendo em consideração que

$$z=\frac{V_{\mathrm{m}}}{V_{\mathrm{m}}-\mathrm{b}}-\frac{\mathrm{a}}{RT\ (V_{\mathrm{m}}+\mathrm{b})}\quad , \qquad (327.a)$$

é

$$z-1=\frac{V_{\mathrm{m}}}{V_{\mathrm{m}}-\mathrm{b}}-\frac{\mathrm{a}}{RT\ (V_{\mathrm{m}}+\mathrm{b})}-\frac{V_{\mathrm{m}}-\mathrm{b}}{V_{\mathrm{m}}-\mathrm{b}}$$

$$=\frac{\mathrm{b}}{V_{\mathrm{m}}-\mathrm{b}}-\frac{\mathrm{a}}{RT\ (V_{\mathrm{m}}+\mathrm{b})}$$

de modo que a equação (71.6) pode ser simplificada. Associando termos:

$$\ln\varphi_{\mathrm{i}}=-\ln\left[1-\frac{\mathrm{b}}{V_{\mathrm{m}}}\right]+\left(\frac{\mathrm{b}_{\mathrm{ii}}}{\mathrm{b}}\right)\left[\frac{\mathrm{b}}{V_{\mathrm{m}}-\mathrm{b}}-\left(\frac{1}{\mathrm{R}T}\right)\left(\frac{\mathrm{a}}{V_{\mathrm{m}}+\mathrm{b}}\right)\right]$$

$$-\left(\frac{\mathrm{a}}{\mathrm{R}T\mathrm{b}}\right)\left[\frac{\mathrm{a}+\mathrm{a}_{\mathrm{i}}}{\mathrm{a}}-\frac{\mathrm{b}_{\mathrm{ii}}}{\mathrm{b}}\right]\ln\left[1+\frac{\mathrm{b}}{V_{\mathrm{m}}}\right]-\ln z\ .$$

Ou

$$\ln\varphi_{\mathrm{i}}=-\ln\left[1-\frac{\mathrm{b}}{V_{\mathrm{m}}}\right]+\left(\frac{\mathrm{b}_{\mathrm{ii}}}{\mathrm{b}}\right)(z-1)$$

$$-\left(\frac{\mathrm{a}}{\mathrm{R}T\mathrm{b}}\right)\left[\frac{\mathrm{a}+\mathrm{a}_{\mathrm{i}}}{\mathrm{a}}-\frac{\mathrm{b}_{\mathrm{ii}}}{\mathrm{b}}\right]\ln\left[1+\frac{\mathrm{b}}{V_{\mathrm{m}}}\right]-\ln z\ , \qquad (71.7)$$

Tendo em conta a eq. (71.4) e a definição de factor de compressibilidade $z=PV_m/RT$, a eq. (71.7) vem

$$\ln\varphi_i = -\ln\left(z-\frac{Pb}{RT}\right)+\left(\frac{b_{ii}}{b}\right)(z-1)$$
$$-\left(\frac{a}{RTb}\right)\left[\frac{2\sum_k x_k\, a_{ki}}{a}-\frac{b_{ii}}{b}\right]\ln\left[1+\frac{b}{V_m}\right] \quad , \qquad (71.8)$$

ou, fazendo $A=aP/(RT)^2$ e $B=bP/RT$,

$$\ln\varphi_i = -\ln(z-B)+\left(\frac{b_{ii}}{b}\right)(z-1)$$
$$-\frac{A}{B}\left[\frac{2\sum_k x_k\, a_{ki}}{a}-\frac{b_{ii}}{b}\right]\ln\left[1+\frac{b}{V_m}\right] \quad . \qquad (71.9)$$

Fazendo uso da eq. (480), é possível chegar a este resultado mais rapidamente, como se mostra a seguir.

Tendo em consideração que para a equação de Soave os parâmetros da equação geral (329) são $\delta=b$, $\varepsilon=0$ e $\theta=a$, vem:

$$\Delta n_i = \frac{1}{n}\left[\frac{\partial(n^2b^2)}{\partial n_i}\right]_{T,n_{j\neq i}} = \frac{1}{n}\left\{\frac{\partial\left[(nb)(nb)\right]}{\partial n_i}\right\}_{T,n_{j\neq i}}$$
$$= \frac{1}{n}\left\{2(nb)\times\left[\frac{\partial(nb)}{\partial n_i}\right]_{T,n_{j\neq i}}\right\} = 2\frac{1}{n}(nb)b_{ii} = 2\,b\,b_{ii} \quad ,$$

$$\ln\varphi_i = \left\{\frac{1}{b}\times\frac{1}{RT}\times\frac{1}{n}\times\left[\frac{\partial(n^2a)}{\partial n_i}\right]_{T,n_{j\neq i}} - \frac{a}{RTb}\times\frac{b_{ii}}{b}\right\}\times\ln\left\{\frac{2V}{2V+2b}\right\}$$
$$+\frac{a}{RTb}\left\{\frac{b_{ii}-\frac{2bb_{ii}}{2b}}{2V}-\frac{b_{ii}+\frac{2bb_{ii}}{2b}}{2V+2b}\right\}+\frac{b_{ii}}{V-b}-\ln\left[\frac{V-b}{V}\right]-\ln z \, . \quad (71.10)$$

Tem-se

$$\frac{1}{n}\times\left[\frac{\partial(n^2a)}{\partial n_i}\right]_{T,n_{j\neq i}} = \frac{1}{n}\times\left\{\frac{\partial\left[n(na)\right]}{\partial n_i}\right\}_{T,n_{j\neq i}} = \frac{1}{n}(na+na_i) = a+a_i$$

ou, por (71.4),

$$\frac{1}{n}\times\left[\frac{\partial(n^2a)}{\partial n_i}\right]_{T,n_{j\neq i}} = 2\sum_k x_k\, a_{ki} \quad .$$

Substituindo na eq. (71.10), vem

$$\ln\varphi_{\mathrm{i}} = \left\{ \frac{2\sum_{\mathrm{k}} x_{\mathrm{k}}\, a_{\mathrm{ki}}}{\mathrm{R}Tb} - \frac{a}{\mathrm{R}Tb} \times \frac{b_{\mathrm{ii}}}{b} \right\} \times \ln\left(\frac{V_{\mathrm{m}}}{V_{\mathrm{m}} + b} \right)$$

$$- \frac{a}{\mathrm{R}Tb}\left(\frac{b_{\mathrm{ii}}}{V_{\mathrm{m}} + b} \right) + \frac{b_{\mathrm{ii}}}{V_{\mathrm{m}} - b} - \ln\left[\frac{V_{\mathrm{m}} - b}{V_{\mathrm{m}}} \right] - \ln z \quad ,$$

A relação anterior escreve-se, ainda,

$$\ln\varphi_{\mathrm{i}} = \left(\frac{a}{\mathrm{R}Tb} \right) \left\{ \frac{2\sum_{\mathrm{k}} x_{\mathrm{k}}\, a_{\mathrm{ki}}}{a} - \frac{b_{\mathrm{ii}}}{b} \right\} \times \ln\left(\frac{V_{\mathrm{m}}}{V_{\mathrm{m}} + b} \right)$$

$$+ \frac{b_{\mathrm{ii}}}{b} \times \left[\frac{b}{V_{\mathrm{m}} - b} - \frac{a}{\mathrm{R}T} \times \left(\frac{1}{V_{\mathrm{m}} + b} \right) \right] - \ln\left[\frac{V_{\mathrm{m}} - b}{V_{\mathrm{m}}} \right] - \ln z \quad ,$$

que é a eq. (71.7) se tivermos em consideração que

$$z - 1 = \frac{b}{V_{\mathrm{m}} - b} - \frac{a}{RT\,(V_{\mathrm{m}} + b)}$$

Fugacidade das substâncias puras em fases condensadas

A eq. (468) é perfeitamente geral e pode, por isso, ser aplicada ao cálculo da fugacidade de substâncias puras, líquidas ou sólidas (e, também, a gases).

Nas condições gerais, a utilização da equação,

$$\ln\varphi_{\mathrm{i}}^{*} = \ln\frac{f_{\mathrm{i}}^{*}}{P}$$

$$= \frac{1}{\mathrm{R}T} \int_{0}^{P} \left(V_{\mathrm{m,i}}^{*} - \frac{\mathrm{R}T}{P} \right) \mathrm{d}P \quad , \qquad (468)$$

exige o conhecimento de uma equação de estado, $V_{\mathrm{m,i}}^{*} = \mathrm{f}(P,T)$, aplicável ao líquido ou ao sólido desde a pressão zero até à pressão P (*i.e.*, entre os limites de integração, no segundo membro).

Para simplificar a exposição vamos considerar que a substância i é um líquido, puro. A transposição do raciocínio para o caso de i ser sólido é imediata: falar-se-ia em pressão de sublimação em vez de pressão de vapor.

O integral que figura no segundo membro da eq. (468) pode desdobrar-se em

duas parcelas: uma primeira, com limites de integração entre P=0 e a pressão de vapor do líquido i à temperatura considerada, isto é, até ao valor $P = P^*_{\mathrm{i},\sigma}$; e uma segunda parcela correspondente ao intervalo desde $P^*_{\mathrm{i},\sigma}$ até à pressão P. Esquematicamente isto corresponde, na Figura 135, a desdobrar a transformação AC em duas partes: [AC]=[AB]+[BC].

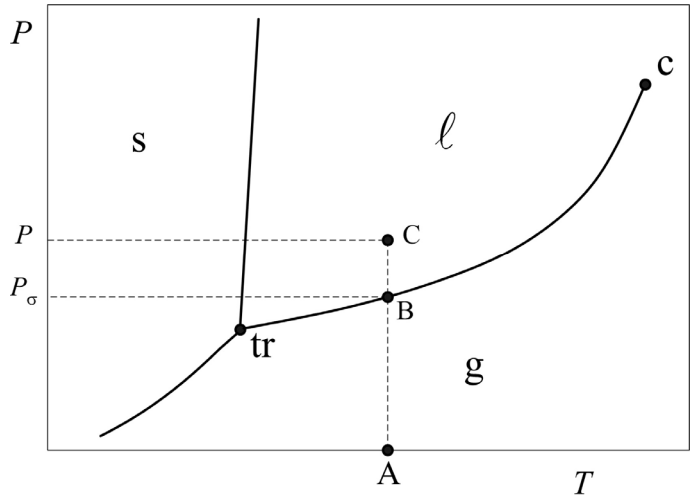


Figura 135. Esquema para o cálculo da fugacidade de um líquido, puro, no estado definido pelo ponto C. À temperatura dos pontos A, B, e C a pressão de vapor da substância é P_σ, correspondente ao equilíbrio líquido+vapor, no ponto B.

Então, teremos:

$$\ln\frac{f^*_{\mathrm{i}}}{P} = \frac{1}{\mathrm{R}T}\int_0^{P^*_{\mathrm{i},\sigma}}\left(V^*_{\mathrm{m,i}} - \frac{\mathrm{R}T}{P}\right)\mathrm{d}P + \frac{1}{\mathrm{R}T}\int_{P^*_{\mathrm{i},\sigma}}^{P}\left(V^*_{\mathrm{m,i}} - \frac{\mathrm{R}T}{P}\right)\mathrm{d}P \quad . \qquad (485)$$

Ora, a primeira parcela do segundo membro desta equação é o coeficiente de fugacidade da substância i, pura, nas condições de saturação; isto é, à temperatura T e à pressão de vapor (de saturação) correspondente, $P^*_{\mathrm{i},\sigma}$.

Porém, como nas condições de saturação há equilíbrio termodinâmico entre a fase líquida e a fase de vapor (e, consequentemente, $f_i^{*,\ell} = f_i^{*,g}$) e ambas as fases estão necessariamente à mesma pressão ($P_{i,\sigma}^*$), conclui-se que os coeficientes de fugacidade, $\varphi_i^{*,\ell}$ e $\varphi_i^{*,g}$, têm que ser iguais:

$$f_i^{*,\ell} = f_i^{*,g} \Rightarrow \varphi_i^{*,\ell} P_{i,\sigma}^* = \varphi_i^{*,g} P_{i,\sigma}^* \Rightarrow \varphi_i^{*,\ell} = \varphi_i^{*,g} (\equiv \varphi_{i,\sigma}^*) \quad , \qquad (486)$$

onde $\varphi_{i,\sigma}^*$ representa o coeficiente de fugacidade da substância i (líquida ou gasosa), pura, nas condições de saturação (T, $P_{i,\sigma}^*$).

Exercício 72

Aplicar as eqs. (486) à equação de estado de Redlich-Kwong (RK), para o argon a 120 K e calcular a pressão de saturação e os volumes molares do líquido e do gás em equilíbrio. Comparar com os valores experimentais: P_σ=12.15 bar, V_m^ℓ=34.45 cm^3·mol^{-1}, V_m^g = 663.3 cm^3·mol^{-1} (*cf.* Exercício 47).

Resolução

A condição de equilíbrio $\varphi_i^{*,\ell} = \varphi_i^{*,g}$ pode também ser escrita como $\ln(\varphi_i^{*,\ell} / \varphi_i^{*,g}) = 0$. Os coeficientes de fugacidade podem se calculados pela equação (482). No caso da equação de Redlich e Kwong obtém-se (*cf.* Exercício 69)

$$\ln \varphi_i^* = (z_i^* - 1) - \ln(z_i^* - B) - \left(\frac{A}{B}\right) \ln\left(1 + \frac{B}{z_i^*}\right) \quad . \qquad (69.3)$$

onde A=(aP_σ)/(R$^2T^{2.5}$) e B=(bP_σ)/(RT). Aplicando a equação (69.3) separadamente ao líquido e ao gás vem

$$\ln\left(\frac{\varphi_i^{*,g}}{\varphi_i^{*,\ell}}\right) = (z_i^{*,g} - z_i^{*,\ell}) - \ln\left(\frac{z_i^{*,g} - B}{z_i^{*,\ell} - B}\right) - \left(\frac{A}{B}\right) \ln\left[\left(\frac{z_i^{*,g} + B}{z_i^{*,\ell} + B}\right)\left(\frac{z_i^{*,\ell}}{z_i^{*,g}}\right)\right] . \qquad (72.1)$$

O valor da pressão de saturação, $P_{i,\sigma}^*$, será aquele de que resultam os valores de $V_{m,i}^{*,g}$, $V_{m,i}^{*,\ell}$, $z_i^{*,g}$ e $z_i^{*,\ell}$ tais que a condição $\ln(\varphi_i^{*,\ell} / \varphi_i^{*,g}) = 0$ seja satisfeita, ou melhor, será o valor para o qual $\ln(\varphi_i^{*,\ell} / \varphi_i^{*,g})$ não difira de zero em mais que uma quantidade arbitrariamente pequena, por exemplo, $\ln(\varphi_i^{*,\ell} / \varphi_i^{*,g}) \leq 10^{-4}$. As incógnitas do problema são os volumes molares $V_{m,i}^{*,g}$, $V_{m,i}^{*,\ell}$ e a pressão de vapor $P_{i,\sigma}^*$. A equação (72.1) conjuntamente com as equações

$$V_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{g}\ 3} - \frac{\mathrm{R}T}{P_\sigma} V_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{g}\ 2} - \left(\mathrm{b}^2 + \frac{\mathrm{bR}T}{P_\sigma} - \frac{\mathrm{a}}{P_\sigma T^{1/2}} \right) V_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{g}} - \frac{\mathrm{ab}}{P_\sigma T^{1/2}} = 0 \quad , \tag{72.2}$$

$$V_{\mathrm{m,i}}^{*,\ell\ 3} - \frac{\mathrm{R}T}{P_\sigma} V_{\mathrm{m,i}}^{*,\ell\ 2} - \left(\mathrm{b}^2 + \frac{\mathrm{bR}T}{P_\sigma} - \frac{\mathrm{a}}{P_\sigma T^{1/2}} \right) V_{\mathrm{m,i}}^{*,\ell} - \frac{\mathrm{ab}}{P_\sigma T^{1/2}} = 0 \quad , \tag{72.3}$$

formam um sistema de três equações às três incógnitas: $V_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{g}}$, $V_{\mathrm{m,i}}^{*,\ell}$ e P_σ. A solução é obtida por um processo iterativo: arbitra-se um valor inicial para P_σ e encontram-se os valores de $V_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{g}}$, $V_{\mathrm{m,i}}^{*,\ell}$ pelas equações (72.2) e (72.3); confere-se então se o valor de $\ln(\varphi_{\mathrm{i}}^{*,\ell} / \varphi_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{g}})$ está dentro da tolerância admitida. Este processo repete-se até que o critério de tolerância seja satisfeito.

Da Tabela 1 do Apêndice 2 retira-se T_{c}=150.66 K e P_{c}=4860 kPa e então a=1.6941×10^7 bar·cm^6·mol^{-2}·K$^{1/2}$, e b=22.33 cm^3·mol^{-1}. Como no Exercício 47, entrando com o valor inicial de P_σ=10.73 bar (recordar que este valor é metade do valor da pressão correspondente ao ponto máximo D, da Figura 78) obtém-se, das eqs. (72.2) e (72.3), $V_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{g}}$ = 776.9cm^3.mol^{-1} e $V_{\mathrm{m,i}}^{*,\ell}$=35.25 cm^3.mol^{-1}. Para estes valores do volume molar, $z_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{g}}$=0.8355 e $z_{\mathrm{i}}^{*,\ell}$=3.79×10^{-2}. Substituindo na eq. (72.1) fica $\ln(\varphi_{\mathrm{i}}^{*,\ell} / \varphi_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{g}})$ =–5.9483×10^{-2} valor que por ser ainda elevado justifica nova iteração. O método iterativo pode desenvolver-se de forma expedita e conveniente tendo em consideração que para um dado conjunto de valores de T, $V_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{g}}$ e $V_{\mathrm{m,i}}^{*,\ell}$ a eq. (72.1) é dependente apenas da pressão de vapor. Assim sendo, os valores de P_σ para sucessivas iterações podem ser obtidos recorrendo ao conhecido método de Newton-Raphson. Designando por P_σ^{i} e por $P_\sigma^{(\mathrm{i+1})}$ os valores nas iterações de ordem i e de ordem i+1, será

$$P_\sigma^{(\mathrm{i+1})} = P_\sigma^{(\mathrm{i})} - \frac{\ln(\varphi_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{g}} / \varphi_{\mathrm{i}}^{*,\ell})^{(\mathrm{i})}}{\left\{ \mathrm{d} \ln(\varphi_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{g}} / \varphi_{\mathrm{i}}^{*,\ell}) / \mathrm{d}P_\sigma \right\}^{(\mathrm{i})}} \quad . \tag{72.4}$$

À relação anterior pode dar-se uma forma para utilização mais prática e conveniente. Pela eq. (448), é

$$\frac{\mathrm{d} \ln \varphi_{\mathrm{i}}^{*}}{\mathrm{d}P} = \frac{z_{\mathrm{i}}^{*} - 1}{P}$$

pelo que

$$\frac{\mathrm{d} \ln(\varphi_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{g}} / \varphi_{\mathrm{i}}^{*\ell})}{\mathrm{d}P} = \frac{z_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{g}} - z_{\mathrm{i}}^{*,\ell}}{P} \quad .$$

Substituindo a derivada anterior na eq. (72.4), vem

$$P_\sigma^{(\mathrm{i+1})} = \frac{P_\sigma^{(\mathrm{i})}}{(z_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{g}} - z_{\mathrm{i}}^{*,\ell})} \left[z_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{g}} - z_{\mathrm{i}}^{*,\ell} - \ln(\varphi_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{g}} / \varphi_{\mathrm{i}}^{*,\ell}) \right] \quad . \tag{72.5}$$

Efectuando as substituições necessárias,

$$P_\sigma^{(2)} = \frac{10.73}{(0.8355-0.03791)}\left[0.8355-0.03791+5.9483\times10^{-2}\right]$$
$$= 11.530 \text{ bar.}$$

Para esta pressão (e T=120 K) obtêm-se $V_{m,i}^{*,g} = 710.4 \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ e $V_{m,i}^{*,\ell}$=35.20 $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$. Para estes valores do volume molar, $z_i^{*,g}$=0.8209 e $z_i^{*,\ell} = 4.068\times10^{-2}$. Substituindo na eq. (72.1) resulta $\ln(\varphi_i^{*,\ell}/\varphi_i^{*,g}) = -3.166\times10^{-3}$. Calculando novo valor da pressão, obtém-se $P_\sigma^{(3)}$ =11.577 bar. Para esta pressão vem $V_{m,i}^{*,g}$ = 706.7$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ e $V_{m,i}^{*,\ell}$=35.21 $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$. Para estes valores do volume molar, $z_i^{*,g}$=0.8200 e $z_i^{*,\ell} = 4.086\times10^{-2}$. Substituindo na eq. (72.1) obtém-se $\ln(\varphi_i^{*,\ell}/\varphi_i^{*,g}) = -3.757\times10^{-4}$ que é um valor próximo da tolerância imposta. Em conclusão: para o argon a 120 K a equação de Redlich e Kwong prevê que P_σ^*=11.577 bar, $V_{m,i}^{*,g}$ = 706.7$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ e $V_{m,i}^{*,\ell}$=35.21 $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$, valores que se afastam 5%, 7% e 2% dos valores tabelados.

O coeficiente de fugacidade da substância pura i nas condições de saturação, $\varphi_{i,\sigma}^*$ (que é idêntico para as duas fases, líquido e vapor, em equilíbrio) pode, assim, ser calculado pela equação (468), onde $V_{m,i}^*$ é obtido por informação *P-V-T* experimental ou por qualquer equação de estado aplicável à fase de vapor entre as pressões P=0 e $P = P_{i,\sigma}^*$. Em particular, se a temperatura T que estamos a considerar por suficientemente inferior à temperatura crítica da substância ($T \ll T_{c,i}$) pode usar-se a equação de estado de virial, truncada a partir do segundo ou do terceiro termos, no cálculo de $\varphi_{i,\sigma}^*$.

A eq. (485) pode, então, escrever-se na forma

$$\ln f_i^* = \ln P + \ln \varphi_{i,\sigma}^* + \int_{P_{i,\sigma}^*}^{P} \frac{V_{m,i}^*}{RT} dP - \int_{P_{i,\sigma}^*}^{P} d\ln P \ ,$$

ou seja, simplificando,

$$\ln f_i^* = \ln \varphi_{i,\sigma}^* + \int_{P_{i,\sigma}^*}^{P} \frac{V_{m,i}^*}{RT} dP + \ln P_{i,\sigma}^* \quad ,$$

onde $V^*_{\mathrm{m,i}}$ representa o volume molar do líquido i, puro, à temperatura *T*, no intervalo de pressões desde $P^*_{\mathrm{i},\sigma}$ até *P* (*cf.* Figura 135). Esta expressão pode escrever-se na forma

$$f^*_{\mathrm{i}} = P^*_{\mathrm{i},\sigma}\,\varphi^*_{\mathrm{i},\sigma}\,\mathrm{e}^{\int_{P^*_{\mathrm{i},\sigma}}^{P}(V^*_{\mathrm{m,i}}/\mathrm{R}T)\mathrm{d}P} \qquad (T\text{=cte}) \ , \tag{487}$$

que mostra que a fugacidade de uma substância pura, i, líquida (ou sólida), à temperatura *T* é obtida aplicando à sua pressão de vapor, $P^*_{\mathrm{i},\sigma}$, dois factores correctivos: $\varphi^*_{\mathrm{i},\sigma}$ e a exponencial. A correcção $\varphi^*_{\mathrm{i},\sigma}$ deve-se ao facto de o vapor saturado não ter comportamento idêntico ao do gás perfeito; a correcção exponencial, denominada **correcção de Poynting**, resulta da compressão sofrida pelo líquido desde a pressão de saturação, $P^*_{\mathrm{i},\sigma}$, até *P* (que corresponde ao troço [BC] na Figura 135).

Para líquidos puros nas condições de saturação é $\varphi^*_{\mathrm{i},\sigma}$ <1. Quer dizer, a fugacidade do líquido saturado é menor que a pressão de vapor à mesma temperatura (ou que a pressão de sublimação, se se tratar de um sólido). No caso geral, porém, verifica-se que $\varphi^*_{\mathrm{i},\sigma}$ é muito aproximadamente igual à unidade:

$$\varphi^*_{\mathrm{i},\sigma} \approx 1 \quad .$$

As excepções a esta regra geral são as substâncias fortemente polares, com tendência a polimerizarem na fase gasosa, nomeadamente por acção de ligações de hidrogénio, como acontece com HF, CH_3COOH, etc.

Uma vez que os líquidos (e os sólidos) são pouco compreensíveis, sempre que a pressão *P* não seja muito elevada é lícito admitir que $V^*_{\mathrm{m,i}} \approx$ cte no intervalo de pressões de $P^*_{\mathrm{i},\sigma}$ até *P*. Nestas condições, a correcção de Poynting simplifica-se:

$$\mathrm{e}^{\int_{P^*_{\mathrm{i},\sigma}}^{P}(V^*_{\mathrm{m,i}}/\mathrm{R}T)\mathrm{d}P} \approx \mathrm{e}^{V^*_{\mathrm{m,i}}(P-P^*_{\mathrm{i},\sigma})/\mathrm{R}T} \quad . \tag{488}$$

A pressões elevadas e/ou a temperaturas baixas a correcção de Poynting é importante. Duma maneira geral, o produto $V^*_{\mathrm{m,i}}(P - P^*_{\mathrm{i},\sigma})$ é pequeno quando comparado com RT (devido aos baixos valores do volume molar, $V^*_{\mathrm{m,i}}$, dos líquidos e sólidos) e, portanto, a exponencial devém muito próxima da unidade, podendo desprezar-se esta correcção.

Em resumo: em primeira aproximação a fugacidade de uma substância pura, líquida ou sólida, é igual à sua pressão de saturação (pressão de vapor ou pressão de sublimação, consoante o caso):

$$f^*_{\mathrm{i}} = P^*_{\mathrm{i},\sigma} \quad , \tag{489}$$

desde que a pressão a que o líquido (ou sólido) está submetido não seja muito elevada e a temperatura seja suficientemente inferior à temperatura crítica (mas não excessivamente baixa).

Exercício 73

Calcular a fugacidade da água a 25º C e 10 MPa. A esta temperatura $V^{*,\ell}_{\mathrm{m,i}}$=18.069 cm^3.mol^{-1}, $P^*_{\mathrm{i},\sigma}$=3.17 kPa e B=–1160 cm^3·mol^{-1}. Comentar o resultado.

Resolução

A fugacidade da água líquida é calculada pela eq. (487):

$$f^*_{\mathrm{i}} = P^*_{\mathrm{i},\sigma}\, \varphi^*_{\mathrm{i},\sigma}\, \mathrm{e}^{\int_{P^*_{\mathrm{i},\sigma}}^{P} (V^*_{\mathrm{m,i}}/\mathrm{R}T)\mathrm{d}P} \qquad (T\text{=cte}) \ .$$

Uma vez que não conhecemos (do enunciado) a dependência do volume molar da água líquida, $V^*_{\mathrm{m,i}}$, em função da pressão entre 0.0313 atm (3.17 kPa) e 100 atm e como os líquidos são pouco compreensíveis pode admitir-se em boa aproximação que $V^*_{\mathrm{m,i}} \approx$cte no intervalo de pressões anteriormente referido. Nestas condições, a correcção de Poynting vem:

$$\mathrm{e}^{\int_{P^*_{\mathrm{i},\sigma}}^{P} (V^*_{\mathrm{m,i}}/\mathrm{R}T)\mathrm{d}P} \approx \mathrm{e}^{V^*_{\mathrm{m,i}}(P - P^*_{\mathrm{i},\sigma})/\mathrm{R}T} \quad . \tag{488}$$

Quer dizer, a eq. (487) simplifica-se para:

$$f^*_{\mathrm{i}} = P^*_{\mathrm{i},\sigma}\, \varphi^*_{\mathrm{i},\sigma}\, \mathrm{e}^{V^*_{\mathrm{m,i}}(P - P^*_{\mathrm{i},\sigma})/\mathrm{R}T} \qquad (\text{a} \quad T\text{=298.15 K}) \ .$$

Procedendo aos cálculos: a fugacidade do vapor de água $\varphi^*_{i,\sigma}$ à temperatura de 25 ºC (298.15 K) é calculada pela equação

$$\ln \varphi_i^* = \int_0^P (z_i^* - 1)\, \mathrm{d} \ln P \quad , \tag{469}$$

com a hipótese de o comportamento volumétrico do gás ser descrito pela equação de virial, $z_i^* = 1 + (B/RT)P$. Vem:

$$\ln \varphi_{i,\sigma}^* = \int_0^{P_{i,\sigma}^*} (B/RT)\, P\, \mathrm{d} \ln P$$

$$= \int_0^{P_{i,\sigma}^*} (B/RT)\, P \frac{\mathrm{d}P}{P}$$

$$= \left(\frac{B}{RT} \right) P_{i,\sigma}^* \quad ,$$

pois *B* é, como se sabe, uma função que só depende da temperatura. Substituindo valores, vem

$$\ln \varphi_{i,\sigma}^* = \left[-\frac{1160 \times 10^{-6}}{8.31451 \times 298.15} \right] \times (3.17 \times 10^3)$$

$$= -0.0015$$

donde

$$\varphi_{i,\sigma}^* = \mathrm{e}^{-0.0015} = 0.9985$$

A correcção de Poynting é

$$\mathrm{e}^{(18.069 \times 10^{-6}) \times \frac{(1 \times 10^8 - 3.17 \times 10^3)}{(8.31451)(298.15)}} = \mathrm{e}^{0.0729} = 1.0756$$

e, portanto, $f_i^* = (3.17 \times 10^3)(0.9985)(1.0756) = 3405$ Pa (≡3.41 kPa).

O valor da fugacidade é praticamente o da pressão de vapor à temperatura em causa (25 ºC) dado que a pressão de vapor é baixa (o que conduz a $\varphi_{i,\sigma}^* \approx 1$) e a correcção de Poynting é quase igual à unidade.

Variação da fugacidade e da actividade com a pressão, a temperatura e a composição

Como qualquer outra função de estado a fugacidade varia com a pressão, com a temperatura e com a composição. O mesmo se diz para a actividade (e para os coeficientes de actividade). Importa estabelecer as relações que traduzem essas variações. Seja, então, uma substância pura, *i*, qualquer. Resulta imediatamente da eq. (446) que a **dependência da fugacidade de i em relação à pressão** é dada por:

$$\left(\frac{\partial \ln f_{\mathrm{i}}^{*}}{\partial P}\right)_{T} = \frac{V_{\mathrm{m,i}}^{*}}{\mathrm{R}T} \quad , \tag{490}$$

onde $V_{\mathrm{m,i}}^{*}$ é o volume molar da substância em questão (à temperatura *T*, constante).

Para encontrar a variação de f_{i}* com a temperatura podemos partir da definição de fugacidade:

$$\mathrm{d}\mu_{i}^{*} = \mathrm{R}T\,\mathrm{d}\ln f_{i}^{*} \qquad (T\text{=cte}) \quad . \tag{446}$$

Integrando, entre o estado de gás perfeito e um estado genérico qualquer, vem:

$$\int_{\mu_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{gp}}}^{\mu_{\mathrm{i}}^{*}} \mathrm{d}\mu_{\mathrm{i}}^{*} = \mathrm{R}T \int_{f_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{gp}}}^{f_{\mathrm{i}}^{*}} \mathrm{d}\ln f_{\mathrm{i}}^{*} \quad . \qquad (T\text{=cte})$$

Tendo em conta que para o gás perfeito se observa a relação (444), da integração resulta

$$\mu_{\mathrm{i}}^{*} - \mu_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{gp}} = \mathrm{R}T \ln \frac{f_{\mathrm{i}}^{*}}{P} \quad . \qquad (T\text{=cte}) \tag{491}$$

Porém, como vimos, o potencial químico das substâncias puras identifica-se com a função de Gibbs molar,

$$\mu_{\mathrm{i}}^{*} = \mathrm{G}_{\mathrm{m,i}}^{*} (= H_{\mathrm{m,i}}^{*} - TS_{\mathrm{m,i}}^{*}) \quad ,$$

e, portanto, da eq. (491) resulta, após desenvolvimento e rearranjo,

$$\mathrm{R}T \ln f_{\mathrm{i}}^{*} = \left(\frac{H_{\mathrm{m,i}}^{*}}{T} - S_{\mathrm{m,i}}^{*}\right) - \left(\frac{H_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}}}{T} - S_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}}\right) + \mathrm{R}\ln P \quad .$$

Agora, derivando em ordem a T, a pressão constante, obtém-se

$$\mathrm{R}\left(\frac{\partial \ln f_{\mathrm{i}}^{*}}{\partial T}\right)_{P} = -\left(\frac{H_{\mathrm{m,i}}^{*} - H_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}}}{T}\right) + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H_{\mathrm{m,i}}^{*}}{\partial T}\right)_{P} - \left(\frac{\partial H_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}}}{\partial T}\right)_{P}\right]$$

$$-\left[\left(\frac{\partial S_{\mathrm{m,i}}^{*}}{\partial T}\right)_{P} - \left(\frac{\partial S_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}}}{\partial T}\right)_{P}\right] \quad .$$

Atendendo a que $(\partial H/\partial T)_P = C_P$ e $(\partial S/\partial T)_P = C_P/T$, por simplificação dos termos no segundo membro vem:

$$\mathrm{R}\left(\frac{\partial \ln f_{\mathrm{i}}^{*}}{\partial T}\right)_{P} = -\frac{H_{\mathrm{m,i}}^{*} - H_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}}}{\mathrm{R}T^{2}} \quad , \tag{492}$$

que é a relação procurada. Ela diz-nos que a **variação isobárica da fugacidade de uma substância pura com a temperatura** é governada pela variação da entalpia molar sofrida pela substância desde a pressão nula (*i.e.*, desde o estado de gás perfeito) até à pressão P. A função $(H_{\mathrm{m,i}}^{*} - H_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}})$ é a entalpia molar residual, que já vimos como se calcula (*cf.* pg. 415).

Recordando que a forma das relações entre propriedades termodinâmicas se mantém, em geral, quando essas propriedades são escritas em termos das correspondentes propriedades molares parciais, podemos obter expressões análogas às eqs. (490) e (492):

$$\left(\frac{\partial \ln f_{\mathrm{i}}}{\partial P}\right)_{T,x_{\mathrm{i}}} = \frac{V_{\mathrm{m,i}}}{\mathrm{R}T} \quad , \tag{493}$$

$$\mathrm{R}\left(\frac{\partial \ln f_{\mathrm{i}}}{\partial T}\right)_{P,x_{\mathrm{i}}} = -\frac{H_{\mathrm{m,i}} - H_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp}}}{\mathrm{R}T^{2}} \quad , \tag{494}$$

válidas quando a substância i é um dos componentes de qualquer mistura; x_{i} representa, como no antecedente, a fracção molar de i. As quantidades $V_{\mathrm{m,i}}$ e $H_{\mathrm{m,i}}$ são, respectivamente, o volume molar parcial e a entalpia molar parcial do componente i na mistura. $H_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp}}$ é a entalpia molar parcial de i na mistura

gasosa perfeita com a mesma composição e nas mesmas condições de pressão e temperatura. Recorde-se que $H_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp}} = H_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}}$, como resulta tendo em conta as propriedades da mistura gasosa perfeita (*cf.* secção 30).

Para misturas interessa, também, conhecer a **variação da fugacidade de cada um dos componentes com a composição**. Para isso tomamos como ponto de partida a equação de Gibbs-Duhem (*cf.* pg. 170):

$$\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} x_{\mathrm{i}}\, \mathrm{d}\mu_{\mathrm{i}} = 0 \qquad (P,\, T\text{=ctes}) \quad .$$

Como, por definição de fugacidade, é

$$\mathrm{d}\mu_{\mathrm{i}} = \mathrm{R}T\, \mathrm{d}\ln f_{\mathrm{i}} \quad ,$$

fica

$$\mathrm{R}T \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} x_{\mathrm{i}}\, \mathrm{d}\ln f_{\mathrm{i}} = 0 \qquad (P,\, T\text{=ctes}) \quad ,$$

donde, por aplicação do operador $(1/\partial x_{\mathrm{k}})_{P,T}$, resulta

$$\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{c}} x_{\mathrm{i}} \left(\frac{\partial \ln f_{\mathrm{i}}}{\partial x_{\mathrm{k}}} \right)_{P,T} = 0 \quad , \tag{495}$$

relação que é conhecida pela designação de **equação de Duhem-Margules**. Para uma mistura binária com componentes 1 e 2, a equação (495) escreve-se:

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_2} \right)_{P,T} + x_2 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right)_{P,T} = 0$$

ou (atendendo a que $\mathrm{d}x_1 = -\mathrm{d}x_2$),

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1} \right)_{P,T} = x_2 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right)_{P,T} \quad . \tag{496}$$

Quer dizer: as fugacidades dos componentes de uma mistura variam com a composição, mas não independentemente umas das outras; essas variações estão condicionadas pela equação de Duhem-Margules. Em misturas

binárias, por exemplo, a eq. (496) mostra que se a fugacidade do componente 1 da mistura cresce quando x_1 aumenta, isto é, se $(\partial f_1 / \partial x_1)_{P,T} > 0$, então a fugacidade do componente 2 tem que decrescer com o aumento de x_1. Isto porque, como é óbvio, quando x_1 aumenta (ou seja $dx_1>0$) é $dx_2<0$ e, consequentemente, terá que ser $df_2<0$ para que $(\partial f_2 / \partial x_2)_{P,T} < 0$ e a igualdade (496) se mantenha.

Pode mostrar-se que para os coeficientes de actividade dos dois componentes das misturas binárias se observa uma **variação** idêntica **com a composição**: quando γ_1 cresce, γ_2 decresce, necessariamente. É evidente que os coeficientes de actividade dos componentes das misturas variam, também, com a pressão e com a temperatura. Só interessa considerar o caso das misturas líquidas (ou sólidas), para cuja descrição é relevante o conhecimento dos γ_i. Obtêm-se:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,x_i} = \frac{V^E_{m,i}}{RT} \tag{497}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x_i} = -\frac{H^E_{m,i}}{RT^2} \quad , \tag{498}$$

onde $V^E_{m,i}$ e $H^E_{m,i}$ são, respectivamente, o volume molar parcial de excesso e a entalpia molar parcial de excesso do componente i. $V^E_{m,i}$ é igual ao volume molar parcial de i menos o volume molar do líquido i, puro, à mesma temperatura e à mesma pressão. Analogamente, $H^E_{m,i}$ é dada pela entalpia molar parcial de i menos a entalpia molar do líquido i, puro, à mesma temperatura e à mesma pressão.[160] (As funções termodinâmicas de excesso são definidas mais adiante, *cf*. pg. 559). O ponto que interessa reter nesta altura é que, devido aos baixos valores de $V^E_{m,i}$ em relação a R*T*, a **variação**

---

[160] Para uma definição mais detalhada pode ver-se J. M. Prausnitz *et al*., Ref [9], 1986, section 6.3.

dos coeficientes de actividade com a pressão é desprezável para efeitos práticos, ao passo que a **variação dos coeficientes de actividade com a temperatura** pode ser importante, sendo geralmente uma ou duas ordens de grandeza superior à anterior. O aumento da temperatura implica, em geral, um abaixamento do valor dos coeficientes de actividade, levando, portanto, a que o comportamento da fase líquida se aproxime do da mistura ideal .

Aplicação ao cálculo de VLE de substâncias puras

Os resultados anteriores permitem-nos ensaiar uma aplicação importante. No caso de substâncias puras, a fugacidade, f_{i}^{*}, é somente função da pressão e da temperatura. Atendendo às eqs. (490) e (492) pode-se escrever

$$\mathrm{d}\ln f_{\mathrm{i}}^{*} = \frac{V_{\mathrm{m,i}}^{*}}{\mathrm{R}T}\mathrm{d}P - \frac{H_{\mathrm{m,i}}^{*} - H_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}}}{\mathrm{R}T^{2}}\mathrm{d}T \quad . \tag{499}$$

Por outro lado , vimos que para substâncias puras a condição de equilíbrio das fases líquida e de vapor,

$$f_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{g}} = f_{\mathrm{i}}^{*,\ell} \quad ,$$

ou seja

$$\mathrm{d}\ln f_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{g}} = \mathrm{d}\ln f_{\mathrm{i}}^{*,\ell} \quad ,$$

pode ser escrita como

$$\mathrm{d}(\ln f_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{g}} / \ln f_{\mathrm{i}}^{*,\ell}) = 0 \quad ,$$

que, atendendo à eq. (499), vem:

$$\mathrm{d}\ln(f_{\mathrm{i}}^{*,\mathrm{g}} / f_{\mathrm{i}}^{*,\ell}) = \frac{V_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{g}} - V_{\mathrm{m,i}}^{*,\ell}}{\mathrm{R}T}\mathrm{d}P - \frac{H_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{g}} - H_{\mathrm{m,i}}^{*,\ell}}{\mathrm{R}T^{2}}\mathrm{d}T = 0$$

de que resulta imediatamente:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\ell}^{g} H_{\mathrm{m,i}}^{*}}{T\Delta_{\ell}^{g} V_{\mathrm{m,i}}^{*}} \quad ,$$

que é a **equação de Clapeyron**, já conhecida. Este breve exercício reforça a ideia de que a Termodinâmica é uma ciência auto-coerente, sendo possível chegar ao mesmo resultado por diferentes vias.

Regra das fugacidades (de Lewis e Randall). Mistura ideal

As eqs. (468) e (475) são de aplicação geral: quando i é uma substância pura tem-se

$$\ln \varphi_{\mathrm{i}}^{*} = \frac{1}{\mathrm{R}T} \int_{0}^{P} \left(V_{\mathrm{m,i}}^{*} - \frac{\mathrm{R}T}{P} \right) \mathrm{d}P \quad , \tag{468}$$

e, quando i for um dos componentes de uma mistura é

$$\ln \varphi_{\mathrm{i}} = \frac{1}{\mathrm{R}T} \int_{0}^{P} \left(V_{\mathrm{m,i}} - \frac{\mathrm{R}T}{P} \right) \mathrm{d}P \quad . \tag{475}$$

Tendo em conta as definições de coeficiente de fugacidade, eqs. (449) e (451), e subtraindo membro a membro a eq. (468) da eq. (475) vem

$$\ln \frac{f_{\mathrm{i}}}{x_{\mathrm{i}} f_{\mathrm{i}}^{*}} = \frac{1}{\mathrm{R}T} \int_{0}^{P} \left(V_{\mathrm{m,i}} - V_{\mathrm{m,i}}^{*} \right) \mathrm{d}P \quad , \ (T\text{=cte}) \tag{500}$$

que é uma equação de aplicabilidade geral. No entanto, sempre que o volume molar parcial, $V_{\mathrm{m,i}}$, do componente genérico i duma dada mistura seja igual ao volume molar da substância pura i, $V_{\mathrm{m,i}}^{*}$, à mesma temperatura, resulta

$$f_{\mathrm{i}} = x_{\mathrm{i}} f_{\mathrm{i}}^{*} \quad , \tag{501}$$

que é a denominada **regra das fugacidades de Lewis e Randall**. Este resultado particular só é válido quando $V_{\mathrm{m,i}} = V_{\mathrm{m,i}}^{*}$. Isto mostra que nesta situação a fugacidade de i na mistura é proporcional à fracção molar, x_{i}, sendo a constante de proporcionalidade igual à fugacidade f_{i}^{*} da substância i, pura, à temperatura considerada. Uma mistura que goze desta propriedade (entre outras),

$$V_{\mathrm{m,i}} = V_{\mathrm{m,i}}^{*} \qquad (\mathrm{i}=1,2,...,\mathrm{c}) \quad ,$$

designa-se por **mistura ideal**.

A mistura gasosa perfeita, que tratámos atrás (*cf.* secção 31, pg. 301) é um caso particular de mistura ideal. Na verdade, enquanto na mistura gasosa perfeita todos os volumes molares parciais dos c componentes são iguais entre si e iguais aos respectivos volumes molares dos componentes puros,

$$V_{m,1}= V_{m,2}=\cdots= V_{m,c}=V^*_{m,1}=V^*_{m,2}=\cdots=V^*_{m,c} \quad ,$$

na mistura ideal apenas é exigido que

$$V_{m,i}=V^*_{m,i} \quad (i=1,2,...,c) \quad ,$$

podendo ser $V_{m,i}\neq V_{m,j}$ e/ou $V^*_{m,i}\neq V^*_{m,j}$.

Quer uma, quer outra – a mistura perfeita e a mistura ideal – não passam de modelos que não têm correspondência exacta na realidade física. Mesmo assim, a sua utilidade prática é relevante como primeira aproximação na abordagem de muitos problemas concretos. O conceito de mistura gasosa perfeita é particularmente útil para tratar problemas que envolvam misturas de gases a pressões baixas: recorde-se que o modelo de mistura gasosa perfeita traduz o comportamento limite quando $P\rightarrow 0$. O modelo de mistura ideal encontra a sua melhor aplicação no tratamento de misturas líquidas, em que as variações da pressão não são determinantes, sendo mais importantes as variações de propriedades da mistura com a composição.

Propriedades de mistura da mistura ideal

A mistura ideal goza de algumas propriedades particulares, que convém registar antes de prosseguirmos. Importa referir, nomeadamente, as propriedades de mistura da mistura ideal. Vimos na secção 24 que as propriedades ou funções molares de mistura, $\Delta_{mix}M_m$, se definem pela eq. (171),

$$\Delta_{mix}M_m = M_m - \sum_i x_i M^*_{m,i} \quad (P, T=\text{ctes}) \quad , \qquad (171)$$

que, atendendo à eq. (159), pode escrever-se na forma

$$\Delta_{mix}M_m = \sum_i x_i (M_{m,i} - M^*_{m,i}) \quad . \qquad (502)$$

Com este ponto de partida podemos chegar aos valores das propriedades de mistura da mistura ideal que aqui nos interessam:

(i) **volume molar de mistura,** $\Delta_{\text{mix}}V_{\text{m}}^{\text{id}}$

Uma vez que para a mistura ideal é válida a regra das fugacidades de Lewis e Randall,

$$f_{\text{i}} = x_{\text{i}} f_{\text{i}}^{*} \quad , \tag{501}$$

ou seja

$$\ln f_{\text{i}} = \ln x_{\text{i}} + \ln f_{\text{i}}^{*} \quad ,$$

teremos

$$\left(\frac{\partial \ln f_{\text{i}}}{\partial P} \right)_{T,x_{\text{i}}} = \left(\frac{\partial \ln f_{\text{i}}^{*}}{\partial P} \right)_{T,x_{\text{i}}} \quad ;$$

que, atendendo às eqs. (490) e (493), se escreve

$$V_{\text{m,i}} = V_{\text{m,i}}^{*} \quad .$$

Consequentemente, como pela igualdade (502) é

$$\Delta_{\text{mix}}V_{\text{m}} = \sum_{i} x_{\text{i}} (V_{\text{m,i}} - V_{\text{m,i}}^{*}) \quad ,$$

conclui-se que para a mistura ideal temos:

$$\Delta_{\text{mix}}V_{\text{m}}^{\text{id}} = 0 \quad , \tag{503}$$

resultado a que já tinhamos chegado e que quer dizer que na preparação de uma mistura ideal a partir da junção dos componentes puros não há variação de volume: o volume de mistura da mistura ideal é nulo.

(ii) **entalpia molar de mistura,** $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{m}}^{\text{id}}$

O ponto de partida é, de novo, a regra das fugacidades. Como

$$\ln f_{\text{i}} = \ln x_{\text{i}} + \ln f_{\text{i}}^{*} \quad ,$$

temos

$$\left(\frac{\partial \ln f_{\mathrm{i}}}{\partial T}\right)_{P,x_{\mathrm{i}}} = \left(\frac{\partial \ln f_{\mathrm{i}}^{*}}{\partial T}\right)_{P,x_{\mathrm{i}}} \quad .$$

Tendo em atenção as eqs. (492) e (494), conclui-se que

$$H_{\mathrm{m,i}} - H_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp}} = H_{\mathrm{m,i}}^{*} - H_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}} \quad ,$$

e como

$$H_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{gp}} = H_{\mathrm{m,i}}^{*,\mathrm{gp}} \quad ,$$

resulta

$$H_{\mathrm{m,i}} = H_{\mathrm{m,i}}^{*} \quad .$$

Substituindo na eq. (502) vem, para a mistura ideal:

$$\Delta_{\mathrm{mix}} H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}} = \sum_{i} x_{\mathrm{i}} (H_{\mathrm{m,i}} - H_{\mathrm{m,i}}^{*}) = 0 \quad . \tag{504}$$

Isto significa que na formação de uma mistura ideal a partir dos componentes puros não há calor de mistura.

(iii) **energia de Gibbs molar de mistura,** $\Delta_{\mathrm{mix}} G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}}$

Pela definição de fugacidade temos

$$\mathrm{d}\mu_i = \mathrm{R}T \, \mathrm{d} \ln f_i \qquad (T\text{=cte}) \quad .$$

Integrando entre o estado em que i é a substância pura à temperatura T e à pressão P e um estado em que a substância i é um dos componentes de uma mistura, nas mesmas condições T e P, é:

$$\mu_i = \mu_{\mathrm{i}}^{*} + \mathrm{R}T \ln \frac{f_i}{f_{\mathrm{i}}^{*}} \quad , \tag{505}$$

expressão que é uma forma particular da eq. (455). As quantidades afectadas de asterisco * representam, como até aqui, propriedades da substância pura, nas condições T e P seleccionadas. A eq. (505), que é geral, pode, como é óbvio, ser aplicada à mistura ideal, ficando:

$$\mu_i^{\mathrm{id}} = \mu_{\mathrm{i}}^{*} + \mathrm{R}T \ln \frac{f_{\mathrm{i}}^{\mathrm{id}}}{f_{\mathrm{i}}^{*}} \quad . \tag{506}$$

Consequentemente, recordando a regra das fugacidades de Lewis e Randall, a eq. (506) pode escrever-se como

$$\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{id}} = \mu_{\mathrm{i}}^{*} + \mathrm{R}T \ln \frac{(x_{\mathrm{i}}\, f_{\mathrm{i}}^{*})}{f_{\mathrm{i}}^{*}} \quad ,$$

donde

$$\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{id}} = \mu_{\mathrm{i}}^{*} + \mathrm{R}T \ln x_{\mathrm{i}} \quad .$$

Então, aplicando a eq. (502), obtemos:

$$\Delta_{\mathrm{mix}} G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}} = \sum_{i} x_{\mathrm{i}} (G_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{id}} - G_{\mathrm{m,i}}^{*}) \quad ,$$

de que resulta

$$\Delta_{\mathrm{mix}} G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}} = \sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}}\, \mathrm{R}T \ln x_{\mathrm{i}} \quad , \quad (T\text{=cte}) \tag{507}$$

porque $\mu_{\mathrm{m,i}}^{*} = G_{\mathrm{m,i}}^{*}$ e

$$G_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{id}} = \mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{id}} = \mu_{\mathrm{i}}^{*} + \mathrm{R}T \ln x_{\mathrm{i}} \quad .$$

A eq. (507) mostra que a energia de Gibbs molar de mistura da mistura ideal é sempre negativa, uma vez que, situando-se os valores das fracções molares dos componentes, x_{i} , entre zero e a unidade, os ln x_{i} são sempre negativos (excepto nos casos limite em que x_{i}=0 ou x_{i}=1, situações em que não estaremos perante qualquer mistura, em sentido físico).

(iv) **entropia molar de mistura,** $\Delta_{\mathrm{mix}} S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}}$

Tendo em conta que

$$\Delta_{\mathrm{mix}} G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}} = \Delta_{\mathrm{mix}} H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}} - T \Delta_{\mathrm{mix}} S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}} \quad , \tag{508}$$

resulta de imediato, por substituição das expressões (504) e (507) na eq. (508),

$$\Delta_{\mathrm{mix}} S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}} = -\mathrm{R} \sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}} \ln x_{\mathrm{i}} \quad , \tag{509}$$

donde se conclui que a formação de uma mistura ideal a partir dos componentes puros, nas mesmas condições de temperatura e pressão, é acompanhada de um aumento de entropia: $\Delta_{\mathrm{mix}} S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}} > 0$, porque ln $x_{\mathrm{i}} < 0$.

As propriedades de mistura da mistura ideal são, assim, formalmente análogas às que encontrámos para a mistura gasosa perfeita.

Pelo que acabámos de ver, a regra das fugacidades de Lewis e Randall está intimamente ligada às propriedades da mistura ideal. A regra das fugacidades tem, ainda, outras implicações importantes, como vamos ver.

Lei de Henry

Vimos como se calculam as fugacidades dos componentes i de uma mistura, por aplicação das eqs. (475), (476) ou (479). Para simplificar a exposição, consideraremos no que vai seguir-se uma mistura binária de componentes 1 e 2. Se a temperatura e a pressão forem constantes, a fugacidade de cada um dos componentes pode, ainda, variar com a composição. Na Figura 136 representa-se esquematicamente a variação da fugacidade f_1 em função da fracção molar x_1 numa mistura binária.

