MINIMIZANDO A ENERGIA LIVRE DE GIBBS NUMA CAIXA. UMA NOVA ABORDAGEM PARA O PROBLEMA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

LUIZ NÉLIO HENDERSON GUEDES DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: MARTIN TYGEL

IMECC-UNICAMP 1993





MINIMIZANDO A ENERGIA LIVRE DE GIBBS NUMA CAIXA. UMA NOVA ABORDAGEM PARA O PROBLEMA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Este exemplar corresponde a redação final da tese devidamente corrigida e defendida pelo Sr. Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira e aprovada pela Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Martin Tygel Prof. Dr. Paulo Jorge Serpa Paes Leme Prof. Dr. José Antonio Martínez Perez Prof. Dr. Antonio Claudio F. Correa Prof. Dr. Lúcio Tunes dos Santos

Campinas, 02 de dezembro de 1993

Prof. Dr. 14

Tese apresentada ao Instituto de Matemática, Estatística e Ciência da Computação, UNICAMP, como requisito parcial para a obtenção do Título de DOUTOR em Ciências Matemáticas.

À minha querida esposa Nelza, à minha filha Ana Luiza, e ao meu amigo P.J..

.

MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador Professor Martin Tygel pelas numerosas discussões e sugestões, pela orientação amiga, segura e não coerciva.
- Ao meu coorientador e grande amigo Professor Paulo Jorge Serpa Paes Leme, a quem devo palavras para expressar minha gratidão e imenso carinho.
- À Dra. Sandra Santos por ter lido o manuscrito, apontado falhas e sugerido inumeras correções. A ela serei eternamente grato.
- Aos professores José Mário Martinez e Lúcio Tunes dos Santos, pelas sugestões relacionadas com os métodos de programação não-linear, utilizados nesse trabalho.
- Ao Professor Antonio Claudio França Correa pelas sugestões relacionadas com a "física do problema".
- Aos colegas e professores do Departamento de Matemática Aplicada da UNICAMP.
- Ao CNPq, pela bolsa de estudos, que permitiu a realização desse trabalho.

RESUMO

O problema do equilíbrio líquido-vapor, de grande interesse na indústria de óleo e gás natural, é remodelado de forma a se obter um problema de minimização de uma função altamente não-linear com restrições lineares. Essa função é a energia livre de Gibbs molar escrita em termos das variáveis intensivas, onde a restrição linear cria um conjunto factível na forma de uma caixa em R^n .

O problema da estabilidade termodinâmica é também remodelado a fim de se obter uma formulação matemática inteiramente análoga ao problema de equilíbrio líquido-vapor. Métodos numéricos de otimização são usados para resolver ambos os problemas. Essa abordagem é nova e está inteiramente de acordo com os fundamentos da termodinâmica clássica.

ABSTRACT

The liquid-vapor equilibrium problem, of great interest in oil and natural gas industry is approached throught the minimization oh a highly non-linear function with linear restrictions. This function is the molar Gibbs free-energy written in term of intensive variables, where the linear restriction is seen as a box in \mathbb{R}^n .

The themodynamic stability problem is also reviewed in order to obtain a rigorously equivalent mathematical formulation for the liquid-vapor equilibrium problem. Optimization numerical methods are used to solve both problems. This approach is perfectly in sintony with the classical thermodynamics basis. It is an inference naturally suggested by the general increase of entropy which accompanies the changes ocurring in any isolated material system that, when the entropy of the system has reached a maximum, the system will be in a state of equilibrium. Although this principle has, by no means, escaped the attention of physicists, its importance does not appear to have been duly appreciate. Little has been done to develop the principle as a foundation for the general theory of thermodynamic equilibrium.

The general criterion for equilibrium can be stated simply and precisely: for the equilibrium of any isolated system, it is necessary and sufficient that, in all possible variations of the state of the system which do not alter its energy, the variation of its entropy shall either vanish or be negative.

J. Willard Gibbs

ÍNDICE

PRE	EFÁCIO		1	
I	A Primeira Lei da Termodinâmica			
	1.1	O que é a Termodinâmica	6	
	1.2	Grandezas Primitivas	6	
		1.2.2 Tempo e Comprimento	6	
		1.2.2 Massa	6	
		1.2.2 Força	7	
		1.2.3 Temperatura	8	
	1.3	Sistemas, suas Vizinhanças, Fronteiras e Paredes	9	
	1.4	Estado de Equilíbrio e Coordenadas Termodinâmicas	10	
	1.5	Variáveis Extensivas e Intensivas	11	
	1.6	Processos e Mudanças de Estado	11	
	1. 7	O Objetivo Básico da Termodinâmica	13	
	1.8	Grandezas Derivadas	14	
		1.8.1 Volume e Pressão	14	
		1.8.2 Trabalho	15	
	1.9	Calor	18	
	1.10	A Energia Interna	19	
	1.11	O Enunciado da Primeira Lei	20	
	1.12	A Entalpia	21	
	1.13	O Calor Específico	22	
П	O Co	mportamento PvT das Substâncias Puras	24	
	2.1	Substâncias Puras	24	
	2.2	Diagramas PvT	24	

	2.3	A Equação de EstadoVirial	28	
	2.4	Equações de Estado do Terceiro Grau	32	
		2.4.1 A Equação de van der Waals	32	
		2.4.2 A Equação de Redlich-Kwong	34	
		2.4.3 Correlações para Z e o Fator Acêntrico	35	
Ш	A Se	egunda lei da Termodinâmica	38	
	3.1	Máquina Térmica e Refrigerador	38	
	3.2	Enunciados da Segunda Lei	41	
	3.3	Equivalência entre os Enunciados de Kelvin-Planck e de Clausius	42	
	3,4	Processos Reversíveis	43	
	3.5	Ciclo de Carnot	45	
	3.6	Teorema de Carnot	47	
	3.7	A Escala Termodinâmica de Temperatura	49	
	3.8	A Entropia de um Gás Ideal	50	
	3.9	A Desigualdade de Clausius	52	
	3,10	A Função Entropia	54	
	3.11	O Princípio do Crescimento da Entropia	55	
IV	A Formulação de Gibbs			
	4.1	Introdução	57	
	4.2	Os Postulados	57	
	4.3	As Definições Formais de Temperatura, Pressão e de Potencial Químico	60	
	4.4	Parâmetros Intensivos Entrópicos	63	
	4.5	Condições Necessárias para o Equilíbrio Termodinâmico	64	
		4.5.1 Equilíbrio Térmico	65	
		4.5.2 Equilíbrio Mecânico	66	
		4.5.3 Equilibrio com Relação ao Fluxo de Materia	68	
	4.6	A Relação de Gibbs-Duhen	70	
	4,7	O Espaço das Configurações Termodinâmicas	71	

	4.8	Formulações Alternativas	74		
		4.8.1 Os Princípios da Máxima Entropia e da Mínima Energia			
		4.8.2 Transformada de Legendre	79		
		4.8.3 Relações Fundamentais Alternativas	86		
		4.8.4 Principios de Extremos Alternativos	91		
	4.9	Estabilidade Termodinâmica	93		
V	Con	Comportamento Qualitativo			
	5.1	Sistemas com um Único Componente	102		
	5.2	Sistemas com Dois Componentes	105		
	5.3	Sistemas Multicomposicionais	109		
	5,4	A Regra das Fases de Gibbs	111		
VI	Exp	Expressões Analíticas para as Funções Termodinâmicas			
	6.1	A Fugacidade de Substâncias Puras	113		
	6.2	A Fugacidade de um Componente numa Mistura	115		
	6.3	Formulações Integrais	119		
	6.4	A Equação de Soave-Redlich-Kwong	129		
	6.5	A Equação de Peng-Robinson	133		
VII	Moo	lelagem Matemática do Problema do Equilíbrio Líquido-Vapor	134		
	7.1	Princípios Básicos	134		
	7.2	O Problema do Equilíbrio Líquido-Vapor	135		
	7.3	A Equação de Gibbs-Duhen	140		
	7.4	O Gradiente da Energia Livre de Gibbs Molar	141		
	7.5	A Hessiana da Energia Livre de Gibbs Molar	144		
	7.6	O Teste da Estabilidade	145		
vШ	O M	létodo Numérico	150		
	8.1	Aspectos Gerais	150		

	8.2	Aspectos Locais do Método de Newton	151
	8.3	A Estratégia da Busca Linear	153
	8.4	A Direção de Newton Modificada de Gill e Murray	155
	8.5	O Algorítmo Empregado	161
	8.6	Os Dados Iniciais	164
IX	Res	ultados, Conclusões e Perspectivas Futuras	166
	9.1	Aspectos Gerais	166
	9.2	Exemplo 1	166
	9.3	Exemplo 2	169
	9.4	Exemplo 3	170
	9.5	Exemplo 4	171
	9.6	Exemplo 5	173
	9.7	Conclusão	174
	9. 8	Perspectivas Futuras	175
Apên	dice A	- O Cálculo da Derivada Parcial $\frac{\partial \mu_i}{\partial X_j}$	176
Apên	dice B	- O Método da Substituição Sucessiva	182
Referências Bibliográficas			185

.

PREFÁCIO

A necessidade da produção de óleo e gás estimulou o desenvolvimento de técnicas eficientes para aumentar a recuperação dos hidrocarbonetos de um reservatório de petróleo. Entre essas técnicas, a mais recente é a do deslocamento miscível. Essa técnica, baseada em princípios químicos, consiste em diminuir (ou eliminar) a tensão superficial existente entre o óleo e o fluido injetado no reservatório, permitindo que eles se misturem. Um exemplo de deslocamento miscível é a injeção de CO_2 (dióxido de carbono) em um reservatório do tipo *Black Oil*. Técnicas envolvendo deslocamentos miscíveis são também usadas no processo de reciclagem de gás em reservatórios de *Óleo Volátil* e de *Gás Condensado*. Outro exemplo de deslocamento miscível ocorre na injeção de CO_2 em reservatórios de *Óleo Volátil* ou injeção de N_2 (Nitrogênio) em reservatórios de *Gás Condensado*.