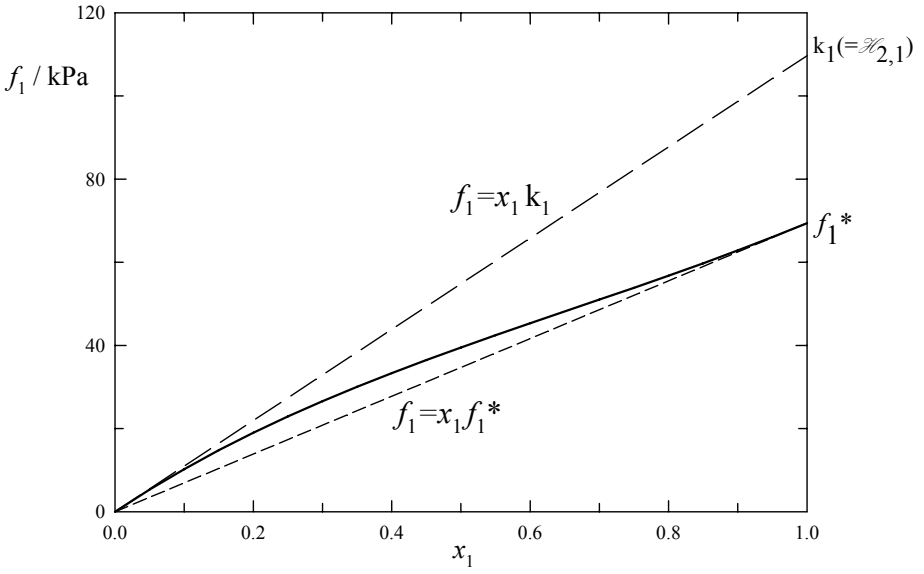


Figura 136. Variação da fugacidade f_1 (linha a cheio) do componente 1 da mistura binária $\{x_1\mathrm{HCl}+x_2\mathrm{N_2O}\}$a 182.32 K calculada pela equação de Soave, em função da composição expressa em fracção molar do mesmo componente, x_1 (*cf.* Exercício 74, pg. 556).

Observa-se que na vizinhança de $x_1 \approx 1$, *i.e.* quando o componente 1 está em grande excesso sobre o componente 2, a variação de f_1, com a composição tem um andamento que segue de perto a regra das fugacidades de Lewis e Randall:

$$f_1 = x_1 f_1^* \qquad \text{(para } x_1 \approx 1\text{)} .$$

Porém, quando o componente 1 se encontra muito diluído na mistura, *i. e.* quando $x_1 \approx 0$, embora f_1 siga uma variação sensivelmente linear com a composição, a constante de proporcionalidade é diferente

$$f_1 = \mathrm{k}_1 x_1 \quad , \qquad \text{(para } x_1 \approx 0\text{)} . \tag{510}$$

Diz-se, então, que na vizinhança de $x_1 \approx 0$, ou seja, quando o componente 1 está infinitamente diluído ou próximo disso, a mistura obedece à **lei de Henry**. A constante de proporcionalidade k_1, por vezes identificada pelo símbolo $\mathscr{H}_{2,1}$, denomina-se **constante da lei de Henry**[161]: representa a fugacidade do componente 1, puro, num estado que é hipotético à temperatura T e à pressão P da mistura. É hipotético porque a essa pressão o líquido puro (x_i=1) não existe em equilíbrio com o seu vapor (*cf*. Figura 136).

Duma maneira geral, o valor de k_i depende das propriedades da solução; para a sua determinação é preciso conhecer dados experimentais referentes à mistura que está a ser considerada. Pelo contrário, o valor de f_i^* – *i e*, a constante de proporcionalidade que figura na regra de Lewis e Randall – é independente da natureza dos restantes componentes da mistura: é a fugacidade de i, puro, à temperatura T e à pressão P da mistura.

Pode mostrar-se que, em misturas binárias, no intervalo de composições em que um dos componentes segue a lei de Henry o segundo componente segue, necessariamente, a regra de Lewis e Randall. De facto, considerando a equação de Gibbs-Duhem,

$$\sum_i x_i \, \mathrm{d}\mu_i = 0 \qquad (P, T\text{=ctes})$$

---

(161) Em $\mathscr{H}_{2,1}$ o índice 2 refere-se ao soluto e o índice 1 refere-se ao solvente.

ou, o que é o mesmo,

$$\sum_i x_i \, \mathrm{d} \ln f_i = 0 \qquad (P, T\text{=ctes}) \quad ,$$

teremos, para uma mistura binária,

$$x_1 \, \mathrm{d} \ln f_1 + x_2 \, \mathrm{d} \ln f_2 = 0 \quad (P, T\text{=ctes}) \quad .$$

Admitindo, por hipótese, que o componente 1 segue a lei de Henry, vem:

$$x_1 \, \mathrm{d} \ln (\mathrm{k}_1 \, x_1) + x_2 \, \mathrm{d} \ln f_2 = 0 \quad ,$$

ou seja

$$\begin{aligned} \mathrm{d} \ln f_2 &= -\frac{x_1}{x_2} \mathrm{d} \ln(\mathrm{k}_1 \, x_1) \\ &= -\frac{x_1}{x_2} \frac{\mathrm{d}(\mathrm{k}_1 \, x_1)}{(\mathrm{k}_1 \, x_1)} \\ &= -\frac{\mathrm{d} \, x_1}{x_2} \\ &= \frac{\mathrm{d} \, x_2}{x_2} \\ &= \mathrm{d} \ln x_2 \quad . \end{aligned}$$

Integrando entre limites adequados fica:

$$\int_{f_2^*}^{f_2} \mathrm{d} \ln f_2 = \int_1^{x2} \mathrm{d} \ln x_2 \quad ,$$

donde

$$\ln \frac{f_2}{f_2^*} = \ln x_2 \quad ,$$

ou seja, obtém-se a regra das fugacidades de Lewis e Randall para o componente 2:

$$f_2 = x_2 f_2^* \quad ,$$

nas mesmas condições de temperatura e pressão, como queriamos mostrar.

Este resultado é generalizável a misturas com mais que dois componentes. Para misturas binárias, a Figura 137 e o Exercício 74 condensam o que acabámos de demonstrar.

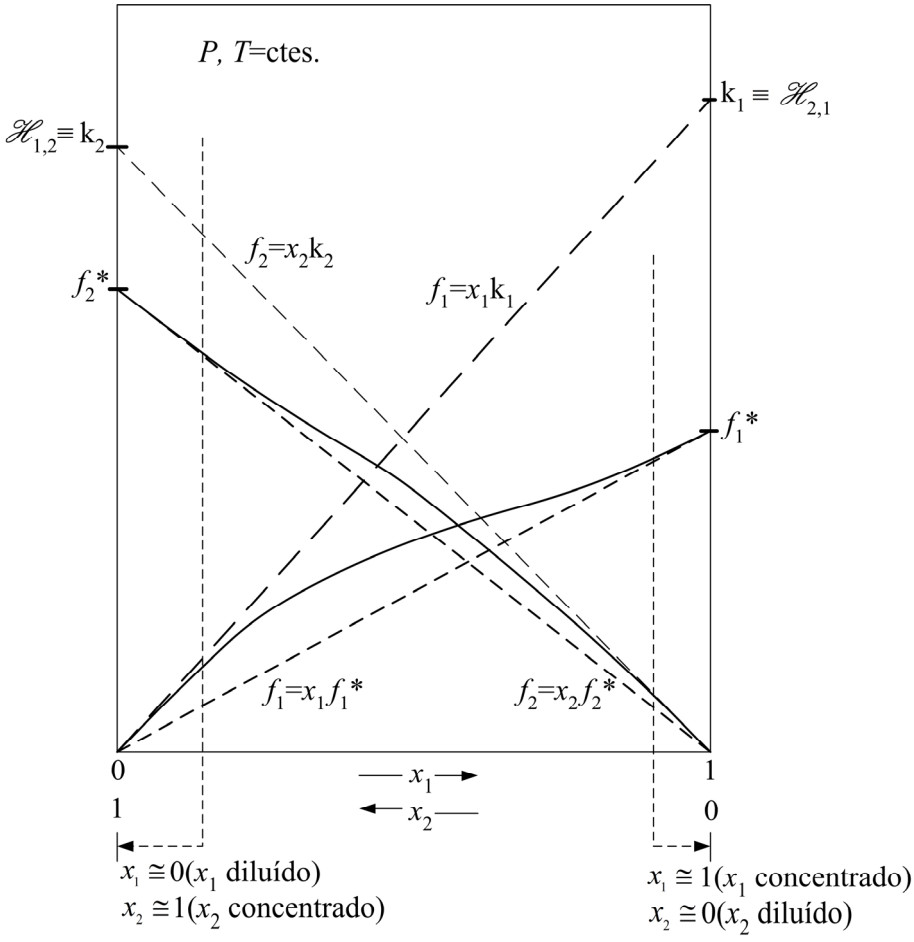


Figura 137. Variação das fugacidades, f_1 e f_2, de dois componentes de uma mistura binária com a composição (x_i). Para baixos valores de x_1 (*i. e.*, para 1 diluído e 2 concentrado) o componente 1 segue a lei de Henry e o componente 2 a regra de Lewis e Randall). E inversamente para $x_1 \approx 1$ e $x_2 \approx 0$.

Exercício 74

Calcular a fugacidade dos componentes da mistura líquida HCl(1)+N_2O(2) desde x_1=0 até x_1=1 à temperatura de 182.33 K e à pressão de 1 atm considerando a equação de Soave e as regras de mistura de um fluido. Para as misturas referidas e à temperatura de 182.33 K o valor do parâmetro cruzado na regra de combinação dos termos atractivos é k_{12}=0.034.

Resolução

Da Tabela 1 do Apêndice 2 retira-se a seguinte informação: (i) para o HCl, T_c=324.68 K, P_c=8256 kPa e ω=0.120; (ii) para o N_2O, T_c=309.57 K, P_c=7245 kPa e ω=0.165. As fugacidades dos dois componentes são dadas pela eq. (451),

$$f_1=x_1\,\varphi_1\,P \quad \text{e} \quad f_2=x_2\,\varphi_2\,P \quad .$$

O coeficiente de fugacidade de ambos os componentes é calculado pela equação

$$\ln\varphi_i = \frac{b_{ii}}{b}(z-1) - \ln(z-\mathrm{B}) - \frac{A}{B}\left[\frac{2\sum_{k=1} x_k a_{ik}}{a} - \frac{b_{ii}}{b}\right]\ln\left(1+\frac{b}{V_m}\right), \qquad (483)$$

onde:

(i) b_{ii} e b são, respectivamente, os parâmetros repulsivos do componente puro i e da mistura: $b_{ii} = 0.08664(\mathrm{R}T_{c,i}*/P_{c,i}*)$ e $b = x_1 b_{11} + x_2 b_{22}$;

(ii) a soma $(2\sum_{k=1} x_k\, a_{ik})$ envolve o parâmetro atractivo do componente puro i, $a_{ii}(T) = a_{ii}(T_c)\times\alpha_i(T_{r,i},\omega_i)$, onde $a_{ii}(T_{c,i}) = 0.42748\times(\mathrm{R}^2 {T_{c,i}}^2/P_{c,i})$, $\alpha_i(T_{r,i},\omega_i) = \left[1+(0.480+1.574\omega_i - 0.176{\omega_i}^2)\times(1-{T_{r,i}}^{0.5})\right]^2$, e o parâmetro cruzado $a_{ik} = \sqrt{a_{ii}\,a_{kk}}\,(1-k_{12})$. O parâmetro atractivo da mistura é calculado pela regra de mistura $a = {x_1}^2 a_{11} + 2x_1x_2a_{12} + {x_2}^2 a_{22}$;

(iii) $A=(aP)/(RT)^2$ e $B=bP/RT$;

(iv) o volume molar da mistura é calculado a partir da equação de Soave que, depois de tratamento analítico simples, origina

$${V_m}^3 - \frac{RT}{P}{V_m}^2 - \left(b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{a}{P}\right)V_m - \frac{ab}{P} = 0$$

Para o componente 1, vem:

$$\ln \varphi_1 = \frac{b_{11}}{b}(z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{B}\left[\frac{2(x_1 a_{11} + x_2 a_{12})}{a} - \frac{b_{11}}{b}\right] \ln\left(1 + \frac{b}{V_m}\right) \quad , \qquad (74.1)$$

enquanto que para o componente 2, é

$$\ln \varphi_2 = \frac{b_{22}}{b}(z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{B}\left[\frac{2(x_1 a_{12} + x_2 a_{22})}{a} - \frac{b_{22}}{b}\right] \ln\left(1 + \frac{b}{V_m}\right) \quad . \qquad (74.2)$$

Efectuando, a título de exemplo, o cálculo para a mistura equimolar (x_1=x_2=0.5) vem:

(i) b_{11}=28.33 $cm^3.mol^{-1}$, b_{22}=30.78 $cm^3.mol^{-1}$ e b=29.56 $cm^3.mol^{-1}$;

(ii) $a_{c,1}$=3.7734×10^6 $bar.cm^6.mol^{-2}$, $a_{c,2}$=3.9090×10^6 $bar.cm^6.mol^{-2}$; T_{r1}=182.33/324.68=0.5615, T_{r2}=182.33/309.57=0.5889, α_1=1.3619, α_2=1.3710, a_{11}=$a_{c,1}$× α_1=5.1389×10^6 $bar.cm^6.mol^{-2}$, a_{22}=$a_{c,2}$×α_2=5.3593×10^6 $bar.cm^6.mol^{-2}$ e a_{12}=5.0696 ×10^6 $bar.cm^6.mol^{-2}$, a=5.1593×10^6 $bar.cm^6.mol^{-2}$.

(iii) A=0.02274 e B=0.001975;

(iv) o volume molar da mistura líquida é 36.69 $cm^3.mol^{-1}$.

Substituindo valores nas eqs. (74.1) e (74.2), obtêm-se φ_1 = 0.7787 e φ_2=0.9422.

Tabela 74.1. Coeficientes de fugacidade e fugacidade dos componentes das misturas líquidas de {x_1HCl+$x_2$$N_2O$} a 182.33 K e a 1 atm usando a equação de Soave.

x_1	φ_1	φ_2	f_1=$x_1\varphi_1 P$ /kPa	f_2=$x_2\varphi_2 P$ /kPa
0.0000	1.1020	0.8388	0.0000	84.9704
0.1000	1.0130	0.8425	10.2617	76.8107
0.2000	0.9384	0.8541	19.0120	69.2163
0.3000	0.8755	0.8741	26.6064	61.9824
0.4000	0.8231	0.9036	33.3520	54.9208
0.5000	0.7787	0.9422	39.4412	47.7224
0.6000	0.7458	0.9977	45.3297	40.4268
0.7000	0.7194	1.0670	51.0127	32.4261
0.8000	0.7006	1.1550	56.7766	23.4003
0.9000	0.6892	1.2680	62.8344	12.8448
1.0000	0.6853	1.4110	69.4209	0.0000

Os valores da fugacidade do HCl e do N_2O encontram-se representados na Figura A. Encontram-se também representadas a lei de Henry e a regra de Lewis e Randall para cada um dos componentes. Calculando as fugacidades no limite de soluções diluidas de HCl em N_2O ($x_1 \approx 0$) observa-se que $f_1 = 109.7\, x_1$, isto é $\mathscr{H}_{2,1}$=109.7 kPa; para soluções diluídas de N_2O em HCl ($x_2 \approx 0$) encontra-se que $f_2 = 139.8\, x_2$, isto é $\mathscr{H}_{1,2}$=139.8 kPa. Como se pode observar na Tabela 74.1, $f_1^* = 69.42$ kPa e $f_2^* = 84.97$ kPa.

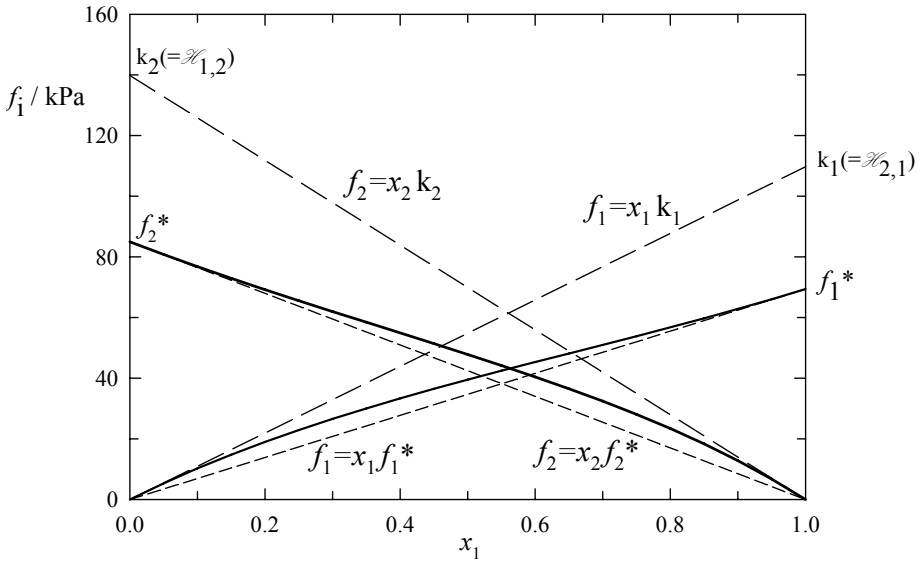


Figura A. Variação da fugacidade f_1 e f_2 dos componentes das misturas binárias $\{x_1HCl+x_2N_2O\}$ a 182.32 K e à pressão de 1 atm calculada pela equação de Soave, em função da composição expressa em fracção molar do componente 1, x_1. As rectas (— — —) representam a lei de Henry e as rectas (– – –) representam a regra de Lewis e Randall.

Funções termodinâmicas de excesso

A mistura ideal é um modelo. As misturas reais aproximam-se em maior ou menor grau desse paradigma. As diferenças entre as propriedades das misturas reais e as propriedades homólogas da mistura ideal são representadas pelas chamadas **funções termodinâmicas de excesso** ou **propriedades termodinâmicas de excesso**. Por definição, chama-se propriedade M de excesso molar de uma mistura, e representa-se por $M_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$, à diferença:

$$M_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = M_{\mathrm{m}} - M_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}} \quad , \tag{511}$$

onde M_{m} é a correspondente propriedade termodinâmica molar da mistura e $M_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}}$ é a propriedade M molar da mistura ideal com a mesma composição e nas mesmas condições de pressão e temperatura. As propriedades termodinâmicas de excesso são, assim, definidas para as misturas reais tomando para comparação as propriedades homólogas da mistura ideal com a mesma composição, à mesma pressão e a igual temperatura. A definição pode transformar-se numa relação entre as respectivas funções de mistura. Para isto, basta somar e subtrair ao segundo membro da eq. (511) a quantidade $\sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}} M_{\mathrm{m,i}}^{*}$, referida a idênticas condições P e T. Fica:

$$M_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = (M_{\mathrm{m}} - \sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}} M_{\mathrm{m,i}}^{*}) - (M_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}} - \sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}} M_{\mathrm{m,i}}^{*}) \quad ,$$

ou seja:

$$M_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = \Delta_{\mathrm{mix}} M_{\mathrm{m}} - \Delta_{\mathrm{mix}} M_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}} \quad . \tag{512}$$

Se, por exemplo, for $M \equiv V$. vem:

$$V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = \Delta_{\mathrm{mix}} V_{\mathrm{m}} - \Delta_{\mathrm{mix}} V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}} \quad ;$$

donde, como $\Delta_{\mathrm{mix}} V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}} = 0$, temos:

$$V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = \Delta_{\mathrm{mix}} V_{\mathrm{m}} = V_{\mathrm{m}} - \sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}} V_{\mathrm{m,i}}^{*} \quad ,$$

onde $\Delta_{\mathrm{mix}} V_{\mathrm{m}}$ e V_{m} são, respectivamente, o volume molar de mistura e volume molar da mistura real. Como o volume molar de mistura da mistura

ideal é nulo, $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$ identifica-se com o volume molar de mistura da mistura real. Do mesmo modo se conclui que a entalpia de excesso molar de qualquer mistura real, $H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$, é, afinal, o calor de mistura: é a energia libertada ou absorvida quando (a P=cte) se prepara uma mole de sistema misturando os componentes puros em quantidades adequadas.

As relações formais entre propriedades termodinâmicas de excesso são análogas às correspondentes relações entre propriedades termodinâmicas. Por exemplo,

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} - TS_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} \quad , \tag{513}$$

e

$$\left[\frac{\partial(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/T)}{\partial(1/T)}\right]_{P,x_{\mathrm{i}}} = H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} \quad , \tag{514}$$

são análogas na forma às eqs. (31) e (62), respectivamente.

As funções de excesso são especialmente usadas na descrição e tratamento das misturas líquidas.

Exercício 75

A entalpia de excesso molar, $H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$, das misturas de $CH_4(1)+C_2H_4(2)$ no intervalo de temperatura entre 115.77 K e 150 K foi determinada calorimetricamente por Lobo *et al.* (*J. Chem. Thermodynamics* **12** (1980) 419-427). Os referidos autores concluiram que

$$\frac{H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{\mathrm{J\cdot mol^{-1}}} = x_1 x_2 \left\{\mathrm{D} + \mathrm{E}(2x_1 - 1)\right\} \quad ,$$

onde os parâmetros D e E variam com a temperatura segundo:

$$\mathrm{D}/(\mathrm{J\cdot mol^{-1}}) = \mathrm{d}_1 + \mathrm{d}_2(T/\mathrm{K}) \quad \text{e} \quad \mathrm{E}/(\mathrm{J\cdot mol^{-1}}) = \mathrm{e}_1 + \mathrm{e}_2(T/\mathrm{K}) \quad ,$$

com d_1=2055, d_2= −8.8, e_1=1425 e e_2= −10.6. À temperatura de 115.7 K, C. G. Calado e V. A. M. Soares (*J. Chem. Soc., Farad. Trans*. **73** (1977) 1271-1280) encontraram que a função de Gibbs de excesso molar é dada pela relação

$$\frac{G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{\mathrm{R}T} = x_1 x_2 \left\{0.869 + 0.089\,(2x_1 - 1) + 0.032\,(2x_1 - 1)^2\right\}.$$

Dos estudos efectuados por Lobo *et al.* conclui-se que a função de Gibbs de excesso molar exibe um mínimo no intervalo de temperatura de 116 a 150 K. Determinar:

a) uma expressão da função de Gibbs de excesso molar em termos da composição e da temperatura que seja válida no intervalo $116 \leq T \leq 150$ K;

b) $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}(x_1 = x_2 = 0.5)$ a T= 140 K;

c) a temperatura a que corresponde o valor mínimo de $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$ para a mistura binária de composição equimolecular.

Resolução

a) Tendo em consideração a equação de Gibbs-Helmholtz,

$$\left[\frac{\partial(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/T)}{\partial(1/T)}\right]_{P,x_{\mathrm{i}}} = H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} \quad , \tag{514}$$

ou, ainda,

$$\left[\frac{\partial(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/T)}{\partial T}\right]_{P,x_{\mathrm{i}}} = -\frac{H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{T^2} \quad , \tag{514.a}$$

obtém-se,

$$\mathrm{d}\left(\frac{G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{T}\right) = -\frac{H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{T^2}\mathrm{d}T \qquad (P, x_{\mathrm{i}}\text{=cte})$$

ou, por substituição,

$$\mathrm{d}\left(\frac{G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{T}\right) = -\left(\frac{1}{T^2}\right)\{x_1 x_2[\mathrm{D} + \mathrm{E}(2x_1 - 1)]\}\mathrm{d}T \quad .$$

Como a composição se mantém constante, vem

$$\mathrm{d}\left\{\frac{(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/x_1x_2)}{T}\right\} = -\left(\frac{\mathrm{D}}{T^2}\right)\mathrm{d}T - (2x_1 - 1)\left(\frac{\mathrm{E}}{T^2}\right)\mathrm{d}T \; .$$

Integrando entre dois pontos, ambos com a mesma composição, um à temperatura T_1 a que corresponderá o valor $(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/T)_{T=T_1}$ e outro à temperatura genérica T a que corresponderá $(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/T)_{T=T}$, vem

$$\int_{[(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/x_1x_2)/T]_{T=T_1}}^{(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/x_1x_2)/T} \mathrm{d}\left\{\frac{(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/x_1x_2)}{T}\right\} = -\int_{T_1}^{T}\left(\frac{\mathrm{D}}{T^2}\right)\mathrm{d}T - (2x_1 - 1)\int_{T_1}^{T}\left(\frac{\mathrm{E}}{T^2}\right)\mathrm{d}T \quad .$$

Tendo em consideração a variação (linear) dos parâmetros D e E, tem-se

$$\int_{[(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/x_1x_2)/T]_{T=T_1}}^{(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/x_1x_2)/T} \mathrm{d}\left\{\frac{(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/x_1x_2)}{T}\right\} = -\int_{T_1}^{T}\left(\frac{\mathrm{d}_1}{T^2}\right)\mathrm{d}T - \int_{T_1}^{T}\left(\frac{\mathrm{d}_1}{T}\right)\mathrm{d}T - (2x_1 - 1)\left\{\int_{T_1}^{T}\left(\frac{\mathrm{e}_1}{T^2}\right)\mathrm{d}T + \int_{T_1}^{T}\left(\frac{\mathrm{e}_2}{T}\right)\mathrm{d}T\right\} .$$

Desenvolvendo vem:

$$\left\{\frac{(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/x_1x_2)}{T}\right\}-\left\{\frac{(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/x_1x_2)}{T}\right\}_{T=T_1}=\left[\mathrm{d}_1\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1}\right)-\mathrm{d}_2\ln\frac{T}{T_1}\right]$$

$$+(2x_1-1)\left[\mathrm{e}_1\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1}\right)-\mathrm{e}_2\ln\frac{T}{T_1}\right]. \quad (75.1)$$

Tomando T_1=115.77 K tem-se, sucessivamente,

$$\frac{G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{\mathrm{R}T_1}=x_1x_2\left\{0.869+0.089(2x_1-1)+0.032(2x_1-1)^2\right\}$$

$$\frac{(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/x_1x_2)}{T_1}=8.31451\times\left\{0.869+0.089(2x_1-1)+0.032(2x_1-1)^2\right\}$$

$$\frac{(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/x_1x_2)}{T_1}=7.229+0.743(2x_1-1)+0.266(2x_1-1)^2\,.$$

Substituindo na eq. (75.1)

$$\left\{\frac{(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/x_1x_2)}{T}\right\}=\left[7.229+\mathrm{d}_1\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1}\right)-\mathrm{d}_2\ln\frac{T}{T_1}\right]$$

$$+(2x_1-1)\left[0.743+\mathrm{e}_1\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1}\right)-\mathrm{e}_2\ln\frac{T}{T_1}\right]$$

$$+0.266(2x_1-1)^2\,,$$

e, ordenando os termos, obtém-se

$$\frac{G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{x_1x_2}=\left[\mathrm{d}_1+(7.229-\frac{\mathrm{d}_1}{T_1}+\mathrm{d}_2\ln\mathrm{T}_1)T-\mathrm{d}_2T\ln T\right]$$

$$+\left[\mathrm{e}_1+(0.743-\frac{\mathrm{e}_1}{T_1}+\mathrm{e}_2\ln T_1)T-\mathrm{e}_2T\ln T\right](2x_1-1)$$

$$+0.266(2x_1-1)^2\quad, \quad (75.2)$$

expressão que é do tipo da equação de Redlich-Kister, eq. (523),

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=x_1x_2\left[\mathrm{A}+\mathrm{B}(2x_1-1)+\mathrm{C}(2x_1-1)^2\right].$$

Efectuando as necessárias substituições na eq. (75.2), vem

$$\frac{G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{x_1x_2}=\left[2055-52.4T+8.8T\ln T\right]$$

$$+\left[1425-61.9T-10.6T\ln T\right](2x_1-1)$$

$$+0.266(2x_1-1)^2\quad, \quad (75.3)$$

que é a expressão pedida.

b) Para a mistura equimolecular (x_1=x_2=0.5) a equação (75.3) simplifica-se :

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = 0.25 \times \left[2055 - 52.4T + 8.8\,T \ln T\right]$$
$$= 513.8 - 13.1T + 2.2\,T \ln T \qquad (75.4)$$

A 140 K obtém-se $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$= 202 J·mol^{-1}, valor que é próximo do determinado experimentalmente por Lobo *et al*.

c) A variação da função de Gibbs de excesso molar com a temperatura para a mistura equimolecular é, de (75.4),

$$\frac{\mathrm{d}G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{\mathrm{d}T} = -10.9 + 2.2 \ln T \quad .$$

Igualando a zero a derivada e resolvendo em ordem à temperatura obtém-se T=142 K, temperatura à qual o valor de $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$ (x_1=x_2=0.5) é mínimo.

Definem-se, também, propriedades de excesso molares parciais dos componentes de qualquer mistura:

$$M_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{E}} = \left[\frac{\partial(nM_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}})}{\partial n_{\mathrm{i}}}\right]_{P,T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} \quad , \qquad (515)$$

onde $n = \sum_{\mathrm{i}} n_{\mathrm{i}}$ e $M_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$ é a respectiva propriedade de excesso molar. Resulta, assim, que (*cf*. eq. (159) pg. 168)

$$M_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = \sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}} M_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{E}} \quad . \qquad (516)$$

Interessa, pela sua relevância futura, analisar as propriedades da função de Gibbs de excesso molar, $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$. Da definição tem-se

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = G_{\mathrm{m}} - G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}} \quad ,$$

onde

$$G_{\mathrm{m}} = \sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}} G_{\mathrm{m,i}}$$

e

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{id}} = \sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}} G_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{id}} \quad .$$

Como numa mistura real é

$$G_{\mathrm{m,i}} = \mu_{\mathrm{i}}$$
$$= \mu_{\mathrm{i}}^{0} + \mathrm{R}T \ln\left(\gamma_{\mathrm{i}}\, x_{\mathrm{i}}\right) \qquad (459)$$

e na mistura ideal é, como vimos,

$$\begin{aligned} G_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{id}} &= \mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{id}} \\ &= \mu_{\mathrm{i}}^{0} + \mathrm{R}T \ln\, x_{\mathrm{i}} \quad , \end{aligned} \tag{459.a}$$

resulta

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = \left[\sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}} \left\{ \mu_{\mathrm{i}}^{0} + \mathrm{R}T \ln (\gamma_{\mathrm{i}}\, x_{\mathrm{i}}) \right\} \right] - \left[\sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}} (\mu_{\mathrm{i}}^{0} + \mathrm{R}T \ln\, x_{\mathrm{i}}) \right] \quad ,$$

ou seja:

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = \mathrm{R}T \sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}} \ln \gamma_{\mathrm{i}} \quad , \tag{517}$$

expressão que relaciona a função de Gibbs de excesso molar, $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$, com os coeficientes de actividade, γ_{i}, de cada um dos componentes da mistura. Uma consequência importante da eq. (517) é

$$G_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{E}} = \mathrm{R}T \ln \gamma_{\mathrm{i}} \quad . \tag{518}$$

De facto, como resulta da eq. (518):

$$\begin{aligned} nG_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} &= \mathrm{R}T \sum_{\mathrm{i}} (nx_{\mathrm{i}}) \ln \gamma_{\mathrm{i}} \\ &= \mathrm{R}T \sum_{\mathrm{i}} n_{\mathrm{i}} \ln \gamma_{\mathrm{i}} \quad , \end{aligned}$$

e, portanto, como

$$G_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{E}} = \left[\frac{\partial (nG_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}})}{\partial n_{\mathrm{i}}} \right]_{P,T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} \tag{519}$$

resulta

$$G_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{E}} = \mathrm{R}T \ln \gamma_{\mathrm{i}} \quad ,$$

que é a eq. (518). Desta maneira, a eq. (518) mostra que a eq. (517) é, afinal, a eq. (516) escrita para o caso em que $M_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} \equiv G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$. Cotejando as eqs. (517) e (518) conclui-se que:

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = \sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}}\, G_{\mathrm{m,i}}^{\mathrm{E}} \quad . \tag{520}$$

Exercício 76

A função de Gibbs de excesso das misturas árgon(1)+oxigénio(2) à temperatura de 89.6 K pode ser representada pela expressão $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = 141.0 x_1 x_2$. Determinar os coeficientes de actividade do árgon e do oxigénio na mistura equimolar.

Resolução

O logaritmo do coeficiente de actividade é $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} / \mathrm{R}T$ molar parcial, como mostram as eqs. (518) e (519),

$$\ln \gamma_{\mathrm{i}} = \left[\frac{\partial (n G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} / \mathrm{R}T)}{\partial n_{\mathrm{i}}} \right]_{P,T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}} . \qquad (521)$$

Aplicando ao caso presente, tendo em consideração a definição de fracção molar do componente i numa mistura com *n* moles,

$$\frac{n G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{\mathrm{R}T} = n \left[\left(\frac{141.0}{\mathrm{R}T} \right) \frac{n_1 n_2}{n^2} \right] = \left(\frac{141.0}{\mathrm{R}T} \right) \frac{n_1 n_2}{n} ,$$

pelo que

$$\ln \gamma_1 = \left\{ \frac{\partial}{\partial n_1} \left[\left(\frac{141.0}{\mathrm{R}T} \right) \left(\frac{n_1 n_2}{n} \right) \right] \right\}_{P,T,n_2}$$

$$= \left(\frac{141.0}{\mathrm{R}T} \right) \left[\frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{n_1 n_2}{n} \right) \right]_{P,T,n_2} .$$

Efectuando o cálculo da derivada e tendo em consideração que a quantidade de substância na mistura é $n=n_1+n_2$, vem:

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{n_1 n_2}{n} \right) \right]_{P,T,n_2} = \frac{n_1 (n_1 + n_2) - n_1 n_2}{n^2}$$

$$= \frac{{n_2}^2}{n^2} = \left(\frac{n_2}{n} \right)^2 = {x_2}^2 .$$

Portanto,

$$\ln \gamma_1 = \left(\frac{141.0}{\mathrm{R}T} \right) {x_2}^2 = 0.189 {x_2}^2 .$$

De forma análoga se chegaria a $\ln \gamma_2 = 0.189 {x_1}^2$. Portanto, os coeficientes de actividade resultantes são iguais:

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \mathrm{e}^{0.189 \times 0.5^2} = 1.048 .$$

A função de Gibbs de excesso das misturas líquidas pode determinar-se, entre outros processos, através de medidas da pressão de vapor dessas misturas nas condições de equilíbrio (VLE). Sobre este assunto pode consultar-se uma excelente revisão por K. N. Marsh[162]. Scatchard e Raymond[163] mostraram quais as quantidades mais importantes na determinação dos coeficientes de actividade, γ_i ,a partir de medidas do equilíbrio termodinâmico líquido+vapor a baixa pressão. Para misturas binárias é:

$$\mathrm{R}T\ln\gamma_1 = \mathrm{R}T\ln(y_1P/x_1P_1^*) + (B_{11} - V_{\mathrm{m},1}^*)(P - P_1^*) + y_2^2\delta_{12}P + \ldots \quad , \qquad (522)$$

(e analogamente para $\mathrm{R}T\ln\gamma_2$) onde (*cf*. pg. 177)

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \qquad (168)$$

e os restantes símbolos mantêm o significado que lhes foi sendo atribuído ao longo deste texto. *P* é a pressão de equilíbrio (ℓ+g) da mistura binária real. Em 1979 Lewis *et al*.[164] desenvolveram os detalhes duma expressão que mostra os termos que mais contribuem para os valores dos coeficientes de actividade em misturas binárias determinados a partir de medidas da pressão de equilíbrio.

Exercício 77

Na tabela a seguir indicada apresentam-se os dados (*P, x, y*) para o sistema n-C_5H_{12}(1)+C_3H_6O(2) à temperatura de 372.7 K [S. W. Campbell, R. A. Wilsak, G. Thodos, *J. Chem. Eng. Data* **31** (1986) 424-430]. Sabe-se que a esta temperatura; B_{11}= −892.8 $cm^3\cdot mol^{-1}$; B_{22}=−854 $cm^3\cdot mol^{-1}$; B_{12}=−529 $cm^3\cdot mol^{-1}$; $V_{\mathrm{m},1}^*$ = 134.4 $cm^3\cdot mol^{-1}$ e $V_{\mathrm{m},2}^*$ = 83.8 $cm^3\cdot mol^{-1}$.

Tabela 77.1

	Fracção molar			Fracção molar	
P/kPa	x_1	y_1	*P*/kPa	x_1	y_1
366.0	0	0	660.9	0.532	0.616
478.1	0.084	0.265	672.2	0.649	0.671
551.6	0.180	0.374	668.1	0.785	0.753
613.3	0.315	0.510	637.8	0.916	0.869
642.2	0.422	0.546	587.4	1	1

(162) K. N. Marsh, *The measurement of thermodynamic functions of binary liquid mixtures*, in Specialist Periodical Reports, vol. 2, The Chemical Soc., London, (1978) 1-45.

(163) G. Scatchard, C. L. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 1278-1287.

(164) K. L. Lewis, L. Q. Lobo, L. A. K. Staveley, *J. Chem. Thermodynamics*, 10 (1978) 351-358.

Determinar:

a) Os coeficientes de actividade do pentano e da acetona nas misturas líquidas daqueles dois componentes;

b) A equação de $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$ para a fase líquida considerando que ela é da forma

$$\frac{G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{\mathrm{R}T} = x_1 x_2 \left[\mathrm{A} + \mathrm{B}(x_1 - x_2) + \mathrm{C}(x_1 - x_2)^2\right]$$

Resolução

a) O cálculo dos coeficientes de actividade do pentano, γ_1, e da acetona, γ_2, é feito com base em medidas do equilíbrio termodinâmico líquido+vapor a baixa pressão referidas na Tabela 77.1. Aplica-se a eq. (522) a cada um dos componentes,

$$\mathrm{R}T \ln \gamma_1 = \mathrm{R}T \ln(y_1 P / x_1 P_{1,\sigma}^*) + (B_{11} - V_{\mathrm{m},1}^*)(P - P_{1,\sigma}^*) + y_2^2 \delta_{12} P \,, \qquad (522)$$

$$\mathrm{R}T \ln \gamma_2 = \mathrm{R}T \ln(y_2 P / x_2 P_{2,\sigma}^*) + (B_{22} - V_{\mathrm{m},2}^*)(P - P_{2,\sigma}^*) + y_1^2 \delta_{12} P \,. \qquad (522)$$

Resolvendo em ordem a γ_1 e γ_2 vem:

$$\gamma_1 = \left(\frac{y_1}{x_1}\right)\left(\frac{P}{P_{\sigma,1}}\right)\left\{\mathrm{e}^{\frac{y_2^2 \delta_{12} P}{\mathrm{R}T}}\ \mathrm{e}^{\frac{(P - P_{\sigma,1})(B_{11} - V_{\mathrm{m},1}^*)}{\mathrm{R}T}}\right\} \qquad (77.1)$$

e

$$\gamma_2 = \left(\frac{y_1}{x_1}\right)\left(\frac{P}{P_{\sigma,1}}\right)\left\{\mathrm{e}^{\frac{y_2^2 \delta_{12} P}{\mathrm{R}T}}\ \mathrm{e}^{\frac{(P - P_{\sigma,1})(B_{11} - V_{\mathrm{m},1}^*)}{\mathrm{R}T}}\right\}, \qquad (77.2)$$

Concretizando para os valores P=478.1 kPa, x_1=0.084 e y_1=0.265 obtêm-se, das equações anteriores:

$$\gamma_1 = \left(\frac{0.265}{0.084}\right)\left(\frac{478\times10^3}{587\times10^3}\right)\left\{\mathrm{e}^{\frac{(0.735)^2(489\times10^{-6})(478\times10^3)}{8.31451\times372.7}}\right.$$

$$\left.\mathrm{e}^{\frac{(478\times10^3 - 587\times10^3)(-693\times10^{-6} - 134.4\times10^{-6})}{8.31451\times372.7}}\right\} = 2.754$$

e

$$\gamma_2 = \left(\frac{0.735}{0.916}\right)\left(\frac{478\times10^3}{366\times10^3}\right)\left\{\mathrm{e}^{\frac{(0.265)^2(489\times10^{-6})(478\times10^3)}{8.31451\times372.7}}\right.$$

$$\left.\mathrm{e}^{\frac{(478\times10^3 - 366\times10^3)(-854\times10^{-6} - 83.8\times10^{-6})}{8.31451\times372.7}}\right\} = 1.018$$

Procedendo de modo análogo para outros valores (*P, x, y*) obtêm-se os valores dos coeficientes de actividade dados na Tabela 77.2 onde também se mostram os logaritmos dos coeficientes de actividade.

Tabela 77.2. Coeficientes de actividade do sistema n-C_5H_{12}(1)+C_3H_6O(2) à temperatura de 372.7 K

x_1	γ_1	$\ln\gamma_1$	γ_2	$\ln\gamma_2$
0.0840	2.754	1.013	1.018	0.0182
0.1800	1.986	0.686	1.117	0.1112
0.3150	1.718	0.541	1.140	0.1313
0.4220	1.423	0.353	1.306	0.2672
0.5320	1.297	0.260	1.410	0.3432
0.6490	1.170	0.157	1.646	0.4980
0.7850	1.075	0.072	2.031	0.7087
0.9160	1.0181	0.0179	2.7001	0.9933

b) Tendo em conta a relação (514) entre a função de Gibbs de excesso, G_m^E, e os coeficientes de actividade

$$G_m^E = RT\sum_i x_i \ln\gamma_i \quad , \tag{514}$$

que para uma mistura binária se escreve,

$$G_m^E = RT(x_1 \ln\gamma_1 + x_2 \ln\gamma_2) \ , \tag{77.3}$$

com os valores de x_1 e x_2 (=1–x_1), de $\ln\gamma_1$ e de $\ln\gamma_2$ dados na tabela anterior calcula-se G_m^E para as composições (dadas) da fase líquida. Considerando que

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_1x_2\left[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2\right]$$

ou, também, porque x_1+x_2=1, é

$$\frac{G_m^E}{RTx_1x_2} = A + B(2x_1 - 1) + C(2x_1 - 1)^2$$

$$= (A - B + C) + (2B - 4C)\,x_1 + 4Cx_1^2 \quad .$$

Quer dizer, a representação de G_m^E/RTx_1x_2 em função de x_1 é uma parábola. Na tabela 77.3 são dados os valores de G_m^E e de G_m^E/RTx_1x_2 em função de x_1.

Tabela 77.3. G_m^E e G_m^E/RTx_1x_2 em função de x_1

x_1	G_m^E	G_m^E/RTx_1x_2
0.0840	315.2548	1.3222
0.1800	665.2645	1.4545
0.3150	807.0866	1.2070
0.4220	940.2364	1.2439
0.5320	926.8125	1.2013
0.6490	857.5156	1.2148
0.7850	647.2858	1.2376
0.9160	309.4047	1.2976

Por ajustamento de mínimos quadráticos de $G_m^E/(RTx_1x_2)$ a x_1 obtêm-se:
A–B+C=1.456 , 2B–4C= –0.8285 e 4C=0.7071.
Portanto,

C=0.1768, 2B= –0.8285+0.7071=–0.1214 , B=–0.0607,

A=1.456+–0.0607–0.1768=1.2181 .

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_1x_2\left[1.2181 - 0.0607(x_1 - x_2) + 0.1768(x_1 - x_2)^2\right] \quad . \qquad (77.4)$$

Na Figura A faz-se uma síntese dos resultados. Representam-se $\ln\gamma_1$, $\ln\gamma_2$ e $G_m^E/(RTx_1x_2)$ em função de x_1. As curvas a cheio traduzem o modelo da eq. (77.4) para G_m^E e para as expressões de $\ln\gamma_1$ e $\ln\gamma_2$ que daí resultam (*cf.* eqs. (520)):

$$\ln\ \gamma_1 = 1.2181x_2^2 + 0.0607x_2^2(1-4x_1) + 0.1768x_2^2(1-8x_1+12x_1^2) \quad (77.5)$$

$$\ln\ \gamma_2 = 1.218x_1^2 - 0.0607x_1^2(1-4x_2) + 0.1768x_1^2(1-8x_2+12x_2^2) \quad (77.6)$$

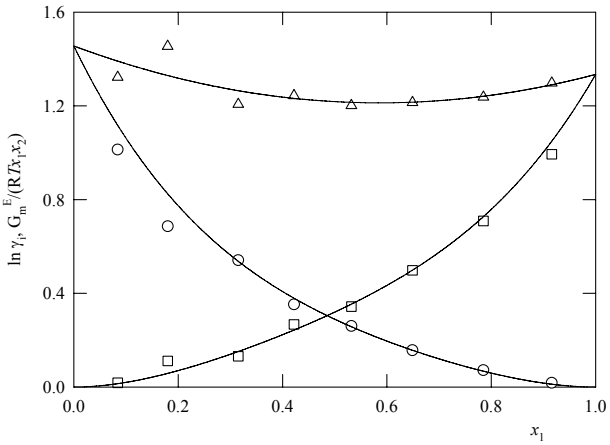


Figura A Representação dos coeficientes de actividade e da função de Gibbs de excesso molar em função da composição: (○) $\ln\gamma_1$; (□) $\ln\gamma_2$; (Δ) $G_m^E/(RTx_1x_2)$. As curvas a cheio representam os valores calculados a partir das eqs. (77.4), (77.5) e (77.6).

Uma vez determinados os coeficientes de actividade para diversas composições de uma mistura (líquida ou sólida) a função G_m^E fica conhecida, *cf*. eq. (517). E vice-versa, atendendo às eqs. (518) e (519).

Das muitas expressões empíricas utilizadas para representar G_m^E em função da composição (a temperatura constante) uma das mais usadas é a **equação de Redlich e Kister**[165]:

$$G_m^E = RTx_1 x_2\left[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + ...\right] \quad , \qquad (523)$$

em que A, B, C, … são parâmetros ajustáveis ao conjunto dos valores experimentais de G_m^E. O processo de ajustamento para encontrar os valores desses parâmetros a partir das medidas da pressão de equilíbrio deve-se a J. Barker (1953)[166] e envolve a minimização dos resíduos da pressão, isto é, das diferenças entre a pressão medida experimentalmente e a pressão calculada admitindo que G_m^E é dada pela eq. (523). Este procedimento envolve detalhes que ultrapassam o âmbito da presente exposição, requerendo geralmente o recurso ao cálculo computacional com técnicas iterativas.

Expressões de forma idêntica à da eq. (523) representam adequadamente, também, outras propriedades de excesso das misturas (H_m^E, S_m^E e V_m^E, entre as principais). Na Figura 138 mostra-se a variação das funções G_m^E, H_m^E e TS_m^E ($= H_m^E - G_m^E$) com a composição para uma mistura de dois líquidos criogénicos, obtidas experimentalmente. Em geral a função $G_m^E = G_m^E(x_i)$ é pouco assimétrica, mas não é infrequente encontrar desvios a este comportamento.

A eq. (523), aplicável a misturas binárias (mas que admite a extensão para sistemas ternários), pode apresentar-se com formas diversas atendendo a que $(x_1 - x_2) = (2x_1 - 1) = (1 - 2x_2)$. Geralmente não é necessário considerar parâmetros para além do terceiro. A equação de Redlich-Kister satisfaz, como é patente,

---

(165) O. Redlich, A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem*. *40* (1948) 345-348.

(166) J. A. Barker, *Aust. J. Chem*. **6** (1953) 207-210.

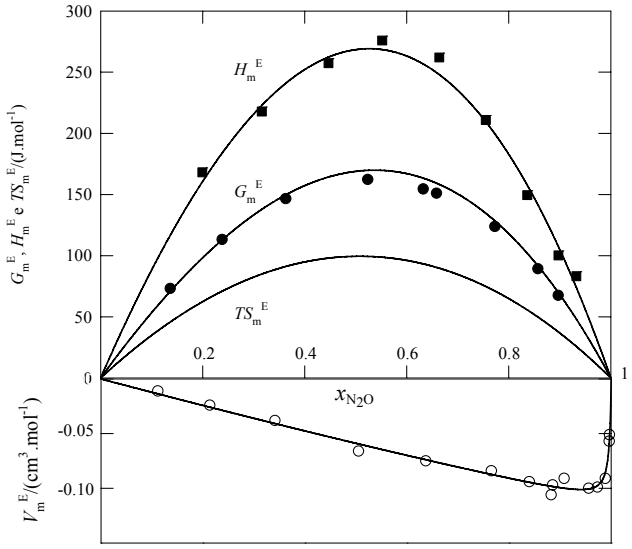


Figura 138. Funções de excesso molares para as misturas líquidas de N_2O+C_2H_4 a 182.32 K. (Adapatado de L. Q. Lobo *et al*., *J. Chem. Soc., Faraday Trans*. 2, 79 (1983) 1399-1415).

uma condição essencial, que é a de a função de excesso se anular nos extremos da composição (x_1=0 e x_2=0). Nesta equação o termo em A, que é quadrático na composição uma vez que é proporcional ao produto x_1x_2, representa uma parábola simétrica, com o máximo para a mistura equimolecular (x_1=x_2=0.50). O valor de G_m^E é tanto mais elevado quanto maior for o parâmetro A. O termo em B, proporcional ao cubo da fracção molar, desvia o máximo da parábola para a esquerda ou para a direita, sendo, portanto, responsável por dar conta da assimetria da curva de G_m^E em relação à composição equimolecular. O termo correctivo em C, do quarto grau na composição, reflecte o maior ou menor achatamento da curva de G_m^E. A Figura 139 ilustra a influência dos termos principais da eq. (523). É claro que esta equação pode dar conta de desvios positivos ou negativos em relação ao comportamento da mistura ideal. O valor absoluto do termo em A é por regra maior que o do termo em B, e assim

sucessivamente. Isto significa que, se o termo em A for negativo, em geral $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$ será negativa também.

Da aplicação da eq. (519) à eq. (523) resulta que as expressões de Redlich e Kister para os coeficientes de actividade de misturas binárias são:

$$\ln\ \gamma_1 = \mathrm{A}x_2^2 - \mathrm{B}x_2^2(1-4x_1) + \mathrm{C}x_2^2(1-8x_1+12{x_1}^2) + \ldots$$

$$\ln\ \gamma_2 = \mathrm{A}x_1^2 + \mathrm{B}x_1^2(1-4x_2) + \mathrm{C}x_1^2(1-8x_2+12{x_2}^2) + \ldots \qquad (524)$$

A equação de Redlich-Kister, que é empírica, tem como principal vantagem uma apreciável flexibilidade algébrica, que se tem pretendido ampliar ensaiando expressões dela derivadas, do tipo

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = \mathrm{R}Tx_1x_2\,\frac{\sum_{\mathrm{i}=0}\mathrm{A_i}\,(x_1-x_2)^{\mathrm{i}}}{1+\sum_{\mathrm{i}=1}\mathrm{B_i}\,(x_1-x_2)^{\mathrm{i}}} \quad , \qquad (525)$$

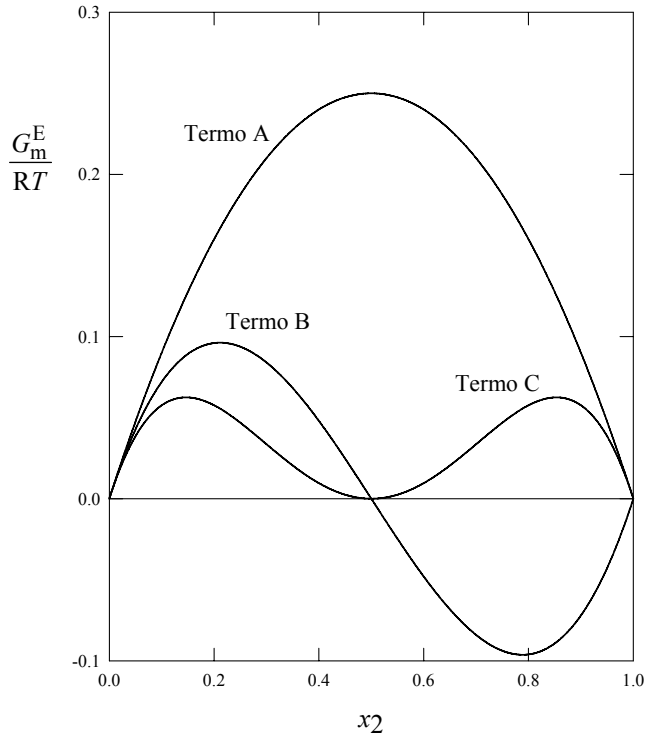


Figura 139. Contribuição para $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}/\mathrm{R}T$ dos termos da eq. (523), com A=B=C=1. (Adaptado de J. M. Prausnitz [9]).

como foi sugerido por Myers e Scott[167]. A eq. (525) reduz-se à eq. (523) se B_i=0.

Não há nenhum modelo que dê a dependência de G_m^E relativamente à composição de forma rigorosa. Há, no entanto, diversas expressões que, embora sem grande fundamento teórico, continuam a ser utilizadas em alternativa à forma empírica devida a Redlich e Kister, eq.(523). Entre outras, as chamadas **equações de Margules**, **equação de van Laar** e **equação de Wilson**, cujos detalhes podem ser encontrados literatura especializada, por exemplo na ref. [9].

Formas particulares da eq. (523) têm sido obtidas para certos tipos concretos de misturas líquidas. Um caso que merece destaque, por corresponder a um modelo físico simples, é aquele que Hildebrand[168] designou por **soluções regulares**, para as quais $V_m^E = \Delta_{mix}V_m = 0$ e $S_m^E = \Delta_{mix}S_m = 0$, de que resulta

$$G_m^E = AR T x_1 x_2 \quad , \tag{526}$$

e uma relação simétrica simples para os coeficientes de actividade:

$$\ln \gamma_1 = A x_2^2$$

$$\ln \gamma_2 = A x_1^2 \quad . \tag{527}$$

Quer dizer, nas soluções regulares só o calor de mistura (*i.e.*, a entalpia de excesso) contribui para a não idealidade da mistura:

$$G_m^E = H_m^E (= U_m^E) = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \neq 0 \quad . \tag{528}$$

Os coeficientes de actividade nas soluções regulares podem ser obtidos por estimativa a partir da teoria de Scatchard (1931) e Hildebrand (1933) de acordo com a qual resultam, para uma mistura binária:

$$RT \ln \gamma_1 = V_{m,1}^{*,\ell} \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad , \tag{529}$$

$$RT \ln \gamma_2 = V_{m,2}^{*,\ell} \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad , \tag{530}$$

---

(167) D. B. Myers, R. L. Scott, *Ind. Eng. Chem*. **55**, No. 7 (1963) 43-46.

(168) J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott, *Regular and Related Solutions*, Van Nostrand, New York (1970).

onde $V_{\mathrm{m,i}}^{*,\ell}$ é o volume molar do componente i líquido, puro, ϕ_i é a **fracção volumétrica** de i na mistura líquida, definida como

$$\phi_\mathrm{i} = \frac{x_\mathrm{i} V_{\mathrm{m,i}}^{*,\ell}}{\sum_\mathrm{i} x_\mathrm{i} V_{\mathrm{m,i}}^{*,\ell}} \quad , \tag{531}$$

e δ_i é o chamado **parâmetro de solubilidade** do componente i, o qual, para temperaturas suficientemente inferiores à temperatura crítica, pode ser encontrado através da relação aproximada:

$$\delta_\mathrm{i} = \left(\frac{\Delta_\ell^\mathrm{g} H_{\mathrm{m,i}}^{*} - \mathrm{R}T}{V_{\mathrm{m,i}}^{*,\ell}} \right)^{1/2} \quad , \tag{532}$$

onde $\Delta_\ell^\mathrm{g} H_{\mathrm{m,i}}^{*}$ é a entalpia molar de vaporização da substância i à temperatura *T*. Em rigor, o numerador desta equação, tal como foi definido por Hildebrand, é a energia (interna) necessária para vaporizar (a *T*=cte) uma mole do líquido saturado, puro, até à condição de gás perfeito à mesma temperatura. Das eqs. (529) e (530) conclui-se que a função de Gibbs de excesso molar, G_m^E, neste caso vem dada por

$$G_\mathrm{m}^\mathrm{E} = x_1 x_2 \left(\frac{V_{\mathrm{m},1}^{*,\ell} \cdot V_{\mathrm{m},2}^{*,\ell}}{x_1 V_{\mathrm{m},1}^{*,\ell} + x_2 V_{\mathrm{m},2}^{*,\ell}} \right) (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad . \tag{533}$$

As equações que dão $\ln \gamma_\mathrm{i}$ e G_m^E permitem concluir que desta teoria resultam valores dos coeficientes de actividade sempre superiores à unidade e, portanto, desvios positivos em relação ao comportamento da mistura ideal. Por outro lado, tendo em conta a eq. (528), conclui-se também que as soluções regulares resultam de processos de mistura endotérmicos ($H_\mathrm{m}^\mathrm{E} > 0$).

A dependência do parâmetro de solubilidade em ordem à temperatura é relativamente fraca. Além disto, as diferenças ($\delta_\mathrm{i} - \delta_\mathrm{j}$) são praticamente independentes de *T*. Deste facto e da eq. (533) conclui-se que quanto mais próximos forem os parâmetros de solubilidade das duas substâncias maior será a sua solubilidade mútua, uma vez que quanto menor for o valor de G_m^E

mais próximo da idealidade será o comportamento da mistura. Na Tabela 52 indicam-se os valores do parâmetro de solubilidade, δ_i , e do volume molar do líquido, $V_{m,i}^{*,\ell}$, à mesma temperatura, para algumas substâncias.

Tabela 52.

Volume molar do líquido, $V_m^{*,\ell}$, e parâmetro de solubilidade, δ, para diversas substâncias.[(a)]

Substância	$V_m^{*,\ell}$ /(cm^3·mol^{-1})	δ/(J·cm^{-3})$^{1/2}$
a T=90 K		
N_2	38.1	10.8
O_2	28.0	14.7
CH_4	35.3	15.1
C_2H_6	45.7	19.4
CF_4	46.0	17.0
a T=298 K		
$C(CH_3)_4$	122	12.7
n-C_5H_{12}	116	14.5
i-C_5H_{12}	117	13.9
c-C_6H_{10}	109	16.8
$C_6H_5CH_3$	107	18.2
C_6H_6	89	18.8
C_2Cl_4	103	19.0
CS_2	61	20.5
Br_2	51	23.5

[(a)] Uma listagem mais completa pode ser encontrada em A. F. M. Barton, *Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, CRC Press, Boca Raton (1983).

As expressões dos coeficientes de actividade, eqs. (529) e (530), podem ser generalizadas para misturas de mais do que dois componentes, transformando-se na equação geral:

$$\mathrm{R}T\ln\gamma_k = V_{m,k}^{*,\ell}(\delta_k - \bar{\delta})^2 \quad , \tag{534}$$

onde

$$\bar{\delta} = \sum_i \phi_i \delta_i \quad , \tag{535}$$

é um valor médio ponderado dos parâmetros de solubilidade dos componentes da mistura.

Como é óbvio, as equações assim obtidas para estimativa dos coeficientes de actividade pela teoria das soluções regulares, eqs. (529), (530) e (534), permitem chegar a valores aproximados dos γ_i a partir de propriedades dos componentes puros desde que se verifiquem os pressupostos teóricos, isto é, desde que os componentes sejam substâncias com moléculas não polares e não muito diferentes na forma e no tamanho. Não obstante isto, têm sido apresentados desenvolvimentos da teoria das soluções regulares com o objectivo de a tornar aplicável a misturas de moléculas de dimensões muito maiores do que as dos componentes para os quais a teoria foi originalmente estabelecida, nomedamente visando as misturas contendo hidrocarbonetos aromáticos, alcanos ramificados e polímeros. Talvez o caso mais importante seja a extensão às soluções de polímeros, desenvolvida por Flory e Huggins (1941, 1942), que sugeriram a forma seguinte para os coeficientes de actividade neste tipo de misturas:

$$\mathrm{R}T \ln \gamma_\mathrm{k} = V_{\mathrm{m,k}}^{*,\ell} (\delta_\mathrm{k} - \bar{\delta})^2 + \mathrm{R}T\left(\ln \theta_\mathrm{k} + 1 - \theta_\mathrm{k}\right) \quad , \qquad (536)$$

onde

$$\theta_\mathrm{k} = \frac{V_{\mathrm{m,k}}^{*,\ell}}{\sum_\mathrm{k} x_\mathrm{k} V_{\mathrm{m,k}}^{*,\ell}} = \frac{\phi_\mathrm{i}}{x_\mathrm{i}} \qquad (537)$$

é, portanto, a razão entre o volume molar do componente k e o volume molar ponderado da mistura. O aprofundamento desta questão situa-se, porém, além dos objectivos do presente curso.

Interessa frisar que, de uma maneira geral, a precisão das estimativas baseadas no parâmetro de solubilidade é relativamente fraca.

Quando não se conhecem valores experimentais da função de Gibbs de excesso (ou, o que é o mesmo, dos coeficientes de actividade dos componentes da mistura) ou quando a natureza dos componentes desaconselha que se faça a sua estimativa recorrendo à teoria das soluções regulares é útil dispor de outros métodos de estimativa que proporcionem, pelo menos, um seu conhecimento aproximado. Pode recorrer-se aos

métodos de contribuição de grupos, como acontece noutras situações. No caso dos coeficientes de actividade há dois métodos de estimativa desenvolvidos nos últimos trinta anos: o **método ASOG** (*Analytical Solution Of Groups*) e o **método UNIFAC** (*UNIversal Functional Activity Coefficient*). O primeiro foi estabelecido por investigadores da Shell Co.[169] mas não tem sofrido desenvolvimentos significativos desde a publicação de uma elucidativa monografia sobre o assunto[170]. O método UNIFAC, proposto em Berkeley por Fredenslund *et al*.,[171] pode encontrar-se descrito na generalidade dos textos recentes de Termodinâmica e numa detalhada monografia[172]. Apresentamos aqui, apenas, o fundamento destas técnicas de estimativa. Ambos os métodos admitem que o coeficiente de actividade do componente i de uma mistura líquida resulta de duas contribuições: uma **contribuição combinatorial** (também dita **contribuição entrópica**) e uma **contribuição residual**; isto é:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad . \tag{538}$$

A contribuição combinatorial, γ_i^C, diz respeito às diferenças de tamanho e de forma das moléculas, sendo calculada a partir de propriedades da substância pura. A contribuição residual, γ_i^R, que resulta das forças intermoleculares, depende das áreas dos grupos que constituem as moléculas e das interacções entre eles, sendo determinada a partir de propriedades das misturas. O método UNIFAC, em particular, supõe que a mistura líquida é uma solução das unidades estruturais (denominadas grupos e subgrupos) que constituem as moléculas em vez de a considerar como uma mistura das próprias moléculas.

---

(169) C. J. Pierotti, C. H. Deal, E. L. Derr, *Ind. Eng. Chem*. **51** (1959) 95.
E. L. Derr, C. H. Deal, *Inst. Chem. Eng. Symp. Series* (London), **3** (1969) 3:40-3:51.

(170) K. Kojima, K. Tochigi, *Prediction of VLE by the ASOG Method*, Elsevier, Amsterdam (1979).

(171) A. Fredenslund, R. L. Jones, J. M. Prausnitz, *AIChE Journal*, **21** (1975) 1086

(172) A. Fredenslund, G. Gmehling, P. Rasmussen, *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC*, Elsevier, Amesterdam (1977).

As propriedades dos subgrupos, que estão tabeladas[173], são: um parâmetro de volume, R_k , e um parâmetros de área, Q_k , com os quais se determinam as contribuições combinatoriais, ln γ_i^C. Para além disto é preciso dispor, ainda, dos parâmetros (a_{mk}) de interacção entre subgrupos, valores que se encontram também tabelados e com os quais se calculam as contribuições residuais, ln γ_i^R. Sempre que uma molécula particular possa ser decomposta em mais do que um conjunto de subgrupos, deve considerar-se o conjunto a que corresponda o menor número de subgrupos diferentes. A aplicação do método UNIFAC exige algum treino e particular atenção a certos detalhes (*cf*. Exercício 78). As monografias referidas atrás[170, 172] apresentam, ambas, programas computacionais, quer para ASOG, quer para UNIFAC.

Exercício 78

As misturas líquidas de 1-propanol(1)+benzeno(2) formam um azeótropo de temperatura mínima (T=350.06 K) à pressão atmosférica quando x_1=0.203. Determinar os coeficientes de actividade do álcool e do benzeno na mistura líquida. Comparar os valores calculados com os referidos na literatura [T. Hiaki, K. Tochigi, K. Kojima, *Fluid Phase Equil.* **2** (1986) 83-102]: γ_1 = 2.277 e γ_2 = 1.098. Determinar o valor de G_m^E.

Resolução

A resolução deste problema vai ser efectuada com base na simbologia e nas tabelas UNIFAC dadas em B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O´Connell, *The properties of gases and liquids*, 5th. ed., McGraw-Hill, New York. 2001. Em primeiro lugar têm que se identificar os grupos que constituem as moléculas de acordo com essas tabelas. O n-propanol é formado por um grupo CH_3 (do grupo principal 1 e do grupo secundário 1), por dois grupos CH_2 (do grupo principal 1 e do grupo secundário 2) e um grupo OH (grupo principal 5 e secundário 14). A molécula de benzeno é formada por seis grupos ACH (grupo principal 3 e secundário 9). É conveniente reunir esta informação conjuntamente com os parâmetros de volume, R_k, e de área, Q_k, numa tabela para utilização posterior nos cálculos.

(173) *Cf*., por exemplo, B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O´Connell, *The properties of gases and liquids,* 5th ed., McGraw-Hill, New York, 2001

	identificação dos grupos e subgrupos					
molécula	grupo	principal	secundário	número de grupos	R_k	Q_k
n-propanol	CH_3	1	1	1	0.9011	0.848
	CH_2	1	2	2	0.6744	0.540
	OH	5	14	1	1.0000	1.200
benzeno	ACH	3	9	6	0.5313	0.400

Para o cálculo das partes combinatórias γ_i^c dos coeficientes de actividade vem:

$r_1=(1)(0.9011)+(2)(0.674)+(1)(1.000)=3.2491$

$r_2=(6)(0.5313)=3.1878$

$q_1=(1)(0.848)+(2)(0.540)+(1)(1.200)=3.128$

$q_2=(6)(0.400)=2.400$

$$\Phi_1 = \frac{(3.2491)(0.203)}{(3.249)(0.203)+(3.1878)(0.794)} = 0.2061$$

$$\Phi_2 = 1-\Phi_1 = 1-0.2061 = 0.7931$$

$$\theta_1 = \frac{(3.128)(0.203)}{(3.128)(0.203)+(2.400)(0.797)} = 0.2492$$

$$\theta_2 = 1-\theta_1 = 1--0.2492 = 0.7508$$

$$l_1 = 5(3.2491-3.128)-(3.2491-1) = -1.6436$$

$$l_2 = 5(3.1878-2.400-(3.1878-1) = 1.7512 \quad .$$

Note-se que $\Phi_1+\Phi_2=1$ e $\theta_1+\theta_2=1$. Recolhendo esta informação na forma de tabela tem-se:

molécula	r_i	q_i	Φ_i	θ_i	l_i
n-propanol	3.249	3.128	0.2061	0.2492	–1.6436
benzeno	3.1878	2.400	0.7939	0.7508	1.7512

Procedendo ao cálculo de $\ln\gamma_1^C$ e de $\ln\gamma_2^C$:

$$\ln\gamma_1^C = \ln\frac{0.2061}{0.203}+5(3.128)\ln\frac{0.2492}{0.2061}-1.6435$$
$$-\frac{0.2061}{0.203}\left[(0.203)(-1.6436)+(0.797)(1.7512)\right]=0.2632 \qquad (78.1)$$

$$\ln\gamma_2^C = \ln\frac{0.7939}{0.797}+5(2.400)\ln\frac{0.7508}{0.7939}+1.7512$$
$$-\frac{0.7939}{0.797}\left[(0.203)(-1.6436)+(0.797)(1.7512)\right]=0.0196 \qquad (78.2)$$

Segue-se o cálculo das contribuições residuais $\ln\Gamma_1^R$ e $\ln\Gamma_2^R$. Para tal é necessário conhecer os parâmetros de interacção a_{mk} entre os diferentes grupos envolvidos. Vem:

a_{mk}	k =1	3	5
m=1	0	61.13	986.5
3	–11.12	0	636.1
5	156.4	89.6	0

Portanto é:

$$\Psi_{11} = \exp\left(-\frac{0}{350.1}\right) = 1 \quad \text{e} \quad \Psi_{11} = \Psi_{33} = \Psi_{55} = 1$$

Para o cálculo de Ψ_{mk} há que contar apenas com os números dos grupos principais. Por exemplo, $\Psi_{11} = \Psi_{22}$, $\Psi_{13} = \Psi_{19} = \Psi_{23} = \Psi_{29}$. Tem-se:

$$\Psi_{1,3} = \exp\left(-\frac{61.13}{350.1}\right) = 0.8398 \ , \ \Psi_{3,1} = \exp\left(-\frac{11.12}{350.1}\right) = 1.0323$$

$$\Psi_{1,5} = \exp\left(-\frac{986.5}{350.1}\right) = 0.0597 \ , \ \Psi_{5,1} = \exp\left(-\frac{156.4}{350.1}\right) = 0.6397$$

$$\Psi_{3,5} = \exp\left(-\frac{636.1}{350.1}\right) = 0.1625 \ , \ \Psi_{5,3} = \exp\left(-\frac{89.6}{350.1}\right) = 0.7742 \ .$$

Para o cálculo de $\ln \gamma_1^R$ vem:

$$\ln \gamma_1^R = \nu_1\left[\ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_1^{(1)}\right] + \nu_2\left[\ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_2^{(1)}\right] + \nu_{14}\left[\ln \Gamma_{14} - \ln \Gamma_{14}^{(1)}\right] \ . \qquad (78.3)$$

Efectua-se seguidamente o cálculo detalhado de cada uma das parcelas de (78.3):

(i) $\ln \Gamma_1^R$

$$X_1 = \frac{(0.203)(1) + (0.797)(0)}{(0.203)(4) + (0.797)(6)} = 0.0363 \ ,$$

$$X_2 = \frac{(0.203)(2) + (0.797)(0)}{(0.203)(4) + (0.797)(6)} = 0.0726$$

$$X_{14} = \frac{(0.203)(1) + (0.797)(0)}{(0.203)(4) + (0.797)(6)} = 0.0363$$

$$X_9 = \frac{(0.203)(0) + (0.797)(6)}{(0.203)(4) + (0.797)(6)} = 0.8548 \ ,$$

Como é óbvio $\sum_{\text{grupos k}} X_k = 1$.

$$\theta_1 = \frac{(0.848)(0.0363)}{(0.848)(0.0363) + (0.540)(0.0726) + (1.2)(0.0363) + (0.4)(0.8548}$$

$$= \frac{0.0308}{0.4555} = 0.0676 \ ,$$

$$\theta_2 = \frac{(0.540)(0.0726)}{0.4555} = 0.0861$$

$$\theta_{14} = \frac{(1.200)(0.0363)}{0.4555} = 0.0956$$

$$\theta_9 = \frac{(0.400)(0.8548)}{0.4555} = 0.7506\,,$$

E, também, é $\sum_{\text{grupos k}} \theta_k = 1$. Procedendo ao cálculo de $\ln \Gamma_1$:

$$\ln \Gamma_1 = Q_1 \left\{ 1 - \ln(\theta_1 \Psi_{1,1} + \theta_2 \Psi_{1,1} + \theta_{14} \Psi_{5,1} + \theta_9 \Psi_{3,1}) \right.$$
$$- \left[\frac{\theta_1 \Psi_{1,1}}{\theta_1 \Psi_{1,1} + \theta_2 \Psi_{2,1} + \theta_{14} \Psi_{5,1} + \theta_9 \Psi_{3,1}} \right.$$
$$+ \frac{\theta_2 \Psi_{1,2}}{\theta_1 \Psi_{1,1} + \theta_2 \Psi_{1,1} + \theta_{1,4} \Psi_{5,1} + \theta_9 \Psi_{3,1}}$$
$$+ \frac{\theta_{14} \Psi_{1,5}}{\theta_1 \Psi_{1,5} + \theta_2 \Psi_{1,5} + \theta_{14} \Psi_{5,5} + \theta_9 \Psi_{3,5}}$$
$$\left. \left. + \frac{\theta_9 \Psi_{13}}{\theta_1 \Psi_{1,3} + \theta_2 \Psi_{1,3} + \theta_{14} \Psi_{5,3} + \theta_9 \Psi_{3,3}} \right] \right\} \quad . \qquad (78.4)$$

Pelo que, substituindo valores, se obtém:

$$\ln \Gamma_1 = 0.848 \left\{ 1 - \ln(0.0676 \times 1 + 0.0861 \times 1 + 0.0956 \times 0.6397 + 0.7506 \times 1.0323) \right.$$
$$- \left[\frac{0.0676 \times 1}{0.0676 \times 1 + 0.0861 \times 1 + 0.0956 \times 0.6397 + 0.7506 \times 1.0323} \right.$$
$$+ \frac{0.0861 \times 1}{0.0676 \times 1 + 0.0861 \times 1 + 0.0956 \times 0.6397 + 0.7506 \times 1.0323}$$
$$+ \frac{0.0956 \times 0.0597}{0.0676 \times 0.0597 + 0.0861 \times 0.0597 + 0.0956 \times 1 + 0.7506 \times 0.1625}$$
$$\left. \left. + \frac{0.7506 \times 0.8398}{0.0676 \times 0.8398 + 0.0861 \times 0.8398 + 0.0956 \times 0.7742 + 0.7506 \times 1} \right] \right\} .$$

Desenvolvendo os cálculos,

$$\ln \Gamma_1 = 0.848 \left\{ 1 - \ln(0.9897) \right.$$
$$\left. - \left[\frac{0.0676}{0.9897} + \frac{0.0861}{0.9897} + \frac{0.0057}{0.2267} + \frac{0.6304}{0.9537} \right] \right\}$$
$$\ln \Gamma_1 = 0.848 \times \{1 - \ln(0.9897) - 0.8415\} = 0.1432 \quad .$$

Para $\ln \Gamma_2$ é:

$$\ln \Gamma_2 = Q_2 \left\{ 1 - \ln(\theta_1 \Psi_{1,1} + \theta_2 \Psi_{1,1} + \theta_{14} \Psi_{5,1} + \theta_9 \Psi_{3,1}) \right.$$
$$- \left[\frac{\theta_1 \Psi_{1,1}}{\theta_1 \Psi_{1,1} + \theta_2 \Psi_{2,1} + \theta_{14} \Psi_{5,1} + \theta_9 \Psi_{3,1}} \right.$$
$$+ \frac{\theta_2 \Psi_{1,2}}{\theta_1 \Psi_{1,1} + \theta_2 \Psi_{1,1} + \theta_{14} \Psi_{5,1} + \theta_9 \Psi_{3,1}}$$
$$+ \frac{\theta_{14} \Psi_{1,5}}{\theta_1 \Psi_{1,5} + \theta_2 \Psi_{1,5} + \theta_{14} \Psi_{5,5} + \theta_9 \Psi_{3,5}}$$
$$\left. \left. + \frac{\theta_9 \Psi_{13}}{\theta_1 \Psi_{1,3} + \theta_2 \Psi_{1,3} + \theta_{14} \Psi_{5,3} + \theta_9 \Psi_{3,3}} \right] \right\} . \qquad (78.5)$$

Como se pode observar os termos entre chavetas nas eqs. (78.4) e (78.5) são iguais, isto porque os subgrupos 1 e 2 são membros do mesmo grupo principal 1. Então:

$$\ln \Gamma_2 = 0.540 \times \{1 - \ln(0.9897) - 0.8415\} = 0.0912 .$$

Para $\ln \Gamma_{14}$ é:

$$\ln \Gamma_{14} = Q_{14} \left\{ 1 - \ln(\theta_1 \Psi_{1,5} + \theta_2 \Psi_{1,5} + \theta_{14} \Psi_{5,5} + \theta_9 \Psi_{3,5}) \right.$$
$$- \left[\frac{\theta_1 \Psi_{5,1}}{\theta_1 \Psi_{1,1} + \theta_2 \Psi_{1,1} + \theta_{14} \Psi_{5,1} + \theta_9 \Psi_{3,1}} \right.$$
$$+ \frac{\theta_2 \Psi_{5,1}}{\theta_1 \Psi_{1,1} + \theta_2 \Psi_{1,1} + \theta_{14} \Psi_{5,1} + \theta_9 \Psi_{3,1}}$$
$$+ \frac{\theta_{14} \Psi_{5,5}}{\theta_1 \Psi_{1,5} + \theta_2 \Psi_{1,5} + \theta_{14} \Psi_{5,5} + \theta_9 \Psi_{3,5}}$$
$$\left. \left. + \frac{\theta_9 \Psi_{5,3}}{\theta_1 \Psi_{1,3} + \theta_2 \Psi_{1,3} + \theta_{14} \Psi_{5,3} + \theta_9 \Psi_{3,3}} \right] \right\} . \qquad (78.6)$$

Note-se que os denominadores dos termos nas eqs. (78.4) a (78.6) são iguais. Isto verifica-se sempre e desta forma o volume de cálculos pode vir muito reduzido, ao contrário do que podia parecer. Desenvolvendo tem-se:

$$\ln \Gamma_{14} = 1.2 \times \left\{ 1 - \ln(0.0676 \times 0.0597 + 0.0861 \times 0.0597 \right.$$
$$+ 0.0956 \times 1 + 0.7506 \times 0.1625)$$
$$- \left[\frac{0.0676 \times 0.6397}{0.9897} + \frac{0.0861 \times 0.6397}{0.9897} \right.$$
$$\left. \left. + \frac{0.0956 \times 1}{0.2267} + \frac{0.7506 \times 0.7742}{0.9537} \right] \right\}$$

$$\ln \Gamma_{14} = 1.6244 .$$

Para calcular $\ln\Gamma_k^{(1)}$ é necessário determirar as fracções de grupos, $X_k^{(1)}$, no n-propanol:

$$X_1^{(1)} = 1/4 = 0.25\ ,\ X_2^{(1)} = 2/4 = 0.5\ ,\ X_{14}^{(1)} = 1/4 = 0.25\ ,$$

e das fracções de grupos $\theta_k^{(1)}$:

$$\theta_1^{(1)} = \frac{(0.848)(0.25)}{(0.848)(0.25)+(0.540)(0.5)+(1.200)(0.25)} = 0.2711$$

$$\theta_2^{(1)} = \frac{(0.540)(0.5)}{(0.848)(0.25)+(0.540)(0.5)+(1.200)(0.25)} = 0.3453$$

$$\theta_{14}^{(1)} = \frac{(1.200)(0.25)}{(0.848)(0.25)+(0.540)(0.5)+(1.200)(0.25)} = 0.3836\ .$$

É:

$$\ln\Gamma_1^{(1)} = Q_1\left\{1 - \ln\left[\theta_1^{(1)}\,\Psi_{11} + \theta_2^{(1)}\,\Psi_{11} + \theta_{14}^{(1)}\,\Psi_{51}\right]\right.$$
$$\left. - \left[\frac{\theta_1^{(1)}\Psi_{1,1}}{\theta_1^{(1)}\,\Psi_{1,1} + \theta_2^{(1)}\,\Psi_{1,1} + \theta_{14}^{(1)}\,\Psi_{5,1}} + \frac{\theta_{14}^{(1)}\Psi_{1,5}}{\theta_1^{(1)}\,\Psi_{1,5} + \theta_2^{(1)}\,\Psi_{1,5} + \theta_{14}^{(1)}\Psi_{5,5}}\right]\right\}. \qquad (78.7)$$

Substituindo valores obtém-se $\ln\Gamma_1^{(1)}$=0.3214. De forma semelhante se obtém $\ln\Gamma_2^{(1)}$=0.2046 e $\ln\Gamma_{14}^{(1)}$=0.5959. Finalmente é

$$\ln\gamma_1^R = (1)\left[0.1432 - 0.3214\right] + (2)\left[0.0912 - 0.2046\right] + (1)\left[1.6244 - 0.5959\right]$$
$$= 0.6235.$$

Então

$$\ln\gamma_1 = \ln\gamma_1^C + \ln\gamma_1^R$$

$$= 0.2632 + 0.6235 = 0.8867$$

e γ_1=2.427, valor que é próximo do referido na literatura (γ_1=2.277) .

Passando ao cálculo de $\ln\gamma_2^R$, vem:

$$\ln\gamma_2^R = \nu_9\left[\ln\Gamma_9 - \ln\Gamma_9^{(2)}\right]\ .$$

Tem-se

$$\ln\Gamma_9 = Q_9\left\{1 - \ln(\theta_1\,\Psi_{1,3} + \theta_2\,\Psi_{1,3} + \theta_{14}\,\Psi_{5,3} + \theta_9\,\Psi_{3,3})\right.$$
$$\left. - \left[\frac{\theta_1\,\Psi_{3,1}}{\theta_1\,\Psi_{1,1} + \theta_2\,\Psi_{1,1} + \theta_{14}\,\Psi_{5,1} + \theta_9\,\Psi_{3,1}}\right.\right.$$

$$+\frac{\theta_2\,\Psi_{3,1}}{\theta_1\,\Psi_{1,1}+\theta_2\,\Psi_{1,1}+\theta_{14}\,\Psi_{5,1}+\theta_9\,\Psi_{3,1}}$$
$$+\frac{\theta_{14}\,\Psi_{3,5}}{\theta_1\,\Psi_{1,5}+\theta_2\,\Psi_{1,5}+\theta_{14}\,\Psi_{5,5}+\theta_9\,\Psi_{3,5}}$$
$$+\frac{\theta_9\,\Psi_{3,3}}{\theta_1\,\Psi_{1,3}+\theta_2\,\Psi_{1,3}+\theta_{14}\,\Psi_{5,3}+\theta_9\,\Psi_{3,3}}\Bigg]\Bigg\}\ . \quad (78.8)$$

Após as necessárias substituições vem $\ln\Gamma_9$=0.0127. Como o benzeno é constituído por apenas um grupo, é $\ln\Gamma_9^{(2)}$=0. De facto viria $X_9^{(2)}=1$ e $\theta_9^{(2)}$=1, pelo que,

$$\ln\Gamma_9^{(2)} = Q_9\left\{1-\ln\left[\theta_9{}^{(2)}\,\Psi_{3,3}\right]-\frac{\theta_9{}^{(2)}\,\Psi_{3,3}}{\theta_9{}^{(2)}\,\Psi_{3,3}}\right\}$$
$$= Q_9\left\{1-\ln(1)-1\right\}=0\ .$$

Portanto

$$\ln\gamma_2^{R} = 6\times(0.0127-0)=0.0762$$

e

$$\ln\gamma_2 = \ln\gamma_2^{C}+\ln\gamma_2^{R} = 0.0196+0.0762=0.0958\ ,$$

donde resulta γ_2=1.101, valor que é praticamente igual ao referido na literatura (γ_2=1.098). Esta previsão dos valores dos coeficientes de actividade é relativamente boa e pode ser considerada como representativa do método UNIFAC. Em síntese:

molécula	$\ln\gamma_i^C$	γ_i^C	$\ln\gamma_i^R$	γ_i^R	$\gamma_{i,cal}=\gamma_i^C\gamma_i^R$	$\gamma_{i,exp}$
n-propanol	0.2632	1.301	0.6235	1.865	2.426	2.277
benzeno	0.0196	1.020	0.0762	1.079	1.101	1.098

b) Tendo em consideração a eq. (517) é:

$$G_m^E = 8.31451\times350.06\times0.203\times\left[\ln(2.426)+\ln(1.101)\right]$$
$$= 580.5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}.$$

Este valor é positivo e elevado, o que pode ser resultado da ausência de interacções específicas fortes entre moléculas, quer do mesmo tipo, quer de tipos diferentes.

35. Cálculo do equilíbrio de fases de misturas: equilíbrio líquido+vapor

Na secção 25 vimos que a condição geral de equilíbrio termodinâmico em sistemas heterogéneos fechados com multicomponentes, a P e T constantes, é a condição de igualdade dos potenciais químicos,

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \ldots = \mu_i^{\varphi} \qquad (i= 1, 2, \ldots , c) \quad . \tag{188}$$

Vimos, também, na secção 34, que há vantagens em transformar esta relação numa igualdade das fugacidades:

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} = \ldots = f_i^{\varphi} \qquad (i=1,2, \ldots , c) \qquad , \tag{454.a}$$

a qual, no caso do equilíbrio líquido+vapor, em que há apenas duas fases, se escreve

$$f_i^{g} = f_i^{\ell} \qquad (i=1,2, \ldots , c) \qquad , \tag{454}$$

onde os índices superiores se referem às fases presentes: a fase líquida (ℓ) e a fase de vapor, que é gasosa (g).

O cálculo do equilíbrio líquido+vapor consiste em resolver as eqs. (454) por forma a encontrar os valores das variáveis termodinâmicas que funcionam como incógnitas do problema, a partir das propriedades que se conhecem. Na Tabela 49 (pg. 505) referiram-se de forma sumária as situações mais frequentes neste tipo de cálculos, de acordo com os dados e as incógnitas de cada caso específico:

BUBLP se se procuram os valores da pressão de equilíbrio, P, e da composição do vapor, y_i, sendo dadas a temperatura, T, e a composição do líquido, x_i;

BUBLT se as incógnitas são T e y_i e os dados são P e x_i;

DEWP se P e x_i são as variáveis a calcular, partindo do conhecimento de T e y_i;

DEWT se se pretende calcular T e x_i, sendo dadas P e y_i.

Há, também, um problema de tipo algo diferente – o **cálculo *flash*** (ou **cálculo da vaporização parcial instantânea**) − que consiste em determinar as composições do líquido e do vapor em equilíbrio conhecendo à partida a

pressão e a temperatura, a composição global (ℓ+g) e a quantidade total de substância ($n^{\ell}+n^{g}$) no sistema[174]. Definiram-se, também, os instrumentos termodinâmicos que permitem transformar as c igualdades (454) em relações quantitativas explícitas entre as variáveis envolvidas no cálculo como dados ou como incógnitas: P, T, x_i e y_i.

Embora a questão tenha então ficado esclarecida do ponto de vista conceptual, é conveniente sistematizar procedimentos gerais e analisar os detalhes da estratégia a adoptar para a resolução de cada um dos problemas em particular.

À partida, as eqs. (454) podem desenvolver-se em dois sentidos, como se explicita a seguir.

Modelo homogéneo e modelo heterogéneo

Uma primeira possibilidade é a de transformar as eqs. (454) através das eqs. (450) e (451), de que resulta

$$\varphi_i^{g} y_i P = \varphi_i^{\ell} x_i P \quad , \tag{539}$$

ou seja

$$y_i = \frac{\varphi_i^{\ell}}{\varphi_i^{g}} x_i \quad , \tag{540}$$

ou, ainda,

$$K_i = \frac{\varphi_i^{\ell}}{\varphi_i^{g}} = \frac{y_i}{x_i} \quad , \tag{541}$$

onde o quociente $K_i=(y_i/x_i)$ é denominado **razão-K**. Como é evidente, esta razão-K é uma medida da volatilidade relativa do componente i: se K_i for maior que a unidade ($y_i>x_i$) o componente i tende a acumular-se na fase de vapor; se for menor, o componente i tem tendência a concentrar-se na fase líquida. No primeiro caso ($K_i>1$) diz-se que i é um **componente leve**; se $K_i<1$ diz-se que i é um **componente pesado**. A razão-K é função da temperatura,

---

(174) Há outros tipos de cálculo *flash*. *Cf*., por exemplo, S. M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth, Boston (1985)

da pressão, da composição e da natureza dos componentes da mistura. Porém, para misturas de componentes semelhantes, com moléculas simples, onde as forças intermoleculares não difiram significativamente entre pares de moléculas, como é o caso das misturas de hidrocarbonetos (dominantes nas indústrias do petróleo e do gás natural), o quociente dos coeficientes de fugacidade $(\varphi_i^{\ell} / \varphi_i^{g})$ pode simplificar-se, como veremos a seguir.

Ao transformarmos as eqs. (454) nas eqs. (540) tratámos as duas fases do mesmo modo. Por esta razão, esta forma de abordar o problema do cálculo do equilíbrio líquido+vapor é denominada **modelo homogéneo**. Para prosseguir torna-se necessário calcular os coeficientes de fugacidade de cada um dos componentes da mistura, quer na fase líquida, quer na fase de vapor. Uma alternativa a este caminho, partindo sempre da condição de equilíbrio de fases, eq. (454), consiste em calcular a fugacidade do componente i na fase gasosa recorrendo à eq. (450) e, por outro lado, aplicar as eqs. (456) e (457) para obter a fugacidade de i na fase líquida. Desta maneira obtém-se:

$$\varphi_i \, y_i P = \gamma_i \, x_i f_i^0 \quad , \tag{542}$$

que consubstancia o chamado **modelo heterogéneo** (ou **modelo gama-fi**, γ-φ), de cálculo do equilíbrio de fases. De facto, nesta abordagem as duas fases são tratadas de forma diferente e o cálculo subsequente do ELV vai exigir dados e procedimentos distintos do caso anterior. A razão-K continua a ser $K_i = y_i / x_i$, agora com

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^0}{\varphi_i P} \quad . \tag{543}$$

Nas eqs. (542) e (543) omitiram-se os índices superiores ^{g} e $^{\ell}$ (que afectariam, respectivamente, φ_i e γ_i) uma vez que não subsistem dúvidas: a fase gasosa está a ser tratada usando os coeficientes de fugacidade (φ_i) enquanto para a fase líquida estamos a usar os coeficientes de actividade (γ_i). Em qualquer dos casos, da eq. (541) conclui-se que

$$\sum_{\mathrm{i}} \mathrm{K_i} x_{\mathrm{i}} = 1 \tag{544}$$

e

$$\sum_{\mathrm{i}} \frac{y_{\mathrm{i}}}{\mathrm{K_i}} = 1 \quad , \tag{545}$$

uma vez que $\sum_{\mathrm{i}} y_{\mathrm{i}} = 1$ e $\sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}} = 1$.

A eq. (542) pode sofrer simplificações significativas, que convém registar desde já. Duma maneira geral os coeficientes de fugacidade, φ_{i}, dos componentes na fase de vapor são calculados recorrendo à equação de virial truncada a partir do segundo termo (em *B*). A equação de virial não deve, porém, ser aplicada se a pressão de equilíbrio for superior a cerca de 25 atm, sendo de preferir, nesses casos, usualmente, as eqs. (482) a (484). Se os componentes da mistura não forem muito diferentes na estrutura das suas moléculas (por exemplo, se forem substâncias pertencentes à mesma família de compostos, como é o caso das misturas de hidrocarbonetos), sem tendência para a formação de complexos por associação e/ou por solvatação intermoleculares, e se a pressão de equilíbrio for baixa, a fase de vapor pode ser tratada como se fosse uma mistura gasosa perfeita. Nestas condições, os coeficientes de fugacidade não se afastam muito da unidade ($\varphi_{\mathrm{i}} \approx 1$), que é uma primeira aproximação admissível em muitos casos. Por outro lado, se os componentes da mistura forem estruturalmente semelhantes, de tal modo que a fase líquida possa ser considerada uma mistura ideal teremos, também em primeira aproximação, $\gamma_{\mathrm{i}} \approx 1$. Com estas aproximações simplificativas a eq. (542) transforma-se em

$$y_{\mathrm{i}} P = x_{\mathrm{i}} f_{\mathrm{i}}^{0} \quad , \tag{546}$$

forma que admite, ainda, simplificações adicionais. Se se considerar a convenção simétrica de normalização dos coeficientes de actividade (*cf*. pg. 511), isto é, se se tomar como estado de referência de cada um dos

componentes i da mistura a própria substância i, pura, no estado líquido, à temperatura e à pressão de equilíbrio do sistema, teremos

$$f_{\mathrm{i}}^{0} = f_{\mathrm{i}}^{*,\ell} \quad . \tag{460.a}$$

Ora, já vimos (pg. 534) como se calcula a fugacidade de um líquido puro à pressão P e à temperatura T. É:

$$f_{\mathrm{i}}^{*,\ell} = P_{t,\sigma}^{*}\,\varphi_{\mathrm{i},\sigma}^{*}\,\mathrm{e}^{\int_{P_{t,\sigma}^{*}}^{P}(V_{\mathrm{m,i}}^{*}/\mathrm{R}T)\mathrm{d}P} \quad . \tag{486.a}$$

Nestas duas equações, (460.a) e (486.a), explicitou-se como índice superior $^{\ell}$ o facto de a substância i, pura, ser líquida nas condições consideradas. Esta explicitação é, porém, supérflua para o seguimento da questão. Como se disse atrás, com excepção das substâncias fortemente polares, o coeficiente de fugacidade nas condições de saturação é muito aproximadamente igual à unidade ($\varphi_{\mathrm{i},\sigma}^{*} \approx 1$). Por outro lado, a correcção de Poynting pode, também, considerar-se unitária em muitos casos, como já se mostrou (*cf*. pg. 539). Nas condições em que é lícito fazer as aproximações que acabamos de referir resulta, portanto,

$$f_{\mathrm{i}}^{0} = f_{\mathrm{i}}^{*} = P_{\mathrm{i},\sigma}^{*} \tag{488.a}$$

e, consequentemente, a eq. (542) escreve-se

$$y_{\mathrm{i}} P = x_{\mathrm{i}} P_{\mathrm{i},\sigma}^{*} \quad , \tag{547}$$

expressão que é conhecida como **lei de Raoult**, a que também pode dar-se a forma

$$p_{\mathrm{i}} = x_{\mathrm{i}} P_{\mathrm{i},\sigma}^{*} \quad , \tag{548}$$

atendendo a que o primeiro membro da eq. (547) é, por definição, a pressão parcial, p_{i}, do componente i. Deve ter-se em atenção que, tendo presentes as simplificações que foi preciso fazer, a lei de Raoult só é uma aproximação realista para o cálculo do ELV de um número relativamente restrito de sistemas. Uma particularidade que se torna desde logo evidente é que a aplicação da eq. (547) ao cálculo do ELV exige que todos os componentes

da mistura sejam subcríticos à temperatura de equilíbrio do sistema, por forma a que a sua pressão de vapor, $P^*_{i,\sigma}$, seja conhecida a essa temperatura.

Exercício 79

Mostre que nas misturas binárias que seguem a lei de Raoult a curva dos pontos de bolha é uma recta.

Resolução

Aplicando a eq. (547) a cada um dos componentes da mistura binária é:

$$y_1 P = x_1 P^*_{1,\sigma} \tag{79.1}$$

$$y_2 P = x_2 P^*_{2,\sigma} \quad . \tag{79.2}$$

Somando as duas equações membro a membro e tendo em conta que x_2=1–x_1, fica

$$P = (P^*_{1,\sigma} - P^*_{2,\sigma})\, x_1 + P^*_{2,\sigma} \quad , \tag{79.3}$$

que mostra que a pressão de equilíbrio, P, é uma função linear da fracção molar na fase líquida, como se ilustra na figura seguinte.

Notar que, sendo $y_1 = x_1(P^*_{1,\sigma}/P)$, é $y_1 > x_1$ sempre que $P^*_{1,\sigma} > P$, isto é, sempre que o componente 1 for mais volátil que o componente 2 ($P^*_{1,\sigma} > P^*_{2,\sigma}$). A linearidade da curva dos pontos de bolha, eq. (79.3), significa que a fase líquida é uma mistura ideal.

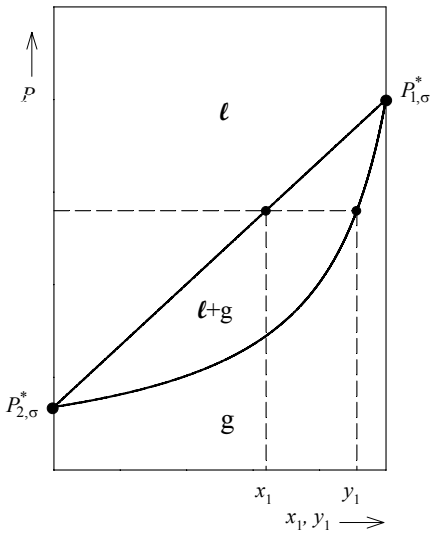


Figura A. Diagrama (*P, x, y*) de uma mistura binária que segue a lei de Raoult.

Exercício 80

As misturas binárias de acetona(1)+acetonitrilo(2) seguem aproximadamente a lei de Raoult. A pressão de vapor dos componentes puros pode ser determinada pela equação de Antoine:

$$\ln\left(\frac{P_{\mathrm{i},\sigma}}{\mathrm{kPa}}\right) = \mathrm{A_i} - \frac{\mathrm{B_i}}{(T/\mathrm{K}) + \mathrm{C_i}}$$

onde os parâmetros A_i, B_i e C_i são os indicados na tabela seguinte.

Substância	A_i	B_i	C_i
Acetona	14.3728	2 787.498	–43.486
Acetonitrilo	14.8857	3 413.099	−22.627

Com base nestes dados, determinar:

a) a pressão e a composição da fase gasosa quando $T = 323.15$ K e $x_1 = 0.6$;
b) a pressão e a composição da fase líquida quando $T = 323.15$ K e $y_1 = 0.6$;
c) a temperatura e a composição da fase gasosa quando $P = 64$ kPa e $x_1 = 0.6$;
d) a temperatura e a composição da fase líquida quando $P = 64$ kPa e $y_1 = 0.7$;
e) a composição das fases líquida e gasosa quando $T = 323.15$ K e $P = 64$ kPa.

Resolução

a) Trata-se de um cálculo do tipo BUBL*P*. Os valores das incógnitas $\{P, y_i\}$ são determinados tendo em consideração as eqs. (79.1) a (79.3) derivadas da lei de Raoult. Resulta

$$y_1 = \frac{x_1 P^*_{1,\sigma}}{P} \qquad (80.1)$$

$$P = (P^*_{1,\sigma} - P^*_{2,\sigma})\, x_1 + P^*_{2,\sigma} \quad . \qquad (79.3)$$

À temperatura de 323.15 K os valores da pressão de vapor dos componentes puros, determinados da equação de Antoine, são $P^*_{1,\sigma}$=81.90 kPa e $P^*_{2,\sigma}$=34.07 kPa. Substituindo valores na eq. (79.3), vem

$$P=(81.90–34.07)\times 0.6+34.07= 62.77 \text{ kPa}.$$

Das equações (79.1) e (79.2) obtêm-se:

$$y_1 = \frac{0.6 \times 81.90}{62.77} = 0.783 \quad \text{e} \quad y_2=1–y_1=0.217.$$

Note-se que não é necessário utilizar a equação (79.2) pois o cálculo da pressão de equilíbrio pela equação (79.3) assenta na condição $\sum_i y_i = 1$.

b) Trata-se, neste caso, de um cálculo DEW*P*. Os valores das incónitas $\{P, x_i\}$ podem ser determinados a partir da lei de Raoult da forma seguinte: da eq. (547) retira-se sucessivamente que:

$$x_i = \frac{y_i P}{P^*_{i,\sigma}} \qquad (i=1,2) \qquad (80.2)$$

$$\sum_i x_i = 1 \; .$$

$$\sum_{\mathrm{i}} \frac{y_{\mathrm{i}} P}{P^*_{\mathrm{i},\sigma}} = 1$$

$$P = \frac{1}{\sum_{\mathrm{i}} y_{\mathrm{i}} / P^*_{\mathrm{i},\sigma}} \quad . \tag{80.3}$$

Começando pelo cálculo da pressão de equilíbrio, tem-se (por aplicação da eq. (80.3))

$$P = \frac{1}{0.6/81.90 + 0.4/34.07} = 52.52\,\mathrm{kPa} \quad .$$

Deste modo a composição da fase líquida é (pela eq. (80.2)):

$$x_1 = \frac{0.6 \times 52.52}{81.90} = 0.385 \quad \text{e} \quad x_2 = 1 - x_1 = 0.615.$$

c) Trata-se, neste caso, de um cálculo BUBL*T*. O conjunto das incógnitas é $\{\mathrm{T}, y_{\mathrm{i}}\}$ as quais são determinadas a partir das eqs. (79.1) e (79.3) da lei de Raoult. Da eq. (79.3) pode retirar-se o valor da temperatura: tendo em consideração que a pressão de vapor dos componentes puros é calculada pela equação de Antoine, $P^*_{\mathrm{i},\sigma} = \mathrm{e}^{\mathrm{A_i} - \mathrm{B_i}/(T + \mathrm{C_i})}$, é

$$64 = (\mathrm{e}^{\mathrm{A_1} - \mathrm{B_1}/(T + \mathrm{C_1})} - \mathrm{e}^{\mathrm{A_2} - \mathrm{B_2}/(T + \mathrm{C_2})}) \times 0.6 + \mathrm{e}^{\mathrm{A_2} - \mathrm{B_2}/(T + \mathrm{C_2})} \quad .$$

Da equação anterior obtém-se T=323.69 K. Pode, no entanto, seguir-se outra via no cálculo da temperatura que, como se verá, é mais geral e mais útil na resolução de problemas deste tipo. Convém expor o método para uma mistura de c componentes antes de particularizar para o caso de dois componentes. Considerando a lei de Raoult aplicada ao componente genérico, i,

$$y_{\mathrm{i}} P = x_{\mathrm{i}} P^*_{\mathrm{i},\sigma} \quad , \quad (\mathrm{i}=1,2,\ldots,\mathrm{c}) \tag{547}$$

E, somando membro a membro obtém-se

$$P \sum_{\mathrm{i}} y_{\mathrm{i}} = \sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}} P^*_{\mathrm{i},\sigma}$$

ou,

$$P = \sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}} P^*_{\mathrm{i},\sigma} \tag{80.4}$$

equação geral que se transforma na eq. (79.3) para uma mistura binária. Seleccionando um dos c componentes, designado por componente j, tem-se

$$P = P^*_{\mathrm{j},\sigma} \sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}} \frac{P^*_{\mathrm{i},\sigma}}{P^*_{\mathrm{j},\sigma}} \quad ,$$

donde se retira que

$$P^*_{\mathrm{j},\sigma} = \frac{P}{\sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}} \dfrac{P^*_{\mathrm{i},\sigma}}{P^*_{\mathrm{j},\sigma}}} \quad . \tag{80.5}$$

No caso presente se selecionarmos j=2, será

$$P^*_{2,\sigma} = \frac{P}{0.6 \times \dfrac{P^*_{1,\sigma}}{P^*_{2,\sigma}} + 0.4} \quad . \tag{80.5}$$

O problema BUBL*P* é resolvido nos seguintes passos:

(i) - Arbitrar (ou calcular) um valor inicial da temperatura de equilíbrio, *T*. Um método que se utiliza frequentemente consiste em considerar que $T = \sum_i x_i T^*_{i,\sigma}$, onde $T^*_{i,\sigma}$ representa o valor da temperatura do equilíbrio líquido+vapor do componente i, puro, supondo que a pressão de saturação é a pressão de equilíbrio da mistura *P*. Em muitos casos o valor estimado é muito próximo do valor real;

(ii) - Com o valor de *T*, determinar a pressão de vapor dos componentes puros à temperatura calculada em (i);

(iii) - Calcular $P^*_{2,\sigma}$ com a eq. (80.5), e daqui com a equação de Antoine retirar um novo valor de *T*. Refira-se que segundo as premissas estabelecidas anteriormente este valor constitui uma nova aproximação da temperatura de equilíbrio que se procura. Este valor é comparado com o último valor de *T* encontrado. Na primeira iteração de (i) para (iii) os valores da temperatura serão diferentes da tolerância, ε, pre-estabelecida;

(iv) - Repetir os passos (ii) e (iii) até os valores sucessivos de *T* não diferirem em mais que ε. O último valor de *T* é a temperatura de equilíbrio procurada;

(v) - Calcular a pressão de vapor dos componentes puros à temperatura calculada em (iv) e os valores da composição do vapor, segundo

$$y_i = \frac{x_i P^*_{i,\sigma}}{P} \qquad (i=1,2) \quad . \tag{80.6}$$

Aplicando o processo ao cálculo presente será:

(i) - a equação de Antoine resolvida em ordem a *T* fica $T^*_{i,\sigma} = \dfrac{B_i}{A_i - \ln P^*_{i,\sigma}} - C_i$; tomando *P*=64 kPa obtêm-se $T^*_{1,\sigma}$=316.4 K e $T^*_{2,\sigma}$=340.8 K. Então, *T*=0.6×316.4+0.4×340.8=326.16 K;

(ii) - para *T*=326.16 K vêm $P^*_{1,\sigma}$=91.07 kPa e $P^*_{2,\sigma}$=38.13 kPa;

(iii) - a eq. (80.5) é

$$P^*_{2,\sigma} = \frac{64}{0.6 \times \dfrac{91.07}{38.13} + 0.4} = 34.91 \text{ kPa.}$$

Retirando-se da equação de Antoine para o acetonitrilo (componente 2),

$$T = \frac{3413.099}{14.8857 - \ln 34.91} + 22.627 = 323.79 \text{ K} \quad ,$$

que difere em (valor absoluto) 2.37 K do da iteração anterior. Portanto deve proceder-se a nova iteração.

(iv)- Para *T*=323.79 K vêm $P^*_{1,\sigma}$=83.78 kPa e $P^*_{2,\sigma}$=34.91 kPa.

(v) - Então,

$$P^*_{2,\sigma} = \frac{64}{0.6 \times \frac{83.78}{34.91} + 0.4} = 34.78 \text{ kPa.}$$

$$T = \frac{3413.099}{14.8857 - \ln 34.78} + 22.627 = 323.69 \text{ K}$$

Este valor difere apenas em 0.1K do valor anterior. Portanto, pode considerar-se este como o valor da temperatura de equilíbrio.

(vi) - Calculando por último a pressão de vapor dos componentes puros a T=323.69 K e os valores da composição do vapor tem-se: $P^*_{1,\sigma}$=83.49 kPa e $P^*_{2,\sigma}$=34.77 kPa , $y_1 = 0.6 \times 83.49 / 64 = 0.783$ e y_2=0.217.

d) Tem-se agora um cálculo do tipo DEWT. AS incónitas são {T, x_i}. A abordagem geral é análoga à efectuada na alínea c). Da lei de Raoult vem

$$x_i = \frac{y_i P}{P^*_{i,\sigma}} \qquad \text{(i=1,2)} \tag{80.2}$$

$$P = \frac{1}{\sum_i y_i / P^*_{i,\sigma}} \quad . \tag{80.3}$$

Seleccionando um compoente j, tem-se

$$P = \frac{1}{(1/P^*_{j,\sigma}) \sum_i y_i P^*_{j,\sigma} / P^*_{i,\sigma}}$$

donde se retira que

$$P^*_{j,\sigma} = (\sum_i y_i P^*_{j,\sigma} / P^*_{i,\sigma}) \times P \, . \tag{80.7}$$

No caso presente, se seleccionarmos j=2, é

$$P^*_{2,\sigma} = \left[0.7 \times \frac{P^*_{2,\sigma}}{P^*_{1,\sigma}} + 0.3 \right] \times P \, . \tag{80.7}$$

O problema DEWT admite resolução análoga à do cálculo BUBLT:

(i) - Tomando P=64 kPa obtêm-se $T^*_{1,\sigma}$=316.4 K e $T^*_{2,\sigma}$=340.8 K. Então, agora, uma aproximação de T será $T = \sum_i y_i T^*_{i,\sigma}$. Aplicando, tem-se

T=0.7×316.4+0.3×340.8=323.72 K.

(ii) - Para T=323.72 K vem $P^*_{1,\sigma}$ = 83.57kPa e $P^*_{2,\sigma}$ = 34.81kPa.

(iii) - A eq. (80.7) é

$$P^*_{2,\sigma} = \left[0.7 \times \frac{34.81}{83.57} + 0.3 \right] \times 64 = 37.86 \text{ kPa} \quad ,$$

retirando-se,

$$T = \frac{3413.099}{14.8857 - \ln(37.86)} + 22.627 = 325.96 \text{ K} \quad ,$$

valor que difere em (valor absoluto) 2.24 K do obtido em (i). Portanto deve proceder-se a nova iteração.

(iv) - Para T=325.96 K vêm $P^*_{1,\sigma}$=90.44 kPa e $P^*_{2,\sigma}$=37.85 kPa.

(v) - Vem, então,

$$P_{2,\sigma}^{*} = \left[0.7 \times \frac{37.85}{90.44} + 0.3 \right] \times 64 = 37.95 \text{ kPa}$$

$$T = \frac{3413.099}{14.8857 - \ln(37.95)} + 22.627 = 326.03 \text{ K}$$

Este valor difere apenas em 0.07K do valor anterior (T=325.96K), podendo considerar-se este como o valor da temperatura de equilíbrio.

(vi) - Calculando, por último, a pressão de vapor dos componentes puros a T=326.03 K e os valores da composição do vapor tem-se: $P_{1,\sigma}^{*}$=90.66 kPa e $P_{2,\sigma}^{*}$= 37.95 kPa , $x_1 = 0.7 \times 64 / 90.66 = 0.494$ e y_2=0.506.

e) Trata-se de um cálculo de vaporização parcial instantânea (cálculo *flash*): as incógnitas são $\{x_i, y_i\}$. A fracção molar dos componentes na fase de vapor é dada por:

$$y_i = \frac{x_i P_{i,\sigma}^{*}}{P} \qquad (i=1,2) \ . \tag{80.6}$$

A equação anterior mostra que as razões de vaporização, $K_i = y_i / x_i$, (*cf*. eq. (541)) podem neste caso (lei de Raoult) escrever-se como $K_i = P_{i,\sigma}^{*} / P$. Portanto, ter-se-á, sucessivamente, a partir da eq. (80.6):

$$y_i = K_i x_i \tag{80.8}$$

$$\sum_i y_i = \sum_i K_i x_i$$

$$\sum_i K_i x_i = 1$$

$$K_1 x_1 + K_2 x_2 = 1$$

$$K_1 x_1 + K_2 (1 - x_1) = 1$$

$$K_2 + x_1 (K_1 - K_2) = 1$$

$$x_1 = \frac{1 - K_2}{(K_1 - K_2)} \ . \tag{80.9}$$

Como se viu na alínea a), para T=323.15 K é $P_{1,\sigma}^{*}$=81.90 kPa e $P_{2,\sigma}^{*}$=34.07 kPa. Consequentemente K_1=81.90/64=1.2797 e K_2=34.07/64=0.5323. Substituindo valores na eq. (80.8), obtém-se x_1=0.626 e x_2=0.374. Da eq. (541) vêm:
y_1=1.2797×0.626=0.808 e y_2=0.5323×0.374=0.199.

Em conclusão, a lei de Raoult permite estabelecer sem grande dificuldade diagramas do tipo (P, x, y) a temperatura fixa, T, ou do tipo (T, x, y) a uma pressão fixa, P.

A eq. (547) mostra que na sua forma mais simples a razão-K é

$$K_i = \frac{P^*_{i,\sigma}}{P} \quad , \tag{549}$$

aproximação que é legítima para as misturas em que as forças intermoleculares são semelhantes, geralmente fracas (quer no líquido, quer no vapor), em consequência da própria estrutura das moléculas dos componentes do sistema ou em resultado do baixo valor da pressão de equilíbrio ou, ainda, de a temperatura do sistema estar suficientemente afastada do ponto crítico (ou do ponto triplo) de cada um dos componentes. A eq. (549) permite tirar uma conclusão importante, que é a de a razão-K para cada componente, i, ser independente da natureza dos outros componentes e da composição do sistema desde que as condições simplificativas mencionadas se observem, como é o caso (já citado) das misturas de hidrocarbonetos e de moléculas de famílias afins. Tendo em conta a importância industrial destes tipos de misturas, na década de 1950 foram construídos nomogramas que permitem obter valores médios da razão-K dos alcanos e alcenos mais leves (preponderantes nas misturas referidas) em função somente da pressão e da temperatura. A Figura 140 mostra uma dentre as muitas cartas deste tipo que estão disponíveis na literatura e o Exercício 81 ilustra um exemplo simples de aplicação a um caso concreto.

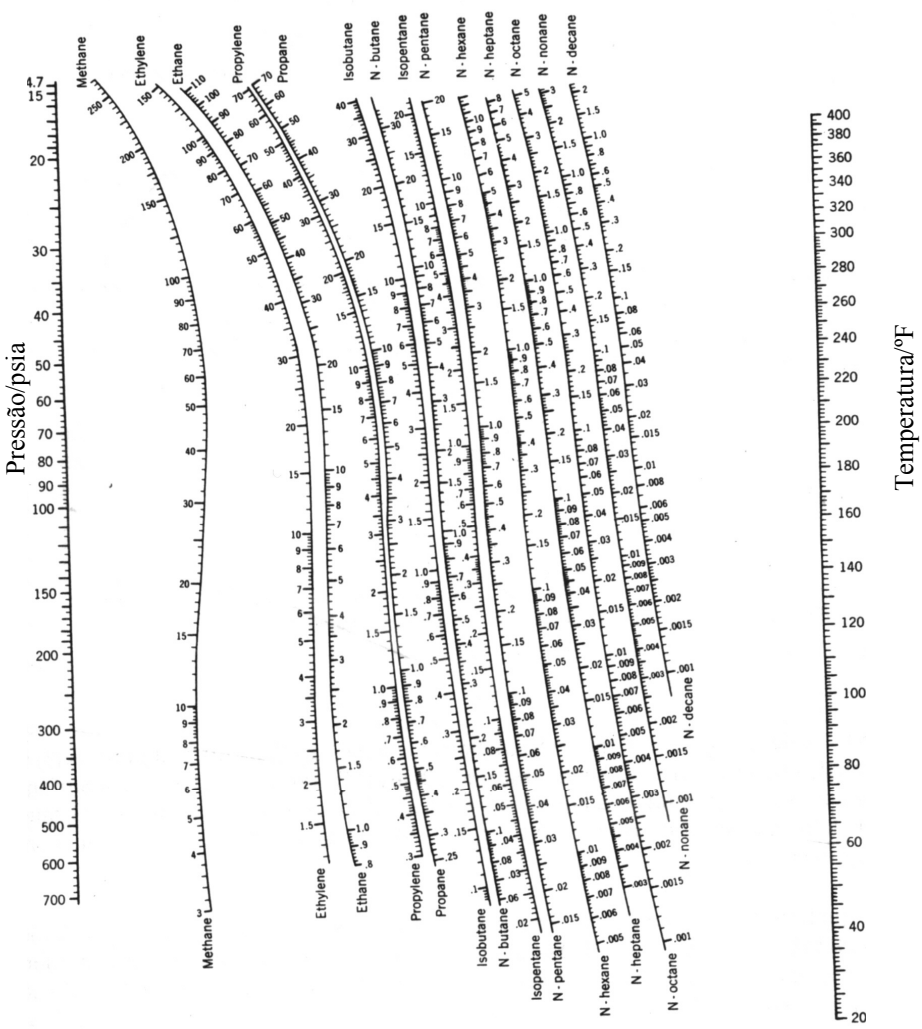


Figura 140. Valores da razão-K em sistemas de hidrocarbonetos leves, em função da pressão e da temperatura. (Adaptado de C. L. De Priester, *Chem. Eng. Progress*, *Symposium Ser*. No. **7, 49** (1953) 42)

Exercício 81

Uma mistura gasosa constituída por propano, n-butano e n-pentano de composição molar 0.25, 0.40 e 0.35, respectivamente, à temperatura inicial de 250 ºF é introduzida numa câmara de condensação que depois é arrefecida até todo o gás se liquefazer. A pressão de funcionamento do aparelho é 200 psia. Determinar:

a) a temperatura a que tem início a liquefacção da referida mistura e a composição do primeiro líquido formado;

b) a temperatura necessária para liquefazer toda a mistura inicial e a composição do último vapor.

Resolução

a) Trata-se de um cálculo de DEW*T* onde os dados são a pressão *P*=200 psia(1.38 MPa) e a composição do gás (y_1=0.25, y_2=0.40 e y_3=0.35) e as incógnitas são a temperatura *T* e a composição do primeiro líquido formado $\{x_i\}$. Da eq. (541), vem

$$x_i = \frac{y_i}{K_i}$$

e

$$\sum_i \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad . \tag{545}$$

O cálculo começa por arbitrar uma temperatura. Tomando como primeira aproximação da temperatura *t*=250 ºF, podem ler-se os valores da razão-K para cada um dos hidrocarbonetos nas cartas de De Priester (Figura 140). Unindo por uma recta as coordenadas (P=200 psia, *t*=250 ºF) lêem-se os valores de K_i para cada uma das espécies. Obtém-se K_1=3.15, K_2=1.42 e K_3=0.68. Com estes valores calculam-se os $\{x_i\}$ como se mostra na tabela a seguir,

Componente	K_i	$x_i = y_i / K_i$
C_3	3.15	0.079
n-C_4	1.42	0.289
n-C_5	0.68	0.515

donde se obtém $\sum_i x_i$ =0.876 <1. Para que se obtenha $\sum_i x_i$ =1 a temperatura tem que ser mais baixa que a anterior. Considerando *t*= 200 ºF obtém-se,

Componente	K_i	$x_i = y_i / K_i$
C_3	2.30	0.109
n-C_4	0.95	0.421
n-C_5	0.42	0.833

de que resulta $\sum_i x_i$ =1.363 >1. Este valor significa que a temperatura a ensaiar deve ser intermédia. Pode fazer-se uma ideia da temperatura procurada efectuando uma interpolação:

para *t*=250 ºF → $\sum_i x_i$ =0.876

para t=200 ºF $\rightarrow$ $\sum_i x_i = 1.363$.

Obtém-se $\sum_i x_i$ =1 quando t=237 ºF. A esta temperatura,

Componente	K_i	$x_i = y_i / K_i$
C_3	2.90	0.086
n-C_4	1.28	0.313
n-C_5	0.60	0.583

obtendo-se $\sum_i x_i$ =0.982 . Este resultado significa que a temperatura à qual tem início a condensação da mistura gasosa é ligeiramente inferior a 237 ºF (o valor da temperatura para a qual $\sum_i x_i$ =1 é 233 ºF).

b) Como se afirma que todo o gás está liquefeito, isso quer dizer que a composição do líquido se identifica com as fracções molares iniciais (x_1=0.25, x_2=0.40 e x_3=0.35). O cálculo da temperatura e da composição do último vapor constitui um problema de BUBL*T*. É semelhante a calcular a temperatura a que um líquido de composição $\{x_i\}$ inicia a sua ebulição. Tomando novamente a eq. (541) como ponto de partida, vem y_i=$K_i x_i$ e a condição que deve ser satisfeita é $\sum_i K_i x_i = 1$. Tomando como primeira aproximação t= 200 ºF (mais baixa do que aquela a que o líquido se começou a formar), tem-se,

Componente	K_i	$y_i = K_i x_i$
C_3	2.30	0.575
n-C_4	0.95	0.380
n-C_5	0.42	0.147

obtendo-se $\sum_i y_i$ =1.102>1. Consequentemente há que baixar a temperatura na iteração seguinte. Tomando 180 ºF,

Componente	K_i	$y_i = K_i x_i$
C_3	2.00	0.500
n-C_4	0.80	0.320
n-C_5	0.33	0.116

resulta $\sum_i y_i$ =0.936<1. Interpolando, como se fez na alínea a),

para t =200 ºF $\rightarrow$ $\sum_i y_i$ =1.102

para t =180 ºF $\rightarrow$ $\sum_i y_i = 0.936$,

obtém-se $\sum_i y_i$ =1 quando t=188 ºF. A esta temperatura:

Componente	K_i	$y_i = K_i x_i$
C_3	2.15	0.538
n-C_4	0.85	0.340
n-C_5	0.36	0.126

e $\sum_i y_i$ =1.004. Quer dizer, a temperatura terá de baixar até cerca de 188 ºF para que toda a mistura de hidrocarbonetos se liquefaça.

Esta situação, de simplificação extrema, eq. (549), só se aplica, porém, a casos específicos, já devidamente caracterizados. No caso geral, a questão que se põe é a de saber se, face a um problema concreto de cálculo do ELV, devemos optar pelo modelo homogéneo ou pelo modelo heterogéneo. Não há uma resposta universal a esta questão. Podem, no entanto, adiantar-se algumas orientações heurísticas, que não são gerais mas são úteis. O modelo homogéneo requer que se disponha de uma equação de estado que possa aplicar-se em simultâneo à mistura líquida e à fase de vapor. Geralmente, esta opção é seleccionada quando se antevê que não haja afastamentos muito significativos do comportamento da mistura em relação ao da mistura ideal, sobretudo na fase líquida. Quando o sistema estiver próximo da região crítica é, também, esta a opção escolhida. A aplicação de equações de estado (isto é, do modelo homogéneo) ao cálculo do equilíbrio líquido+vapor requer, geralmente, maior tempo de computação e mais iterações. São frequentes os problemas de convergência devidos à existência de raízes múltiplas. Por outro lado, o modelo heterogéneo, que usa os coeficientes de actividade no tratamento da fase líquida, é escolhido quando, face à estrutura molecular dos componentes em presença, se presuma que venha a observar-se um significativo grau de não idealidade, sobretudo na mistura líquida. Quando há componentes polares ou quando se antevê que possa aparecer mais que uma fase líquida em equilíbrio a escolha recai, por norma, no modelo heterogéneo. O problema essencial dos métodos heterogéneos reside na existência ou não de valores experimentais dos coeficientes de actividade (ou da função de Gibbs de excesso) ou de métodos de estimativa fiáveis que possam usar-se em alternativa, mas são raros os problemas de convergência e em muitos casos é possível fazer a previsão da (eventual) imiscibilidade de fases líquidas e a das *tie-lines*.

Por tudo isto fica claro que um cálculo tão rigoroso quanto possível do equilíbrio líquido+vapor exige mais aprofundado exame. Para essa análise partamos, de novo, das eqs. (539) a (541), que são a base do modelo homogéneo. Seja, então,

$$y_i = \frac{\varphi_i^{\ell}}{\varphi_i^{g}} x_i \quad . \tag{540}$$

O cálculo do ELV implica o dos coeficientes de fugacidade dos componentes da mistura, φ_i^{ℓ} e φ_i^{g}, que, como vimos, pode ser realizado a partir de uma equação de estado aplicável simultaneamente à fase líquida e à fase de vapor. Na Tabela 51 (pg. 528) apresentaram-se expressões que permitem esse cálculo. Um exame liminar de qualquer dessas equações, (482) a (484), permite concluir que o cálculo de φ_i^{ℓ} e φ_i^{g} tem que recorrer a métodos iterativos. Na verdade, num problema do tipo DEW*P*, por exemplo, em que os dados são T e y_i e as incógnitas são P e x_i, o cálculo de $\ln \varphi_i^{\ell}$ necessita do conhecimento da pressão (*cf*. eqs. (483) ou (484)) e o cálculo de $\ln \varphi_i^{g}$ exige que se conheçam quer a pressão, P, quer a composição do líquido, x_i. A situação é semelhante nos outros tipos de cálculo do ELV. Por esta razão, cada um desses tipos de cálculo exige estratégias de abordagem e procedimentos iterativos diferentes, como se sumaria a seguir.

BUBL P

São dados: a temperatura (T) e a composição da fase líquida (x_i). No modelo homogéneo é preciso calcular φ_i^{ℓ} e φ_i^{g} para chegar aos valores das incógnitas procuradas: P e y_i. Vimos que as equações de estado cúbicas são particularmente aptas para a descrição simultânea da fase gasosa e da fase líquida e, portanto, para o cálculo dos coeficientes de fugacidade dos componentes da mistura. Para concretizar, seleccione-se uma dessas equações, por exemplo, a equação de estado de Peng-Robinson, eq. (484). Por observação da Tabela 51, onde são dadas as expressões que permitem calcular $\ln \varphi_i$, conclui-se que:

$$\varphi_i^{g} = \varphi_i^{g}(P, T, y_i)$$

e

$$\varphi_i^{\ell} = \varphi_i^{\ell}(P, T, x_i) \quad .$$

O problema é determinado (no sentido matemático), mas como P e y_i são incógnitas vamos ter que arbitrar à partida, em primeira aproximação, valores plausíveis para ambas estas variáveis a fim de iniciar o ciclo iterativo. É claro que, para além das variáveis que são dados do problema (T e x_i, no caso BUBLP), conhecemos os valores das propriedades termodinâmicas dos componentes (puros) da mistura: massa molecular relativa, propriedades críticas, pressão de vapor à temperatura T, etc. É com este conjunto de valores numéricos que a iteração se inicia (*cf*. Figura 141). Portanto, os primeiros passos do processo dizem respeito ao cálculo dos valores dos coeficientes de fugacidade em primeira aproximação, do seu quociente K_i e das fracções molares na fase de vapor, y_i, de cada um dos c componentes. Em última análise, as fracções molares y_i terão que satisfazer a condição $\sum_i y_i = 1$, mas é completamente improvável que tal suceda logo na primeira iteração, visto que partimos de valores arbitrados de P e y_i nesta primeira estimativa dos coeficientes de fugacidade. Com toda a probabilidade, nesta fase do cálculo observar-se-á que $\sum_i y_i \neq 1$. Há, então, que normalizar as fracções molares y_i assim obtidas (isto é, forçar que a sua soma devenha unitária) e, com estes valores normalizados de y_i, calcular novas estimativas de φ_i^g, através das quais se obtêm novos valores de K_i e segundas estimativas de y_i. Nesta segunda aproximação os valores das fracções molares y_i terão, também, que ser re-normalizados, para que se observe a condição $\sum_i y_i = 1$, sem a qual não haveria coerência termodinâmica do problema. Este procedimento é repetido tantas vezes quantas as necessárias para que não haja variação de $\sum_i y_i$ em duas iteracções consecutivas, ou melhor, até que essa variação da soma $\sum_i y_i$ não exceda determinada tolerância pré-estabelecida (por exemplo, 1×10^{-6}). Quando se atingir esta situação isso significa que houve convergência, ou seja que se

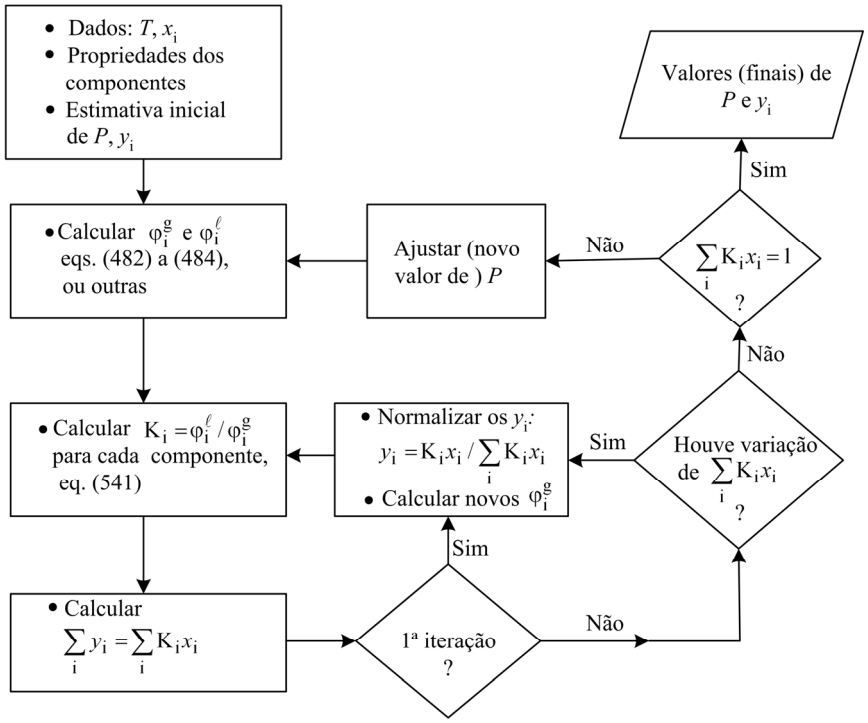


Figura 141. Fluxograma para o cálculo BUBL*P* pelo modelo homogéneo.

chegou aos "melhores" valores de y_i face aos dados do problema (T e x_i) e à pressão arbitrada no início. Faz-se então a pergunta: $\sum_i y_i = 1$? (ou, o que é o mesmo, $\sum_i K_i x_i = 1$?). Se esta condição for verificada chegámos ao fim do problema: a pressão de equilíbrio será a que se arbitrou inicialmente e a composição da fase de vapor é a que corresponde ao último conjunto de y_i calculados. É pouco provável que isto aconteça logo no primeiro ciclo de iterações, com o valor inicialmente arbitrado para P. Há, então, que encontrar uma nova pressão de equilíbrio e repetir todos os cálculos. Põe-se, portanto, a questão de saber se o novo valor de P a ensaiar deverá ser superior ou inferior à estimativa inicial. Se se obteve $\sum_i y_i > 1$ é porque o

primeiro valor (arbitrado) da pressão de equilíbrio era baixo, uma vez que conduziu à "acumulação de matéria" na fase de vapor (e é por isso que $\sum_i y_i > 1$). Teremos, pois, que aumentar o valor da pressão P no segundo ciclo de iterações, ou seja: temos que "forçar o excesso de vapor a liquefazer-se". Se, pelo contrário, se chegou a $\sum_i y_i < 1$, há que baixar a estimativa de P, do primeiro para o segundo ciclo de iterações. Posto isto, repete-se o cálculo global, sendo agora utilizada como estimativa da composição do vapor o conjunto dos valores de y_i (devidamente normalizado) vindos do ciclo de iterações anterior. O processo termina quando se encontrar o valor de P que conduz à soma unitária das fracções molares y_i.

Exercício 82

M. P. Senra, I. M. A. Fonseca, A. G. M. Ferreira, L. Q. Lobo *J. Chem. Thermodynamics*, **34** (2002) 1557-1566, estudaram o equilíbrio líquido + vapor do sistema binário $CH_3F(1)$ + HCl(2), à temperatura de 182.33 K. Os autores interpretaram os resultados com a equação de Peng e Robinson, utilizando as regras de mistura:

$$a = \sum_i \sum_j X_i \cdot X_j \cdot a_{ij} \text{ e} \qquad b = \sum_i X_i \cdot b_{ii}$$

onde X_i designa a fracção molar do componente i na fase gasosa (X_i=y_i) ou na fase líquida (X_i=x_i). Utilizou-se a regra de combinação,

$$a_{ij} = \left(1 - k_{ij}\right) \cdot \sqrt{a_{ii} \cdot a_{jj}} \,, \quad \text{onde } k_{12} = -0.152.$$

Calcular os valores da pressão de equilíbrio e da composição do vapor em equilíbrio com a mistura líquida de composição x_1=0.5422 a que os referidos autores chegaram por aplicação da equação de estado de Peng e Robinson. Comparar os valores (P, y_i) calculados com os valores experimentais, P=33.42 kPa e y_1= 0.5480. Ter em consideração que a pressão de vapor dos componentes puros a 182.33 K é $P^*_{1,\sigma}$ =48.16 kPa e $P^*_{2,\sigma}$ =72.13 kPa.

Resolução

Trata-se de um cálculo de BUBLP porque são dados T e $\{x_i\}$ e as incógnitas são P e $\{y_i\}$. A equação de Peng e Robinson,

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad , \qquad (328)$$

é aplicada às fases líquida e de vapor em equilíbrio. Há que considerar os parâmetros repulsivos dos componentes puros (b_{11}, b_{22}) e da mistura (b) e os parâmetros atractivos dos componentes puros (a_{11}, a_{22}), cruzado (a_{12}) e da mistura (a). As regras de mistura para as duas fases escrevem-se:

● para o líquido,

$$a = x_1^2 a_{11} + 2x_1 x_2 a_{12} + x_2^2 a_{22} \quad ; \tag{82.1}$$

$$b = x_1\, b_{11} + x_2^2 b_{22} \quad . \tag{82.2}$$

●para o gás

$$a = y_1^2 a_{11} + 2y_1 y_2 a_{12} + y_2^2 a_{22} \quad ; \tag{82.3}$$

$$b = y_1\, b_{11} + y_2\, b_{22} \quad . \tag{82.4}$$

Os parâmetros a_{ii} são com frequência dependentes da temperatura. Como T é mantido constante e igual a 182.33 K os a_{ii} são constantes durante o cálculo de BUBLP. Nos cálculos de equilíbrio de fases por equações de estado é essencial que a equação de estado reproduza os valores da pressão de vapor dos componentes puros. Tal não acontece aqui com a equação de Peng e Robinson na sua versão original. Por isso uma opção bastante utilizada é fazer $a_{ii}=\alpha_{ii}a_{ii}(T_c)$, onde o parâmetro α_{ii} se ajusta ao valor experimental da pressão de vapor. O cálculo de α_{ii} a uma dada tempertura T é efectuado directamente resolvendo em ordem a α_{ii} a eq. (486)

$$\varphi_i^{*,\ell} = \varphi_i^{*,g} \quad ,$$

que traduz o equílbrio líquido+vapor de uma substância pura, entrando nela com o valor da pressão de vapor, $P_{i,\sigma}^*$, à temperatura T. Seguindo este método obtêm-se os valores α_{11}=1.3458, α_{22}=1.3006. O valor de $a_{ii}(T_c)$ para a equação de Peng e Robinson é (*cf.* pg. 353):

$$a_{ii}(T_c) = 0.45724 \times (R^2 T_{c,i}^{\ 2} / P_{c,i}) \ .$$

Da Tabela 1 do Apêndice 2 retiram-se $T_{c,1}$=317.4 K, $P_{c,1}$=5870 kPa, $T_{c,2}$=324.68 K e $P_{c,2}$=8256 kPa, resultando sucessivamente que $a_{11}(T_c)$=5424920 bar·cm^6·mol^{-2}, $a_{22}(T_c)$=4036072 bar·cm^6·mol^{-2}, a_{11}=7300857 bar·cm^6·mol^{-2} e a_{22}=5249316 bar·cm·mol^{-2}. O parâmetro cruzado é $a_{12}=\sqrt{7300857 \times 5249316}\,(1+0.152) = 7131662$ bar·cm^6·mol^{-2}.

Os valores dos parâmetros repulsivos b_{ii} são calculados por

$$b_{ii} = 0.07780\,(R T_{c,i} / P_{c,i}) \quad .$$

Obtêm-se b_{11}= 34.98 cm^3·mol^{-1} e b_{22}=25.44 cm^3·mol^{-1}.

Convém agora seguir o fluxograma da Figura 141. Para se iniciar o cálculo é necessário dispor de aproximações iniciais da pressão P e da composição do vapor $\{y_i\}$. Pode, para isso, ser utilizada a lei de Raoult (*cf.* pg. 589). Vem (*cf.* Exercício 79)

$$y_1 = \frac{x_1 P_{1,\sigma}^*}{P} \quad , \quad y_2=(1-y_1)$$

$$P = (P_{1,\sigma}^* - P_{2,\sigma}^*)\, x_1 + P_{2,\sigma}^* \quad .$$

Substituindo valores,

$$P=(48.13-72.134)\times 0.5422+72.134 = 59.12 \text{ kPa.}$$

$$y_1 = \frac{0.5422 \times 48.13}{59.12} = 0.4414 \quad , \quad y_2 = 0.5586 \quad .$$

Como se pode observar, quer o valor da pressão, quer a composição da fase gasosa estão afastados dos valores dados no enunciado. Para a fase líquida (de composição x_1=0.5422, x_2=0.4578) vem, por aplicação das eqs. (82.1) e (82.2), a=6786715 bar·cm^6·mol^{-2} e b= 30.61 cm^3·mol^{-1}, enquanto para a fase gasosa (de composição y_1=0.4414, y_2=0.5586), das eqs. (82.3) e (82.4), se obtém a=6577505 bar·cm^6·mol^{-2} e b=29.65 cm^3·mol^{-1}. O passo seguinte consiste em determinar os coeficientes de fugacidade φ_i^{ℓ} e φ_i^{g}, o que é feito através da eq. (484):

$$\ln\varphi_i = \frac{b_{ii}}{b}(z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B}\left[\frac{2\sum_{k=1} x_k a_{ik}}{a} - \frac{b_{ii}}{b}\right]\ln\left[\frac{z+B(1+\sqrt{2})}{z+B(1-\sqrt{2})}\right] .$$

Vamos exemplificar com o cálculo de φ_1^{ℓ}. A composição da fase líquida é x_1= 0.5422, à temperatura de 182.33 K e à pressão de 59.12 kPa. Tendo em consideração que $A = aP/(RT)^2$ e $B=bP/RT$ obtêm-se (com P em bar):

$$A = \frac{6786715\times 0.5912}{(83.1451\times 182.33)^2} = 0.01746 \quad \text{e} \quad B = \frac{30.61\times 0.5912}{83.1451\times 182.33} = 0.00119 .$$

A equação de $\ln\varphi_1^{\ell}$ exige o conhecimento do factor de compressibilidade do líquido, z^{ℓ}. A equação de Peng e Robinson é cúbica no volume molar e será cúbica também no factor de compressibilidade. Obtém-se

$$V_m^3 + V_m^2\left(b - \frac{RT}{P}\right) + V_m\left(\frac{a}{P} - \frac{2RTb}{P} - 3b^2\right) + \left(b^3 + \frac{RTb^2}{P} - \frac{ab}{P}\right) = 0 ,$$

donde resulta, tendo em consideração que $V_m = zRT/P$,

$$z^3 + z^2(B-1) + z(A-2B-3B^2) + (B^3+B^2-AB) = 0 . \qquad (82.5)$$

Com os valores de A e de B encontrados anteriormente resulta z^{ℓ}=0.00142 a que corresponde um volume molar da mistura líquida de 36.48 cm^3·mol^{-1}. Substituindo na expressão de $\ln\varphi_1^{\ell}$, vem:

$$\ln\varphi_1^{\ell} = \frac{34.98}{30.61}(0.00142-1) - \ln(0.00142-0.00119)$$

$$-\frac{0.01746}{2\sqrt{2}\times 0.00119}\left[\frac{2(0.5422\times 7300857 + 0.4578\times 7131662)}{6786715}\right.$$

$$\left. - \frac{34.98}{30.61}\right]\ln\left[\frac{0.00142+0.00119(1+\sqrt{2})}{0.00142+0.00119(1-\sqrt{2})}\right] = -0.5941$$

Portanto, φ_1^{ℓ} = 0.552.

Procedendo de forma semelhante, tendo em conta os valores apropriados a substituir na eq. (484), têm-se $\varphi_2^{\ell} = 0.600$, $\varphi_1^{g} = 0.981$ e $\varphi_2^{g} = 0.987$. Podem agora ser calculados os valores da razão-K para cada componente. Vem $K_1 = 0.552/0.981 = 0.563$ e $K_2 = 0.600/0.987 = 0.608$. Destes valores obtêm-se $y_1 = K_1 x_1 = 0.563 \times 0.5422 = 0.3053$ e $y_2 = K_2 x_2 = 0.608 \times 0.4578 = 0.2783$. As fracções molares somam $\sum_i y_i = 0.5836 \neq 1$. Em seguida procede-se à normalização dos $\{y_i\}$: vem $y_1 = 0.3053/0.5836 = 0.5231$ e $y_2 = 0.4769$. Seguidamente recalculam-se os $\{\varphi_i^{g}\}$, novos valores $\{K_i\}$ e $\{y_i\}$ e verifica-se se $\sum_i y_i$ variou entre duas iterações internas consecutivas. Nesta nova iteração observa-se que $y_1 = 0.3095$ e $y_2 = 0.2785$ pelo que $\sum_i y_i = 0.5880$. Verifica-se que após três destas iterações não se observa alteração em $\sum_i y_i$ sendo este valor $\sum_i y_i = 0.5880$. O facto de ser $\sum_i y_i \neq 1$ deve-se à estimativa inicial da pressão ser elevada . O valor corrente $P = 0.5912$ bar terá de ser diminuido por forma a aumentar a quantidade de vapor na fase gasosa. Optámos por considerar variações $\delta P = 0.005$ bar (0.5 kPa). Este valor (ou outro ainda mais baixo) é apropriado para cálculos em computador. Estabelecendo a nova pressão em $P = 0.5912 - 0.005 = 0.5862$ bar repetem-se os cálculos. Como se alterou a pressão, recalculam-se os $\{\varphi_i^{\ell}\}$, os $\{\varphi_i^{g}\}$, e novos valores $\{K_i\}$ e $\{y_i\}$. Novamente, quando $\sum_i y_i$ não variar entre duas iterações internas consecutivas verifica-se se a condição $\sum_i y_i = 1$ é cumprida. Para a nova pressão $P = 0.5862$ bar são necessárias duas iterações para que $\sum_i y_i$ convirga para 0.5930. Quer dizer, tem de se baixar sucessivamente a pressão segundo diminuições $\delta P = 0.005$ bar. Após 51 iterações (e outras tantas alterações de pressão), quando a pressão corrente é $P = 0.3414$ bar obtém-se $\sum_i y_i = 1.0111$. Nestas circunstâncias deve aumentar-se a pressão, mas agora de uma quantidade inferior a $\delta P = 0.005$ bar. Uma boa ideia é diminuir sempre para metade o valor de δP corrente em passagens sucessivas em que se passe de $\sum_i y_i > 1$ para $\sum_i y_i < 1$ ou vice-versa. Após 65 iterações, obtêm-se os valores (finais) $P = 0.3452$ bar, $y_1 = 0.5259$ e $y_2 = 0.4741$. Estes valores correspondem a desvios percentuais (relativamente aos valores tabelados) de 3 % em P e de –4% em y_1 que se podem considerar como adequados. Nas tabelas a seguir comparam-se os valores experimentais e calculados (P, x, y) para o sistema $CH_3F(1)$ + HCl(2), à temperatura de 182.33 K seguindo o processo descrito anteriormente. O desvio médio absoluto em P é 2 % e na fracção molar y_1 é de 6.9 %.

Na Figura A comparam-se os valores (P, x, y) experimentais e calculados com os resultados da equação de Peng e Robinson. Observa-se que o sistema $CH_3F(1)$ + HCl(2), exibe um azétropo em $x_1 \approx 0.54$ e $P \approx 33.3$ kPa,

valores que são comparáveis às previsões da equação de Peng-Robinson: $x_1 \approx 0.56$ e $P \approx 34.5$ kPa.

Tabela A. Comparação dos valores (*P, x, y*) experimentais e calculados pela equação de Peng e Robinson .

x_1	P/(kPa)		100× ($\delta P/P$)	y_1		100× ($\delta y_1/y_1$)
	Exp.	Calc.		Exp.	Calc.	
0	72.134	72.134	0	0	0	0
0 .1003	63.657	63.543	0.2	0.0117	0.0119	–1.8
0.1841	56.376	55.167	2.2	0.0325	0.0380	–16.8
0.3134	44.307	43.592	1.6	0.1155	0.1351	–17.0
0.3161	44.439	43.391	2.4	0.1172	0.1381	–17.9
0.3947	37.832	38.481	–1.7	0.2282	0.2464	–8.0
0.4217	35.518	37.243	–4.9	0.2842	0.2921	–2.8
0.5422	33.423	34.526	–3.3	0.5480	0.5255	4.1
0.6263	34.630	35.045	–1.2	0.7252	0.6830	5.8
0.7469	38.957	38.229	1.9	0.8874	0.8519	4.0
0.7650	40.067	38.877	3.0	0.8946	0.8704	2.7
0.8462	44.071	42.039	4.6	0.9266	0.9358	–1.0
0.8733	44.273	43.146	2.6	0.9542	0.9518	0.3
1	48.163	48.163	0	1	1	0

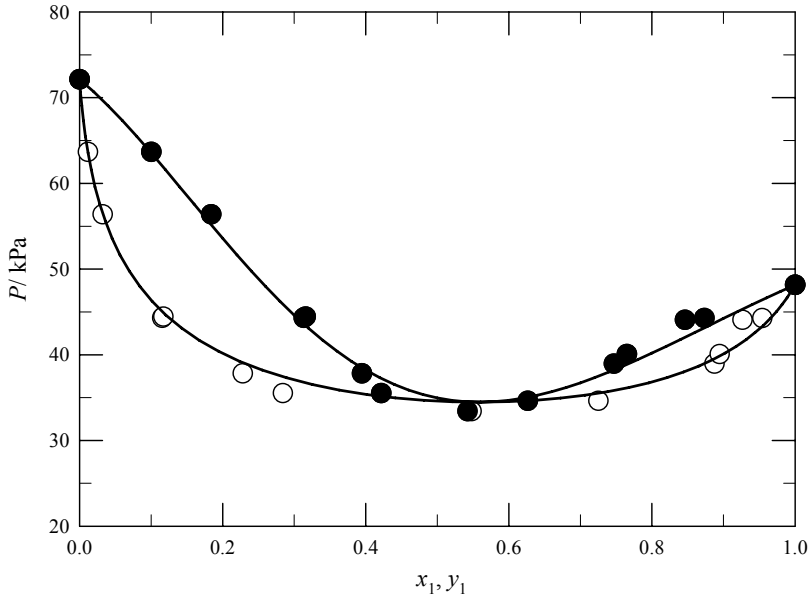


Figura A. Pressão de vapor do sistema $CH_3F(1)+HCl(2)$ em função da fracção molar, x_1 e y_1, de fluoreto de metilo a 182.33 K. Os símbolos (○) referem-se à fase de vapor e os representados por (●) referem-se à fase líquida. As linhas a cheio representam o cálculo ELV com a equação de Peng – Robinson.

Como se disse, o modelo heterogéneo pode ser usado em alternativa ao modelo homogéneo para cálculos do tipo BUBL*P*. Os dados do problema são os mesmos: T, x_i e as propriedades dos componentes puros, mas para além destes teremos que dispor de informação sobre os coeficientes de actividade à temperatura considerada (e sobre a sua relação com a composição da fase líquida). A estratégia de resolução assenta em algumas aproximações que convém estabelecer desde já. Uma vez que, em princípio, a pressão de equilíbrio não deve ser muito elevada quando se opta pelo modelo heterogéneo, pode admitir-se à partida que a fugacidade f_i^0 do líquido puro à temperatura do sistema pode ser tomada, com razoável aproximação (inicial), como sendo $f_i^0 \approx P_{i,\sigma}^*$. Se assim for, as eqs. (542) trasformam-se em

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i P_{i,\sigma}^* \qquad (i=1,2,\ldots, c). \tag{550}$$

Destas equações resultam as seguintes relações operacionais (aproximadas):

$$y_i = \frac{\gamma_i x_i P_{i,\sigma}^*}{\varphi_i P} \tag{551}$$

e

$$x_i = \frac{\varphi_i y_i P}{\gamma_i P_{i,\sigma}^*} \quad . \tag{552}$$

Tendo em conta que $\sum_i y_i = 1$ e $\sum_i x_i = 1$ conclui-se que, com o mesmo grau de aproximação, é

$$P = \sum_i \frac{\gamma_i x_i P_{i,\sigma}^*}{\varphi_i} \tag{553}$$

e

$$P = \frac{1}{\sum_i (\varphi_i y_i / \gamma_i P_{i,\sigma}^*)} \quad . \tag{554}$$

É neste quadro de aproximações iniciais que o problema que estamos a tratar vai ser resolvido. O fluxograma correspondente é o que se esquematiza na Figura 142.

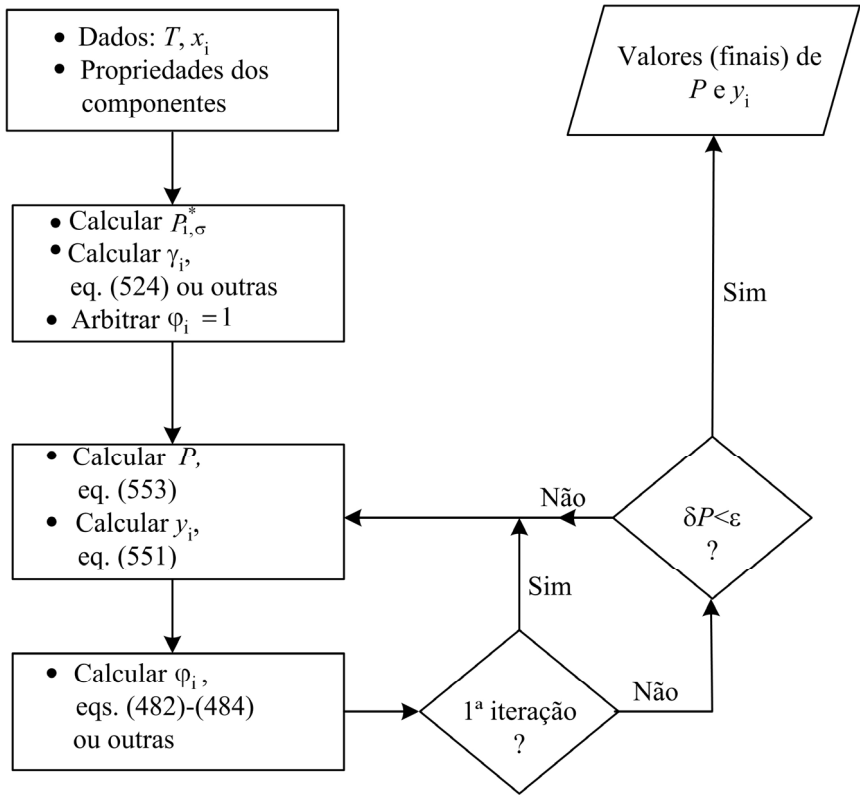


Figura 142. Fluxograma para o cálculo BUBL*P* pelo modelo heterogéneo.

Como dados temos a temperatura, T, e a composição da fase líquida, x_i. Além disto, conhecendo T (e x_i) podemos calcular $P^*_{i,\sigma}$ (e γ_i). O cálculo dos coeficientes de fugacidade, φ_i, requer que se disponha dos valores das fracções molares na fase de vapor, y_i, que, como se viu, são incógnitas do problema. Por esta razão, há que arbitrar valores iniciais para φ_i. Atendendo a que a pressão de equilíbrio neste tipo de problemas não é alta, afigura-se razoável, como aproximação inicial, considerar φ_i=1. As eqs. (551) e (553) permitem obter primeiras estimativas de y_i e P, respectivamente. Com estas

estimativas podem calcular-se os coeficientes de fugacidade φ_i, por qualquer das equações adequadas para o efeito (eqs. (482) a (484), eq. (478), ou outras). Os valores de φ_i assim encontrados levam a uma nova estimativa da pressão de equilíbrio, P, através da eq. (553). O processo iterativo prossegue até que entre dois passos consecutivos do ciclo a estimativa de P não difira de um valor superior a uma determinada tolerância (ε) especificada à partida. Chega-se desta forma aos valores finais procurados, de P e y_i.

DEWP

Os cálculos DEW*P* não fogem, na sua essência, às estratégias definidas a propósito de BUBL*P*. Agora, não se conhecem à partida os valores de P e x_i. São dadas: a temperatura e a composição da fase de vapor. Nestas condições, no modelo heterogéneo, por exemplo, não se podem calcular os coeficientes de fugacidade, φ_i , uma vez que não se conhece a pressão, P, e, por outro lado, também não podem ser calculados valores dos coeficientes de actividade, γ_i, porque as fracções molares na fase líquida, x_i, não são dados do problema. Isto implica que de início se arbitrem valores aproximados para φ_i e γ_i . Geralmente adoptam-se valores unitários para estes coeficientes ($\varphi_i = 1$; $\gamma_i = 1$). Conhecendo a temperatura tem-se acesso directo a valores concretos, rigorosos, da pressão de vapor de cada um dos componentes da mistura, $P^*_{i,\sigma}$. Com estes valores e as aproximações iniciais (unitárias) de φ_i e γ_i podem fazer-se primeiras estimativas da pressão de equilíbrio, P, (*cf.* eq. (554)) e, em sequência, das fracções molares na fase líquida, x_i, eq. (552). Estas já permitem fazer o cálculo de valores aproximados dos γ_i , eq. (524), com os quais uma nova estimativa de P pode ser feita, por recurso à eq. (554). Este valor (melhorado) de P conduz a coeficientes de fugacidade mais realistas, calculados quer pela equação de virial, eq. (478), quer por uma das equações de estado cúbicas, eq. (480), ou outras igualmente adequadas para o efeito. Podem agora calcular-se novos valores das fracções molares na mistura líquida, x_i , as quais precisam de ser normalizadas, como em situações semelhantes anteriormente encontradas. Isto conduz a estimativas

mais aproximadas dos coeficientes de actividade, usando as eqs. (524) ou expressões equivalentes. Estas aproximações aos valores de x_i e γ_i prosseguem até que a estimativa do coeficiente de actividade de cada um dos componentes da mistura líquida não difira do valor encontrado na iteração anterior em mais que uma tolerância pré-fixada. Quando isto acontecer, recalcula-se o valor da pressão de equilíbrio, pela eq. (554), e reinicia-se o ciclo com o cálculo de novas aproximações para φ_i , até que não haja variação da estimativa de P em iterações sucessivas. Quando se chegar a esta situação estão encontrados os valores procurados: P e x_i. Na Figura 143 apresenta-se o fluxograma correspondente a este tipo de cálculo.

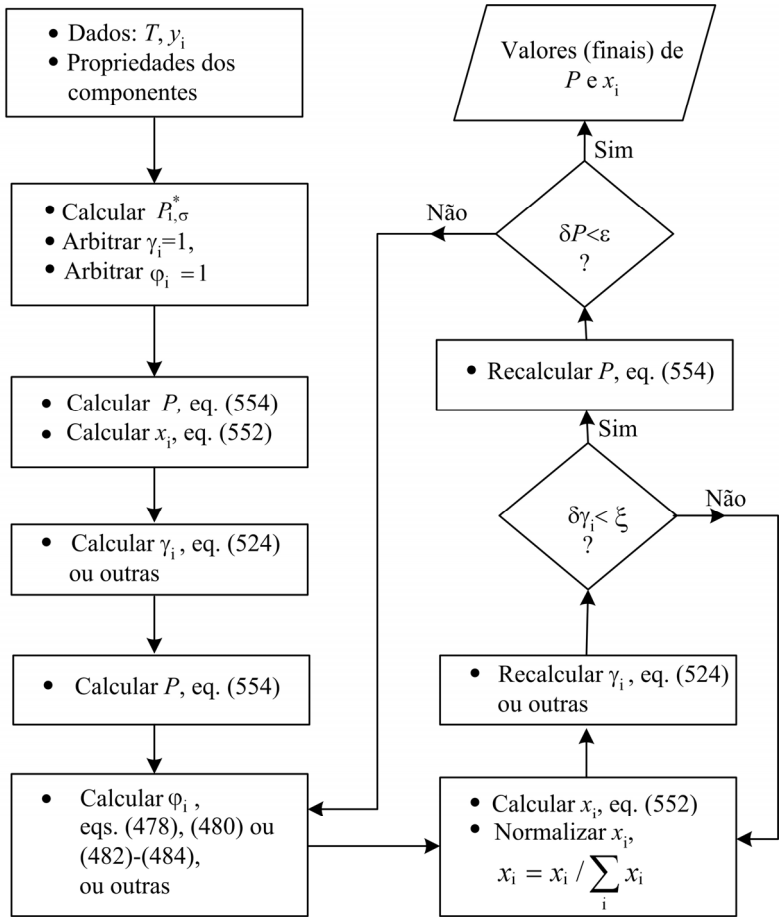


Figura 143. Fluxograma para o cálculo DEW*P* pelo modelo heterogéneo.

Exercício 83

O sistema n-C_5H_{12}(1)+C_3H_6O(2) exibe um azeótropo de pressão máxima à temperatura de 422.6 K. A esta temperatura a função de Gibbs de excesso molar das misturas líquidas dos dois componentes é descrita pela relação

$$\frac{G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{\mathrm{R}T} = 0.914 x_1 x_2 \quad .$$

À temperatura de 422.6 K estão disponíveis os seguintes dados: B_{11}= −515 $\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$, B_{22}= −575 $\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$, B_{12}=−391 $\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$, $P^*_{1,\sigma}$= 1566 kPa, $P^*_{2,\sigma}$=1125 kPa, $V^*_{\mathrm{m},1}$ = 156.5 $\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$ e $V^*_{\mathrm{m},2}$ = 94.0 $\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$.

Determinar a pressão e a composição do ponto azeotrópico. Comparar com os valores experimentais, P=1799 kPa e x_1=0.676.

Resolução

De acordo com o que se viu no Exercício 76, para o modelo de $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$ dado no enunciado é:

$$\ln \gamma_1 = 0.914\, x_2^{\,2} \quad , \quad \ln \gamma_2 = 0.914\, x_1^{\,2} \tag{83.1}$$

O equilíbrio entre a fase líquida e a de vapor é traduzido pelas eqs. (454) (*cf.* pg. 508):

$$f_1^{\mathrm{g}} = f_1^{\ell} \tag{83.2}$$

$$f_2^{\mathrm{g}} = f_2^{\ell} \,. \tag{83.3}$$

Substituindo a fugacidade dos componentes na fase gasosa e na fase líquida por expressões convenientes, obtêm-se as equações (584):

$$\varphi_1 y_1 P = \gamma_1 x_1 f_1^0 \quad , \tag{584.a}$$

$$\varphi_2 y_2 P = \gamma_2 x_2 f_2^0 \quad , \tag{584.b}$$

nas quais se pode utilizar a eq. (460) , $f_{\mathrm{i}}^0 = f_{\mathrm{i}}^*$.

No ponto azeotrópico a composição da fase líquida é a mesma que a do vapor, isto é x_1=y_1 (e x_2=y_2). Desta forma as eqs. (584) simplificam-se, ficando

$$\varphi_1 P = \gamma_1 f_1^* \quad , \tag{83.4}$$

$$\varphi_2 P = \gamma_2 f_2^* \quad , \tag{83.5}$$

ou, ainda,

$$P = \frac{\gamma_1 f_1^*}{\varphi_1} \quad , \tag{83.6}$$

$$P = \frac{\gamma_2 f_2^*}{\varphi_2} \,. \tag{83.7}$$

Consequentemente

$$\frac{\gamma_1 f_1^*}{\varphi_1} = \frac{\gamma_2 f_2^*}{\varphi_2} \quad , \tag{83.8}$$

equação que pode ser arranjada como

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{f_2^*}{f_1^*} \times \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \tag{83.9}$$

ou, ainda, tendo em vista as eqs. (83.1),

$$\ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 = \ln\left(\frac{f_2^*}{f_1^*} \times \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \right) \quad ,$$

$$0.914({x_2}^2 - x_1^2) = \ln\left(\frac{f_2^*}{f_1^*} \times \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \right)$$

$$0.914\left[(1-x_1)^2 - x_1^2\right] = \ln\left(\frac{f_2^*}{f_1^*} \times \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \right)$$

$$0.914(1-2x_1) = \ln\left(\frac{f_2^*}{f_1^*} \times \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \right)$$

$$x_1 = \frac{\left(1 - \dfrac{\ln(f_{2,\sigma}^* \varphi_1^{\mathrm{g}} / f_{1,\sigma}^* \varphi_2^{\mathrm{g}})}{0.914} \right)}{2} \quad . \tag{83.10}$$

As fugacidades dos líquidos puros, f_{i}^*, são calculadas com a eq. (487),

$$f_{\mathrm{i}}^* = P_{i,\sigma}^* \, \varphi_{\mathrm{i},\sigma}^* \, \mathrm{e}^{\int_{P_{i,\sigma}^*}^{P} (V_{\mathrm{m,i}}^* / \mathrm{R}T)\mathrm{d}P} \quad (T\text{=cte}) \ , \tag{487}$$

A resolução do problema assenta na eq. (83.10). A solução passa por usar métodos iterativos. No entanto podem calcular-se boas aproximações iniciais para as incógnitas (P e x_{i}=y_{i}) desde que se considere que a fase de vapor é uma mistura gasosa perfeita e que a correcção de Poynting tenha valor unitário. Quer dizer, podem usar-se as aproximações:

$$\varphi_{\mathrm{i}}=1 \quad , \ \varphi_{\mathrm{i},\sigma}^*=1 \quad \text{e} \quad \mathrm{e}^{\int_{P_{i,\sigma}^*}^{P} (V_{\mathrm{m,i}}^* / \mathrm{R}T)\mathrm{d}P} \approx 1 \, .$$

Nestas circunstâncias a eq. (83.10) fica

$$x_1 = \frac{\left(1 - \dfrac{\ln(P_{2,\sigma}^* / P_{1,\sigma}^*}{0.914} \right)}{2} \quad ,$$

donde resultam, x_1=y_1=0.681 e x_2=y_2=0.319

Da eq. (83.6) tem-se

$$P = \gamma_1 P_{1,\sigma}^* \quad . \tag{83.8}$$

Da eq. (83.1), $\gamma_1 = \mathrm{e}^{(0.914)\times(0.3191)^2} = 1.098$ e, portanto, P=1.098×1566=1719 kPa. O mesmo resultado seria obtido de $P = \gamma_2 P_{2,\sigma}^*$. Estes valores são comparáveis com os valores experimentais: o erro em P é –4% e em x_1 é 1 %. O desvio observado na pressão é devido a ter-se considerado a fase de vapor como uma mistura gasosa perfeita. Para melhorar o valor de P devemos voltar à eq. (83.10) e proceder a um cálculo iterativo como se descreve a seguir.

Podem desde já determinar-se as fugacidades, f_i^* :

$$f_1^* = 1566\times10^3 \times \mathrm{e}^{\left[(-515\times10^{-6})(1566\times10^3)/(8.31451\times422.6)\right]} \times \mathrm{e}^{\frac{(156.5\times10^{-6})}{8.31451\times422.6}\times(1719\times10^3-1566\times10^3)}$$
$$= 1566\times10^3\times0.7949\times1.0068=1253.3\times10^3 \text{ Pa.}$$

$$f_2^* = 1125\times10^3 \times \mathrm{e}^{\left[(-575\times10^{-6})(1125\times10^3)/(8.31451\times422.6)\right]} \times \mathrm{e}^{\frac{(94.0\times10^{-6})}{8.31451\times422.6}\times(1719\times10^3-1125\times10^3)}$$
$$= 1125\times10^3\times0.8319\times1.0160=950.8\times10^3 \text{ Pa.}$$

Como se possuem já as aproximações iniciais x_1=y_1=0.681, x_2=y_2=0.319 e P=1719 kPa, podem estimar-se os coeficientes de fugacidade dos componentes no vapor. Como habitualmente são calculados por:

$$\ln\varphi_1^{\mathrm{g}} = \left(\frac{P}{\mathrm{R}T}\right)(B_{11} + y_2{}^2\delta_{12}) \quad , \tag{478}$$

e $$\ln\varphi_2^{\mathrm{g}} = \left(\frac{P}{\mathrm{R}T}\right)(B_{22} + y_1{}^2\delta_{12}) \quad .$$

Obtêm-se (δ_{12}=308 cm^3·mol^{-1}):

$$\ln\varphi_1^{\mathrm{g}} = \left(\frac{1719\times10^3}{8.31451\times422.6}\right)(-515\times10^{-6} + 0.3191^2\times308\times10^{-6}) \ , \ \varphi_1^{\mathrm{g}}=0.7894$$

$$\ln\varphi_2^{\mathrm{g}} = \left(\frac{1719\times10^3}{8.31451\times422.6}\right)(-575\times10^{-6} + 0.681^2\times308\times10^{-6}) \ , \ \varphi_2^{\mathrm{g}}=0.8092 \ .$$

Da eq. (83.10) obtêm-se novos valores da composição:

$$x_1 = \frac{\left(1-\frac{\ln\left\{\left[(950.8\times10^3)\times0.7894\right]/\left[(1253.3\times10^3)\times0.8092\right]\right\}}{0.914}\right)}{2}$$
$$= 0.665=y_1$$

e x_2=y_2=0.335 valores a que correspondem γ_1=1.108 e γ_2=1.498. Da eq. (83.6) calcula-se a pressão $P = (1.108\times1253.3)/0.7894 = 1759$ kPa. Como apenas se efectuou uma correcção dos coeficientes de fugacidade no vapor tem de se proceder a uma nova iteração. Dos últimos valores da composição que foram calculados resultam:

$$\ln\varphi_1^{\mathrm{g}} = \left(\frac{1759\times10^3}{8.31451\times422.6}\right)(-515\times10^{-6} + 0.335^2\times308\times10^{-6}) \ ; \ \varphi_1^{\mathrm{g}}=0.\ 7862$$

$$\ln\varphi_2^{\mathrm{g}} = \left(\frac{1759\times10^3}{8.31451\times422.6}\right)(-575\times10^{-6} + 0.665^2\times308\times10^{-6}) \ ; \ \varphi_2^{\mathrm{g}}=0.8028.$$

Usando novamente a eq. (83.10), obtém-se:

$$x_1 = \frac{\left(1-\frac{\ln\left\{\left[(950.8\times10^3)\times0.7862\right]/\left[(1253.3\times10^3)\times0.8028\right]\right\}}{0.914}\right)}{2}$$
$$= 0.663=y_1$$

e x_2=y_2=0.337 valores a que correspondem γ_1=1.109 e γ_2=1.494. Da eq. (83.6) calcula-se a pressão $P = (1.109\times1253.3)/0.7862 = 1768$ kPa. Como os

valores da composição não se alteraram significativamente mas os valores consecutivos da pressão se modificaram (embora apenas de 9 kPa) é conveniente fazer mais uma iteração. Dos valores y_1= 0.663 e y_2=0.337 e P=1768 kPa obtêm-se φ_1^g= 0.7854 e φ_2^g=0.8016. Da eq. (83.10) vem x_1=y_1=0.662. Logo x_2=y_2=0.338, valores a que correspondem γ_1=1.110 e γ_2=1.493. Da eq. (83.6) calcula-se a pressão $P = (1.110 \times 1253.3) / 0.7854 = 1771$ kPa. Os valores da composição do líquido (e do vapor) e da pressão de equilíbrio não se alteraram pelo que os últimos valores calculados podem ser considerados como finais. Em resumo: a composição é x_1=y_1=0.662 , x_2=y_2=0.338 e P=1771 kPa. A fracção molar no líquido e a pressão apresentam desvios de cerca de 2% relativamente aos valores experimentais.

BUBLT

Os cálculos do tipo BUBL*T* (tal como os do tipo DEW*T*) têm uma diferença importante em relação aos anteriores: a temperatura é uma incógnita do problema, o que inviabiliza um cálculo inicial das pressões de vapor dos componentes puros. É aqui que a equação de Antoine, eq. (242) (*cf*. pg. 263), assume particular relevância, na medida em que, como se viu, a inversão $P(T) \rightarrow T(P)$ é imediata, obtendo-se:

$$T = \frac{\mathrm{B}}{\mathrm{A} - \ln P} - \mathrm{C} \quad . \tag{242.a}$$

Isto permite delinear uma estratégia diferente na abordagem a estes tipos de problemas.

Como dados temos a pressão, P, e a composição da fase líquida, x_i. As incógnitas são agora a temperatura, T, e a composição do vapor, y_i. Por esta razão não podem ser calculados de imediato os coeficientes de fugacidade. Uma boa aproximação consiste em fazer φ_i=1. Pode fazer-se uma estimativa da temperatura de equilíbrio, T, que com frequência é surpreendentemente próxima da procurada (com uma diferença de apenas alguns kelvin). Supondo que a pressão de vapor de cada componente puro é a pressão de equilíbrio, P, que é um dado do problema, estimam-se os valores da temperatura pela eq. (242.a). Vamos designar esses valores por $T_{\mathrm{i},\sigma}^*$, uma vez

que eles representam a temperatura de saturação das substâncias puras quando $P^*_{i,\sigma}=P$. A primeira aproximação para a temperatura de equilíbrio da mistura calcula-se através de

$$T=\sum_i x_i T^*_{i,\sigma} \quad . \tag{555}$$

Com esta estimativa de T e com os x_i podem determinar-se os valores aproximados dos coeficientes de actividade, γ_i. O cálculo iterativo irá, depois, desenvolver-se em torno da eq. (553) e da eq. (242.a). A eq. (553) pode escrever-se como

$$P^*_{j,\sigma}=\frac{P}{\sum_i (\gamma_i x_i/\varphi_i)(P^*_{i,\sigma}/P^*_{j,\sigma})} \quad , \tag{553.a}$$

onde o índice j identifica um componente arbitrariamente seleccionado na mistura. O somatório é extensível a todos os componentes, incluindo j. Dado que se possui uma aproximação de T, podem calcular-se os valores de $P^*_{i,\sigma}$ e da eq. (553.a) retira-se o valor de $P^*_{j,\sigma}$. Daqui pode calcular-se novo valor de T recorrendo à eq. (242.a) e com este valor recalculam-se os valores das pressões de saturação, $P^*_{i,\sigma}$. Da eq. (551) retiram-se valores de y_i e com eles faz-se o cálculo dos coeficientes de fugacidade no vapor, φ_i, que até aqui foram mantidos unitários. Nesta altura é conveniente calcular os coeficientes de actividade γ_i com o último valor de T disponível. Recorrendo, então, á eq. (553.a) calcula-se novo valor de $P^*_{j,\sigma}$ e daqui novo valor de T. Este processo iterativo decorre até que a variação δT entre iterações sucessivas não ultrapasse uma dada tolerância, ε (que para cálculos em computador pode tomar-se como 1 mK). Na Figura 144 mostra-se um fluxograma correspondente a este tipo de cálculo.

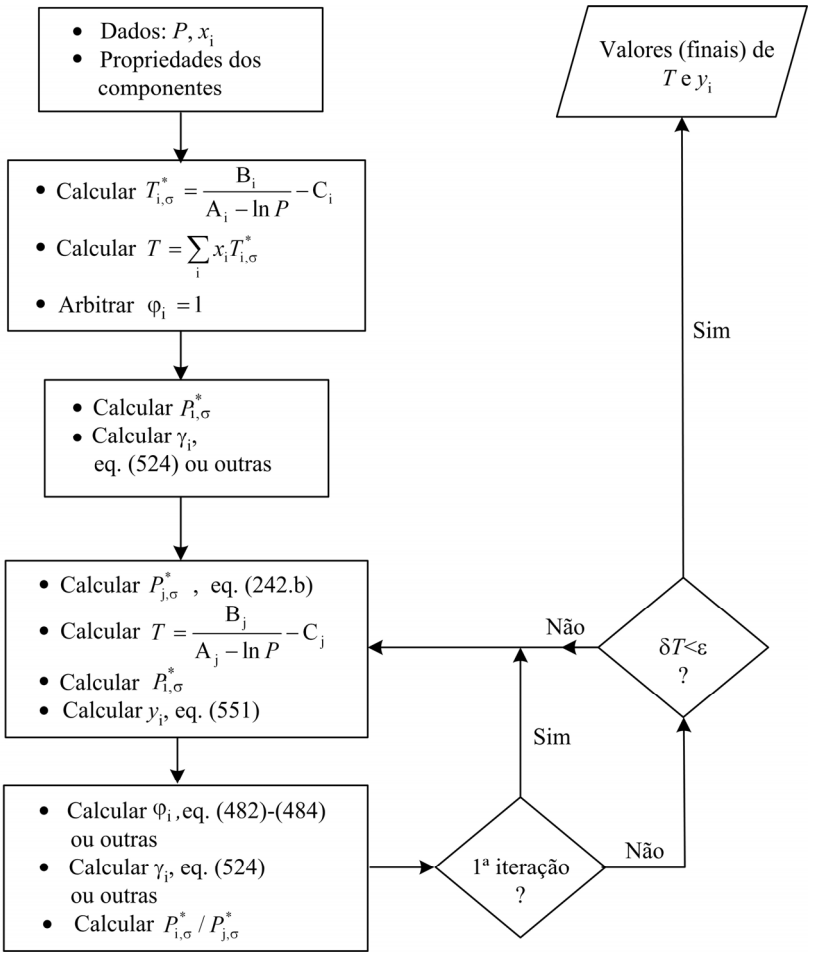


Figura 144. Fluxograma para o cálculo BUBL*T* pelo modelo heterogéneo.

Exercício 84

A função de Gibbs de excesso molar, $G^{\mathrm{E}}_{\mathrm{m}}$, para as misturas de ciclohexano(1) + fenol(2) pode representar-se por

$$\frac{G^{\mathrm{E}}_{\mathrm{m}}}{\mathrm{R}T} = -2.1 x_1 x_2 \quad .$$

A pressão de vapor dos componentes puros é dada pela equação de Antoine

$$\ln\left(\frac{P_{\mathrm{i},\sigma}}{\mathrm{kPa}}\right) = \mathrm{A_i} - \frac{\mathrm{B_i}}{(T/\mathrm{K}) + \mathrm{C_i}} \quad , \qquad (242)$$

cujos parâmetros A_i, B_i e C_i são indicados na tabela a seguir.

Substância	A_i	B_i	C_i
Ciclohexano	15.0886	4093.30	−37.03
Fenol	14.4130	3490.89	−98.58

Determinar a temperatura e a composição da fase gasosa quando P = 30 kPa e a mistura líquida tem a composição $x_1 = 0.5$.

Resolução

Trata-se de um cálculo de BUBLT, porque são dados P e x_i e as incógnitas são T e y_i. O ponto de partida para a resolução do problema é, como habitualmente, as equações (584):

$$\varphi_1 y_1 P = \gamma_1 x_1 f_1^0 \quad , \tag{584.a}$$

$$\varphi_2 y_2 P = \gamma_2 x_2 f_2^0 \quad , \tag{584.b}$$

nas quais se utiliza a eq. (460) , $f_i^0 = f_i^*$.

Para o modelo de G_m^E dado no enunciado vem:

$$\gamma_1 = e^{-2.1 x_2^2} \quad , \quad \gamma_2 = e^{-2.1 x_1^2} \quad . \tag{84.1}$$

As fugacidades dos líquidos puros, f_i^* , são calculadas com a eq. (487),

$$f_i^* = P_{i,\sigma}^* \varphi_{i,\sigma}^* e^{\int_{P_{i,\sigma}^*}^{P} (V_{m,i}^*/RT) dP} \quad (T\text{=cte}) \ , \tag{487}$$

mas não nos é fornecida qualquer informação sobre as quantidades necessárias ao cálculo dos f_i^* com excepção das pressões de vapor dos componentes puros; não são conhecidos os volumes molares dos componentes puros para o cálculo da correcção de Poynting nem os coeficientes de virial dos componentes puros para calcular os coeficientes de fugacidade na saturação. Nestas circunstâncias temos de considerar as aproximações:

$$\varphi_{i,\sigma}^* = 1 \quad \text{e} \quad e^{\int_{P_{i,\sigma}^*}^{P} (V_{m,i}^*/RT) dP} \approx 1 \ .$$

Desta forma virá $f_i^* = P_{i,\sigma}^*$. Como não existem dados para calcular os coeficientes de fugacidade na fase gasosa temos de considerar $\varphi_i = 1$. Então, as eqs. (584) simplificam-se, vindo

$$y_1 P = \gamma_1 x_1 P_{1,\sigma}^* \quad , \tag{584.a}$$

$$y_2 P = \gamma_2 x_2 P_{2\sigma}^* \quad . \tag{584.b}$$

Somando as equações anteriores, membro a membro, resulta

$$P = \gamma_1 x_1 P_{1,\sigma}^* + \gamma_2 x_2 P_{2,\sigma}^* \quad ,$$

e, seleccionando o componente 2 da mistura, pondo em evidência $P_{2,\sigma}^*$,

$$P = P^*_{2,\sigma}\left[\gamma_1 x_1 \frac{P^*_{1,\sigma}}{P^*_{2,\sigma}} + \gamma_2 x_2\right]$$

ou,

$$P^*_{2,\sigma} = \frac{P}{\left[\gamma_1 x_1 \frac{P^*_{1,\sigma}}{P^*_{2,\sigma}} + \gamma_2 x_2\right]} \quad , \tag{84.3}$$

que é a eq. (553.a) onde se fez φ_i =1. É em torno desta equação que se vai desenvolver o processo iterativo do cálculo BUBL*T* segundo a estratégia representada no fluxograma da Figura 144. A primeira aproximação ao valor da temperatura faz-se com a eq. (555). Tomando como valor da pressão de saturação de ambos os componentes da mistura *P*=30 kPa, da equação de Antoine resolvida em ordem a *T* resultam $T^*_{1,\sigma}$=387.26 K e $T^*_{2,\sigma}$=415.59 K. Então, *T*=0.5×387.26+0.5×415.59=401.43K. A esta temperatura obtêm-se $P^*_{1,\sigma}$=47.29 kPa e $P^*_{2,\sigma}$=17.93 kPa. Podem desde já calcular-se os coeficientes de actividade para a mistura equimolecular: $\gamma_1 = \gamma_2 = e^{-2.1\times 0.5^2} = 0.5916$. Da eq. (84.3) vem

$$P^*_{2,\sigma} = \frac{30}{\left[0.5916\times 0.5\frac{47.29}{17.93} + 0.5916\times 0.5\right]} = 27.88 \text{ kPa}$$

retirando-se da equação de Antoine para o fenol (componente 2),

$$T = \frac{3490.885}{14.4130 - \ln 27.88} + 98.58 = 413.50 \text{ K}.$$

Para esta temperatura obtêm-se $P^*_{1,\sigma}$=67.75 kPa e $P^*_{2,\sigma}$=27.88 kPa. Pode aqui proceder-se ao cálculo da composição do vapor, pela eq. (551), que neste caso vem simplificada

$$y_i = \frac{\gamma_i x_i P^*_{i,\sigma}}{P} \quad . \tag{84.4}$$

Será y_1=(0.5916×0.5×67.75)/30=0.668. Como estamos na primeira iteração volta-se à eq. (84.3):

$$P^*_{2,\sigma} = \frac{30}{\left[0.5916\times 0.5\frac{67.75}{27.88} + 0.5916\times 0.5\right]} = 29.57 \text{ kPa} \ ,$$

a que corresponde *T*=415.18 K (da equação de Antoine). A esta temperatura, $P^*_{1,\sigma}$ =71.10kPa e $P^*_{2,\sigma}$=29.57 kPa. Neste caso obtêm-se y_1= (0.5916×0.5×71.10)/30 =0.701 e y_2=(0.5916×0.5×29.57)/30=0.292 e $\sum_i y_i$ =0.993. Como se pode verificar, nesta última iteração houve alteração na temperatura de 413.50 para 415.18 K e da composição de y_1=0.668 para y_1=0.701. Há que fazer nova iteração. Obtém-se sucessivamente: da eq. (84.3), $P^*_{2,\sigma}$ =29.79 kPa, donde resulta *T*=415.39 K. A pressão de vapor dos dois componentes a esta temperatura é

$P^*_{1,\sigma}$=71.53kPa e $P^*_{2,\sigma}$=29.79 kPa. Neste caso obtêm-se y_1= (0.5916×0.5×71.53)/30=0.705 e y_2=(0.5916×0.5×29.79)/30=0.294 e $\sum_i y_i$ =0.999. Procedendo a uma última iteração virá, da eq. (84.3): $P^*_{2,\sigma}$ =29.82 kPa, a que corresponde T=415.42 K. A esta temperatura é $P^*_{1,\sigma}$ =71.59kPa e $P^*_{2,\sigma}$ =29.82 kPa, obtendo-se y_1= (0.5916×0.5×71.59)/30 =0.706 e y_2=(0.5916×0.5×29.82)/30=0.294 e $\sum_i y_i$ =1.000. Em concusão: a temperatura de equilíbrio é T=415.42 K e a composição do vapor y_1=0.706 e y_2=0.294. O método é rápidamente convergente – bastaram três iterações para obter convergência.

Aplicando este método a todo o intervalo de composição da fase líquida obtêm-se os valores dados na tabela A, representados na Figura A.

Tabela A. Valores (*T, x, y*) calculados à pressão *P*=30 kPa

x_1	y_1	T/K	x_1	y_1	T/K
0	0	415.59	0.5	0.706	415.43
0 .1	0.047	417.87	0.6	0.851	409.08
0.2	0.142	420.09	0.7	0.934	402.18
0.3	0.300	421.12	0.8	0.975	395.91
0.4	0.506	419.72	0.9	0.993	390.87
0.5	0.706	415.43	1	1	387.26

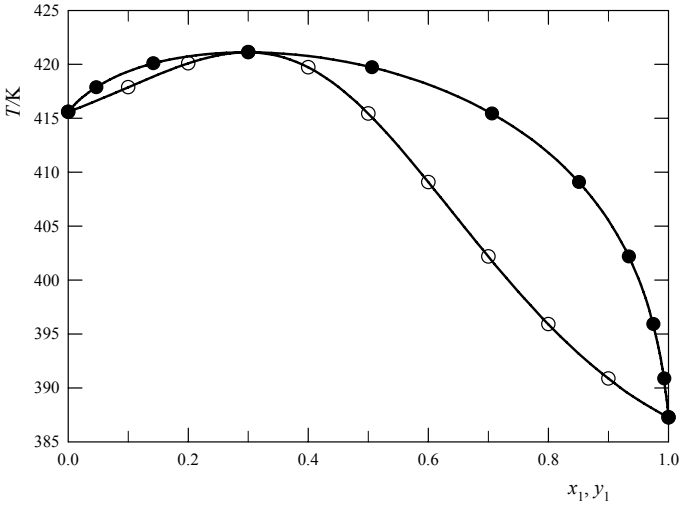


Figura A. Diagrama (*T, x, y*) do sistema ciclohexano(1) + fenol(2) a *P*=30 kPa. (●) curva (*T, y*); (○) curva (*T, x*).

Como se pode observar o sistema exibe um ponto azeotrópico a T=421.12 K e à composição x_1=y_1=0.3.

DEWT

Este tipo de cálculo utiliza uma estratégia semelhante à que se apresentou para o cálculo de BUBL*T*. Num problema DEW*T* são conhecidas à partida a pressão e a composição da fase gasosa, enquanto as incógnitas são x_i e a temperatura, *T*. Desde logo não podem calcular-se os coeficientes de actividade, γ_i , nem os coeficientes de fugacidade φ_i , por insuficiência de dados. Isto obriga a que se arbitrem, em geral, γ_i =1 e φ_i=1. Seguindo a linha de raciocínio desenvolvida no cálculo de BUBL*T* e tendo em consideração que os y_i são conhecidos à partida, pode (também aqui) fazer-se uma estimativa inicial para a temperatura de equilíbrio,

$$T = \sum_i y_i T^*_{i,\sigma} \quad . \tag{556}$$

A referência central que vai comandar o cálculo DEW*T* é a eq. (554). Voltando a seleccionar um componente j, qualquer, da mistura, a eq. (554) pode escrever-se como:

$$P^*_{j,\sigma} = P\left[\sum_i (\varphi_i y_i / \gamma_i)(P^*_{j,\sigma} / P^*_{i,\sigma})\right] \quad . \tag{554.a}$$

Com o valor aproximado de *T*, calculado da eq. (556), determinam-se as pressões de saturação dos componentes puros, $P^*_{i,\sigma}$, e da eq. (554.a) retira-se o valor de $P^*_{j,\sigma}$, que por sua vez permite calcular novo valor da temperatura, pela eq. (242.a). Por aplicação da eq. (552) determina-se o primeiro conjunto de valores de x_i. A seguir calculam-se valores para γ_i e φ_i . Após o cálculo dos $P^*_{i,\sigma}$ para a temperatura corrente, recorre-se novamente à eq. (554.a) para calcular $P^*_{j,\sigma}$ e daqui novo valor de *T*. O processo iterativo continua até que $\delta T < \varepsilon$ entre iterações consecutivas. Na Figura 145 mostra-se o fluxograma para o cálculo DEW*T* pelo método heterogéneo, correspondente à estratégia delineada anteriormente.

Cabe chamar a atenção para que os processos de cálculo BUBL*T* e DEW*T* podem usar-se com a lei de Raoult considerando $\gamma_i = 1$ e $\varphi_i = 1$. Veja-se a este respeito a resolução das alíneas c) e d) do Exercício 80.

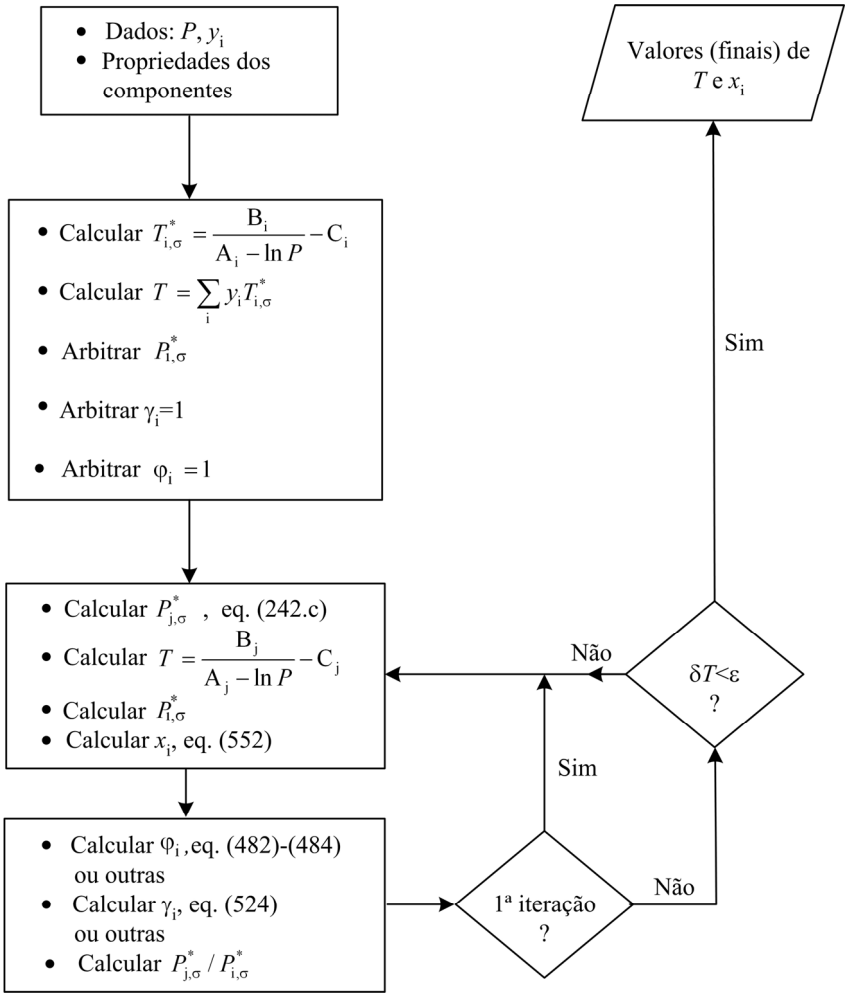


Figura 145. Fluxograma para o cálculo DEW*T* pelo modelo heterogéneo.

Cálculo flash

Um problema de VLE que tem interesse considerar é designado por **cálculo *flash*** (ou **cálculo de vaporização parcial instantânea**), como já foi referido (pg. 585). Neste tipo de cálculo as incógnitas são a composição do líquido e do vapor, conhecendo à partida a pressão, a temperatura e a composição global do sistema. Na Figura 146 apresenta-se uma visão esquemática do problema de um cálculo *flash*.

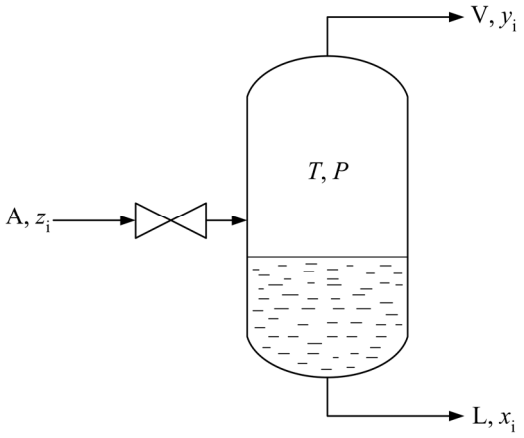


Figura 146. Representação esquemática de um cálculo *flash*.

Uma corrente A, a alimentação, com c componentes, dá entrada num separador líquido-gás, que opera à pressão P e à temperatura T. A composição da corrente de alimentação (fracção molar z_i de cada um dos componentes i) é conhecida. No separador atinge-se o estado de equilíbrio à pressão P e à temperatura T, obtendo-se um líquido de composição x_i, (i= 1,2,…,c) e um vapor caracterizado pelo conjunto de fracções molares y_i . Designamos por L e por V as fracções das quantidades de líquido e de vapor presentes no separador e consideramos o valor unitário para a alimentação, A=1. Do balanço mássico global teremos

$$A=L+V=1 \quad . \tag{557}$$

O balanço ao componente i, genérico, é

$$z_i = x_i L + y_i V \qquad (i=1,2,\ldots,c) \quad .$$

Tendo em consideração a eq. (541) que define a razão-K , as equações anteriores escrevem-se

$$z_i = x_i [1+V(K_i-1)] \qquad (i=1,2,\ldots,c) \ ,$$

donde se tira

$$x_i = \frac{z_i}{1+V(K_i-1)} \qquad (i=1,2,\ldots,c) \quad . \tag{558}$$

Tendo em consideração que $y_i = K_i x_i$, obtém-se, da eq. (558),

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1+V(K_i-1)} \qquad (i=1,2,\ldots,c) \quad . \tag{559}$$

Introduzindo as retrições $\sum x_i = 1$ e $\sum y_i = 1$ (às relações (558) e (559)) tem-se

$$\sum_{i=1}^{c} \frac{z_i}{1+V(K_i-1)} = 1 \qquad (i=1,2,\ldots,c) \ , \tag{560}$$

e

$$\sum_{i=1}^{c} \frac{z_i K_i}{1+V(K_i-1)} = 1 \qquad (i=1,2,\ldots,c) \quad . \tag{561}$$

Conhecidos os K_i, o cálculo de V (ou de L) pode ser efectuado com qualquer das eqs. (560) ou (561). No entanto, para evitar problemas numéricos, recomenda-se a utilização de uma combinação destas equações; por exemplo, subtraindo (560) a (561) obtém-se de imediato

$$\sum_{i=1}^{c} \frac{z_i (K_i-1)}{1+V(K_i-1)} = 0 \quad , \tag{562}$$

equação que é da forma $\mathcal{F}(V) = 0$, onde

$$\mathcal{F}(V) = \sum_{i=1}^{c} \frac{z_i (K_i-1)}{1+V(K_i-1)} \ . \tag{563}$$

Para valores definidos de z_i e de K_i, a resolução da eq. (562) consiste em encontrar a fracção de sistema na fase de vapor, V, utilizando para o efeito um método de pesquisa de zeros (por exemplo, o algoritmo de Newton-Raphson). A derivada de $\mathcal{F}$ em ordem a V é

$$\frac{d\mathcal{F}}{dV} = = -\sum_{i=1}^{c}\left[\frac{z_i(K_i - 1)^2}{\left[1 + V(K_i - 1)\right]^2}\right] \quad ,$$

que assume sempre valores negativos no intervalo 0<V<1. Quer dizer, $\mathcal{F}$ é monotonamente decrescente nesse intervalo. Consequentemente a existência de duas fases em equilíbrio só é possível desde que $\mathcal{F}$ (V=0)>0 e $\mathcal{F}$ (V=1)<0. Relativamente ao comportamento da função $\mathcal{F}$ (V) podemos considerar os seguintes casos, esquematizados na Figura 147,

(1) quando $\mathcal{F}$ (V=0)>0 e $\mathcal{F}$ (V=1)>0, que corresponde ao estado do vapor sobreaquecido;

(2) se $\mathcal{F}$ (V=0)>0 e $\mathcal{F}$ (V=1)=1, a mistura está no ponto de orvalho;

(3) se $\mathcal{F}$ (V=0)>0 e $\mathcal{F}$ (V=1)<0, estamos perante quantidades L e V significativamente diferentes de zero;

(4) quando $\mathcal{F}$ (V=0)=0 e $\mathcal{F}$ (V=1)<0, a mistura encontra-se no ponto de ebulição;

(5) quando $\mathcal{F}$(V=0)<0 e $\mathcal{F}$(V=1)<0, trata-se de um líquido sobrearrefecido.

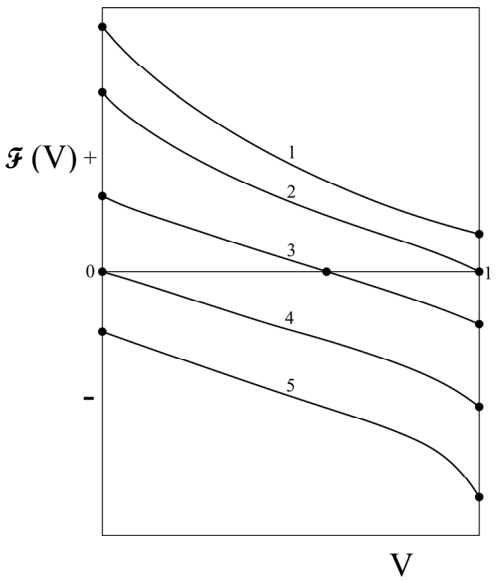


Figura 147. Características da equação geral $\mathcal{F}(V) = \sum_{i=1}^{c} \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)}$

Na Figura 148 apresenta-se um fluxograma para o cálculo *flash*. A região envolvida pelo tracejado rectangular corresponde ao caso de aplicação da lei de Raoult.

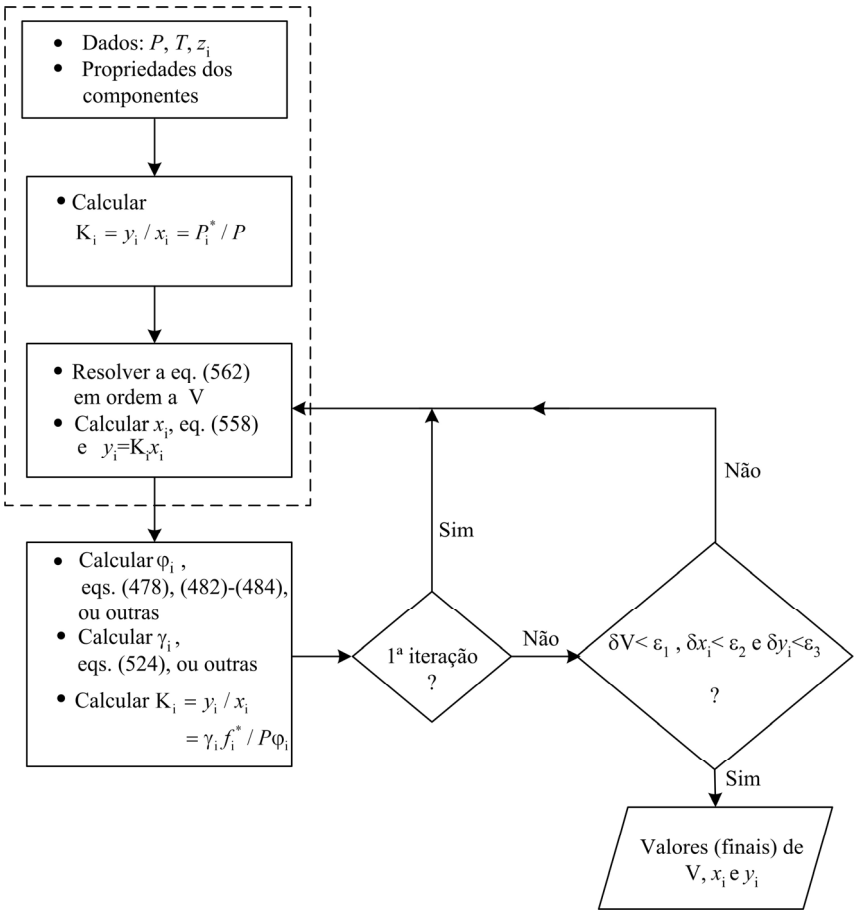


Figura 148. Fluxograma para o cálculo *flash* pelo método heterogéneo.

Exercício 85

A função de Gibbs de excesso molar, G_m^E, para as misturas líquidas de xenon(1) + etano(2) pode ser descrita a pressões moderadas por

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_1 x_2 (0.1991 - 6.13 \times 10^{-4} T) \quad .$$

A pressão de vapor dos componentes puros é dada pela equação de Antoine

$$\ln\left(\frac{P_{\mathrm{i},\sigma}}{\mathrm{mmHg}}\right) = \mathrm{A_i} - \frac{\mathrm{B_i}}{(T/\mathrm{K}) + \mathrm{C_i}} \quad , \tag{242}$$

cujos parâmetros A_i, B_i e C_i são indicados na tabela a seguir.

Substância	A_i	B_i	C_i
xenon	15.2958	1303.92	−14.50
etano	15.6637	1511.42	−17.16

Para uma mistura líquida de composição z_1 = 0.437, à pressão de 5 atm, inicialmente a 180 K, determinar a fracção de líquido vaporizado e a composição do vapor e do líquido em equilíbrio, quando a temperatura for de 212 K.

Resolução

Trata-se de um cálculo f*lash*. São dados a tempratura (T=212 K) e a pressão (P=5atm); procura-se a fracção de mistura inicial que se vaporiza (V) e ainda as composições do líquido (x_i) e do vapor (y_i). A composição global da mistura líquida é dada z_1= 0.437 (z_2=0.563).

A equação "chave" para a resolução do problema é a eq.(562) e pode seguir-se a estratégia de cálculo do fluxograma da Figura 148. Para uma mistura binária a eq. (562) escreve-se:

$$\frac{z_1(\mathrm{K_1}-1)}{1+\mathrm{V}(\mathrm{K_1}-1)} + \frac{z_2(\mathrm{K_2}-1)}{1+\mathrm{V}(\mathrm{K_2}-1)} = 0 \quad , \tag{85.1}$$

onde a a razão-K do componente i é dada pela eq. (543)

$$\mathrm{K_i} = \frac{y_\mathrm{i}}{x_\mathrm{i}} = \frac{\gamma_\mathrm{i} f_\mathrm{i}^0}{\varphi_\mathrm{i} P} \qquad (\mathrm{i}=1,2). \tag{543}$$

ou, considerando como habitualmente que $f_\mathrm{i}^0 = f_\mathrm{i}^*$,

$$\mathrm{K_i} = \frac{y_\mathrm{i}}{x_\mathrm{i}} = \frac{\gamma_\mathrm{i} f_\mathrm{i}^*}{\varphi_\mathrm{i} P} \qquad (\mathrm{i}=1,2) \ .$$

Como não são fornecidos dados do volume molar dos líquidos puros e dos coeficientes de virial dos componentes puros tem que se considerar que

$$\varphi_{\mathrm{i},\sigma}^* = 1 \quad \mathrm{e} \quad \mathrm{e}^{\int_{P_{\mathrm{i},\sigma}^*}^{P} (V_{\mathrm{m,i}}^*/\mathrm{R}T)\mathrm{d}P} \approx 1 \ ,$$

e, portanto, $f_\mathrm{i}^* = P_{\mathrm{i},\sigma}^*$. A inexistência de dados para calcular os coeficientes de fugacidade na fase gasosa leva a que se considere a aproximação φ_i =1.

Consequentemente

$$\mathrm{K_i} = \frac{y_\mathrm{i}}{x_\mathrm{i}} = \frac{\gamma_\mathrm{i} P_\mathrm{i}^*}{P} \qquad (\mathrm{i}=1,2) \ . \tag{85.2}$$

Uma vez determinada a fracção de vapor, V, calcula-se a composição do líquido pela eq. (558)

$$x_\mathrm{i} = \frac{z_\mathrm{i}}{1+\mathrm{V}(\mathrm{K_i}-1)} \qquad (\mathrm{i}=1,2,\ldots,\mathrm{c}) \quad , \tag{558}$$

e a do gás, considerando $y_i = K_i\, x_i$. Como não se conhece a composição do líquido (os x_i são incógnitas), pode considerar-se como aproximação inicial γ_i=1. Desta forma as razões-K vêm $K_1 = P^*_{1,\sigma} / P$ e $K_2 = P^*_{2,\sigma} / P$. Este procedimento permite iniciar nova fase de resolução do problema. À temperatura de 212K as pressões de vapor dos componentes puros são $P^*_{1,\sigma}$= 5965 mmHg e $P^*_{2,\sigma}$=2715 mmHg donde resulta (com P=5×760=3800 mmHg), K_1=1.570 e K_2=0.714. Substituindo valores na eq. (85.1), vem

$$\frac{0.437(1.570-1)}{1+\mathrm{V}(1.570-1)} + \frac{0.563(0.714-1)}{1+\mathrm{V}(0.714-1)} = 0 \quad ,$$

equação que resolvida conduz a V=0.542. Utilizando agora as eqs. (558),

$$x_1 = \frac{0.437}{1+0.542(1.570-1)} = 0.3339 \quad , \quad x_2 = 0.6661$$

e, das razões-K vem y_1=1.570×0.3339=0.5242 e y_2=0.714×0.6661=0.4758. O cálculo *flash* até agora efectuado é o que corresponde à lei de Raoult. Como se possui já uma primeira aproximação da composição do líquido pode fazer-se um cálculo melhorado com novas razões-K que incluam os coeficientes de actividade. Tem-se, para a temperatura de 212 K,

$$\frac{G^{\mathrm{E}}_{\mathrm{m}}}{\mathrm{R}T} = 0.069 x_1 x_2 \quad ,$$

donde resultam os coeficientes de actividade $\gamma_1 = \mathrm{e}^{0.069\times 0.6661^2} = 1.031$ e $\gamma_1 = \mathrm{e}^{0.069\times 0.3339^2} = 1.008$. Daqui resultam K_1 = 1.031× 1.570=1.619 e K_2=1.008×0.714 = 0.720. Substituindo novamente na eq. (85.1) e resolvendo em ordem a V obtém-se V=0.650. Este valor difere apreciavelmente do encontrado anteriormente (V=0.542), pelo que é necessário continuar o processo de convergência. Das eqs. (558) obtém-se:

$$x_1 = \frac{0.437}{1+0.650(1.619-1)} = 0.3116 \quad , \quad x_2 = 0.6884$$

e das razões-K, y_1=1.619×0.3116=0.5045 e y_2=0.720×0.6884=0.4956. Como se pode observar os valores de x_i e de y_i mais recentes diferem dos calculados anteriormente (x_1 difere em cerca de 6 % e y_1 em aproximadamente 4 %) e tem de se proceder a nova iteração. Para os últimos valores de x_1 e x_2 calculados (x_1= 0.3116, x_2=0.6884) obtêm-se γ_1 =1.033, γ_2 =1.007, K_1=1.033×1.570=1.622 e K_2=1.007×0.714=0.719. Da eq. (85.1) resulta V=0.651 valor que é o mesmo que o obtido na iteração anterior. Das eqs. (558) obtém-se a composição da fase líquida:

$$x_1 = \frac{0.437}{1+0.651(1.622-1)} = 0.3110 \quad , \quad x_2 = 0.6890 \quad .$$

A composição do vapor é y_1=1.622×0.3110=0.5045 e y_2=0.719×0.6890=0.4955. A composição das fases líquida e gasosa não sofreram praticamente alteração nas duas últimas iterações.

Em conclusão, uma mistura de xenon(1)+etano(2) de composição global z_1= 0.437, à pressão de 5 atm e á temperatura de 212 K, separa-se numa fase líquida de composição x_2=0.3110 e num vapor de composição y_1=0.5045. A fracção da mistura inicial que se vaporizou é V=0.65 (molar).

37. Solubilidade. Cálculo dos equilíbrios líquido+gás e sólido+gás

Embora o conceito de solubilidade abranja numerosos casos de equilíbrio de fases, consoante o estado físico e as condições das fases em presença, nesta secção vamos limitar-nos a uma abordagem das duas situações em epígrafe.

Equilíbrio líquido+gás

Existe uma enorme massa de informação experimental referente à solubilidade de gases em líquidos, mas não há, ainda, uma teoria geral que permita tratar quantitativamente este problema de forma satisfatória. A maior parte das medidas disponíveis dizem respeito à temperatura ambiente (25 ºC ou próxima), nem sempre são da melhor qualidade e em muitos casos os resultados são apresentados em unidades pouco usuais, que tornam menos acessível a sua utilização. Do ponto de vista conceptual há diferenças essenciais entre o problema do equilíbrio líquido+gás e o problema do equilíbrio líquido+vapor, que tratámos com alguma extensão na secção anterior. Uma primeira diferença, talvez a mais importante, é que no equilíbrio líquido+vapor, nas condições P e T do sistema, os componentes i da mistura (ou, pelo menos, os componentes predominantes) são substâncias em condições subcríticas: $P < P_{c,i}$ e $T < T_{c,i}$. De facto, só nestas condições é que a fase gasosa corresponde a um vapor, isto é a uma fase gasosa, pura ou em mistura, que pode coexistir com uma fase condensada, líquida por norma. Deste ponto de vista, o equilíbrio líquido+vapor pode ser considerado um caso particular do equilíbrio líquido+gás. Outro aspecto, igualmente relevante, reside no facto de o gás ser geralmente pouco solúvel na fase líquida, com valores típicos da composição no líquido que são frequentemente da ordem de 10^{-2} a 10^{-5} desse componente, em fracção molar. Isto quer dizer que em misturas binárias, por exemplo, um dos componentes da fase líquida − o solvente − está presente em muito maior quantidade do que o outro − o soluto. Aqui, identificamos o solvente com o componente 1 e o soluto com o componente 2. Resulta, então, que em problemas de solubilidade líquido+gás a fracção molar do solvente na fase

líquida, x_1, é muito superior à fracção molar do soluto, x_2, sendo frequentemente $x_1 \approx 1$ se a solubilidade do soluto no solvente for baixa. Em contrapartida, como o solvente (líquido) é em geral pouco volátil, na fase gasosa tem-se $y_2 >> y_1$ e, na maioria dos casos, é $y_2 \approx 1$. Como é óbvio, o problema da solubilidade líquido+gás (e a notação correspondente) é generalizável aos sistemas com mais que dois componentes, com vários solutos e/ou vários solventes. São as diferenças de solubilidade das substâncias gasosas nos diversos solventes possíveis que dão lugar às operações de separação de absorção ou desabsorção, entre outras, frequentes em processos químicos e de protecção ambiental.

Vejamos, então, como pode ser encarada a questão do equilíbrio líquido+gás utilizando os instrumentos termodinâmicos apresentados anteriormente. O ponto de partida é sempre o mesmo: é a condição de igualdade das fugacidades de cada componente i nas fases em presença (a T=cte)

$$f_i^{g} = f_i^{\ell} \qquad (i=1,2,\ldots c) \ . \tag{454}$$

Uma vez que o soluto é um gás e que o solvente é líquido há vantagem em adoptar o modelo heterogéneo, pelo que da equação anterior resulta

$$\varphi_i \, y_i P = \gamma_i \, x_i f_i^{0} \qquad (T\text{=cte}) \ . \tag{542}$$

Como na maior parte dos casos a pressão é relativamente baixa a fugacidade no estado de referência, f_i^{0}, não difere significativamente da pressão de vapor do componente i puro, $P_{i,\sigma}^{*}$, já que, nestas condições, o coeficiente de fugacidade de saturação e a correcção de Poynting tomam valores próximos da unidade. Uma primeira aproximação consiste, portanto, em considerar $f_i^{0} \approx P_{i,\sigma}^{*}$. Se, para além desta aproximação, admitirmos que a fase gasosa se comporta como uma mistura gasosa perfeita, uma vez que a pressão é baixa, teremos $\varphi_i \approx 1$. Se, por outro lado, houver uma relativa semelhança de natureza química entre o soluto ou solutos e o solvente pode considerar-se

que a fase líquida é uma mistura ideal e, portanto, $\gamma_i \approx 1$. Com este conjunto de aproximações a eq. (542) transforma-se em

$$y_i P = x_i P^*_{i,\sigma} \quad , \tag{547}$$

ou seja

$$p_i = x_i P^*_{i,\sigma} \quad , \tag{548}$$

onde p_i é a pressão parcial do soluto i na fase gasosa. Quer dizer: a solubilidade do componente i na fase líquida (isto é, a fracção molar x_i) pode ser obtida a partir do conhecimento da pressão parcial de i na fase gasosa ($p_i = y_i P$) e da pressão de vapor do líquido i puro à temperatura, T, de equilíbrio, $P^*_{i,\sigma}$.

Acontece, porém, como ficou sugerido, que à temperatura T o soluto i é, por via de regra, um gás e, portanto, $T_{c,i}<T$. Então, como à temperatura T o soluto i só pode existir como líquido hipotético, põe-se a questão de saber como determinar o valor da pressão de vapor ($P^*_{i,\sigma}$) de tal "líquido". Pela equação de Wrede, eq. (222), sabemos que o logaritmo da pressão de vapor das substâncias puras diminui aproximadamente de forma linear com o inverso da temperatura e, portanto, a pressão de vapor do "líquido" hipotético i à temperatura T do equilíbrio líquido+gás pode estimar-se por extrapolação, como se indica na Figura 149, desde que T não seja muito afastada, superior, a $T_{c,i}$. Este método de extrapolação não é muito rigoroso.

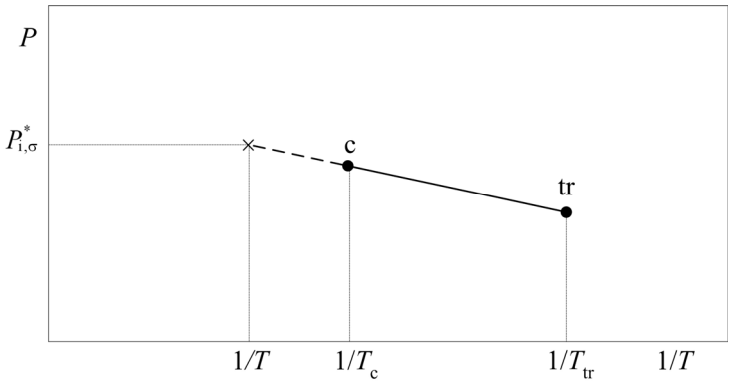


Figura 149. Ilustração do artifício para estimar a pressão de vapor de um "líquido" hipotético, à temperatura indicada pelo ponto X, superior à temperatura do ponto crítico, c, da substância. O ponto triplo é tr. O troço a tracejado corresponde ao "líquido" hipotético.

Em todo o caso, pode concluir-se que um valor expedito da ordem de grandeza da solubilidade, x_i, do soluto no líquido considerado pode ser obtido a partir da eq. (548), semelhante, na forma, à lei de Raoult; fica:

$$x_i = \frac{p_i}{P^*_{i,\sigma}} \quad . \tag{564}$$

O valor de x_i assim calculado denomina-se **solubilidade ideal** de i. Só é uma estimativa razoável se p_i for baixa, se a temperatura de equilíbrio não for muito superior à temperatura crítica do soluto e se essa temperatura (T) estiver suficientemente abaixo da temperatura crítica do solvente.

A eq. (564), que dá a solubilidade ideal, tem duas deficiências óbvias: em primeiro lugar, leva à conclusão de que o soluto (gasoso) deve ter a mesma solubilidade (x_i) em todos os solventes, desde que a temperatura seja a mesma e a sua pressão parcial, p_i, também. Na verdade, na eq. (564) só intervêm propriedades do soluto. Ora, isto é contrário à observação: sabemos que um determinado gás a uma dada temperatura não tem a mesma solubilidade em todos os líquidos. Em segundo lugar, a mesma equação diz-nos que, para a mesma pressão parcial do soluto gasoso, p_i , a sua solubilidade na fase líquida (x_i) deve diminuir sempre que a temperatura aumente (porque aumenta a pressão de vapor, $P^*_{i,\sigma}$). Esta conclusão, embora seja geralmente verdadeira, não o é sempre, como a Figura 150 evidencia. Por estas razões, a equação da solubilidade ideal, eq. (564), só deve ser usada em último recurso, caso não se disponha de outro método mais seguro.

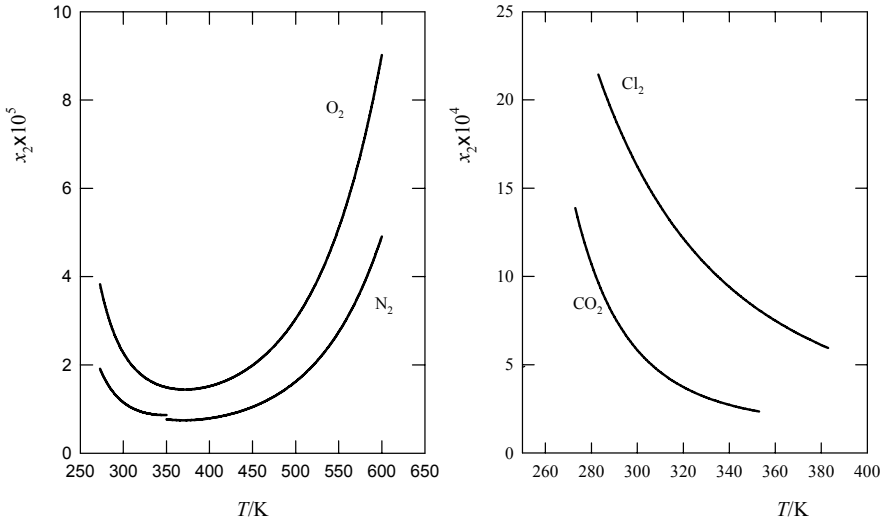


Figura 150. Variação da solubilidade, x_2, com a temperatura de gases em água. Valores retirados de P. G. T. Fogg, W. Gerrard, *Solubility of gases in liquids*, J. Wiley, New York (1991).

Exercício 86

Fazer uma estimativa da solubilidade em água a 298.15 K e à pressão parcial de 1 atm dos seguintes gases: cloro e dióxido de enxofre. Comparar com os valores experimentais.

Resolução

À temperatura de 298.15 K as pressões de vapor dos dois gases (calculadas pela equação de Antoine, *cf*. Tabela 21, pg. 264) são:

$$P^*_{\sigma,Cl_2} = 773 \text{ kPa} \qquad , \qquad P^*_{\sigma,SO_2} = 392 \text{ kPa} .$$

Portanto, de acordo com as propriedades da mistura ideal (*cf*. eq. (564)), a solubilidade, x_2, será tanto maior quanto maior for a razão $p_i / P^*_{i,\sigma}$. Desta forma, vem $x_2(Cl_2)$=0.131 e $x_2(SO_2)$=0.258. Conclui-se que a solubilidade em água do SO_2 é aproximadamente dupla da do Cl_2. Os valores experimentais são: $x_2(Cl_2)$=0.0017 e $x_2(SO_2)$=0.0247, uma ordem de grandeza inferiores aos estimados pela equação da solubilidade ideal. A disparidade pode dever-se ao facto de a água ser um solvente polar de carcaterísticas específicas.

Se o solvente escolhido fosse o benzeno os valores experimentais respectivos seriam: : $x_2(Cl_2)$=0.157 e $x_2(SO_2)$=0.222, que são muito próximos da estimativa efectuada.

Importa, portanto, encontrar vias alternativas para uma aproximação mais rigorosa à solução do problema. Partindo da constatação experimental de que, quando a pressão parcial do soluto na fase gasosa é relativamente baixa, se observa que, em geral, a solubilidade de um gás i numa fase líquida é proporcional à sua pressão parcial na fase gasosa, p_i, podemos escrever:

$$p_i = k x_i \quad , \tag{510.a}$$

que é, afinal, uma forma particular de escrever a lei de Henry, enunciada anteriormente. A constante de proporcionalidade, k, depende da temperatura para cada par soluto/solvente. Com maior rigor a lei de Henry escreve-se (*cf.* pg. 553)

$$f_i = k x_i \quad , \tag{510}$$

no pressuposto de que o valor de x_i é baixo ($x_i \approx 0$). Esta forma é mais geral do que a eq. (510.a), uma vez que elimina a simplificação (desnecessária, à partida) de supor que a fase gasosa é uma mistura perfeita. A constante de proporcionalidade é a denominada constante da lei de Henry, $\mathscr{H}_{i,j}$, de modo que a eq. (510) pode escrever-se como

$$f_i = \mathscr{H}_{i,j} x_i \quad . \tag{565}$$

Para um sistema binário em que, como temos estado a considerar, o componente 1 é o solvente (líquido) e o componente 2 é o soluto (gasoso) teremos:

$$f_2 = \mathscr{H}_{2,1} x_2 \quad , \tag{566}$$

onde

$$\mathscr{H}_{2,1} = \lim_{x_2 \to 0} \frac{f_2}{x_2} \quad , \tag{567}$$

relações que são válidas para misturas diluídas, isto é, quando a fracção molar do soluto na fase líquida é muito baixa ($x_2 \approx 10^{-4}$). Nestas condições, a equação geral de equilíbrio entre a fase líquida e a fase gasosa, escrita para o soluto (componente 2),

$$f_2^{g} = f_2^{\ell} \quad , \tag{454.a}$$

transforma-se em

$$\varphi_2^{\mathrm{g}} y_2 P = \mathscr{H}_{2,1} x_2 \quad , \tag{568}$$

uma vez que

$$f_2^{\mathrm{g}} = \varphi_2^{\mathrm{g}} y_2 P \tag{450.a}$$

e

$$f_2^{\ell} = \mathscr{H}_{2,1} x_2 \quad . \tag{566.a}$$

Para que a eq. (568) tenha utilidade é preciso: a) saber calcular o coeficiente de fugacidade do soluto na fase gasosa, φ_2^{g}; e b) conhecer o valor da constante da lei de Henry, $\mathscr{H}_{2,1}$, que é função da temperatura e, se bem que de forma mais fraca, é também função da pressão. Já sabemos como encontrar resposta à questão levantada na alínea a), uma vez que o cálculo de φ_2^{g} pode ser realizado com uma equação de estado adequada. A questão posta na alínea b) é de solução mais elaborada como vamos ver a seguir.

Em primeiro lugar teremos que procurar encontrar o valor da constante da lei de Henry a partir de informação experimental. Se, por exemplo, dispusermos de dados de equilíbrio líquido+vapor a temperatura constante para a mistura binária de componentes 1 (solvente) e 2 (soluto), a constante $\mathscr{H}_{2,1}$ pode ser encontrada a partir do valor limite do quociente y_2/x_2 quando x_2=0. De facto, temos

$$\mathscr{H}_{2,1} = \lim_{x_2 \to 0} \frac{f_2}{x_2} \quad , \tag{567}$$

donde, atendendo à eq. (450.a), vem

$$\mathscr{H}_{2,1} = \lim_{x_2 \to 0} \frac{\varphi_2 y_2 P}{x_2} \quad . \tag{569}$$

Ora, no limite, quando $x_2 \to 0$, a pressão de equilíbrio (P) é a pressão de vapor do solvente, $P = P_{1,\sigma}^{*}$ (uma vez que se $x_2 \approx 0$ é $x_1 \approx 1$), e o coeficiente de fugacidade φ_2 toma um valor constante, φ_2^{∞} (que pode ser calculado, à

pressão $P = P^*_{l,\sigma}$, através de uma equação de estado). O índice superior $^\infty$ significa: "a diluição infinita" ($x_2 \approx 0$). Então, a eq. (569) transforma-se em :

$$\mathscr{H}_{2,1} = P^*_{l,\sigma} \varphi_2^\infty \lim_{x_2 \to 0} \frac{y_2}{x_2} \quad . \tag{570}$$

Portanto, representando y_2/x_2 em função de x_2 e extrapolando para $x_2=0$, pode chegar-se ao valor de $\mathscr{H}_{2,1}$ à temperatura considerada e à pressão $P^*_{l,\sigma}$. Quer dizer, o valor assim obtido é o de $\mathscr{H}_{2,1}$ ($P = P^*_{l,\sigma}$) à temperatura T= cte.

A variação de $\mathscr{H}_{2,1}$ com a pressão é obtida por conjugação das eqs. (567) e (493). Tem-se:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T,x_i} = \frac{V_{m,i}}{RT} \quad , \tag{493}$$

que, para o soluto (i=2), numa mistura binária e no limite $x_2 \to 0$, se escreve:

$$\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial P} \right)_{T,x_2=0} = \frac{V^\infty_{m,2}}{RT} \quad , \tag{493.a}$$

onde $V^\infty_{m,2}$ é o volume molar parcial do soluto a diluição infinita. Atendendo à eq. (567), é

$$\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial P} \right)_{T,x_2} = \left[\frac{\partial \ln(\mathscr{H}_{2,1} x_2)}{\partial P} \right]_{T,x_2} \quad ,$$

e, portanto,

$$\left(\frac{\partial \ln \mathscr{H}_{2,1}}{\partial P} \right)_{T,x_2=0} = \frac{V^\infty_{m,2}}{RT} \quad . \tag{571}$$

Integrando, entre um valor conhecido a uma dada pressão, por exemplo $\mathscr{H}_{2,1}$ ($P^*_{l,\sigma}$), e um valor genérico, $\mathscr{H}_{2,1}$ (P), a uma pressão qualquer, obtém-se (para T=cte e $x_2=0$):

$$\int_{\mathscr{H}_{2,1}(P^*_{l,\sigma})}^{\mathscr{H}_{2,1}(P)} d \ln \mathscr{H}_{2,1} = \int_{P^*_{l,\sigma}}^{P} \frac{V^\infty_{m,2}}{RT} dP$$

ou seja

$$\ln \mathscr{H}_{2,1}(P) = \ln \mathscr{H}_{2,1}(P^*_{1,\sigma}) + \frac{1}{RT}\int_{P^*_{1,\sigma}}^{P} V^{\infty}_{m,2}\mathrm{d}P \quad . \qquad (572)$$

Continuando a admitir que a lei de Henry se mantém, das eqs. (566) e (567) resulta:

$$\ln \frac{f_2}{x_2} = \ln \mathscr{H}_{2,1}(P^*_{1,\sigma}) + \frac{1}{RT}\int_{P^*_{1,\sigma}}^{P} V^{\infty}_{m,2}\mathrm{d}P \quad . \qquad (573)$$

Se a temperatura da solução, T (=cte), for suficientemente inferior à temperatura crítica do solvente é razoável admitir que o volume molar parcial $V^{\infty}_{m,2}$ é independente da pressão e a eq. (573) pode escrever-se como

$$\ln \frac{f_2}{x_2} = \ln \mathscr{H}_{2,1}(P^*_{1,\sigma}) + \frac{V^{\infty}_{m,2}}{RT}(P - P^*_{1,\sigma}) \quad , \qquad (574)$$

expressão que é conhecida por **equação de Krichevsky-Kasarnovsky**. Esta equação dá bons resultados para a solubilidade (x_2) de gases pouco solúveis em solventes líquidos até pressões muito elevadas desde que o solvente seja pouco volátil (isto é, desde que $P^*_{1,\sigma} << P$). Nesta situação a equação admite a forma simplificada:

$$\ln \frac{f_2}{x_2} = \ln \mathscr{H}_{2,1}(P^*_{1,\sigma}) + \frac{V^{\infty}_{m,2}P}{RT} \quad . \qquad (575)$$

Se o gás soluto for consideravelmente solúvel no solvente líquido (isto é, desde que os valores de x_2 possam afastar-se significativamente de zero) o coeficiente de actividade do soluto, γ_2, deixa de poder ser considerado independente da composição e os resultados obtidos por aplicação da equação de Krichevsky-Kasarnovsky deixam de ser fiáveis. Isto implica que a constante de proporcionalidade (k) entre f_2 e x_2 na lei de Henry deixe de ser verdadeiramente constante e passe a incluir, também, o coeficiente de actividade do soluto (variável com a composição). Vejamos, então, como é que esta dificuldade pode ser torneada, valendo-nos da situação mais simples, que corresponde ao caso em que os coeficientes de actividade variam com a composição de acordo com as eqs. (527). Para o solvente é:

$$\ln \gamma_1 = \frac{a}{RT} x_2^2 \quad , \tag{527.a}$$

e para o soluto é

$$\ln \gamma_2 = \frac{a}{RT} x_1^2 \quad , \tag{527.a}$$

onde, por comparação com as eq. (527), se considerou A=a/R*T*. Nestes problemas (de solubilidade, entre outros) há interesse em adoptar a convenção assimétrica para os coeficientes de actividade. Como mostra a equação de Krichevsky-Kasarnovsky, o que procuramos é o valor da solubilidade do soluto (x_2). Por isto, vamos exprimir o coeficiente de actividade do soluto em termos da convenção assimétrica, isto é, vamos usar γ_2'. Recordando a relação entre γ_2 e γ_2' (*cf.* pg. 512),

$$\gamma_2 = \gamma_2' \times \lim_{x_2 \to 0} \gamma_2 \quad , \tag{463}$$

e tendo em conta as eqs. (527.a), vem

$$\begin{aligned} \lim_{x_2 \to 0} (\ln \gamma_2) &= \lim_{x_2 \to 0} \left(\frac{a}{RT} x_1^2 \right) \\ &= \lim_{x_1 \to 1} \left(\frac{a}{RT} x_1^2 \right) \\ &= \frac{a}{RT} \quad , \end{aligned}$$

uma vez que quando $x_2 \to 0$ tem de ser $x_1 \to 1$. Como da eq. (463) resulta

$$\gamma_2' = \frac{\gamma_2}{\lim_{x_2 \to 0} \gamma_2} \quad ,$$

ou seja

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2' &= \ln \gamma_2 - \ln(\lim_{x_2 \to 0} \gamma_2) \\ &= \ln \gamma_2 - \lim_{x_2 \to 0} (\ln \gamma_2) \quad , \end{aligned}$$

por substituição de valores, obtém-se

$$\ln \gamma_2' = \left(\frac{a}{RT} x_1^2 \right) - \left(\frac{a}{RT} \right) \quad ,$$

isto é,

$$\ln \gamma_2' = \frac{a}{RT}(x_1^2 - 1) \quad . \tag{576}$$

Então, com esta simbologia, a fugacidade do soluto, f_2, à pressão de saturação do solvente, $P_{1,\sigma}^*$, é

$$f_2 = \gamma_2' \, \mathscr{H}_{2,1}(P_{1,\sigma}^*)\, x_2 \quad ,$$

dado que, como dissemos, a "constante" de proporcionalidade entre f_2 e x_2 tem agora que incorporar o coeficiente de actividade do soluto. Seguindo o mesmo procedimento que conduziu às eqs. (574) e (575) obtêm-se:

$$\ln \frac{f_2}{x_2} = \ln \mathscr{H}_{2,1}(P_{1,\sigma}^*) + \frac{a}{RT}(x_1^2 - 1) + \frac{V_{m,2}^{\infty}}{RT}(P - P_{1,\sigma}^*) \quad , \tag{577}$$

e (se $P >> P_{1,\sigma}^*$)

$$\ln \frac{f_2}{x_2} = \ln \mathscr{H}_{2,1}(P_{1,\sigma}^*) + \frac{a}{RT}(x_1^2 - 1) + \frac{V_{m,2}^{\infty} P}{RT} \quad . \tag{577.a}$$

Qualquer destas expressões é conhecida pela designação de **equação de Krichevsky-Ilinskaya**. A inclusão de um parâmetro adicional (a) no segundo membro confere maior aplicabilidade a estas equações do que às equações de Krichevsky-Kasarnovsky, podendo usar-se com bons resultados, por exemplo, para o tratamento da solubilidade de gases leves em solventes líquidos mesmo quando essa solubilidade for relativamente alta.

A incorporação da influência da temperatura no tratamento do problema da solubilidade de gases em líquidos não está ainda completa e satisfatoriamente sistematizada. Uma aproximação pragmática a esta questão é, talvez, a opção mais consequente. Por isto, referiremos, apenas, os resultados obtidos por Benson e Krause[175] que, com fundamento num aprofundado estudo experimental da solubilidade de gases simples em água, propuseram a seguinte equação para a variação da constante da lei de Henry com a temperatura:

$$\ln \mathscr{H}_{2,1}(P_{1,\sigma}^*) = \alpha_2 \left[1 - \frac{T_2}{T}\right] - \beta \left[1 - \frac{T_2}{T}\right]^2 + \ln 1.01325 \quad , \tag{578}$$

---

(175) B. B. Benson, D. Krause, *J. Chem. Phys*. **64** (1976) 689.

onde $\mathscr{H}_{2,1}$ é expressa em bar, α_2 e T_2 são constantes específicas de cada soluto e β (=36.855) é uma constante universal para gases simples. A eq. (578) pode aplicar-se para o solvente água entre as temperaturas de 0 ºC a 50ºC. Na Tabela 53 indicam-se os valores de α_2 e T_2 para alguns gases simples mais comuns.

Tabela 53.

Parâmetros α_2 e T_2 da eq. (578) para alguns gases dissolvidos em água.[(a)]

soluto	T_2/K	α_2
He	131.42	41.824
N_2	162.02	41.712
O_2	168.85	40.622
Ar	168.87	40.404
Xe	188.78	39.273

[(a)] Adaptado da Ref. [9].

Exercício 87

A solubilidade do acetileno (componente 2) em acetato de vinilo (componente 1), a 258.15 K, foi medida por A. Kaszonyi *et al*. (*J. Chem. Eng. Data*, **37** (1992) 37), que obtiveram:

P/kPa	35.5	48.8	62.2	75.5	96.2
x_2	0.0332	0.0466	0.0602	0.0738	0.0950

A pressão de vapor do acetato de vinilo pode ser expressa por :

$$\ln(P/\mathrm{kPa}) = 14.6882 - \frac{3040.03}{(T/\mathrm{K}) - 43.46} \quad .$$

Sabendo que o segundo coeficiente de virial do acetileno a 258.15 K é B_{22}=–294cm^3·mol^{-1} , determinar a constante da lei de Henry a 258.15 K ºC e à pressão de vapor do acetato de vinilo.

Resolução

Vamos supor que os valores de solubilidade dados na tabela são suficientemente baixos de modo a que possa ser aplicada a lei de Henry, eq. (566): $f_2 = \mathscr{H}_{2,1} x_2$.

A constante da lei de Henry, $\mathscr{H}_{2,1}$,calcula-se a partir da eq. (567)

$$\mathscr{H}_{2,1} = \lim_{x_2 \to 0} \frac{f_2}{x_2} \quad , \qquad (567)$$

Tendo em consideração a equação geral do equilíbrio entre as fases líquida e gasosa, eq. (454.a), $f_2^{\mathrm{g}} = f_2^{\ell}$, e que

$$f_2^{\mathrm{g}} = \varphi_2^{\mathrm{g}} y_2 P \tag{450.a}$$

obtém-se a eq. (569),

$$\mathscr{H}_{2,1} = \lim_{x_2 \to 0} \frac{\varphi_2 y_2 P}{x_2} \quad . \tag{569}$$

Quer dizer, o cálculo da constante da lei de Henry na situação limite $x_2 \to 0$ exige o conhecimento da composição da fase gasosa, y_2, da pressão de equilíbrio, P, e, para além do valor da própria solubilidade do gás no solvente específico, tem de se possuir uma equação de estado que permita o cálculo do coeficiente de fugacidade do componente 2 (o soluto) na fase gasosa, φ_2. A constante de Henry, $\mathscr{H}_{2,1}$, é obtida estudando o andamento da função $(\varphi_2 y_2 P)/x_2$ em termos de x_2 , procedendo-se depois à extrapolação para a situação em que $x_2=0$. Sobre o cálculo de φ_2 há que referir que ele não pode ser aqui efectuado rigorosamente. Como se viu

$$\ln \varphi_2^{\mathrm{g}} = \left(\frac{P}{\mathrm{R}T} \right) (B_{22} + y_1^{\,2} \delta_{12}) \quad ,$$

e, na situação em que $x_2 \to 0$, será também $x_1 \to 1$, $y_1 \to 0$ e $P \to P_{1,\sigma}^*$. Sendo assim, vem

$$\ln \varphi_2^{\mathrm{g}} \underset{x2 \to 0}{=} \ln \varphi_2^{\infty} = \left(\frac{P_{1,\sigma}^*}{\mathrm{R}T} \right) (B_{22} + \delta_{12}) \quad .$$

O parâmetro $\delta_{12}=2B_{12}-B_{11}-B_{22}$ é desconhecido. Em alternativa pode recorrer-se a um cálculo aproximado de φ_2 , que consiste em supor que a fase gasosa é apenas constiuída por acetileno. Nesta situação, virá

$$\varphi_2^{\mathrm{g}} \approx \varphi_2^{\mathrm{g},*} = \mathrm{e}^{\,(B_{22} P/RT)}$$

ou, substituindo os valores da temperatura T= 258.15 K, B_{22}= -294×10^{-6} $\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$ e R= 8.31451 $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$,

$$\varphi_2^{\mathrm{g}} \approx \mathrm{e}^{\,-1.370\times10^{-7}\,(P/\mathrm{Pa})} \quad . \tag{87.1}$$

Embora a suposição anterior possa ser mais ou menos consistente ela pode ser uma aproximção razoável já que a pressão de vapor do acetato de vinilo a 258.15 K é muito baixa. Da equação de Antoine resulta $P_{1,\sigma}^*$=1.6 kPa. Supondo que em primeira aproximação a lei de Raoult se aplica ao solvente (acetato de vinilo) e que a lei de Henry se aplica ao soluto (acetileno), será:

$$y_1 P = x_1 P_{1,\sigma}^*$$

$$y_2 P = x_2 \mathscr{H}_{2,1} \, .$$

Somando membro a membro obtém-se

$$P = (1 - x_2) P_{1,\sigma}^* + x_2 \mathscr{H}_{2,1}$$

donde resulta

$$x_2 = (P - P_{1,\sigma}^*) / (\mathscr{H}_{2,1} - P_{1,\sigma}^*)$$

$$y_2 = (\mathscr{H}_{2,1} / P_{1,\sigma}^*)[\, (P - P_{1,\sigma}^*) / (\mathscr{H}_{2,1} - P_{1,\sigma}^*)] \quad . \tag{87.2}$$

Como, em geral $\mathscr{H}_{2,1} >> P_{1,\sigma}^*$, a eq. (87.2) vem

$$y_2 = 1 - \frac{P^*_{1,\sigma}}{P} \quad . \tag{87.3}$$

Dos valores de P dados na tabela do enunciado pode concluir-se que a aproximação $y_2 \approx 1$ é suficientemente razoável para justificar $\varphi_2^{g} \approx \varphi_2^{g,*}$. Pode então construir-se a tabela seguinte:

Tabela A. Cálculo da função $(\varphi_2 y_2 P)/x_2$.

x_2	P/kPa	y_2, eq (87.3)	φ_2, eq. (87.1)	$(\varphi_2 y_2 P)/x_2$
0.0332	35.5	0.955	0.995	1016.13
0.0466	48.80	0.967	0.993	1006.13
0.0602	62.20	0.974	0.992	998.10
0.0738	75.50	0.979	0.990	991.05
0.0950	96.20	0.983	0.987	982.75

Na Figura A faz-se a representação de $(\varphi_2 y_2 P)/x_2$ em função de x_2. A linha a cheio na mesma figura corresponde à equação:

$$\frac{\varphi_2 y_2 P}{x_2} = (1045.6 \pm 1.0) - 1016.3\, x_2 + 3734.3\, x_2^2 \quad . \tag{87.4}$$

Quer dizer, $\mathscr{K}_{2,1} = (1045.6 \pm 1.0)$ kPa , valor que se encontra no prolongamento da linha a tracejado quando x_2=0. A regressão linear de $(\varphi_2 y_2 P)/x_2$ em função de x_2 conduzia a

$$\frac{\varphi_2 y_2 P}{x_2} = (1031.9 \pm 2.7) - 536.0\, x_2 \quad . \tag{87.5}$$

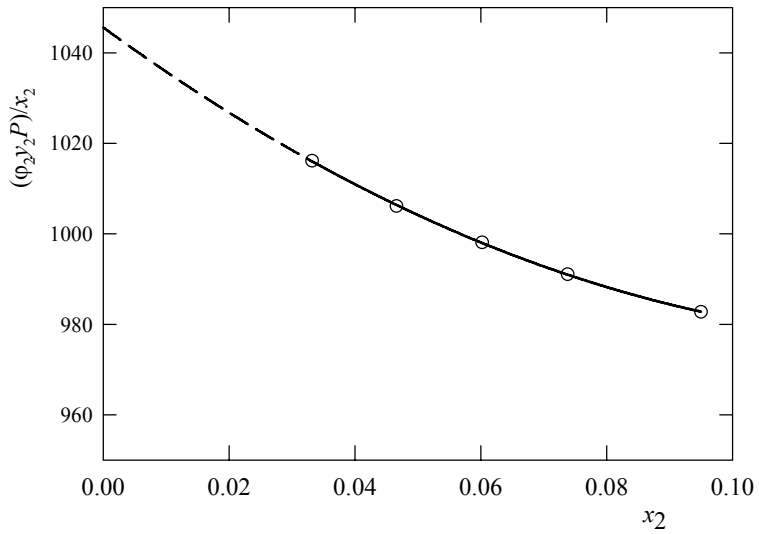


Figura A. Representação de $(\varphi_2 y_2 P)/x_2$ em função de x_2. Os símbolos representam valores da Tabela A e as curvas a função quadrática na eq. (87.4).

Exercício 88

A solubilidade do hidrogénio em azoto líquido a diferentes temperaturas e pressões foi estudada por M. Orentlicher e J. Prausnitz (*Chem. Eng. Sci.* 19 (1964) 775). À temperatura de 77 K (ponto de ebulição normal do azoto) a solubilidade para os valores de pressão de 20 bar e 50 bar são, respectivamente, 0.0404 e 0.940. Dos dados dos referidos autores pode retirar-se à temperatura de 77 K o volume molar parcial a diluição infinita do hidrogénio na fase líquida, $V_{\mathrm{m},2}^{\infty}$ =31.3 $\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$. Sabe-se que a fase líquida não pode ser considerada ideal e que $\ln \gamma_2' = \mathrm{A}(x_1^2 - 1)$. Para o hidrogénio a 77 K o segundo coeficiente de virial é –10.6 $\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$.
Determinar a solubilidade do hidrogénio em azoto a 77 K e à pressão de 100 bar. Comparar com o valor dado na literatura, x_2=0.151.

Resolução

Os dados fornecidos levam a supor que possa ser aplicada a equação de Krichevsky-Ilinskaya, eq. (577)

$$\ln \frac{f_2}{x_2} = \ln \mathscr{K}_{2,1}\,(P_{1,\sigma}^{*}) + \mathrm{A}(x_1^2 - 1) + \frac{V_{\mathrm{m},2}^{\infty}}{\mathrm{R}T}(P - P_{1,\sigma}^{*}) \quad , \tag{577}$$

onde o termo $\ln \gamma_2' = \mathrm{A}(x_1^2 - 1)$ substituiu $\ln \gamma_2' = (\mathrm{a}/\mathrm{R}T)(x_1^2 - 1)$

A aplicação da eq. (577) exige o conhecimento quer da constante da lei de Henry, $\mathscr{K}_{2,1}$, quer do parâmetro A que figura no coeficiente de actividade.
A constante da lei de Henry, $\mathscr{K}_{2,1}$,calcula-se como no problema anterior, a partir da eq. (569)

$$\mathscr{K}_{2,1} = \lim_{x_2 \to 0} \frac{\varphi_2 y_2 P}{x_2} \quad . \tag{569}$$

De acordo com o que foi discutido no Exercício 87, considera-se também aqui que

$$\varphi_2^{\mathrm{g}} \approx \varphi_2^{\mathrm{g},*} = \mathrm{e}^{\,(B_{22}P/RT)} \quad .$$

Substituindo os valores da temperatura T= 77 K, B_{22}= –10.6 $\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$ e R= 83.1451 $\mathrm{bar \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$,

$$\varphi_2^{\mathrm{g}} \approx \mathrm{e}^{\,-1.656\times10^{-3}(P/\mathrm{bar})} \quad . \tag{88.1}$$

Dado que a fase líquida não pode ser considerada ideal, a não ser no caso de soluções líquidas muito diluídas, perto de x_2=0, não devem ser consideradas as aproximações utilizadas no Exercício 87 e que conduziram à aproximação

$$y_2 = 1 - \frac{P_{1,\sigma}^{*}}{P} \quad . \tag{87.3}$$

A aproximação $y_2 \approx 1$ será aqui utilizada, uma vez que sendo a pressão muito elevada a fase gasosa será praticamente constituída pelo gás (soluto). Esta aproximação será tanto mais válida quanto maior for P. Pode por conseguinte construir-se a Tabela A.

Tabela A. Cálculo da função $(\varphi_2 y_2 P)/x_2$.

x_2	P/bar	y_2	φ_2, eq. (88.1)	$(\varphi_2 y_2 P)/x_2$
0.0404	20	1	0.968	479
0.0940	50	1	0.921	490

Efectuando uma regressão linear de $(\varphi_2 y_2 P)/x_2$ em função de x_2 obtém-se

$$\frac{\varphi_2 y_2 P}{x_2} = 471 + 205\,x_2 \quad . \tag{88.2}$$

Logo $\mathscr{H}_{2,1}$ = 471 bar. Dos resultados de M. Orentlicher e J. Prausnitz pode retirar-se este mesmo valor.

Num cálculo preliminar, considerando que a fase líquida é ideal, isto é supondo que a equação

$$y_2 \varphi_2 P = x_2 \mathscr{H}_{2,1}$$

se aplica, obtém-se para P=100 bar, φ_2=0.847 e x_2=(0.847×100)/471=0.180, valor que é 19 % superior ao tabelado.

Seguidamente tem de se calcular o valor de do parâmetro A que figura na expressão do coeficiente de actividade. Para isso convém escrever a equação de Krichevsky-Ilinskaya na forma

$$\left\{ \ln \frac{\varphi_2 P}{x_2 \mathscr{H}_{2,1}(P^*_{1,\sigma})} - \frac{V^{\infty}_{m,2}}{RT}(P - P^*_{1,\sigma}) \right\} = A(x_1^2 - 1) \,, \tag{88.3}$$

Quer dizer, a representação de $\left\{ \ln \frac{\varphi_2 P}{x_2 \mathscr{H}_{2,1}(P^*_{1,\sigma})} - \frac{V^{\infty}_{m,2}}{RT}(P - P^*_{1,\sigma}) \right\}$ em função de $(x_1^2 - 1)$ é uma recta de declive A. Tem-se:

Tabela B. Quantidades para a determinação do parâmetro A.

x_2	$x_2^2 - 1$	$\ln[(\varphi_2 P)/x_2 \mathscr{H}_{2,1}]$	$\frac{V^{\infty}_{m,2}}{RT}(P - P^*_{1,\sigma})$	{...}
0.041	–0.0792	0.0168	0.0928	–0.0760
0.094	–0.1792	0.0395	0.2395	–0.2000

Com os resultados da Tabela B obtém-se

$$\left\{ \ln \frac{\varphi_2 P}{x_2 H_{2,1}(P^*_{1,\sigma})} - \frac{V^{\infty}_{m,2}}{RT}(P - P^*_{1,\sigma}) \right\} = 0.022 + 1.2\,(x_2^2 - 1) \quad .$$

Podemos por conseguinte considerar que A=1.2 ou seja que $\ln \gamma_2' = 1.2(x_1^2 - 1)$.

Para P=100 bar, $\frac{V^{\infty}_{\mathrm{m},2}}{\mathrm{R}T}(P - P^{*}_{1,\sigma}) = 0.4839$, e a equação de Krichevsky-Ilinskaya escreve-se, após as necessárias substituições:

$$\ln(84.7) - \ln x_2 = \ln(471) + 1.2\left[(1 - x_2)^2 - 1\right] + 0.4839 \quad , \qquad (88.4)$$

donde resulta x_2=0.158, valor muito próximo do valor da literatura (difere apenas em 5 %). Em resumo: Para se obter um valor da solubilidade do hidrogénio em azoto a 77 K e a 100 bar consistente com o dado na literatura tem de se considerar a não idealidade da fase líquida.

Em termos gerais, acabámos de ver como se resolve o problema da solubilidade de um gás (supercítico) – o soluto, componente 2 – num líquido (pouco volátil) – o solvente, componente 1. Complementar desta situação é o problema que consiste em calcular a solubilidade de um líquido (pesado, pouco volátil) – que agora passa a ser aqui considerado como soluto (componente 2) – numa fase gasosa constituída essencialmente por um componente (muito) mais leve – o solvente, componente 1 – o qual se admite existir em grande excesso no gás, que pode estar a pressão elevada. A condição de equilíbrio termodinâmico das fases escreve-se, para o componente 2,

$$f_2^{\mathrm{g}} = f_2^{\ell} \quad , \qquad (454.a)$$

e a sua fugacidade é dada por

$$f_2^{\mathrm{g}} = \varphi_2^{\mathrm{g}} y_2 P = f_2^{\ell} \quad . \qquad (450.a)$$

Por outro lado, se o componente 1, gasoso, for (por hipótese) pouco solúvel na fase líquida é-lhe aplicável, com razoável aproximação, a equação de Krichevsky-Kazarnovsky, eq. (574), pelo que

$$\ln \frac{f_1^{\ell}}{x_1} = \ln \mathscr{H}_{1,2}(P^{*}_{2,\sigma}) + \frac{V^{\infty}_{\mathrm{m},1}}{\mathrm{R}T}(P - P^{*}_{2,\sigma}) \quad , \qquad (574.a)$$

ou seja,

$$f_1^{\ell} = \mathscr{H}_{1,2}(P^{*}_{2,\sigma})\, x_1\, \mathrm{e}^{\frac{V^{\infty}_{\mathrm{m},1}}{\mathrm{R}T}(P - P^{*}_{2,\sigma})} \quad , \qquad (579)$$

onde $P^*_{2,\sigma}$ é a pressão de vapor do líquido (componente 2) à temperatura do sistema. Por aplicação da equação de Gibbs-Duhem pode mostrar-se[176] que

$$f_2^{\ell} = (1-x_1)\, P^*_{2,\sigma}\ \ \varphi^*_{2,\sigma}\ \ \mathrm{e}^{\int_{P^*_{2,\sigma}}^{P} (V^{\ell,*}_{\mathrm{m},2}/\mathrm{R}T)\mathrm{d}P} \quad , \tag{580}$$

onde as quantidades $P^*_{2,\sigma}$ e $\varphi^*_{2,\sigma}$ se referem ao líquido (componente 2), saturado, à temperatura T do sistema e $V^{\ell,*}_{\mathrm{m},2}$ é o seu volume molar à mesma temperatura. Por substituição de (580) na eq. (450.a) obtém-se:

$$y_2 = \frac{(1-x_1)\, P^*_{2,\sigma}\ \varphi^*_{2,\sigma}\, \mathrm{e}^{\int_{P^*_{2,\sigma}}^{P} (V^{\ell,*}_{\mathrm{m},2}/\mathrm{R}T)\mathrm{d}P}}{\varphi_2^{\mathrm{g}} P} \quad , \tag{581}$$

onde x_1, que é a solubilidade (em fracção molar) do gás 1 (solvente) na fase líquida, pode calcular-se recorrendo a

$$x_1 = \frac{y_1\, \varphi_1^{\mathrm{g}} P}{\mathscr{H}_{1,2}\,(P^*_{2,\sigma})\ \mathrm{e}^{\int_{P^*_{2,\sigma}}^{P} (V^{\ell,*}_{\mathrm{m},2}/\mathrm{R}T)\mathrm{d}P}} \quad , \tag{582}$$

como resulta da eq. (579). Como o cálculo de φ_1^{g}, φ_2^{g} e x_1 depende do conhecimento da composição da fase gasosa (y_i) tem que ser usado um processo iterativo para a determinação da solubilidade do líquido 2 (pouco volátil) na fase gasosa através da eq. (581). Arbitrando como valores iniciais $\varphi_1^{\mathrm{g}} = \varphi^*_{1,\sigma}$ (à pressão e temperatura do sistema) e y_2=0 evitam-se, em geral, complicações desnecessárias.

Equilíbrio sólido+gás

Um problema relativamente mais simples de tratar do ponto de vista termodinâmico é o da solubilidade de um sólido num gás a alta pressão. A relativa simplicidade do tratamento resulta de a solubilidade do gás na fase sólida ser desprezável podendo, portanto, considerar-se que o sólido é uma substância pura. Seja, então, essa fase sólida, aqui designada por componente 2,

---

(176) *cf.* ref. [9].

em equilíbrio com uma mistura gasosa maioritariamente constituída pelo componente 1 – o gás, que se presume insolúvel no sólido. A condição de equilíbrio é, como sempre, a da igualdade das fugacidades nas duas fases, a qual para o componente comum a ambas se escreve

$$f_2^{\mathrm{s}} = f_2^{\mathrm{g}} \quad . \tag{454.b}$$

Uma vez que a fase sólida é constituída por um só componente (por hipótese, puro) em fase condensada, a fugacidade f_2^{s} é dada por (*cf.* eq. (487), pg. 539)

$$f_2^{\mathrm{s}} = P_{2,\sigma}^{*} \;\; \varphi_{2,\sigma}^{*} \;\; \mathrm{e}^{\int_{P_{2,\sigma}^{*}}^{P} (V_{\mathrm{m},2}^{\mathrm{s},*} / \mathrm{R}T)\mathrm{d}P} \quad . \tag{487.a}$$

Por outro lado, a fugacidade f_2^{g} obtém-se da relação geral (*cf.* eq. (450), pg. 507)

$$f_2^{\mathrm{g}} = \varphi_2^{\mathrm{g}} y_2 P \quad . \tag{450.a}$$

Então, da condição de equilíbrio, eq. (454.b), resulta imediatamente

$$y_2 = \frac{P_{2,\sigma}^{*}}{P} \mathrm{E} \quad , \tag{583}$$

onde

$$\mathrm{E} = \frac{\varphi_{2,\sigma}^{*}}{\varphi_2^{\mathrm{g}}} \;\; \mathrm{e}^{\int_{P_{2,\sigma}^{*}}^{P} (V_{\mathrm{m},2}^{\mathrm{s},*} / \mathrm{R}T)\mathrm{d}P} \quad . \tag{584}$$

Obtém-se, assim, a solubilidade do componente sólido (2) no gás (1), isto é, a fracção molar do soluto (y_2) na fase gasosa. A forma da eq. (583) não é muito diferente da da eq. (547), que (se a fase sólida for pura e, portanto, x_2=1) se escreve

$$y_2 = \frac{P_{2,\sigma}^{*}}{P} \quad . \tag{547.a}$$

A diferença entre ambas reside no factor E, designado por **factor de enriquecimento**.(177)

---

(177) *Enhancement factor*, na designação anglo-saxónica.

É evidente que quanto mais baixa for a pressão, P, do sistema (isto é, quanto mais P se aproximar da pressão de sublimação do sólido, $P_{2,\sigma}^{*}$) menor será o valor de E, uma vez que quando $P \rightarrow P_{2,\sigma}^{*}$ a exponencial tende para o valor unitário e o mesmo acontece com o quociente $\varphi_{2,\sigma}^{*} / \varphi_{2}^{g}$ (porque nestas condições $\varphi_{2}^{g} \rightarrow \varphi_{2,\sigma}^{*}$). O factor de enriquecimento, E, é assim chamado por ser, quase invariavelmente, maior que a unidade, atingindo com frequência valores muito elevados (da ordem de 10^3 ou, mesmo, muito superiores).
Quer dizer, E pode ser encarado como sendo um factor indispensável para corrigir o valor da solubilidade (y_2) que se obteria se se considerasse a fase gasosa como mistura gasosa perfeita. A eq. (584) mostra que o factor de enriquecimento resulta da conjugação de três elementos: $\varphi_{2,\sigma}^{*}$, φ_{2}^{g} e a exponencial. O coeficiente de fugacidade de saturação, $\varphi_{2,\sigma}^{*}$, é quase sempre próximo da unidade, visto que a pressão de sublimação dos sólidos, $P_{2,\sigma}^{*}$, nunca é elevada e, por outro lado, a correcção de Poynting (isto é, a exponencial) raramente excede duas ou três unidades. Conclui-se, então, que os valores elevados de E se ficam a dever, quase em exclusivo, ao coeficiente de fugacidade φ_{2}^{g}, especialmente a temperaturas baixas. É, portanto, essencial ter em conta a imperfeição da fase gasosa.

Exercício 89
Calcular a solubilidade do naftaleno (componente 2, soluto) em dióxido de carbono (componente 1, solvente) supercrítico à temperatura de 328 K e à pressão de 160 bar.
São dadas as propriedades dos componentes puros relevantes para o cálculo:
Para o CO_2: T_c=304.12 K, P_c=73.74 bar e ω=0.225
Para o naftaleno: T_c=748.2 K, P_c= 40.5 bar e ω=0.302

Pressão de sublimação: $\ln\left(\frac{P_{1,\sigma}^{*}}{\text{Pa}}\right) = 31.276 - \frac{8597.6}{(T/\text{K})}$

$B(T$=328 K)=–7166 cm^3·mol^{-1} , $V_{\text{m}}^{\text{s},*}(T = 328\text{K}) = 112.23$ cm^3·mol^{-1}

Considerar que a equação de Peng e Robinson é aplicável à região supercrítica do CO_2 e que são aplicáveis as regras de mistura:

$$a = \sum_i \sum_j y_i \cdot y_j \cdot a_{ij} \qquad \text{e} \qquad b = \sum_i y_i \cdot b_{ii} \quad .$$

Utiliza-se a regra de combinação,

$$a_{ij} = \left(1 - k_{ij}\right) \cdot \sqrt{a_{ii} \cdot a_{jj}} \ , \quad \text{onde } k_{12} = 0.09.$$

Comparar o valor de solubilidade obtido com o valor y_2=0.030 medido por Tsekhanskaya *et al.* (*Rus. J. Phys. Chem*. 38 (1964) 1173) nas condições de temperatura e de pressão referidas.

Resolução

Por hipótese o naftaleno, puro, dissolve-se em CO_2 supercrítico à pressão de 160 atm e à temperatura de 328K. A fugacidade do naftaleno puro à pressão P, $f_2^{s,*}$ é dada por

$$f_2^{s,*} = P_{2,\sigma}^* \ \varphi_{2,\sigma}^* \ e^{\int_{P_{2,\sigma}^*}^{P} (V_{m,2}^{s,*}/RT)dP} \quad . \tag{487.a}$$

A fase gasosa é uma mistura binária de naftaleno e dióxido de carbono e nessa mistura a fugacidade do naftaleno, f_2^g , obtém-se da relação geral

$$f_2^g = \varphi_2^g y_2 P \quad . \tag{450.a}$$

Tendo em conta a condição de equilíbrio, eq. (454.b), resulta

$$y_2 = \frac{P_{2,\sigma}^* \ \varphi_{2,\sigma}^* \ e^{(V_{m,2}^{s,*}/RT)(P - P_{2,\sigma}^*)}}{\varphi_2^g \ P} \quad , \tag{89.1}$$

Portanto, para T=328 K e P=160 bar temos:

(i) da equação da pressão de sublimação do naftaleno, $P_{2,\sigma}^{s,*}$=158 Pa (=0.00158 bar); (ii) da equação $\varphi_{s,\sigma}^* = e^{(B_{22} * P_{2,\sigma}^{s,*})/(RT)}$, já várias vezes utilizada para calcular o coeficiente de fugacidade de saturação, $\varphi_{s,\sigma}^*$=0.9996; (iii) a correcção de Poynting é

$$e^{\int_{P_{2,\sigma}^*}^{P} (V_{m,2}^{s,*}/RT)dP} = e^{(V_{m,2}^{s,*}/RT)(P - P_{2,\sigma}^*)} = 1.932 \quad .$$

Portanto, substituindo valores na eq. (89.1) obtém-se,

$$y_2 = \frac{0.00305}{\varphi_2^g(y_2) \times 160} \tag{89.2}$$

onde se usou $\varphi_2^g(y_2)$ para realçar a dependência do coeficiente de fugacidade em relação à solubilidade (y_2). Uma estratégia de cálculo assente na eq. (89.2) pode ser a seguinte. Para um valor y_2, aproximado, considera-se, por exemplo, que $\varphi_2^g = 1$, donde resulta

$$y_2 = \frac{0.00305}{160} = 0.000019 \quad .$$

O valor aproximado da solubilidade é então utilizado (conjuntamente com P e T) para calcular φ_2^g, resultando um valor melhorado para a solubilidade calculado com a eq. (89.2). O novo valor de y_2 é utilizado para calcular φ_2^g e daqui resulta outro valor de solubilidade e assim por diante até que sucessivos valores de y_2 não difiram mais que certa tolerância entre si (que deve ser baixa dado que os valores de solubilidade são muitas vezes da ordem de algumas milésimas. No nosso caso a tolerância pode ser $\pm 10^{-5}$). O valor inicial y_2=0.000019 é cerca de 1500 vezes inferior ao que foi obtido experimentalmente (y_2=0.030). Por aqui se percebe a influência que tem o cálculo do coeficiente de fugacidade φ_2^g. O seu valor será muito inferior à unidade, de molde a cancelar o efeito da pressão no denominador da eq.(89.1).

O coeficiente de fugacidade do naftaleno na mistura gasosa, φ_2^g, é obtido com a equação de Peng e Robinson,

$$\ln \varphi_2^g = \frac{b_{22}}{b}(z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B}\left[\frac{2\sum_{k=1} x_k a_{2k}}{a} - \frac{b_{22}}{b}\right] \ln\left[\frac{z+B\left(1+\sqrt{2}\right)}{z+B\left(1-\sqrt{2}\right)}\right] \quad . \tag{89.3}$$

onde a_{ii}, a_{ij} e a são parâmetros atractivos; b_{ii} e b são parâmetros repulsivos; $A=aP/(RT)^2$ e $B=bP/RT$; z é o factor de compressibilidade calculado a partir da equação:

$$z^3 + z^2(B-1) + z(A-2B-3B^2) + (B^3+B^2-AB) = 0 \tag{89.4}$$

Das relações apropriadas para o cálculo dos parâmetros atractivos e repulsivos da equação de Peng e Robinson e fazendo uso das propriedades críticas das duas substâncias resultam $a_{11}(T_c)$=3964646 bar·cm^6·mol^{-2}, $a_{22}(T_c)$=43691600 bar·cm^6·mol^{-2}, a_{11}=3751356 bar·cm^6·mol^{-2} e a_{22}=71098384bar·cm^6·mol^{-2}. O parâmetro cruzado é a_{12}= 14861594 bar·cm^6·mol^{-2}. Por outro lado, b_{11}= 26.68 cm^3·mol^{-1} e b_{22}=119.50 cm^3·mol^{-1}.

Com o valor inicial y_2=0.000019 obtém-se das regras de mistura: a=3751781 bar·cm^6·mol^{-2} e b=26.70 cm^3·mol^{-1}. Da eq. (89.3) obtém-se z=0.4032 e V_m=68.731 cm^3·mol^{-1} (visto que $V_m=(zRT)/P$) . Este valor do volume molar, que é da ordem de grandeza do volume molar da fase líquida, é próprio das regiões supercríticas das substâncias. Substituindo valores na expressão (89.4) obtêm-se φ_1^g=0.4859 e φ_2^g=0.00147. Substituindo na eq. (89.2) vem

$$y_2 = \frac{0.00305}{0.00147 \times 160} = 0.0130$$

Na tabela seguinte dá-se a evolução do cálculo da solubilidade, desde o seu ínicio. Em cada linha, o valor de y_2 dado na última coluna da Tabela A é o valor (de y_2) que se utiliza na aproximação seguinte (*i. e.*, na primeira coluna da tabela).

Tabela A. Evolução do cálculo da solubilidade, y_2, do naftaleno em CO_2 supercrítico a 328 K e a 160 bar com a equação de Peng e Robinson utilizada na determinação de φ_2^g

y_2	V_m^g/ cm^3·mol^{-1}	z	φ_1^g	φ_2^g	y_2
0.000019	68.73	0.4032	0.4859	0.00147	0.0130
0.0130	65.52	0.3844	0.4871	0.00099	0.0194
0.0194	64.35	0.3775	0.4885	0.00083	0.0230
0.0230	63.36	0.3741	0.4895	0.00076	0.0253
0.0253	63.43	0.3721	0.4902	0.00071	0.0268
0.0268	63.23	0.3710	0.4907	0.00069	0.0278
0.0278	63.10	0.3702	0.4910	0.00067	0.0284
0.0284	63.01	0.3697	0.4912	0.00066	0.0289
0.0289	62.96	0.3694	0.4914	0.00066	0.0292
0.0292	62.92	0.3691	0.4915	0.00065	0.0294
0.0294	62.89	0.3690	0.4915	0.00065	0.0295
0.0295	62.87	0.3689	0.4916	0.00065	0.0296
0.0296	62.86	0.3688	0.4916	0.00064	0.0297

O valor calculado da solubilidade do naftaleno em CO_2 supercrítico é, assim, y_2=0.0297. Este valor desvia-se cerca de 2 % do valor da literatura.

Na Figura A mostra-se o resultado da aplicação da equação de Peng e Robinson ao cálculo da solubilidade do naftaleno em dióxido de carbono supercrítico comparando-se as solubilidades calculadas com os valores experimentais de Tsekhanskaya *et al.*

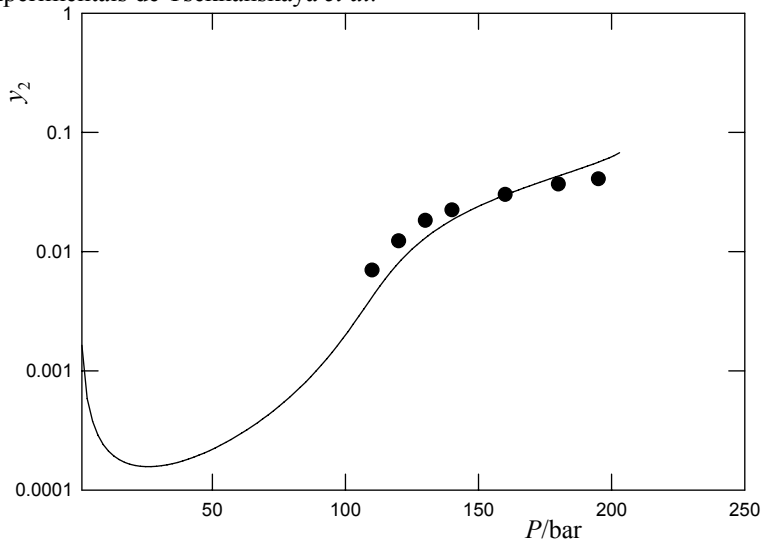


Figura A. Solubilidade do naftaleno em dióxido de carbono. Os símbolos representam os valores de Tsekhanskaya *et al.* (*Rus. J. Phys. Chem*. 38 (1964) 1173) e as curvas os resultados obtidos com a eq. (89.1) onde φ_2^g foi calculado com a equação de estado de Peng e Robinson.

37. Cálculo do equilíbrio líquido+líquido

A abordagem quantitativa do equilíbrio entre fases líquidas constituídas por misturas com dois ou mais componentes faz-se com os mesmos instrumentos fisico-matemáticos que foram apresentados e utilizados atrás. Para além das condições triviais (de pressão e temperatura uniformes no sistema), a condição termodinâmica é, como vimos,

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} \qquad (i=1,2,\ldots,c) \ , \qquad (454.c)$$

se, para simplificar, considerarmos apenas duas misturas líquidas em equilíbrio – as fases α e β. Tratando-se de duas fases líquidas torna-se aconselhável recorrer à explicitação das fugacidades dos componentes em termos dos respectivos coeficientes de actividade. Uma vez que ambas as fases vão sofrer tratamento idêntico, isso significa que vamos utilizar um modelo homogéneo. É preciso sublinhar, no entanto, que neste caso a aproximação é diferente daquela que se usou para o equilíbrio líquido+vapor com a mesma designação aparente: agora, o cálculo vai recorrer (somente) aos coeficientes de actividade e à função de Gibbs de excesso, não envolvendo os coeficientes de fugacidade, dado que, como se disse, as equações de estado não constituem o instrumento preferencial para tratar fases condensadas (e, portanto, para calcular os coeficientes de fugacidade dos componentes, necessários ao cálculo do equilíbrio nos sistemas líquidos). A partir da eq. (454.c) vamos prosseguir escrevendo

$$\gamma_i^{\alpha} x_i^{\alpha} f_i^{0,\alpha} = \gamma_i^{\beta} x_i^{\beta} f_i^{0,\beta} \ ,$$

por aplicação das igualdades (450) e (451). Admitindo que se toma o mesmo estado de referência ($f_i^{0,\alpha} = f_i^{0,\beta}$), fica:

$$\gamma_i^{\alpha} x_i^{\alpha} = \gamma_i^{\beta} x_i^{\beta} \ , \qquad (585)$$

onde os coeficientes de actividade, γ_i^{α} e γ_i^{β}, resultam da mesma função de Gibbs de excesso, G_m^E. O problema pode ser tratado para qualquer número

de componentes mas, para simplificar, vamos considerar o caso de um sistema binário, de componentes 1 e 2. Teremos, então,

$$\begin{cases} \gamma_1^{\alpha} x_1^{\alpha} = \gamma_1^{\beta} x_1^{\beta} \\ \gamma_2^{\alpha} (1 - x_1^{\alpha}) = \gamma_2^{\beta} (1 - x_1^{\beta}) \end{cases} \quad . \tag{586}$$

Abreviando a simbologia, notanto que

$$x_1^{\alpha} = (1 - x_2^{\alpha}) = x^{\alpha} \quad \text{e} \quad x_1^{\beta} = (1 - x_2^{\beta}) = x^{\beta} \quad ,$$

as eqs. (586) podem escrever-se como

$$\begin{cases} \ln \dfrac{x^{\beta}}{x^{\alpha}} = \ln \dfrac{\gamma_1^{\alpha}}{\gamma_1^{\beta}} \\ \ln \dfrac{(1 - x^{\beta})}{(1 - x^{\alpha})} = \ln \dfrac{\gamma_2^{\alpha}}{\gamma_2^{\beta}} \end{cases} \quad . \tag{587}$$

A pressão aproximadamente constante, os coeficientes de actividade são função da temperatura e da composição, pelo que, aparentemente, temos aqui duas equações e três incógnitas (x^{α}, x^{β} e T). Porém, esta abordagem do problema só faz sentido se conhecermos ou pudermos estabelecer a forma da função $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}(x)$ à temperatura T, de equilíbrio, pelo que a lógica manda que aqui se admita que tal função é conhecida (e, portanto, que a temperatura deixe de ser uma das incógnitas). Para ilustração, vamos servir-nos do caso mais simples, que é aquele em que $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}(x)$ é da forma :

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = \mathrm{AR}Tx_1x_2 \quad , \tag{526}$$

característica das soluções regulares. Sendo assim, vem, como vimos (*cf.* pg. 573),

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = \mathrm{A}x_2^{\,2} \\ \ln \gamma_2 = \mathrm{A}x_1^{\,2} \end{cases} \tag{527}$$

e, consequentemente, as equações que exprimem o equilíbrio entre as duas fases líquidas, α e β, eqs. (587), transformam-se em:

$$\ln \frac{x_1^{\beta}}{x_1^{\alpha}} = \ln \gamma_1^{\alpha} - \ln \gamma_1^{\beta}$$

$$= \mathrm{A}(x_2^{\alpha^2} - x_2^{\beta^2}) \qquad (588)$$

e

$$\ln \frac{x_2^{\beta}}{x_2^{\alpha}} = \mathrm{A}(x_1^{\alpha^2} - x_1^{\beta^2}) \quad . \qquad (589)$$

Portanto, conhecendo o valor do parâmetro A (à temperatura de equilíbrio) podemos calcular a composição de equilíbrio das duas fases, x_1^{α} e x_1^{β} (ou, o que é o mesmo, x_2^{α} e x_2^{β}). Note-se que se A=0 vem $x_1^{\alpha} = x_1^{\beta}$ e $x_2^{\alpha} = x_2^{\beta}$, o que significa que não há imiscibilidade (parcial) das duas fases líquidas, uma vez que a composição é a mesma em ambas. Por outro lado, na situação que estamos a considerar (eq. (526)), a função $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$ é simétrica relativamente à composição. Isto quer dizer que se nas eqs. (588) e (589) considerarmos $x_1^{\beta} = (1 - x_1^{\alpha})$ e $x_2^{\beta} = (1 - x_2^{\alpha})$ obtemos a mesma equação:

$$\mathrm{A}(1 - 2x_1) = \ln \frac{1 - x_1}{x_1} \quad .$$

Se $\mathrm{A} \leq 2$ esta equação só admite a raiz x_1=0.5. Porém, se A>2 obtêm-se três raízes: a solução trivial (x_1=0.5), $x_1 = x_1^{\alpha}$ (<0.5) e $x_1 = x_1^{\beta}$ (>0.5). Quer dizer: para que um sistema líquido cuja função de Gibbs de excesso seja dada pela eq. (526) se desdobre em duas fases (parcialmente) imiscíveis é necessário que A>2.

No equilíbrio bifásico líquido+líquido a forma da curva de solubilidade mútua das duas fases que resulta do tratamento termodinâmico do problema pelo modelo homogéneo depende das propriedades da função de Gibbs de excesso, $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$. No caso que temos estado a considerar, em que $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$ assume a sua forma mais simples, dada pela eq. (526), e onde, portanto, a função de Gibbs de excesso molar é uma função quadrática da composição (expressa

quer em x_1, quer em x_2), a curva de equilíbrio de fases é necessariamente simétrica em relação à fracção molar. Por outro lado, a extensão da área de imiscibilidade parcial e o aparecimento de temperaturas críticas de solubilidade, superior e/ou inferior (atrás designadas abreviadamente por UCST e LCST; *cf*. pg. 448), só pode decorrer da dependência do (único) parâmetro A em ordem à temperatura, se continuarmos a admitir que $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$ é da forma dada pela eq. (526). Partimos desta equação, com um pequeno rearranjo,

$$\mathrm{A} = \frac{1}{\mathrm{R}} \frac{(G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} / T)}{x_1 x_2} \quad , \tag{526.a}$$

para calcular dA/dT. Então, em condições de pressão e composição constantes (P, x_{i} = cte),

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{\mathrm{R}} \times \frac{1}{x_1 x_2} \left[\frac{\partial (G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} / T)}{\partial T} \right]_{P, x_{\mathrm{i}}} \quad ,$$

de que resulta, tendo em consideração a relação dada pela eq. (514.a), *cf*. pg. 561,

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T} = -\frac{H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{\mathrm{R}\, x_1 x_2 T^2} \quad . \tag{590}$$

Isto significa que se o calor de mistura for positivo ($H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$>0), isto é, se o processo de mistura dos dois componentes líquidos for endotérmico, a derivada (dA/dT) será negativa e, portanto, o valor do parâmetro A decresce quando a temperatura aumenta. Então, se A>2 (e decresce quando T cresce), vamos obter uma temperatura crítica de solubilidade superior (UCST). Pelo contrário, de um valor positivo de (dA/dT), como acontece se $H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$<0 (isto é, se o processo de mistura for exotérmico), resulta a obtenção de uma temperatura crítica de solubilidade inferior (LCST), dado que A decresce (para o valor A=2) quando T decresce também. Para que num determinado sistema se obtenham as duas temperaturas críticas (UCST e LCST) é preciso que $H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$ mude de sinal no intervalo entre ambas. Os sistemas em que se

observam UCST são mais frequentes do que aqueles em que aparecem LCST. Estes ocorrem, por vezes, quando há formação de ligações de hidrogénio entre as moléculas dos dois componentes da mistura. É claro que se a função $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}(x_{\mathrm{i}})$ se apresentar sob forma menos simples que a da eq. (526) a análise da curva de solubilidade líquido+líquido sobe de complexidade (*cf.* ref[9], 1986, pg. 250).

Exercício 90

As misturas líquidas de metanol(1)+ciclohexano(2) exibem equilíbrio líquido+líquido à pressão atmosférica mostrando o aparecimento de uma temperatura crítica de solubilidade superior correspondente às coordenadas (T_{UCST}=319 K , x_1=0.51). A função de Gibbs de excesso molar é dada por:

$$\frac{G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{\mathrm{R}T} = \mathrm{A}x_1x_2$$

onde A é uma função da temperatura da forma

$$\mathrm{A} = 15.2803 - 0.0632(T/\mathrm{K}) + 6.7845\times10^{-5}(T/\mathrm{K})^2 \quad .$$

Calcular o diagrama de equilíbrio líquido+líquido, (*T*, *x*) e comparar com os valores experimentais dados por Hradetzky e Lempe (*Fluid Phase Equil.* 69 (1991) 285):

x_1	0.072	0.100	0.164	0.209	0.245	0.309	0.355
T/K	284	292	302	309	313	316	317
x_1	0.505	0.664	0.709	0.760	0.818	0.845	0.867
T/K	319	317	314	310	302	294	286

Comparar as coordenadas (*T, x*) calculadas para o ponto crítico de solubilidade com os valores experimentais.

Resolução

Designando as fases líquidas por α (fase mais rica em ciclohexano) e por β (fase mais rica em metanol) as condições termodinâmicas para o equilíbrio de fases são traduzidas pelas eqs. (585)

$$\gamma_{\mathrm{i}}^{\alpha}x_{\mathrm{i}}^{\alpha} = \gamma_{\mathrm{i}}^{\beta}x_{\mathrm{i}}^{\beta} \qquad (\mathrm{i}=1,2) \quad , \tag{585}$$

Como se viu, no caso da expressão mais simples, da forma

$$\frac{G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{\mathrm{R}T} = \mathrm{A}x_1x_2 \quad ,$$

simétrica relativamente a x_1=0.5, obtêm-se curvas (*T, x*) também simétricas relativamente a essa composição. Viu-se que a composição das fases líquidas em equilíbrio podem ser calculadas a partir da equação

$$\mathrm{A}(1-2x_1) = \ln\frac{1-x_1}{x_1} \quad . \tag{90.1}$$

Quando A>2 a eq. (90.1) tem três raízes: x_1=0.5, $x_1 = x_1^{\alpha}$ (<0.5) e $x_1 = x_1^{\beta}$ (>0.5), sendo $x_1^{\beta} = (1 - x_1^{\alpha})$. Quando A=2 obtém-se apenas uma raíz, $x_1^{\alpha} = x_1^{\beta}$ =0.5 correspondente à temperatura crítica de solubilidade superior.

Dado um valor de A as composições das fases líquidas α e β calculam-se resolvendo a equação (90.1) em relação a x_1. No caso presente utilizou-se o método de Newton-Raphson aplicado à função,

$$\mathrm{F}(x_1) = \mathrm{A}(1 - 2x_1) - \ln\frac{1 - x_1}{x_1} \qquad (90.2)$$

para encontrar os valores de x_1^{α} e $x_1^{\beta} = (1 - x_1^{\alpha})$ para temperaturas a partir de 280 K. Encontrou-se que a temperatura crítica de solubilidade superior é T_{UCST}=320.2 K, valor que se desvia 1 K da temperatura determinada experimentalmente. A composição correspondente difere apenas 2 % do valor experimental. Na Figura A comparam-se os valores calculados com os experimentais. Como se pode verificar a concordância é boa de uma maneira geral no domínio de temperatura considerado, evidenciando que os modelos de $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$ e de A(T) dados são adequados para descrever o equilíbrio líquido+líquido.

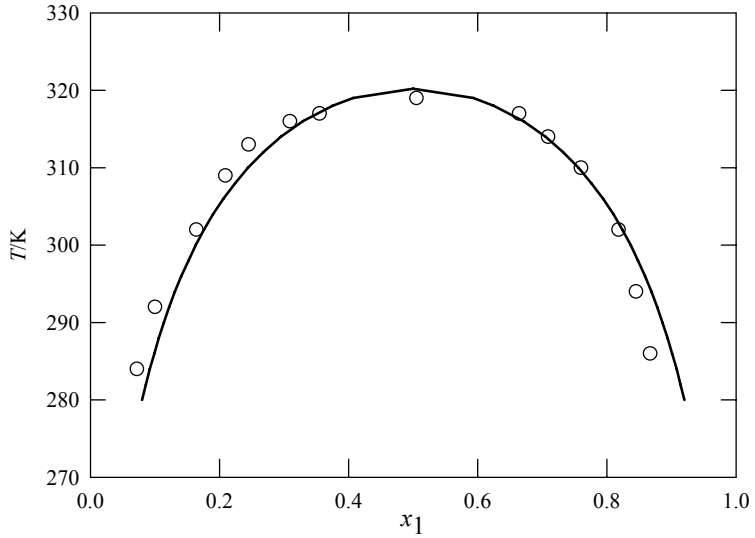


Figura A. Diagrama (T, x) do sistema metanol(1)+ciclohexano(2) à pressão atmosférica. Os símbolos referem-se aos valores experimentais e a curva aos valores calculados com a eq. (90.1).

Para sistemas com mais que dois componentes, o cálculo do equilíbrio líquido+líquido desenrola-se segundo uma técnica semelhante à descrita para o cálculo *flash* estudado no equilíbrio líquido+vapor. Considere-se, então, uma corrente A de alimentação, com c componentes, que dá entrada num separador líquido-líquido a operar à pressão P e à temperatura T. É conhecida a composição da corrente de alimentação (fracção molar z_i de cada um dos componentes i). No estado de equilíbrio à pressão P e à temperatura T, obtêm-se duas fases líquidas: uma fase α, de composição x_i^{α}, (i= 1,2,…,c) e outra β, caracterizada pelo conjunto de fracções molares x_i^{β}. Designemos por L1 e por L2 as fracções da quantidade de sistema nas fases α e β presentes no separador e consideremos, também, o valor unitário para a alimentação, A=1. Do balanço mássico global temos

$$A = L1 + L2 = 1 \quad . \tag{591}$$

Para o componente i, genérico, o balanço individual é

$$z_i = x_i^{\alpha}\, L1 + x_i^{\beta}\, L2 \qquad (i=1,2,\ldots,c) \quad . \tag{592}$$

Para o equilíbrio líquido+líquido as razões-K podem definir-se a partir da eq. (585), como

$$K_i = \frac{x_i^{\alpha}}{x_i^{\beta}} = \frac{\gamma_i^{\beta}}{\gamma_i^{\alpha}} \quad , \tag{593}$$

pelo que as eqs (592) se escrevem como

$$z_i = x_i^{\beta}\left[\, 1 + Ll(K_i - 1\,\right] \qquad (i=1,2,\ldots,c) \ ,$$

donde se retira

$$x_i^{\beta} = \frac{z_i}{1 + Ll(K_i - 1)} \qquad (i=1,2,\ldots,c) \quad . \tag{594}$$

e como $x_i^{\alpha} = K_i x_i^{\beta}$, obtém-se, da eq. (594),

$$x_i^{\alpha} = \frac{K_i\, z_i}{1 + Ll(K_i - 1)} \qquad (i=1,2,\ldots,c) \quad . \tag{595}$$

Introduzindo as retrições $\sum x_i^{\alpha} = 1$ e $\sum x_i^{\alpha} = 1$ às eqs. (594) e (595), vem

$$\sum_{i=1}^{c} \frac{z_i}{1 + L1(K_i - 1)} = 1 \qquad (i=1,2,\ldots,c) \ , \tag{596}$$

e

$$\sum_{i=1}^{c} \frac{z_i K_i}{1 + L1(K_i - 1)} = 1 \qquad (i=1,2,\ldots,c) \ . \tag{597}$$

Subtraindo a eq. (596) à eq. (597), membro a membro, obtém-se

$$\sum_{i=1}^{c} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + L1(K_i - 1)} = 0 \ , \tag{598}$$

equação que é da forma $\mathcal{F}(L1) = 0$, onde

$$\mathcal{F}(L1) = \sum_{i=1}^{c} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \varepsilon (K_i - 1)} \ . \tag{599}$$

Uma vez resolvida a eq. (599) para L1, calculam-se as composições das fases líquidas em equilíbrio com as eqs. (594) e (595). Um cálculo deste tipo é ilustrado no Exercício 91.

Exercício 91

As misturas líquidas constituídas por água(1)+n-hexano(2)+propanol(3) exibem equilíbrio líquido+líquido à temperatura de 38 ºC e à pressão atmosférica. A esta temperatura a água e o n-hexano formam misturas imiscíveis, enquanto as misturas de água+propanol e n-hexano+propanol são miscíveis em todas as proporções.

Num processo de separação adicionam-se 50 mol de água a uma mistura líquida homogénea formada por 25 mol de n-hexano e 50 mol do álcool. Determinar a composição das fases líquidas em equilíbrio e a fracção da quantidade de sistema em cada uma delas.

São dados:

componente	fase aquosa (α)	fase orgânica (β)
	γ_i	γ_i
água (1)	2.02	346.18
n-hexano (2)	18.16	1.03
propanol (3)	1.17	8.27

Resolução

Como a alimentação é constituída por 125 mol, é z_1=0.4, z_2=0.2 e z_3=0.4.

As razões K_i são: K_1=346.18/2.02=171.38; K_2=1.03/18.16=0.057 e K_3=8.27/1.17=7.07. Substituindo na eq. (599),

$$\frac{0.4\times(171.38-1)}{1+\mathrm{L1}\times(171.38-1)}+\frac{0.2\times(0.057-1)}{1+\mathrm{L1}\times(0.057-1)}+\frac{0.4\times(7.07-1)}{1+\mathrm{L1}\times(7.07-1)}=0\ . \qquad (91.1)$$

Da equação anterior resulta L1=0.833 e consequentemente L2=0.167. Por conseguinte, as composições das fases líquidas calculadas pelas eqs. (594) e (595) vêm:

componente	fase aquosa (α)	fase orgânica (β)
	x_i^{α}	x_i^{β}
água (1)	0.480	0.003
n-hexano (2)	0.052	0.932
propanol (3)	0.468	0.065

que é o resultado procurado.

38. Cálculo do equilíbrio sólido+líquido. Solubilidade de sólidos em líquidos.

O cálculo do equilíbrio sólido+líquido faz-se, como sempre, a partir da condição geral de equilíbrio, de igualdade das fugacidades. Consideremos, então, um sistema binário em que o componente 2 é o soluto (sólido) que, por hipótese, coexiste em equilíbrio com uma solução saturada em que o solvente é o componente 1 (em mistura com quantidades do soluto 2), como se esquematiza na Figura 151.

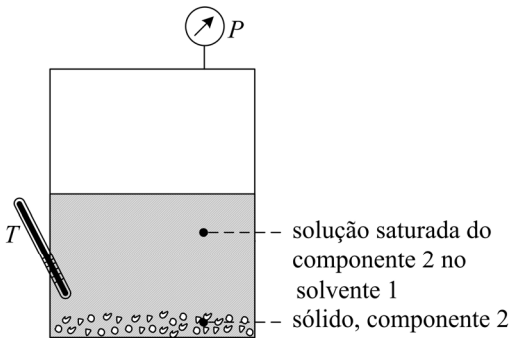


Figura 151. Esquema para ilustração da solubilidade de um sólido num líquido. O componente 2 é o soluto.

Este problema corresponde àquilo que é costume designar por cálculo da solubilidade de um sólido num solvente líquido, que, na prática industrial é relevante nas operações de cristalização. Admitindo que o sólido (precipitado) é uma substância pura, no equilíbrio teremos:

$$f_2^{*,s} = f_2^{\ell} \quad . \tag{600}$$

Mas, a fugacidade do soluto na solução, f_2^{ℓ}, é:

$$f_2^{\ell} = \gamma_2 x_2 f_2^0 \quad , \tag{601}$$

onde x_2 é a solubilidade (em fracção molar) do componente 2 na fase líquida, γ_2 é o respectivo coeficiente de actividade e f_2^0 é a sua fugacidade no estado de referência seleccionado para o efeito. Teremos, portanto:

$$x_2 = \frac{f_2^{*,s}}{\gamma_2 f_2^0} \quad . \tag{601.a}$$

O estado de referência para o cálculo da fugacidade é escolhido arbitrariamente; só depende da temperatura. Neste tipo de problemas é usual (porque há vantagens nisso) seleccionar para estado de referência do soluto o líquido puro à temperatura da solução (e à pressão de equilíbrio). Nestas condições o componente 2 é um líquido sobrearrefecido. Seja, pois,

$$f_2^0 = f_2^{*,\ell} \quad . \tag{602}$$

Se a solução líquida puder ser considerada, em aproximação inicial, como sendo uma mistura ideal ($\gamma_2 \approx 1$) e se a pressão de equilíbrio for baixa, podemos escrever a eq. (592.a) na forma

$$x_2 = \frac{P_2^{*,s}}{P_2^{*,\ell}} \quad , \tag{603}$$

uma vez que a pressões baixas as fugacidades dos componentes podem ser substituídas pelos valores das pressões de vapor respectivas. A eq. (603) fornece, assim, o valor da fracção molar, x_2, do componente 2 na solução líquida, designada por **solubilidade ideal** do sólido 2 na fase líquida considerada. Como é óbvio, o valor da solubilidade ideal é sempre inferior à

unidade, dado que à temperatura de equilíbrio do sistema (T_{eq}, na Figura 152) é, sempre, $P_2^{*,s} < P_2^{*,\ell}$, como é ilustrado na Figura 152.

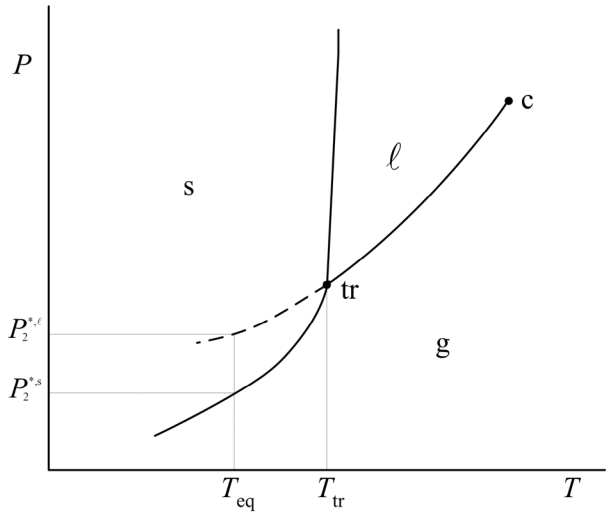


Figura 152. Esquema para ilustração da solubilidade ideal de um sólido (componente 2) num líquido.

Voltando ao tratamento mais rigoroso da questão põe-se o problema do cálculo das fugacidades $f_2^{*,s}$ e $f_2^{*,\ell}$, nomedamente a desta última, que corresponde a um estado de líquido sobrearrefecido. Para isso consideremos o ciclo termodinâmico esquematizado na Figura 153.

Figura 153. Ciclo termodinâmico para o cálculo de $f_2^{*,s}$ e $f_2^{*,\ell}$.

Nas condições da figura é:

$$\Delta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{D}} G_{\mathrm{m}} = \mathrm{R}T \ln \frac{f_2^{*,\ell}}{f_2^{*,\mathrm{s}}} \quad .$$

Mas,

$$\Delta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{D}} G_{\mathrm{m}} = \Delta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{D}} H_{\mathrm{m}} - T\Delta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{D}} S_{\mathrm{m}} \quad .$$

Ora,

$$\Delta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{D}} H_{\mathrm{m}} = \Delta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} H_{\mathrm{m}} + \Delta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{C}} H_{\mathrm{m}} + \Delta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{D}} H_{\mathrm{m}} \quad .$$

Porém, sabemos que

$$\Delta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} H_{\mathrm{m}} = \int_{T}^{T_{\mathrm{tr}}} C_{P,\mathrm{m}}^{*,\mathrm{s}} \mathrm{d}T = -\int_{T_{\mathrm{tr}}}^{T} C_{P,\mathrm{m}}^{*,\mathrm{s}} \mathrm{d}T \quad ,$$

$$\Delta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{C}} H_{\mathrm{m}} = (\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m}}^{*})_{T_{\mathrm{tr}}} \quad ,$$

$$\Delta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{D}} H_{\mathrm{m}} = \int_{T_{\mathrm{tr}}}^{T} C_{P,\mathrm{m}}^{*,\ell} \mathrm{d}T \quad ,$$

logo,

$$\Delta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} H_{\mathrm{m}} = (\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m}})_{T_{\mathrm{tr}}} + \int_{T_{\mathrm{tr}}}^{T} \Delta_{s}^{\ell} C_{P,\mathrm{m}}^{*} \mathrm{d}T \quad .$$

Analogamente,

$$\Delta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{D}} S_{\mathrm{m}} = \Delta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} S_{\mathrm{m}} + \Delta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{C}} S_{\mathrm{m}} + \Delta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{D}} S_{\mathrm{m}} \quad ,$$

onde

$$\Delta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} S_{\mathrm{m}} = \int_{T}^{T_{\mathrm{tr}}} \frac{C_{P,\mathrm{m}}^{*,\mathrm{s}}}{T} \mathrm{d}T = -\int_{T_{\mathrm{tr}}}^{T} \frac{C_{P,\mathrm{m}}^{*,\mathrm{s}}}{T} \mathrm{d}T \quad ,$$

$$\Delta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{C}} S_{\mathrm{m}} = (\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} S_{\mathrm{m}}^{*})_{T_{\mathrm{tr}}} = \frac{(\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m}}^{*})_{T_{\mathrm{tr}}}}{T_{\mathrm{tr}}}$$

$$\Delta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{D}} S_{\mathrm{m}} = \int_{T_{\mathrm{tr}}}^{T} \frac{C_{P,\mathrm{m}}^{*,\ell}}{T} \mathrm{d}T \quad ;$$

donde

$$\Delta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} S_{\mathrm{m}} = \frac{(\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m}})_{T_{\mathrm{tr}}}}{T_{\mathrm{tr}}} + \int_{T_{\mathrm{tr}}}^{T} \frac{\Delta_{s}^{\ell} C_{P,\mathrm{m}}^{*}}{T} \mathrm{d}T \quad .$$

Consequentemente, admitindo que $\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} C_{P,\mathrm{m}}^{*}$ é constante no intervalo de temperaturas entre T e T_{tr}, vem

$$\mathrm{R}T \ln \frac{f_2^{*,\ell}}{f_2^{*,\mathrm{s}}} = (\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m},2}^{*})_{T_{\mathrm{tr},2}^{*}} + \Delta_s^{\ell} C_{P,\mathrm{m},2}^{*}(T - T_{\mathrm{tr},2}^{*}) - T \frac{(\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m}})_{T_{\mathrm{tr},2}^{*}}}{T_{\mathrm{tr},2}^{*}} - T\Delta_s^{\ell} C_{P,\mathrm{m},2}^{*} \ln \frac{T}{T_{\mathrm{tr},2}^{*}}$$

ou seja

$$\mathrm{R}T \ln \frac{f_2^{*,\ell}}{f_2^{*,\mathrm{s}}} = (\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m},2}^{*})_{T_{\mathrm{tr},2}^{*}} \left(1 - \frac{T}{T_{\mathrm{tr},2}^{*}}\right) + \Delta_s^{\ell} C_{P,\mathrm{m},2}^{*}(T - T_{\mathrm{tr},2}^{*}) + T\Delta_s^{\ell} C_{P,\mathrm{m},2}^{*} \ln \frac{T_{\mathrm{tr},2}^{*}}{T} \quad ,$$

ou, ainda,

$$\ln \frac{f_2^{*,\ell}}{f_2^{*,\mathrm{s}}} = \frac{(\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m},2}^{*})_{T_{\mathrm{tr},2}^{*}}}{\mathrm{R}T} \left(\frac{T_{\mathrm{tr},2}^{*} - T}{T_{\mathrm{tr},2}^{*}}\right) + \frac{\Delta_s^{\ell} C_{P,\mathrm{m},2}^{*}(T - T_{\mathrm{tr},2}^{*})}{\mathrm{R}T} + \frac{\Delta_s^{\ell} C_{P,\mathrm{m},2}^{*}}{\mathrm{R}} \ln \frac{T_{\mathrm{tr},2}^{*}}{T} \quad ,$$

que, por rearranjo, dá

$$\ln \frac{f_2^{*,\ell}}{f_2^{*,\mathrm{s}}} = \frac{(\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m},2}^{*})_{T_{\mathrm{tr},2}^{*}}}{\mathrm{R}T_{\mathrm{tr},2}^{*}} \left(\frac{T_{\mathrm{tr},2}^{*}}{T} - 1\right) - \frac{\Delta_s^{\ell} C_{P,\mathrm{m},2}^{*}}{\mathrm{R}} \left(\frac{T_{\mathrm{tr},2}^{*}}{T} - 1\right) + \frac{\Delta_s^{\ell} C_{P,\mathrm{m},2}^{*}}{\mathrm{R}} \ln \frac{T_{\mathrm{tr},2}^{*}}{T} \, . \tag{604}$$

No caso mais geral e mais frequente a soma algébrica dos dois últimos termos do segundo membro desta equação resulta quase nula e, em qualquer caso, essa soma é muito inferior à parcela anterior, de modo que podemos escrever sem grande erro:

$$\ln \frac{f_2^{*,\ell}}{f_2^{*,\mathrm{s}}} \approx \frac{(\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m},2}^{*})_{T_{\mathrm{tr},2}^{*}}}{\mathrm{R}T_{\mathrm{tr},2}^{*}} \left(\frac{T_{\mathrm{tr},2}^{*}}{T} - 1\right) \quad . \tag{605}$$

Para a generalidade das substâncias a temperatura de fusão normal (isto é, a P=1 atm), T_{f}^{*}, não se afasta significativamente da temperatura do ponto triplo, T_{tr}^{*}, de modo que a equação anterior admite, ainda, uma escrita alternativa:

$$\ln \frac{f_2^{*,\ell}}{f_2^{*,\mathrm{s}}} \approx \frac{(\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m},2}^{*})_{T_{\mathrm{f},2}^{*}}}{\mathrm{R}T_{\mathrm{f},2}^{*}} \left(\frac{T_{\mathrm{f},2}^{*}}{T} - 1\right) \quad . \tag{606}$$

Quando conjugado com a eq. (601.a), este resultado permite-nos concluir que se o soluto (componente 2) formar uma solução com comportamento próximo do da mistura ideal ($\gamma_2 \approx 1$) quando dissolvido no solvente, então:

$$\ln \frac{1}{x_2} \approx \ln \frac{f_2^{*,\ell}}{f_2^{*,\mathrm{s}}} \approx \frac{(\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m},2}^{*})_{T_{\mathrm{f},2}^{*}}}{\mathrm{R} T_{\mathrm{f},2}^{*}} \left(\frac{T_{\mathrm{f},2}^{*}}{T} - 1 \right) \quad . \tag{607}$$

Formas equivalentes de escrever a eq. (607) são as seguintes:

$$\ln x_2 \approx - \frac{(\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m},2}^{*})_{T_{\mathrm{f},2}^{*}}}{\mathrm{R} T_{\mathrm{f},2}^{*}} \left(\frac{T_{\mathrm{f},2}^{*}}{T} - 1 \right) \quad , \tag{607.a}$$

que é o mesmo que

$$\ln x_2 \approx - \frac{(\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} S_{\mathrm{m},2}^{*})_{T_{\mathrm{f},2}^{*}}}{\mathrm{R}} \left(\frac{T_{\mathrm{f},2}^{*}}{T} - 1 \right) \quad . \tag{607.b}$$

Portanto:

a) a solubilidade do sólido (componente 2) aumenta quando a temperatura aumenta, sendo a taxa de crescimento dessa solubilidade sensivelmente proporcional à entalpia molar de fusão do soluto sólido, $(\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell} H_{\mathrm{m},2}^{*})_{T_{\mathrm{f},2}^{*}}$; e

b) para um dado solvente (componente 1) a uma dada temperatura, se duas substâncias sólidas tiverem entalpias molares de fusão de valor semelhante, é mais solúvel o sólido que tiver temperatura de fusão, T_{f} , mais baixa.

De facto, tendo em atenção o esquema da Figura 154, como num problema destes é $T_{\mathrm{f,i}}^{*} > T_{\mathrm{eq}}$, vem $(T_{\mathrm{f,i}}^{*} / T - 1) > 0$ e, portanto, quanto menor for $T_{\mathrm{f},2}^{*}$ maior virá x_2 , como resulta das eqs. (607). Em conclusão: quanto mais baixa for a temperatura de fusão de uma substância sólida maior será, em geral, a sua solubilidade nos líquidos.

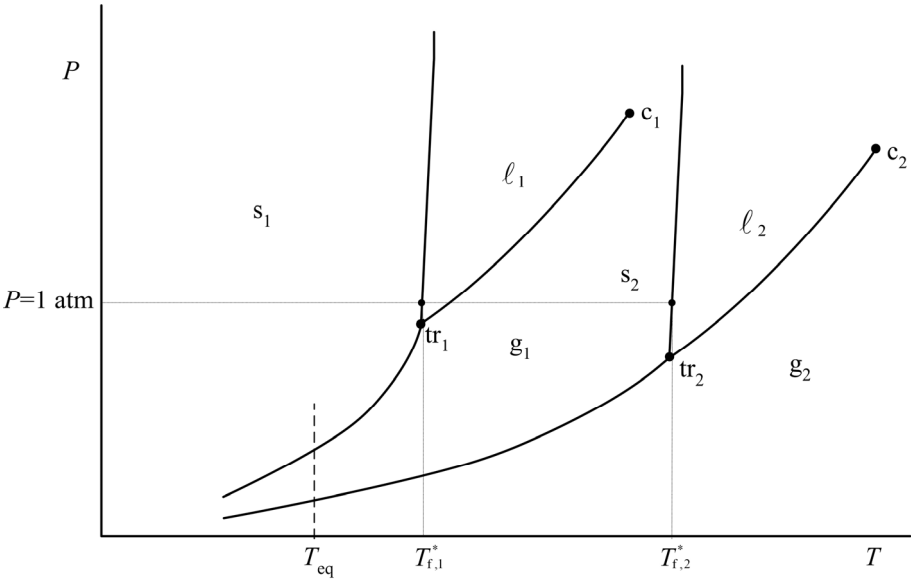


Figura 154. Ilustração para a solubilidade de duas substâncias sólidas (1 e 2) num líquido.

Exercício 92
As temperaturas de fusão do fenantreno e do antraceno são, respectivamente, 100 ºC e 217 ºC. Prever qual deles será mais solúvel em benzeno líquido.

Resolução
Como T_f (fenantreno) < T_f (antraceno), o fenantreno deverá ser mais solúvel. De facto, as solubilidades experimentais em benzeno são: $x_2 = 0.207$ para o fenantreno e $x_2 = 0.008$ para o antraceno.

Com o mesmo formalismo podemos analisar a situação em que duas substâncias sólidas (que à temperatura T são imiscíveis no estado sólido mas) que, a temperaturas mais altas são mutuamente miscíveis no estado líquido. Neste caso, para além das eqs. (607), temos que considerar, também, equações idênticas escritas para o componente 1:

$$\ln\frac{1}{x_1} \approx \ln\frac{f_1^{*,\ell}}{f_1^{*,s}} \approx \frac{(\Delta_s^{\ell}H^*_{m,1})_{T^*_{f,1}}}{RT^*_{f,1}}\left(\frac{T^*_{f,1}}{T}-1\right) \quad , \tag{608}$$

$$\ln x_1 \approx -\frac{(\Delta_s^{\ell}H^*_{m,1})_{T^*_{f,1}}}{RT^*_{f,1}}\left(\frac{T^*_{f,1}}{T}-1\right), \tag{608.a}$$

$$\ln x_1 \approx -\frac{(\Delta_s^{\ell}S^*_{m,1})_{T^*_{f,1}}}{R}\left(\frac{T^*_{f,1}}{T}-1\right) \quad . \tag{608.b}$$

Cada uma das eqs. (607) e (608) pode ser explicitada em ordem à temperatura, obtendo-se:

$$T = \frac{T_f^*}{1-\ln x \times\left[\ RT_f^*/(\Delta_s^{\ell}H^*_m)_{T_f^*}\ \right]} \quad , \tag{609}$$

que permite obter as curvas de solubilidade (T, x_1) e (T, x_2) para cada um dos sólidos na fase líquida. Em muitos casos, as duas curvas têm, como se sabe, um ponto comum – o ponto eutético – de coordenadas $T=T_e$ e $x_e=x_{e,1}=1-x_{e,2}$, que se obtêm da eq. (609).

Exercício 93

As misturas de etilbenzeno(1)+tolueno(2) à pressão atmosférica exibem equilíbrio sólido+líquido numa gama de temperatura e composição sendo as fases sólidas constituídas por etilbenzeno e tolueno, puros e imiscíveis. O mesmo sistema forma um eutético. Para os componentes puros sabe-se que:

	$T^*_{f,i}$ / K	$\Delta_s^{\ell}H^*_{m,f,i}$ /J·mol^{-1}	M
Etilbenzeno	178.20	9070	106.17
Tolueno	178.16	6510	92.14

a) Determinar a temperatura e composição do ponto eutético e esboçar o diagrama de fases, considerando que a fase líquida tem comportamento ideal;
b) Considerar 100 g de uma mistura líquida 70 % (molar) em etilbenzeno, inicialmente à temperatura de 180 K que é arrefecida até 160 K. Calcular a temperatura mínima a que se deve observar o aparecimento de uma fase sólida e determinar a massa de sólido que solidificou durante o referido processo de arrefecimento.

Resolução

a) Considerando que a fase líquida é ideal as curvas de solubilidade são obtidas da eq. (608.a) (ou (608.b)),

$$\ln x_i \approx \frac{(\Delta_s^{\ell}H^*_{m,i})_{T^*_{f,i}}}{RT_{f,i}}\left(1-\frac{T_{f,i}}{T}\right) \qquad (i=1,2)\ , \tag{93.1}$$

As curvas (T, x) são obtidas resolvendo as eqs. (93.1) em ordem à temperatura,

$$T = \frac{T^*_{\mathrm{f,i}}}{1 - \ln x_{\mathrm{i}} \times \left[\mathrm{R}T^*_{\mathrm{f,i}} / (\Delta^{\ell}_{\mathrm{s}} H^*_{\mathrm{m}})_{T^*_{\mathrm{f,i}}} \right]} \quad . \qquad (93.2)$$

O caso i=1 corrresponde às misturas líquidas saturadas em etilbenzeno, que à temperatura T, genérica, (superior à temperatura do eutético, T_{e}) estão em equilíbrio com a fase sólida constituída por etilbenzeno puro. O caso i=2 é o homólogo para o tolueno. Concretizando, substituindo os valores necessários nas eqs. (93.2) obtêm-se:

- para a fase rica em etilbenzeno $\qquad T = \dfrac{178.20}{1 - 0.1634 \times \ln x_1} \qquad (93.3)$

- para a fase rica em tolueno $\qquad T = \dfrac{178.16}{1 - 0.2280 \times \ln x_2} \quad . \qquad (93.4)$

No ponto eutético as curvas (T, x) para cada um dos componentes encontram-se e, portanto, será obedecida a condição de igualdade,

$$\frac{178.20}{1 - 0.1634 \times \ln x_1} = \frac{178.16}{1 - 0.2280 \times \ln x_2} \quad .$$

Por desenvolvimento obtém-se

$$40.63 \ln(1 - x_1) - 29.04 \ln x_1 = 0$$

cuja solução é x_1=0.440. Quer dizer, a composição do ponto eutético é x_1=0.440, x_2=0.560. Para determinar a temperatura do ponto eutético basta substituir x_1 na eq (93.3) ou x_2 na eq. (93.4). Obtém-se T_{e}=157.4 K. Utilizando as eqs. (93.3) e (93.4) calcula-se o diagrama (T, x) que se mostra na Figura A.

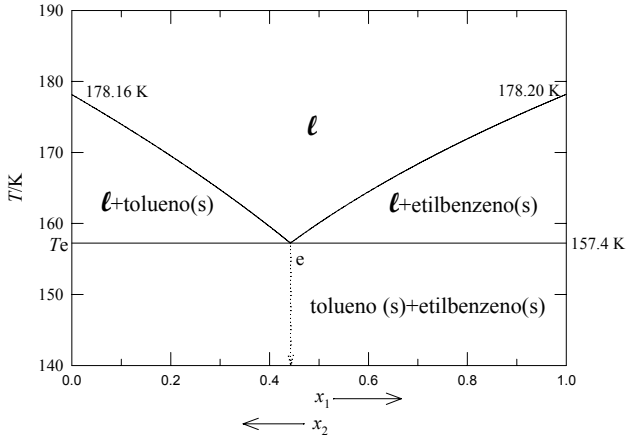


Figura A. Diagrama (T, x) do sistema etilbenzeno(1)+tolueno(2) à pressão atmosférica.

b) A temperatura a que começa a solidificar o etilbenzeno na mistura líquida com x_1=0.70 é calculada pela eq. (93.3). Substituindo valores obtém-se T=168.4 K. Quer dizer, no arrefecimento da mistura líquida com esta composição começa a formar-se etilbenzeno, sólido, puro, à temperatura de 168.4 K. Esta fase sólida aumenta em quantidade à medida que a temperatura diminui, até 160 K. As sucessivas misturas líquidas saturadas em etilbenzeno em equilíbrio com o etilbenzeno sólido ficam cada vez mais pobres neste componente (a curva de solubilidade desloca-se em direcção ao eixo do

tolueno). À temperatura de 160 K a composição da fase líquida obtém-se por aplicação da eq. (93.1) com i=1,

$$\ln x_1 \approx \frac{9070}{8.31451 \times 178.2}\left(1 - \frac{178.2}{160}\right) \quad ,$$

donde resulta x_1=0.498. O processo de arrefecimento, com a evolução das composições das fases, apresenta-se na Figura B.

A fracção ponderal de etilbenzeno na solução inicial , I, w_1^{I}, correspondente á fracção molar de etilbenzeno x_1^{I}=0.70 é

$$w_1^{\mathrm{I}} = \frac{0.70 \times 106.17}{0.70 \times 106.17 + 0.3 \times 92.14} = 0.729 \quad .$$

Obviamente é w_2^{I}=1–0.729=0.271 e em consequência a massa de etilbenzeno existente inicialmente é de 72.9 g e a de tolueno é de 27.1 g o que corresponde a 0.687 mol de etilbenzeno e 0.294 mol de tolueno (total de 0.981 mol de mistura líquida). À temperatura final de 160 K o líquido tem, como se viu, composição x_1^{C}=0.498 ou, em termos ponderais, w_1^{C}=0.533. Efectuando um balanço mássico total no ponto F, que traduz a mistura das fases líquida (C) e sólida (D), é

$$100 = m_{\ell}^{\mathrm{C}} + m_{\mathrm{s}}^{\mathrm{D}}$$

onde m_{ℓ}^{C} e $m_{\mathrm{s}}^{\mathrm{D}}$ designam, espectivemnete, as massas de líquido e de sólido existentes em equilíbrio à temperatura de 160 K. O balanço ao etilbenzeno é

$$72.9 = 0.533 \times m_{\ell}^{\mathrm{C}} + m_{\mathrm{s}}^{\mathrm{D}} \quad .$$

Resolvendo o sistema de duas equações relativamente a m_{ℓ}^{C} e $m_{\mathrm{s}}^{\mathrm{D}}$ vem m_{ℓ}^{C}=58.03 g e $m_{\mathrm{s}}^{\mathrm{D}}$=41.97 g. Este mesmo resultado pode ser obtido por aplicação da regra da alavanca ao ponto F. Observando o diagrama da Figura B, retira-se:

$$\frac{n_{\mathrm{s}}^{\mathrm{D}}}{n^{\mathrm{F}}} = \frac{0.70 - 0.498}{1 - 0.498} \quad ,$$

ou

$$\frac{\mathrm{n_s^D}}{0.981} = \frac{0.202}{0.502} \quad ,$$

resultando $n_{\mathrm{s}}^{\mathrm{D}}$ = 0.395 mol de etilbenzeno, a que corresponde a massa de 41.9 g. Portanto, no arrefecimento solidificou uma massa de etilbenzeno de (72.4–41.9=31 g) começando o sólido a formar-se à temperatura de 168.4 K.

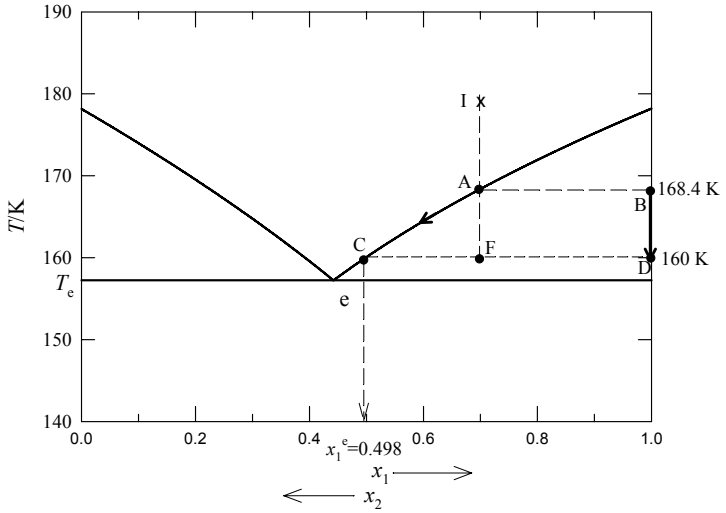


Figura B. Ilustração do processo de arrefecimento e formação das fases.

Exercício 94

No Exercício 62 apresentou-se o diagrama do sistema fenobarbital(1)+ paracetamol(2). Para este sistema a função de Gibbs de excesso molar, G_m^E , da fase líquida pode ser expressa como ((J. Sangster *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 28 (1999) 889).

$$\frac{G_m^E}{J \cdot mol - 1} = x_1 \, x_2 (339 + 1722 x_1) \quad .$$

São conhecidos os seguintes dados dos componentes puros:

	$T_{f,i}^*$ / K	$\Delta_s^\ell H_{m,f,i}^*$ /J·mol^{-1}
Fenobarbital	448.15	27800
Paracetamol	442.45	30500

Determinar:

a) a composição das misturas líquidas que se obtêm à temperatura de 423.15 K, em equilíbrio com fenobarbital, sólido, puro, e com paracetamol, sólido, puro;

b) a temperatura e composição do ponto eutético, T_e e $x_{e,1}$. Comparar com os valores registados na literatura T_e = 414.15 K e $x_{e,1}$=0.45.

Resolução

a) Como as misturas líquidas não são ideais, o cálculo da composição para uma temperatura fixa (ou da temperatura para uma dada composição) é efectuado com a eq. (601.a)

$$x_2 = \frac{f_2^{*,\mathrm{s}}}{\gamma_2 f_2^0} \quad . \tag{601.a}$$

que, pela eq. (602),

$$f_2^0 = f_2^{*,\ell} \quad . \tag{602}$$

se escreve,

$$\ln \gamma_2 \times \ln x_2 = \frac{f_2^{*,\mathrm{s}}}{f_2^{*,\ell}} \quad . \tag{94.1}$$

Tendo em conta a aproximação encontrada para a razão das fugacidades, $f_2^{*,\mathrm{s}} / f_2^{*,\ell}$, a eq. (94.1) vem

$$\ln \gamma_\mathrm{i} \times \ln x_\mathrm{i} \approx \frac{(\Delta_\mathrm{s}^\ell H^*_{\mathrm{m},1})_{T^*_{\mathrm{f},1}}}{\mathrm{R} T^*_{\mathrm{f},1}} \left(1 - \frac{T^*_{\mathrm{f},1}}{T}\right) \quad , \tag{94.2}$$

onde (i=1,2) conforme se trate da aplicação ao fenobarbital ou ao paracetamol.

Convém desde já determinar as expressões dos coeficientes de actividade $\ln\gamma_1$ e $\ln \gamma_2$ que vão ser utilizadas nas eqs. (94.2). Como pela eq. (521), pg. 565, é

$$\mathrm{R}T \ln \gamma_\mathrm{i} = \left[\frac{\partial (n G^\mathrm{E}_\mathrm{m})}{n_\mathrm{i}}\right]_{P,T,n_{\mathrm{j}\neq\mathrm{i}}}$$

encontram-se:

$$\mathrm{R}T \ln \gamma_1 = 339\, x_2^2 + 3444 x_1 x_2^2 \tag{94.3}$$

$$\mathrm{R}T \ln \gamma_2 = 339\, x_1^2 + 1722(x_1^3 - x_1^2 x_2) \ . \tag{94.4}$$

Deste modo, para o fenobarbital vem

$$\frac{339}{\mathrm{R}T}(1-x_1)^2 + \frac{3444}{\mathrm{R}T} x_1 (1-x_1)^2 + \ln x_1 \approx \frac{(\Delta_\mathrm{s}^\ell H^*_{\mathrm{m},1})_{T^*_{\mathrm{f},1}}}{\mathrm{R} T^*_{\mathrm{f},1}} \left(1 - \frac{T^*_{\mathrm{f},1}}{T}\right), \tag{94.5}$$

À temperatura de 423.15 K, é

$$0.0964\,(1-x_1)^2 + 0.9789\, x_1 (1-x_1)^2 + \ln x_1 \approx -0.04408 \quad . \tag{94.6}$$

Resolvendo a equação anterior em ordem a x_1 por um método numérico (por exemplo, pelo método de Newton Raphson) obtém-se $x_1 = 0.5702$. Supondo que a mistura líquida saturada em fenobarbital é ideal, isto é, que o valor de x_1 provém da equação

$$\ln x_1 = \frac{(\Delta_\mathrm{s}^\ell H^*_{\mathrm{m},1})_{T^*_{\mathrm{f},1}}}{\mathrm{R} T^*_{\mathrm{f},1}} \left(1 - \frac{T^*_{\mathrm{f},1}}{T}\right),$$

viria x_1=0.6435, que se desvia cerca de 12 % do valor encontrado para a mistura líquida real.

Para a mistura líquida saturada em paracetamol é:

$$\frac{339}{\mathrm{R}T}(1-x_2)^2 + \frac{1722}{\mathrm{R}T}(1\text{-}x_2)^3 - \frac{1722}{\mathrm{R}T}(1-x_2)^2 x_2 + \ln x_2 \approx \frac{(\Delta_\mathrm{s}^\ell H^*_{\mathrm{m},1})_{T^*_{\mathrm{f},2}}}{\mathrm{R} T^*_{\mathrm{f},2}} \left(1 - \frac{T^*_{\mathrm{f},2}}{T}\right) \tag{94.7}$$

equação que, para 423.15 K, se escreve

$$0.0964\,(1-x_2)^2 + 0.4894(1-x_2)^3 - 0.4894(1-x_2)^2 x_2 + \ln x_2 \approx -0.3781, \quad (94.8)$$

cuja solução é x_2 = 0.6911 (x_1 = 0.3089). Para uma mistura líquida ideal saturada em paracetamol, isto é, a mistura para a qual fosse válida a equação

$$\ln x_2 \approx \frac{(\Delta_s^{\ell} H^*_{m,2})_{T^*_{f,2}}}{R T^*_{f,2}} \left(1 - \frac{T^*_{f,2}}{T}\right) \quad \text{ou} \quad (\ln x_2 \approx -0.3781) \quad ,$$

obtém-se x_2=0.6852, ou seja o valor da solução ideal desvia-se apenas cerca de 1 % do valor calculado para a mistura real. Utilizando as eqs. (94.5) e (94.7) podem obter-se, respectivamente, as curvas (*T, x*) para as soluções líquidas saturadas em fenobarbital e saturadas em paracetamol. Na Tabela A, dão-se valores das curvas para intervalos regulares de temperatura.

Tabela A. Valores (*T, x*) das curvas de solubilidade do sistema fenobarbital(1)+paracetamol(2) para intervalos de 5 K.

	líquido rico em fenobarbital		líquido rico em paracetamol	
T/K	x_1	x_2	x_1	x_2
448.15[(a)]	1	0	–	–
445	0.9459	0.0541	–	–
442.45[(b)]	0.8999	0.1001	0	1
440	0.8546	0.1454	0.0445	0.1286
435	0.7619	0.2381	0.1286	0.2071
430	0.6745	0.3255	0.2071	0.2819
425	0.5965	0.4035	0.2819	0.3542
420	0.5285	0.4715	0.3542	0.4245
415	0.4698	0.5302	0.4245	0.4363
413.15[(c)]	0.4500	0.5500	0.4500	0.5500

[(a)] $T^*_{f,1}$ – temperatura de fusão do fenobarbital; [(b)] $T^*_{f,2}$ –temperatura de fusão do paracetamol; [(c)] T_e – temperatura do ponto eutético.

b) Os valores da temperatura e da composição do ponto eutético são dados na Tabela A. Foram determinados por resolução das eqs. (94.5) e (94.6) que descrevem, respectivamente, as curvas (*T, x*) para as soluções líquidas saturadas em fenobarbital e em paracetamol. A temperatura do ponto eutético é aquela a que corresponde igual composição das duas soluções líquidas saturadas. Os valores T_e=413.15 K, $x_{e,1}$=0.4500 podiam ter sido obtidos de forma alternativa resolvendo as equações (94.5) e (94.7) em ordem a *T* e igualando as equações resultantes. Da equação obtida dessa igualdade retira-se o valor da composição no ponto eutético e depois a temperatura no ponto eutético, à semelhança do que foi feito no Exercício 93. Após alguma manipulação algébrica, obtém-se da eq. (94.5), para as soluções ricas em fenobarbital,

$$T = \frac{\left(\frac{\mathrm{R}T^*_{\mathrm{f},1}}{\Delta^{\ell}_{\mathrm{s}}H^*_{\mathrm{f},1}}\right)\left(\frac{339}{\mathrm{R}}(1-x_1)^2 + \frac{3444}{\mathrm{R}}x_1\,(1-x_1)^2\right) + T^*_{\mathrm{f},1}}{1-\left(\frac{\mathrm{R}T^*_{\mathrm{f},1}}{\Delta^{\ell}_{\mathrm{s}}H^*_{\mathrm{f},1}}\right)\ln x_1} \quad , \qquad (94.9)$$

enquanto que da eq. (94.7), para as soluções ricas em paracetamol se obtém

$$T = \frac{\left(\frac{\mathrm{R}T^*_{\mathrm{f},2}}{\Delta^{\ell}_{\mathrm{s}}H^*_{\mathrm{f},2}}\right)\left[\frac{339}{\mathrm{R}} + \frac{1722}{\mathrm{R}}\left(1-2x_2\right)\right](1-x_2)^2 + T^*_{\mathrm{f},2}}{1-\left(\frac{\mathrm{R}T^*_{\mathrm{f},2}}{\Delta^{\ell}_{\mathrm{s}}H^*_{\mathrm{f},2}}\right)\ln x_2} \quad , \qquad (94.10)$$

Igualando as eqs. (94.9) e (94.10), tendo em conta que $x_1+x_2=1$, obtém-se $x_{\mathrm{e},1}=0.4500$ e após substituição deste valor na eq. (94.9) vem $T_{\mathrm{e}}=413.15$ K. A composição calculada coincide com o valor da literatura e a temperatura no ponto eutético tem apenas 1 K de desvio.

Deste tratamento do problema podemos tirar, ainda, outras conclusões. Na verdade, a condição de igualdade das fugacidades pode escrever-se

$$f_1^{\ell} = f_1^{\mathrm{s}}$$

$$f_2^{\ell} = f_2^{\mathrm{s}}$$

que, por aplicação da eq. (451), *cf.* pg. 507, se transformam em

$$\gamma_1^{\ell} x_1 f_1^{*,\ell} = \gamma_1^{\mathrm{s}} z_1 f_1^{*,\mathrm{s}}$$

$$\gamma_2^{\ell} x_2 f_2^{*,\ell} = \gamma_2^{\mathrm{s}} z_2 f_2^{*,\mathrm{s}} \quad , \qquad (610)$$

onde x_{i} e z_{i} representam, respectivamente, as fracções molares do componente i na mistura líquida e na mistura sólida. Se for legítimo admitir que ambos os componentes formam misturas ideais quer na fase líquida, quer na fase sólida, os respectivos coeficientes de actividade são unitários ($\gamma_1^{\ell} = \gamma_2^{\ell} = 1$ e $\gamma_1^{\mathrm{s}} = \gamma_2^{\mathrm{s}} = 1$), pelo que as eqs. (610) vêm:

$$x_1 f_1^{*,\ell} = z_1 f_1^{*,\mathrm{s}}$$

$$x_2 f_2^{*,\ell} = z_2 f_2^{*,\mathrm{s}} \quad ,$$

ou seja:

$$x_1 = z_1 \frac{f_1^{*,\mathrm{s}}}{f_1^{*,\ell}}$$

$$x_2 = z_2 \frac{f_2^{*,\mathrm{s}}}{f_2^{*,\ell}} \quad . \tag{611}$$

Como a eq. (606), *cf.* pg. 665, nos permite escrever

$$\frac{f_1^{*,\mathrm{s}}}{f_1^{*,\ell}} = \mathrm{e}_1$$

$$\frac{f_2^{*,\mathrm{s}}}{f_2^{*,\ell}} = \mathrm{e}_2 \quad ,$$

onde

$$\mathrm{e}_1 = \mathrm{e}^{\frac{(\Delta_\mathrm{s}^\ell H_{\mathrm{m},1}^*)_{T_{\mathrm{f},1}^*}}{\mathrm{R}T_{\mathrm{f},1}^*}\left(\frac{T-T_{\mathrm{f},1}^*}{T}\right)}$$

e

$$\mathrm{e}_2 = \mathrm{e}^{\frac{(\Delta_\mathrm{s}^\ell H_{\mathrm{m},2}^*)_{T_{\mathrm{f},2}^*}}{\mathrm{R}T_{\mathrm{f},2}^*}\left(\frac{T-T_{\mathrm{f},2}^*}{T}\right)} \quad ,$$

então, as eqs. (611) transformam-se em:

$$x_1 = z_1 \mathrm{e}_1$$

$$x_2 = z_2 \mathrm{e}_2 \quad . \tag{612}$$

Porém, tendo em atenção que $x_1+x_2=1$ e que $z_1+z_2=1$ ($\Rightarrow z_2=1-z_1$), somando as duas eqs. (612) resulta:

$$1 = z_1 \mathrm{e}_1 + (1-z_1)\mathrm{e}_2 \quad ,$$

donde:

$$z_1 = \frac{1-\mathrm{e}_2}{\mathrm{e}_1-\mathrm{e}_2}$$

e

$$x_1 = \mathrm{e}_1 \frac{1-\mathrm{e}_2}{\mathrm{e}_1-\mathrm{e}_2} \quad . \tag{613}$$

Como é óbvio, se $T = T^*_{\mathrm{f,i}}$, vem x_i=z_i=1. Além disto, a variação de x_i e de z_i com a temperatura, T, é monótona e, portanto, o diagrama (T, x_i , z_i) tem a forma lenticular, como é ilustrado no Exercício 95.

Exercício 95

R. Heastie e G. O. Jones (*Nuovo Cimento* IX, (1) (1958) 365) determinaram experimentalmente o diagrama de equilíbrio sólido+líquido do sistema kripton(1)+árgon(2) à pressão de 1 atm. Com esses dados L. Q. Lobo e L. A. K. Staveley (*J. Phys. Chem. Solids* **46** (1985) 181) determinaram valores da função de Gibbs de excesso molar para a mistura sólida e para a mistura líquida. Para os componentes puros conhecem-se: $T^*_{\mathrm{f},1}$=115.79 K, $\Delta^\ell_\mathrm{s} H_{T^*_{\mathrm{f},1}}$ = 1640 J·mol^{-1}, $T^*_{\mathrm{f},2}$=83.806 K, $\Delta^\ell_\mathrm{s} H_{T^*_{\mathrm{f},1}}$ = 1183 J·mol^{-1}. Usando os dados da literatura, determinar o diagrama de equilíbrio sólido+líquido do sistema referido.

Resolução

Numa primeira aproximação, supondo que a mistura sólida e a mistura líquida são ambas ideais, aplicam-se as eqs. (613) e (612):

$$z_1 = \frac{1 - \mathrm{e}^{\dfrac{(\Delta^\ell_\mathrm{s} H^*_{\mathrm{m},2})_{T^*_{\mathrm{f},2}}}{\mathrm{R}T^*_{\mathrm{f},2}}\left(\frac{T - T^*_{\mathrm{f},2}}{T}\right)}}{\mathrm{e}^{\dfrac{(\Delta^\ell_\mathrm{s} H^*_{\mathrm{m},1})_{T^*_{\mathrm{f},1}}}{\mathrm{R}T^*_{\mathrm{f},1}}\left(\frac{T - T^*_{\mathrm{f},1}}{T}\right)} - \mathrm{e}^{\dfrac{(\Delta^\ell_\mathrm{s} H^*_{\mathrm{m},2})_{T^*_{\mathrm{f},2}}}{\mathrm{R}T^*_{\mathrm{f},2}}\left(\frac{T - T^*_{\mathrm{f},2}}{T}\right)}}$$

e

$$x_1 = z_1 \ \mathrm{e}^{\dfrac{(\Delta^\ell_\mathrm{s} H^*_{\mathrm{m},1})_{T^*_{\mathrm{f},1}}}{\mathrm{R}T^*_{\mathrm{f},1}}\left(\frac{T - T^*_{\mathrm{f},1}}{T}\right)} \ .$$

Fazendo variar a temperatura entre os pontos de fusão das duas substâncias e calculando z_1 e x_1 com estas equações obtém-se o diagrama que se mostra a tracejado na Figura A.

Com os dados de Lobo e Staveley chega-se, por ajustamento, às seguintes expressões da função de Gibbs de excesso molar das misturas líquida e sólida:

$$G^{\mathrm{E},\ell}_\mathrm{m} = \left[\ 1259 - 9.94(T/\mathrm{K})\ \right] x_1 x_2 \qquad (95.1)$$

$$G^{\mathrm{E,s}}_\mathrm{m} = \left[\ 3255 - 27.7(T/\mathrm{K})\ \right] z_1 z_2 \quad . \qquad (95.2)$$

Daqui resultam as seguintes expressões para os coeficientes de actividade:

$$\gamma_1^{\ell} = \mathrm{e}^{\{[\ 1259-9.94(T/\mathrm{K})\ ]/RT\}x_2^2}$$

$$\gamma_2^{\ell} = \mathrm{e}^{\{[\ 1259-9.94(T/\mathrm{K})\ ]/RT\}x_1^2}$$

$$\gamma_1^{\mathrm{s}} = \mathrm{e}^{\{[\ 3255-27.7(T/\mathrm{K})\ ]/RT\}z_2^2}$$

$$\gamma_2^{\mathrm{s}} = \mathrm{e}^{\{[\ 3255-27.7(T/\mathrm{K})\ ]/RT\}z_1^2} \quad .$$

Das eqs. (610) pode concluir-se que

$$z_1 = \frac{1-\left(\dfrac{\gamma_2^{\mathrm{s}}}{\gamma_2^{\ell}}\right)\mathrm{e}^{\dfrac{(\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell}H^*_{\mathrm{m},2})_{T_{\mathrm{f},2}^*}}{RT_{\mathrm{f},2}^*}\left(\frac{T-T_{\mathrm{f},2}^*}{T}\right)}}{\left(\dfrac{\gamma_1^{\mathrm{s}}}{\gamma_1^{\ell}}\right)\mathrm{e}^{\dfrac{(\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell}H^*_{\mathrm{m},1})_{T_{\mathrm{f},1}^*}}{RT_{\mathrm{f},1}^*}\left(\frac{T-T_{\mathrm{f},1}^*}{T}\right)}-\left(\dfrac{\gamma_2^{\mathrm{s}}}{\gamma_2^{\ell}}\right)\mathrm{e}^{\dfrac{(\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell}H^*_{\mathrm{m},2})_{T_{\mathrm{f},2}^*}}{RT_{\mathrm{f},2}^*}\left(\frac{T-T_{\mathrm{f},2}^*}{T}\right)}} \qquad (95.3)$$

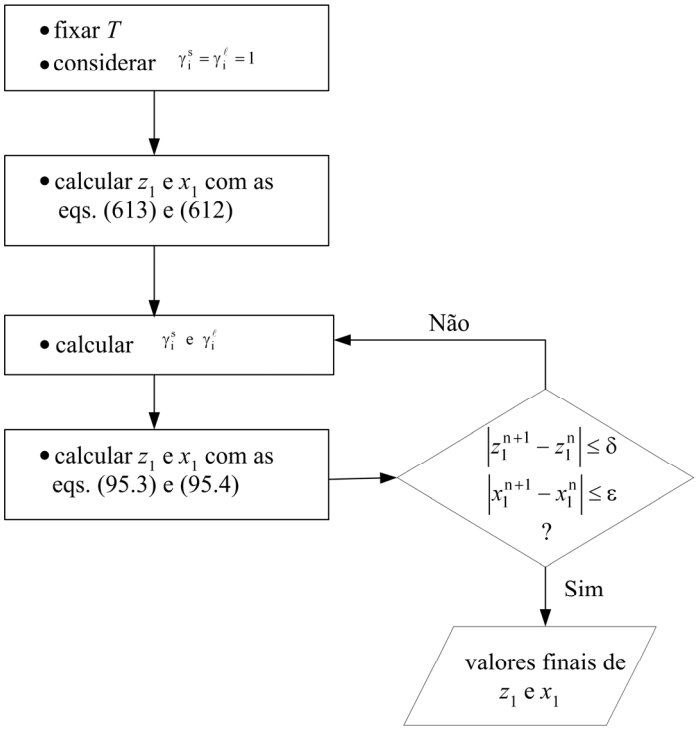
e

$$x_1 = \left(\frac{\gamma_1^{\mathrm{s}}}{\gamma_1^{\ell}}\right)z_1\ \ \mathrm{e}^{\dfrac{(\Delta_{\mathrm{s}}^{\ell}H^*_{\mathrm{m},1})_{T_{\mathrm{f},1}^*}}{RT_{\mathrm{f},1}^*}\left(\frac{T-T_{\mathrm{f},1}^*}{T}\right)} \quad . \qquad (95.4)$$

Destas equações calculam-se os valores de x_1 e z_1 para as diversas temperaturas segundo um processo iterativo cujo algoritmo se apresenta a seguir. Na Tabela A e na Figura A comparam-se os valores calculados com os experimentais. A concordância entre ambos é evidente.

Tabela A.

T/K	x_1(exp)	x_1(calc)	z_1(exp)	z_1(calc)
83.806	0.000	0.000	0.000	0.000
89.4	0.300	0.309	0.479	0.496
95.0	0.457	0.423	0.657	0.628
102.0	0.557	0.577	0.736	0.739
105.0		0.651	0.786	0.785
107.0	0.693	0.704		0.816
110.0	0.800	0.790		0.868
115.79	1.000	1.000	1.000	1.000



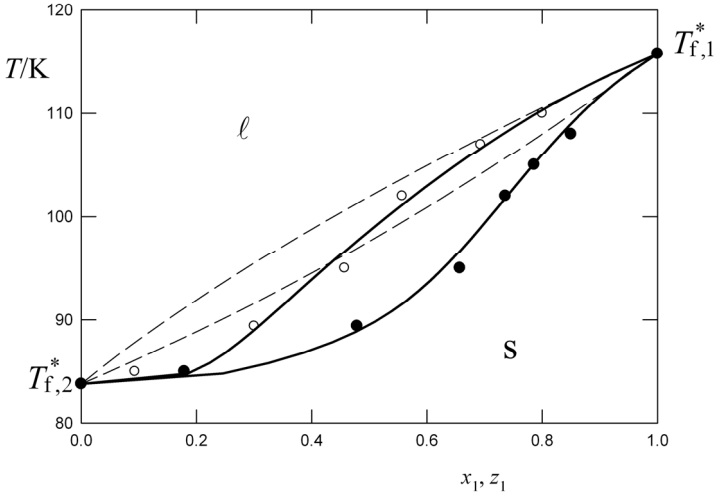


Figura A. Diagrama de equilíbrio sólido+líquido, (*T, x, z*), do sistema kripton(1)+árgon(2) à pressão de 1 atm. Os pontos são valores experimentais (R. Heastie, G. O. Jones, *Nuovo Cimento* IX, (1) (1958) 365). As curvas a tracejado são calculadas supondo que as misturas líquida e sólida são ideais. As curvas a cheio são calculadas com os valores dos coeficientes de actividade dados na literatura.

39. Cálculo de equilíbrios trifásicos

As possibilidades de se observarem três fases em equilíbrio simultâneo são numerosas, dado que não se excluem as hipóteses de várias fases poderem coexistir num mesmo estado físico (sólido, líquido ou gás). Não tem interesse analisar todos estes casos, porque só alguns, poucos, têm interesse industrial e, também, porque o princípio de tratamento quantitativo destes problemas é sempre o mesmo: a igualdade das fugacidades de cada componente nas fases em presença. Por estas razões, vamos limitar-nos à explicitação de apenas uma das situações, que é, talvez, a que corresponde ao caso mais frequentemente encontrado na prática – o do equilíbrio líquido+líquido+vapor – que é exemplificativo do modo de tratar este tipo de questões. Como antes, para simplificar, vamos reduzir a análise ao tratamento de misturas binárias. Sejam, então, as fases ℓ_1, ℓ_2 e g em equilíbrio. A igualdade das fugacidades escreve-se:

$$f_i^{\ell 1} = f_i^{\ell 2} = f_i^{g} \qquad (i=1,2). \tag{614}$$

Para misturas binárias (i=1,2) estas equações reduzem-se a apenas quatro. O que se pretende é calcular o valor de quatro variáveis independentes. À partida, as variáveis intensivas são cinco: P, T, $x_1^{\ell 1}$, $x_1^{\ell 2}$, y_1; mas, pela regra das fases: $\mathcal{V}=c+2-\varphi=2+2-3=1$, pelo que só é preciso conhecer (ou fixar) uma das variáveis intensivas para poder calcular os valores das restantes quatro.Admitimos que a temperatura é fixa (T=cte); da eq. (614) resultam, então,

$$\gamma_1^{\ell 1} x_1^{\ell 1} P_{1,\sigma}^{*} = y_1 P \quad , \tag{615}$$

$$\gamma_1^{\ell 2} x_1^{\ell 2} P_{1,\sigma}^{*} = y_1 P \quad , \tag{616}$$

$$\gamma_2^{\ell 1} x_2^{\ell 1} P_{2,\sigma}^{*} = y_2 P \quad , \tag{617}$$

$$\gamma_2^{\ell 2} x_2^{\ell 2} P_{2,\sigma}^{*} = y_2 P \quad , \tag{618}$$

supondo a mistura gasosa perfeita, dado que neste tipo de problemas a pressão de equilíbrio é geralmente baixa, situação que também justifica que

se identifique a fugacidade no estado de referência (f_i^0) com a pressão de vapor de cada componente puro ($P_{1,\sigma}^*$). Através do conhecimento da função de Gibbs de excesso da mistura líquida, pela via experimental ou por estimativa, à temperatura considerada, $G_m^E(x_i)$, tem-se acesso aos valores dos coeficientes de actividade, $\gamma_i^{\ell 1}$ e $\gamma_i^{\ell 2}$. Convém transformar o conjunto das eqs. (615) a (618), tendo em atenção que $x_2^{\ell 1} = 1 - x_1^{\ell 1}$, $x_2^{\ell 2} = 1 - x_1^{\ell 2}$ e $y_1+y_2=1$. Somando as eqs. (615) e (617) vem:

$$\gamma_1^{\ell 1} x_1^{\ell 1} P_{1,\sigma}^* + \gamma_2^{\ell 1} (1 - x_1^{\ell 1}) P_{2,\sigma}^* = P \quad ; \tag{619}$$

somando as eqs. (615) e (618) obtemos:

$$\gamma_1^{\ell 1} x_1^{\ell 1} P_{1,\sigma}^* + \gamma_2^{\ell 2} (1 - x_1^{\ell 2}) P_{2,\sigma}^* = P \quad ; \tag{620}$$

somando as eqs. (616) e (617) resulta:

$$\gamma_1^{\ell 2} x_1^{\ell 2} P_{1,\sigma}^* + \gamma_2^{\ell 1} (1 - x_1^{\ell 1}) P_{2,\sigma}^* = P \quad ; \tag{621}$$

e somando as eqs. (616) e (618), temos:

$$\gamma_1^{\ell 2} x_1^{\ell 2} P_{1,\sigma}^* + \gamma_2^{\ell 2} (1 - x_1^{\ell 2}) P_{2,\sigma}^* = P \quad . \tag{622}$$

Na utilização destas equações é preciso ter em conta que se houver imiscibilidade total das fases líquidas acontece que:

quando $x_1^{\ell 1} = 0$ é $\gamma_1^{\ell 1} = \infty$ e $\gamma_2^{\ell 1} = 1$

e quando $x_1^{\ell 2} = 0$ é $\gamma_1^{\ell 2} = 1$ e $\gamma_2^{\ell 2} = \infty$,

e, nestas condições, os produtos $(\gamma_1^{\ell 1}\, x_1^{\ell 1})$ e $(\gamma_2^{\ell 2}\, (1 - x_1^{\ell 2}))$ devêm indeterminados (são: $\infty \times 0$). Então, dentre as eqs. (619) a (622) só na eq. (621) é que esses produtos indeterminados não aparecem, razão pela qual é a eq. (621) que deve ser seleccionada para ajudar a resolver o problema. Uma vez que, neste momento, temos quatro incógnitas (P, $x_1^{\ell 1}$, $x_1^{\ell 2}$, y_1) e só uma equação (eq. (621)), há que encontrar mais três equações. Facilmente se reconhece que igualando os primeiros membros das eqs. (619) e (620) vem

$$\gamma_2^{\ell 1} (1 - x_1^{\ell 1}) = \gamma_2^{\ell 2} (1 - x_1^{\ell 2}) \quad ; \tag{623}$$

e, de forma análoga, usando as eqs. (621) e (622) fica

$$\gamma_2^{\ell 1}\ x_2^{\ell 1} = \gamma_2^{\ell 2}\ x_2^{\ell 2} \quad . \tag{624}$$

Como quarta equação podemos usar qualquer uma das eqs. (615) a (618), dado que em todas elas figura a composição da fase de vapor (y_1 ou y_2), variável que é preciso calcular e não aparece nas eqs. (621), (623) e (624). Por exemplo, usando a eq. (618) temos:

$$y_2 = \frac{\gamma_2^{\ell 2} x_2^{\ell 2} P_{2,\sigma}^*}{P} \quad . \tag{618.a}$$

É deste conjunto de quatro equações, (618.a), (621), (623) e (624) que se obtêm os valores das incógnitas a calcular. Como a temperatura é conhecida, por hipótese, os coeficientes $\gamma_1^{\ell 1}$, $\gamma_2^{\ell 1}$, $\gamma_1^{\ell 2}$ e $\gamma_2^{\ell 2}$ só dependem da composição do líquido e, portanto, as eqs. (623) e (624) podem ser usadas (em primeiro lugar) permitindo obter os valores de $x_1^{\ell 1}$ e $x_1^{\ell 2}$ (ou de $x_2^{\ell 1}$ e $x_2^{\ell 2}$). Com esta informação, o valor da pressão de equilíbrio, P, resulta imediato da eq. (621). Finalmente, a eq. (618.a) fornece o valor da composição do vapor, y_2 (ou y_1).

Exercício 96

À temperatura de 313.15 K o sistema metanol(1)+ciclohexano(2) exibe equilíbrio de duas fases líquidas parcialmente miscíveis com uma fase de vapor. Sabe-se que se forma um azeótropo heterogéneo à pressão de 58.5 kPa e composição da fase gasosa y_1=0.59. As pressões de vapor dos componentes puros são $P_{1,\sigma}^*$= 35.4 kPa e $P_{2,\sigma}^*$=24.7 kPa. A função de Gibbs de excesso molar da fase líquida é dada por (*cf.* Exercício 90) $(G_m^E / RT) = 2.142\, x_1 x_2$. Admitindo que a fase de vapor é uma mistura gasosa perfeita:

a) determinar a composição das fases líquidas e de vapor em equilíbrio no heteroazeótropo;

b) esboçar o diagrama (*P, x, y*) do sistema à temperatura indicada.

Resolução

a) Viu-se que a equação apropriada para tratar este tipo de equilíbrio é a eq. (621):

$$P = \gamma_1^{\ell 2} x_1^{\ell 2} P_{1,\sigma}^* + \gamma_2^{\ell 1} (1 - x_1^{\ell 1}) P_{2,\sigma}^* \quad . \tag{621}$$

O cálculo da pressão de equilíbrio exige, portanto, o conhecimento da composição das fases líquidas $x_1^{\ell 2}$ e $x_2^{\ell 1}$. Este cálculo é efectuado como se indicou no Exercício 90, resolvendo a eq. (90.1), que neste caso é:

$$2.142 \times (1 - 2x_1) = \ln \frac{1 - x_1}{x_1} \quad .$$

Obtêm-se: $x_1^{\ell 1} = 0.283$, $x_2^{\ell 1} = 0.717$ e $x_1^{\ell 2} = 0.717$, $x_2^{\ell 2} = 0.283$. Para o modelo da função de Gibbs que estamos a utilizar é, como se viu,

$$\gamma_1 = \mathrm{e}^{2.142 x_2^2} \quad \text{e} \quad \gamma_2 = \mathrm{e}^{2.142 x_1^2} \quad .$$

Portanto, vêm $\gamma_1^{\ell 2} = 1.187$ e $\gamma_2^{\ell 1} = 1.187$. Substituindo valores na eq. (621) obtém-se P=51.2 kPa. A composição do vapor pode ser encontrada utilizando qualquer das eqs. (616) ou (617). Por exemplo, da eq. (616), vem

$$y_1 = \frac{\gamma_1^{\ell 2} x_1^{\ell 2} P_{1,\sigma}^*}{P} \quad ,$$

donde y_1=0.589. Estes valores podem comparar-se com os determinados por F. Zielke e D. A. Lempe *Fluid Phase Equil*. **141** (1997) 63, com uma equação de estado do tipo da de Peng e Robinson, indicados no enunciado. A diferença nos valores da pressão de equilíbrio é devida a não terem sido aqui usados coeficientes de fugacidade para a fase gasosa (que são menores que a unidade), uma vez que a pressão seria calculada através de:

$$P = \frac{\gamma_1^{\ell 2} x_1^{\ell 2} P_{1,\sigma}^*}{\varphi_1^{\mathrm{g}}} + \frac{\gamma_2^{\ell 1} (1 - x_1^{\ell 1}) P_{2,\sigma}^*}{\varphi_2^{\mathrm{g}}} \quad .$$

b) Convém sublinhar que no diagrama (P, x, y) existem duas fases líquidas em equilíbrio a pressões superiores a 51.2 kPa. Para valores inferiores a esta pressão observam-se os equilíbrios ℓ_1+ g e ℓ_2+g. As curvas (P, x) e (P, y) são encontradas usando os algoritmos DEWP ou BUBLP. As duas curvas (P, y) encontram-se no heteroazeótropo.

Para ilustrar o cálculo de um ponto de uma das curvas vamos supor x_1=0.20. Temos:

$$y_1 P = \gamma_1^{\ell 1} x_1^{\ell 1} P_{1,\sigma}^* \quad ,$$

$$y_2 P = \gamma_2^{\ell 1} x_2^{\ell 1} P_{2,\sigma}^* \quad ,$$

ou

$$P = \gamma_1^{\ell 1} x_1^{\ell 1} P_{1,\sigma}^* + \gamma_2^{\ell 1} x_2^{\ell 1} P_{2,\sigma}^* \quad .$$

Para x_1=0.20 é $\gamma_1^{\ell 1} = 3.939$ e $\gamma_2^{\ell 1} = 1.089$. Substituindo valores resulta P=49.4 kPa e y_1=0.565.

Para valores $x_1 \geq x_1^{\ell 2}$ (=0.717) tem lugar o equilíbrio ℓ_2+g, que se calcula de forma análoga.

Na Tabela A registam-se os valores assim calculados para alguns pontos de ambas as curvas (P, x, y). Na Figura A esboça-se o diagrama correspondente.

Tabela A. Cálculo dos equilíbrios ℓ_1+ g e ℓ_2+g.

ℓ_1+ g			ℓ_2+g		
x_1	y_1	P/kPa	x_1	y_1	P/kPa
0.00	0.00	24.7	0.717	0.589	51.2
0.05	0.342	35.8	0.75	0.596	51.0
0.10	0.469	42.8	0.80	0.613	50.3
0.15	0.531	47.0	0.85	0.645	49.0
0.20	0.564	49.4	0.90	0.699	46.6
0.25	0.582	50.7	0.95	0.798	42.3
0.283	0.589	51.2	1.00	1.00	35.4

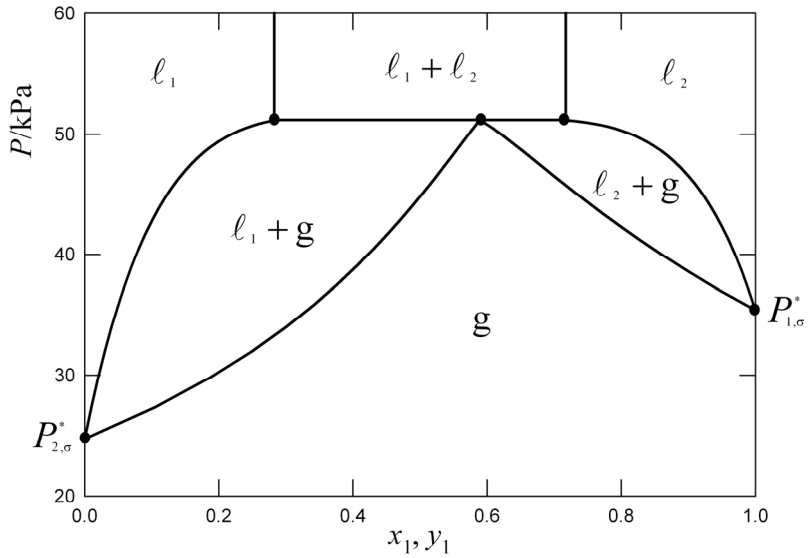


Figura A. Esboço do diagrama (P, x, y) do sistema metanol(1)+ciclohexano(2) à temperatura de 313.15 K.

(Página deixada propositadamente em branco)

Referências

[1] M. L. McGlashan, *Chemical Thermodynamics*, Academic Press, New York (1979)

[2] D. Ambrose *Correlation and estimation of vapour-liquid critical properties I. Critical temperatures of organic compounds*, National Physical Laboratory, Teddington, NPL. Rep. Chem. 92, 1978

[3] D. Ambrose *Correlation and estimation of vapour-liquid critical properties II. Critical pressures and volumes of organic compounds*, National Physical Laboratory, Teddington, NPL. Rep. Chem. 98, 1979

[4] *cf*. B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, (2001)

[5] F. E. Simon, G. Glatzel, *Z. Anorg. U. Allgem. Chem*. 178 (1929) 309

[6] H. C. Van Ness, M. M. Abott, *Classical thermodynamics of nonelectrolyte solutions*, McGraw-Hill, New York (1982)

[7] L. Q. Lobo, A. G. M. Ferreira, *J. Chem. Thermodynamics* **33** (2001) 1597-1617

[8] *Measurement of the thermodynamic properties of single phases,* in *Experimental Thermodynamics*, vol. V, A. R. H. Goodwin, K. N. Marsh, W. A. Wakeham, Editors, for IUPAC, Elsevier, Amsterdam (2003)

[9] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. Azevedo, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 2nd ed. (1986); 3rd ed. (1999)

[10] J. H. Dymond, E. B. Smith, *The virial coefficients of pure gases and mixtures*, Clerendon, Oxford (1980)

[11] O. Redlich, J. N. S. Kwong, *Chem. Rev*. **44** (1949) 233

[12] G. Soave, *Chem. Eng. Science* **27** (1972) 1197

[13] D. Y. Peng, D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam*. **15** (1976) 59

[14] J. J. Martin, *Ind. Eng. Chem. Fundam*. **18** (1979) 81

[15] J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, 6th ed., McGraw-Hill, New York (2001)

(Página deixada propositadamente em branco)

APÊNDICE 1

Conversão das escalas IPTS-68 e ITS-90

(Página deixada propositadamente em branco)

Tabela 1
Diferenças ($T^{90}-T^{68}$) entre as escalas ITS-90 e IPTS-68[(a)].

T^{90}/K	($T^{90}-T^{68}$)/K									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10					-0.006	-0.003	-0.004	-0.006	-0.008	-0.009
20	-0.009	-0.008	-0.007	-0.007	-0.006	-0.005	-0.004	-0.004	-0.005	-0.006
30	-0.006	-0.007	-0.008	-0.008	-0.008	-0.007	-0.007	-0.007	-0.006	-0.006
40	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.007	-0.007	-0.007	-0.006	-0.006
50	-0.006	-0.005	-0.005	-0.004	-0.003	-0.002	-0.001	0.000	+0.001	+0.002
60	+0.003	+0.003	+0.004	+0.004	+0.005	+0.005	+0.006	+0.006	+0.007	+0.007
70	+0.007	+0.007	+0.007	+0.007	+0.007	+0.008	+0.008	+0.008	+0.008	+0.008
80	+0.008	+0.008	+0.008	+0.008	+0.008	+0.008	+0.008	+0.008	+0.008	+0.008
90	+0.008	+0.008	+0.008	+0.008	+0.008	+0.008	+0.008	+0.009	+0.009	+0.009
T^{90}/K	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
100	+0.009	+0.011	+0.013	+0.014	+0.014	+0.014	+0.014	+0.013	+0.012	+0.012
200	+0.011	+0.010	+0.009	+0.008	+0.07	+0.005	+0.003	+0.001	-0.001	-0.004
300	-0.006	-0.009	-0.012	-0.015	-0.017	-0.020	-0.023	-0.025	-0.027	-0.029
400	-0.031	-0.033	-0.035	-0.037	-0.038	-0.039	-0.039	-0.040	-0.040	-0.040
500	-0.040	-0.040	-0.040	-0.040	-0.039	-0.039	-0.039	-0.039	-0.039	-0.039
600	-0.040	-0.040	-0.041	-0.042	-0.043	-0.044	-0.046	-0.047	-0.050	-0.052
700	-0.055	-0.058	-0.061	-0.064	-0.067	-0.071	-0.074	-0.078	-0.082	-0.086
800	-0.089	-0.093	-0.097	-0.100	-0.104	-0.107	-0.111	-0.114	-0.117	-0.121
900	-0.124	-0.09	-0.05	+0.00	+0.05	+0.09	+0.14	+0.19	+0.23	+0.27
1000	+0.30	+0.32	+0.34	+0.36	+0.36	+0.36	+0.35	+0.34	+0.33	+0.30
1100	+0.26	+0.23	+0.19	+0.15	+0.11	+0.07	+0.04	+0.00	-0.02	-0.05
1200	-0.07	-0.09	-0.11	-0.13	-0.15	-0.17	-0.18	-0.19	-0.20	-0.21
1300	-0.22	-0.23	-0.24	-0.25	-0.25	-0.26	-0.26			
T^{90}/K	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
1300		-0.27	-0.31	-0.36	-0.40	-0.45	-0.50	-0.56	-0.62	-0.68
2300	-0.74	-0.81	-0.87	-0.5	-1.02	-1.09	-1.17	-1.26	-1.34	-1.43
3300	-1.52	-1.62	-1.71	-1.81	-1.92	-2.02	-2.13	-2.24	-2.35	

[(a)] M. L. McGlashan, *J. Chem. Thermodynamics* 22 (1990) 653

(Página deixada propositadamente em branco)

APÊNDICE 2

Tabelas de propriedades de substâncias simples

(Página deixada propositadamente em branco)

Tabela 1

Propriedades macroscópicas de substâncias simples: M - massa molecular relativa; T_f - temperatura de fusão; T_b- temperatura de ebulição normal; T_c- temperatura crítica; P_c- pressão crítica; ω - factor acêntrico. (Valores de diversas proveniências).

Substância	M	T_f / K	T_b / K	T_c / K	P_c / kPa	V_c ($cm^3.mol^{-1}$)	ω
H_2	2.016	13.56	20.38	33.25	1297	65.03	-0.216
He	4.003	2.15	4.30	5.189	227	57.35	-0.390
Ne	20.180	24.56	27.07	44.40	2756	41.69	-0.016
Ar	39.948	83.806	87.29	150.66	4860	74.95	0.001
Kr	83.800	115.79	119.74	209.37	5502	91.19	0.005
Xe	131.290	161.39	165.01	289.74	58.40	118.28	0.008
N_2	28.014	63.14	77.356	126.2	3400	89.21	0.039
O_2	31.999	54.39	90.196	154.595	5043	73.39	0.025
F_2	37.997	53.48	84.95	144.31	5215	66.20	0.054
Cl_2	70.905	172.19	239.12	417.00	7700	123.74	0.073
CO	28.010	68.16	81.64	132.85	3494	93.06	0.053
CO_2	44.010	216.59	-	304.21	7382.5	94.43	0.239
NO	30.006	109.51	121.38	180.0	6485	57.70	0.582
N_2O	44.013	182.33	184.67	309.57	7245	97.37	0.165
SO_2	64.065	197.67	263.13	430.65	7884	122.03	0.251
H_2S	34.082	187.62	212.81	373.3	8970	98.50	0.109
SF_6	146.056	222.45	209.25	318.7	3759	198.45	0.286
H_2O	18.015	273.15	373.124	647.10	22064	55.95	0.328
HF	20.006	189.58	292.68	461.0	6485	69.00	0.372
HCl	36.461	159.06	188.07	324.68	8256	81.00	0.12
HBr	80.912	186.34	206.46	363.2	8552	100.0	0.069
HI	127.912	222.38	237.57	424.0	8309	132.70	0.038
CH_4	16.043	90.70	111.667	190.567	4595	98.92	0.012
C_2H_2	26.038	192.35	188.40	308.33	6139	112.72	0.189
C_2H_4	28.054	104.0	169.364	282.344	5041	129.0	0.089
C_2H_6	30.070	90.36	184.56	305.32	4871	147.06	0.099
CF_4	88.005	89.55	145.11	227.6	3739	140.0	0.177
C_6H_6	78.114	278.68	353.22	562.12	4898	259.0	0.212
NH_3	17.031	195.49	239.72	405.5	11352	72.47	0.257
CH_3F	34.033	130.86	194.86	317.4	5870	113.30	0.187
CH_3Cl	50.488	175.44	248.95	416.25	6679	139.0	0.153

(Página deixada propositadamente em branco)

Bibliografia

(Página deixada propositadamente em branco)

Da bibliografia que ao longo dos anos fomos recomendando aos estudantes de Termodinâmica Química dos cursos que temos leccionado, mantêm-se como referências indispensáveis as obras de J. M. Prausnitz (da Universidade da Califórnia, Berkeley) e colaboradores, e as que são devidas a H. C. Van Ness (primeiramente como co-autor de J. M. Smith, da Universidade da Califórnia, Davis), do Rensselaer Polytechnic Institute de Nova York, melhoradas em aspectos significativos desde que se lhes juntou na co-autoria M. M. Abbott, do mesmo Instituto. Dá-se aqui referência às sucessivas edições de trabalhos de ambos os grupos, que temos considerado bibliografia padrão:

- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*, 3rd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1999)
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*, 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1989)
- Prausnitz, J. M.; *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1969)
- Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Classical thermodynamics of non-electrolyte solutions*, McGraw-Hill (1982)
- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, 6th ed., McGraw-Hill, New York (2001)
- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill, New York (1996)
- Smith, J. M.; Van Ness, H. C. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, 4th ed., McGraw-Hill, New York (1987)
- Smith, J. M.; Van Ness, H. C. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (1975)

(Há uma tradução da terceira edição em língua castelhana e uma tradução brasileira da quinta edição.) Os professores M. M. Abbott e H. C. Van Ness publicaram, também, uma obra mais simples dirigida à resolução de problemas de Termodinâmica, com algum interesse para iniciados, da qual existe uma tradução portuguesa (ambas incluídas nas séries Schaum):

- Abbott, M. M.; Van Ness, H. C. *Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York (1976)
- Abbott, M. M.; Van Ness, H. C. *Termodinâmica*, McGraw-Hill, Lisboa (1992).

Também têm sido sugeridos, para aspectos específicos do curso, alguns livros mais antigos, mas ainda importantes:

- Rowlinson, J. S.; Swinton, F. L. *Liquids and liquid mixtures*, 3rd ed., Butterworth, London (1982)
- King, M. B. *Phase equilibrium in mixtures*, Pergamon, Oxford (1969)
- Hála, E.; Pick, J.; Fried, V.; Vilím, O. *Vapour-liquid equilibrium*, 2nd ed., Pergamon, Oxford (1967)

Para assuntos mais directamente ligados às aplicações da Termodinâmica à Engenharia Química podem ver-se:

- Walas, S. M., *Phase equilibria in chemical engineering*, Butterworth, Boston (1985)

(pese embora alguma insuficiência na organização das matérias tratadas), e

- Malanowski, S.; Anderko, A. *Modeling phase equilibria*, J. Wiley, New York (1992),

muito especializado, mas claro, para o tratamento quantitativo de fases fluidas; e, para misturas com fases sólidas (com interesse em Engenharia de Materiais), qualquer dos seguintes:

- Lupis, C. H. P., *Chemical thermodynamics of materials*, North Holland/Elsevier, Amsterdam (1983)

- Glaskell, D. R., *Introduction to the thermodynamics of materials*, 3rd ed., Taylor and Francis, Philadelphia (1995)
- DeHoff, R. T. *Thermodynamics in materials science*, McGraw-Hill, New York (1993).

É importante destacar dois livros relativamente recentes, de autores portugueses:

- Azevedo, E. G. *Termodinâmica aplicada*, 2ª ed., Escolar ed., Lisboa (2000)
- Guémez, J.; Fiolhais, C.; Fiolhais, M., *Fundamentos de termodinâmica do equilíbrio*, ed. Fundação C. Gulbenkian, Lisboa (1998),

o segundo dos quais é, sobretudo, uma obra de introdução e o primeiro, que visa, essencialmente, as aplicações à Química e à Engenharia Química, trata também de forma simples e elucidativa problemas concretos no âmbito da Mecânica Estatística.

No que respeita à primeira parte do curso, dedicada aos sistemas de composição fixa, temos aconselhado a obra de M. Zemansky (agora com co-autoria de R. H. Dittman):

- Zemansky, M. W.; Dittman, R. H., *Heat and thermodynamics*, 7th ed., McGraw-Hill, New York (1997)

e, menos recentemente,

- Callen, H. B., *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, 2nd ed., J. Wiley, New York (1985).

Outros livros que se têm indicado para acompanhar e aprofundar o estudo de diversos aspectos que aqui tratámos, quer para sistemas de composição fixa, quer para misturas, incluem:

- Pitzer, K., *Thermodynamics*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (1995)
- McGlashan, *Chemical thermodynamics*, Academic Press, London (1979)

- Ott, J. B.; Boerio-Goates, J., *Chemical thermodynamics*, vols. 1 and 2, Academic Press, London (2000).

A par das referências a livros específicos de Termodinâmica há lugar para destacar, entre outros, alguns textos de Química-Física com bons capítulos sobre o assunto:

- Castellan, G., *Physical chemistry*, Addison-Wesley, Menlo Park (1983)

  com uma edição em Português:
- Castellan, G., *Fundamentos de Físico-Química*, LTC ed., Rio de Janeiro (1986)
- Fried, V.; Blukis, U.; Hameka, H. F., *Physical chemistry*, Collier-MacMillan, New York (1977)
- McQuarrie, D. A.; Simon, J. D., *Physical chemistry*, University Science Books, Sausalito (1997)
- Chang, R. *Physical chemistry*, University Science Books, Sausalito (2000)
- Levine, I. N. *Physical chemistry*, 5th ed., McGraw-Hill, New York (2002)
- Wedler, G. *Manual de Química Física*, ed. Fundação C. Gulbenkian, Lisboa (2001)
- Atkins, P.; de Paula, J. *Physical Chemistry*, 7th ed., Oxford Univ. Press, Oxford (2002)

Tem sido chamada a atenção dos estudantes para publicações de circulação mais restrita (mas disponíveis nas bibliotecas departamentais da FCTUC), mais orientadas para os aspectos experimentais da Termodinâmica e para a fixação de valores rigorosos de propriedades termodinâmicas das substâncias:

- *Experimental Thermodynamics*. Vols. I a VI, editados para a IUPAC sob responsabilidade de consagrados autores, em 1968, 1975, 1991, 1994, 2000 e 2003

- *Chemical Thermodynamics, Specialist periodical reports*, vols. 1 e 2, Chemical Society, London (1973, 1978)
- *International Thermodynamic Tables of The Fluid State*, editados para a IUPAC pela Pergamon Press, Oxford, e pela Blackwell, Oxford, em onze monografias, publicadas nas décadas de 1970, 1980 e 1990, cada uma delas dedicada a uma substância simples,

bem como para a publicação das lições e comunicações plenárias em importantes congressos de Termodinâmica, de que singularizamos as que foram publicadas pela American Chemical Society e pela Dechema dedicadas aos temas *Phase equilibria and fluid properties in the chemical industry* e *Equations of State* (*in Engineering and Research*).

(Página deixada propositadamente em branco)

Índice alfabético

A
Actividade 506, 510
alotropia 209
ASOG 577
azeótropo 439
azeótropo heterogéneo 450

B
BUBL*P* 601
fluxograma 603, 610
bubble point 215
BUBL*T* 616
fluxograma 618

C
Cálculo *flash* 585, 624
fluxograma 627
calor de mistura 182
calor específico 67
calorímetro 68
adiabático 69
de fluxo 71, 79
de gelo 70
de isoperibol 69, 70
estático 71
isotérmico 69,70
campânulas 435
capacidade calorífica 67, 419
a pressão constante 68
a volume constante 68
do gás perfeito 82, 96
contribuição electrónica 112
contribuição da rotação interna 117
contribuição rotacional 103
contribuição translacional 99
contribuição vibracional 109
variação com a temperatura 83
de líquidos 131
de saturação 73
de sólidos 119
metálicos 130
regra de Kopp 129
lei cúbica 124
modelo de Einstein 121
representação analítica 82
teoria de Debye 124
variação com a pressão 85
variação com a temperatura 82
Clapeyron, E. 252

coeficiente de actividade 510
variação com a pressão 545
variação com a temperatura 545
coeficiente de dilatação cúbica 45
coeficiente de distribuição 492
coeficiente de expansão térmica 44
coeficiente de fugacidade 507
com eq. de estado cúbicas 527
com eq. de Peng-Robinson 528
com eq. de Redlich-Kwong 528
com eq. de Soave 528
com eq. de van der Waals 528
coeficiente de Joule-Thomson 92
coeficiente de partição 492
coeficiente de pressão térmica 44
coeficientes (relações entre) 86
coeficientes adiabáticos 64
coeficientes mecânicos 44
coeficientes térmicos 67
coeficientes de virial 307
cruzados 325
de misturas binárias 325
de misturas ternárias 325
determinação experimental 310
método de Burnett 311
método das expansões sucessivas 310
estimativa 383
segundo, terceiro, … 307, 383
variação com a temperatura 308
componente leve 586
componente pesado 586
componentes 160
complexões 30
compressibilidade 67
adiabática 64
isotérmica 44
de saturação 54
condensação 214
condensação retrógrada 428
constante
da lei de Henry 553
de Avogadro 5
de Boltzmann 30
de equilíbrio 145
de Planck 109
dos gases 12
constantes pseudocríticas 399
constituintes 159
contribuição combinatorial 577

contribuição residual 577
convenção de sinais 6
convenção assimétrica 511
convenção simétrica 511
conversão de temperaturas 24
corpo convexo 333
corpo paralelo 333
correcção de Poynting 539
covolume 326, 328
cristais primários 464
cristais secundários 468
cristais zonados 458
cristalização fraccionada 459
critério de Euler 10
critério de equilíbrio termodinâmico 39, 41
curva binodal 448, 485
curva de fusão 221, 291
curva de inversão 93
curva de saturação 221, 245, 290
curva de sublimação 221
curva de transição sólido-sólido 291
curva de vaporização 221, 245, 290
curva das pressões de vapor 221
curvas de arrefecimento 458
curvas de distribuição 491

D
Defeitos 469
densidade
  crítica 410
  de líquidos 410
  molar 46
  reduzida 410, 412
densidades ortobáricas 219
desmagnetização adiabática 75
deslocações 469
destilado 433
destilação 433
  fraccionada 435, 437
  por arrastamento de vapor 452
determinação de propriedades molares parciais 175
  método analítico 175
  método das funções de mistura 180
  método das intersecções 178
  método das propriedades molares aparentes 188
determinação experimental de coeficientes de virial 310
determinação experimental da velocidade do som 65
determinação experimental de α_P 45
determinação experimental de κ_T 54

determinação experimental de γ_V 61
dew point 215
DEW*P* 611
fluxograma 612
DEW*T* 622
fluxograma 623
diagramas binários 422, 426
diagramas generalizados da compressibiliddae 371
diagramas
$G(P, T)$ 200
(P, T) 220
do adamanteno 259
da água 225
do p-azoxianisole 226
do carbono 227
do dióxido de carbono 223
do enxofre 226
do ferro 225
do fósforo 226
do hélio 227
da sílica 239
diagramas (P, T, x, y) 423
diagramas (P, V_m) 213
diagramas (P, x, y) 429, 440
diagramas (T, x) 447, 457
diagramas (T, x, y) 431, 441, 449
diagramas (y, x) 443
diagramas ternários 480
diferencial exacta 10
dilatómetro 49, 51, 184
diluente 492
distribuição de Boltzmann 105

E
Efeitos quânticos 378
Einstein, A. 110
ELV 423
enantiotropia 210
energia de coesão da rede cristalina 289
energia de Gibbs 31
energia de Gibbs de mistura 550
energia de Helmholtz 31
energia interna 28, 31
configuracional 28
intrínseca 28
molecular 28
energia térmica 107
entalpia 31
de sublimação 291

entalpia
de sublimação a zero Kelvin 289, 293
de vaporização
variação com a temperatura 247
entalpia de excesso 560
entalpia de mistura 549
entalpia residual 414
envelhecimento 469
equação CPA 354
equação de
Adachi 355
Ambrose-Walton 403
Antoine 263
constantes 264
BACK 341
Boublik 340
BWR 323
parâmetros 324
Carnahan e Starling 331, 340
Clapeyron 242, 286, 547
Clausius-Clapeyron 248
Cragoe 266
Duhem-Margules 544
estado 11, 299
Frost-Kalkwarf 266
Frost-Kalkwarf-Thodos 403
Fuller 355
Gibbons 340
Gibbons-Rigby 340
Gibbs-Duhem 167, 170
Gibbs-Helmholtz 42
Gomez Nieto e Thodos 266, 404
Graetz 266
Guggenheim 340
Harmens e Knapp 355
Heyen 355
Holborn 313
Honning e Hook 266
Kamerlingh Onnes 313
Kim *et al*. 340
Kirichevsly-Ilinskaya 640
Krichevsky-Kasarnovsky 638
Longuet-Higgins e Widom 331
Margules 573
Martin 355
Patel e Teja 355
Peng e Robinson 353, 355
Pitzer 403
Rankine-Kirshhoff 262

equação de
Redlich-Kister 570
Redlich e Kwong 345, 355
Riedel 403
Riedel-Planck-Miller 403
SAFT 343
Scott 340
Simon 253
constantes 254
Soave 353, 355
Stryjek-Vera 355
Tait 56
Thiele 340
Trebble e Bishnoi 355
Twu *et al*. 355
van der Waals 326, 340, 355
constantes 331
van Laar 266, 573
Vetere 404
virial 307
de Berlim 313
de Leiden 313
virial truncada 313
Wagner 267
Wilson 473
Wrede 260, 403
Yu e Lu 355
equação de estado
CPA 354
cúbicas 345
SAFT 343
de Adachi 355
de BACK 341
de BWR 323
de Carnahan e Starling 331, 340
de Fuller 355
de Gibbons 340
de Gibbons-Rigby 340
de Harmens e Knapp 355
de Heyen 355
de Longuet-Higgins e Widom 331
de Martin 355
de Patel e Teja 355
de Peng e Robinson 353, 355
de Redlich e Kwong 345, 355
de Soave 353, 355
de Stryjek-Vera 355
de Trebble e Bishnoi 355
de Twu *et al*. 355

equação de estado
de van der Waals 326, 340, 355
de virial 307
de Berlim 313
de Leiden 313
de virial truncada 313
equilíbrio de fases 193, 241, 422
equilíbrio de fases das misturas 503
equilíbrio de massa 14
equilíbrio líquido+gás 630
equilíbrio líquido+líquido 653
equilíbrio líquido+vapor 585
equilíbrio sólido+gás 647
equilíbrio sólido+líquido 661
equilíbrio mecânico 14
equilíbrio químico 14
equilíbrio térmico 14, 16, 17
equilíbrio termodinâmico 13
em sistemas heterogéneos fechados 196
equilíbrios trifásicos 679
escala de temperatura
absoluta 18
Celsius 25
empíricas 18
Fahrenheit 25
IPTS-68 22
ITS-90 22
tabela de conversão 689
Kelvin 25
Rankine 25
estado 8
estado estacionário 13
estado de equilíbrio termodinâmico 13
estado termodinâmico 10
estados correspondentes 367
teoria microscópica 377
estrutura eutética 469
estruturas cristalinas 228
eutético 464
expansibilidade isobárica 44
expansibilidade de saturação 47

F
Factor acêntrico 353, 377
factor de compressibilidade 93, 306, 369
tabela 370
tabela de z^0 e z^1 373, 379
factor de compressibilidade crítico 370
factor de forma 333

fase 7
fase extracto 495
fase refinado 495
fase resíduo 495
fase solvente 495
fluido de esferas rígidas 230
fluido supercrítico 217, 227
fluidos normais 377
fluidos simples 377
fórmula de Mayer 90
fracção mássica 462
fracção molar 12
fracção volumétrica 574
fronteira 5
fugacidade 506
  cálculo da 512
  das substâncias puras em fases condensadas 534
  definição 507
  regra das fugacidades 547
  variação com a composição 544
  variação com a pressão 542
  variação com a temperatura 543
função de Debye 124
função de Einstein 109
função de Gibbs 31
função de Gibbs molar parcial 166
função de Helmholtz 31
função de Planck 34
funções de estado 10
funções de excesso 559
funções de Massieu 34
funções termodinâmicas residuais 414
fusão incongruente 477

G
Gás perfeito 300
Giauque, W. F. 152
Gibbs, J. W. 32

H
Helmholtz, H. 32

I
Imiscibilidade 442
integração exacta da equação de Clapeyron 286
interfase 7

J
Joule, J. P. 29

K
Kamerlingh Onnes, K. 306
Kelvin, Lord 26
kelvin 18, 25

L
Laminagem 92
LCST 448, 656
lei de
  Boyle 213
  Cailletet e Mathias 218
  Dalton 305
  diâmetros rectílineos 218
  distribuição de Boltzmann 105
  Dulong e Petit 120
  Henry 552
  Hooke 104
  Raoult 589
Lewis e Randall
  regra das fugacidades 547
Lewis, G. N. 508
linha *liquidus* 456
linha *solidus* 456
linha *solvus* 468
linha *vaporus* 456
líquido sobrearrefecido 460

M
Massa reduzida 105
Maxwell, J. C. 35
método das intersecções 178
método das misturas 76
método de McCann e Danner 387
método de Joback 231
método de Johnson e Huang 131, 132
método de Viswanath e Kulor 281
método de Wilson e Jasperson 233
mistura 180
mistura eutética 464
mistura gasosa perfeita 301
  propriedades de mistura da 301
mistura ideal 185, 439, 547
  energia de Gibbs molar da 550
  entalpia molar da 549
  entropia molar da 551
  propriedades de mistura da 548
  volume molar da 549
modelo gama-fi 587
modelo heterogéneo 586, 587

modelo homogéneo 586, 587
modelo de Einstein 121
modos normais de vibração 104
molalidade 190
mole 8
momento dipolar reduzido 386
monotropia 210
mudanças de fase 242

N
Nersnt, W. 152
número de complexões 30
número de componentes 160
número de graus de liberdade 198
número de ondas 109
    dos modos normais de vibração 112

O
Ortobáricas
    densidades, volumes 219

P
Parâmetro de solubilidade 574
    tabela 575
parâmetros binários 362
parâmetros cruzados 362
picnómetro 47, 50
Pitzer, K. 353
plait point 484
Planck, M. 110
polimorfismo 209
polinómios de Chebyshev 266
ponto azeotrópico 439
ponto crítico 214, 216, 222
    tabela 693
ponto de enlace 484
ponto eutético 464
ponto peritético 478
ponto triplo 207,222
    tabela 208
Poynting, correcção de 539
potencial químico 163
potenciais termodinâmicos 41
pratos 435
pressão de saturação 215
pressão de vapor 215, 402
    determinação experimental 271
pressão interna 326
pressão parcial 161, 305

pressão reduzida 367
pressão térmica
coeficiente de 44
de saturação 62
princípio da equipartição da energia 100
princípio dos estados correspondentes 365, 367
com três parâmetros 370
Princípios da Termodinâmica
Primeiro princípio 28
Princípio (–1) 11
Princípio zero 14
Segundo princípio 29,39
expressão combinada 30
Terceiro princípio 135, 137, 146
propriedades
críticas, estimativa 230
de mistura 180
da mistura ideal 548
específicas 8
extensivas 8
intensivas 8
molares 8
molares parciais 165, 176
método analítico 135
método das funções de mistura 180
método das intersecções 178
métodos das propriedades molares aparentes 178
reduzidas 366
propriedades termodinâmicas de excesso 539

Q
Quadrado termodinâmico 36

R
Razão – K 586
diagrama de De Priester 597
recozimento 479
regra da alavanca 473
regra das fases 197, 199
regra das fugacidades (Lewis e Randall) 547
regra de Kistiakovsky 280
regra de Kopp 129, 132
regra de Maxwell 347
regra de Trouton 278
regra de Watson 281
regras de combinação 362,363
regras de Kay 399
regras de mistura 362
de 1-fluido 362

relação de Euler 87
relação termodinâmica fundamental 36
relações entre coeficientes 86
relações de Maxwell 35
resíduo 433

S
Sistema 5
  aberto 6
  binário 161
  fechado 6
  heterogéneo 7
  heterogéneo fechado 193
  homogéneo 7
  isolado 6
  quaternário 161
  solutrópico 493
  ternário 161
solubilidade 630
solubilidade ideal 633
soluções regulares 573
soluto 180
solvente 180, 492
som
  velocidade do 65
steam tables 135

T
Temperatura 17
temperatura característica 109
  de Debye 124
  de Einstein 122
temperatura crítica de solubilidade 448
temperatura de Boyle 308
temperatura reduzida 367
teoria de Debye 124
termómetro 18
tie-lines 485
Thomson, W. 26
transformação
  de Legendre 33
  eutética 464, 479
  eutectóide 479
  monotética 479
  peritética 478, 479
  peritectóide 479
  reversível 15
  sintética 479

transições
de primeira ordem 242
de segunda ordem 243
transições-λ 243

U
UCST 448, 656
UNIFAC 577

V
Vapor 215
vaporização parcial instantânea 585
variância de um sistema ou de uma fase 198
variáveis
independentes 10
variáveis
reduzidas 366
termodinâmicas 9
velocidade do som 65
velocidade da luz no vazio 109
volume de excesso 187
volume de mistura 549
volume de uma molécula 328
volume específico 9
volume excluído 328
volume molar aparente 189
volume molar reduzido 367
volume molar parcial 166
a diluição infinita 172
determinação experimental 183
volume próprio de uma mole de moléculas 329
volumes molares ortobáricos 219

(Página deixada propositadamente em branco)

Série
Ensino
•
Imprensa da Universidade de Coimbra
Coimbra University Press
2006