O aparecimento de tais técnicas tem exigido o desenvolvimento de modelos sofisticados que permitam uma simulação mais realística do escoamento multifásico em um reservatório, onde a transferência de massa ocorre entre as fases fluidas. Tais modelos, chamados de *Composicionais*, [8], [10], [12], [20], [25], [35], [50], [61] e [64], consideram que as fases óleo e gás no interior do reservatório são formadas de uma variedade de componentes químicos (hidrocarbonetos), e que essas fases se mantém em equilibrio termodinâmico durante todo o tempo. Em vista disso, o cálculo do quilíbrio líquido-vapor constitui um subproblema relevante nos modelos composicionais, [13], [28], [29], [34], [36], [58] e [59].

O seu emprego, juntamente com uma equação de estado, é necessário para predizer o equilibrio do sistema constituido de fases fluidas que coexistem durante a simulação da injeção de um gás miscível num reservatório de petróleo, [13] e [35]. O sucesso de tal simulação depende não só duma correta predição da fração molar de cada componente químico em cada fase, como também duma correta predição do número de fases presentes no sistema. A predição incorreta de equilíbrio multifásico resulta na determinação de valores indesejáveis para as várias propriedades dos fluidos tais como a densidade, viscosidade, etc. Esses valores incorretos devem afetar de uma forma adversa os resultados da simulação, prejudicando sensivelmente a etapa de predição do processo de recuperação de petróleo.

Modelos Composicionais são formados por equações diferenciais parciais de evolução que descrevem os fenômenos mecânicos envolvidos no escoamento no meio poroso. Associado a tais equações encontra-se o problema de equilíbrio líquido-vapor modelando os fenômenos termodinâmicos que surgem com a transferência de massa entre as fases, ou com o aumento dos hidrocarbonetos já existentes no reservatório. Portanto, o cálculo do equilíbrio líquido-vapor num simulador composicional constitui um subproblema cujo emprego é exigido a cada passo de tempo e em cada ponto da grade de discretização, chegando muitas vezes a consumir em torno de 50% do tempo de computação. Em vista disso, um algorítmo que possa predizer corretamente o equilíbrio multifásico e que seja eficiente a fim de minimizar o tempo de computação é sem dúvida nenhuma uma ferramenta altamente desejada numa simulador composicional, [13] e [34].

Os princípios da termodinâmica do equilíbrio foram estabelecidos corretamente por J. W. Gibbs, há cerca de 100 anos [14], [15] e [16]. Uma lúcida apresentação dos seus fundamentos encontra-se no livro de Callen [5], cuja primeira edição data de 1960. Da teoria apresentada nos trabalhos referidos acima, percebe-se que o problema do equilibrio líquido-vapor pode ser

modelado como um problema de otimização. Por outro lado, métodos numéricos eficientes para minimizar (ou maximizar) funções não-lineares não possuem mais de 30 anos de existência. Certamente esse fato contribuiu para que a comunidade de simulação de reservatórios tenha evitado por muito tempo resolver o problema de equilíbrio líquido-vapor com o enfoque da programação não-linear. A primeira formulação do problema do equilíbrio com o enfoque referido acima surgiu na comunidade de simulação de reservatórios a menos de 10 anos com os trabalhos de J. A. Trangenstein, [58] e [59]. Sua formulação consiste na minimização da energia livre de Gibbs com restrições lineares de igualdade e desigualdade, sendo as variáveis do problema os parâmetros extensivos representados pelos números de moles de cada componente químico em cada fase. Antes disso muitos algoritmos baseados no método da substituição sucessiva [40], foram empregados. Tais algorítmos utilizam condições necessárias (mas não suficiente) de primeira ordem, juntamente com algumas equações de balanço, afim de resolver o problema do equilíbrio líquido-vapor, com o emprego de uma equação de estado. No entanto, a dificuldade de convergência desse método quando a mistura encontra-se próxima ao seu ponto crítico, levou vários autores em busca de outras alternativas. Fussel e Yanosik, [13], foram os primeiros a empregarem o método de Newton para resolver o sistema não-linear representando o balanco de fugacidade de cada componente nas fases líquido e vapor. Tal sistema constitui a condição necessária, mas não suficiente, para um mínimo de energia livre de Gibbs, referida acima. Mais tarde Nghiem, Aziz e Li, [34], propuseram o emprego do método hibrido de Powell para resolver esse mesmo sistema não-linear sempre que o método de substituição sucessiva se tornar lento e ineficiente. Nesse último trabalho, os autores sugerem vários critérios que determinam guando o método de substituição sucessiva tem de ser interrompido e o processo iterativo deve então ser transferido para o método de Powell. Dessa forma o algorítmo de Nghiem, Aziz e Li consiste de uma aceleração para o método de substituição sucessiva.

As variáveis usadas no método de substituição sucessiva são as frações molares de cada componente químico em cada fase mais a fração molar da fase vapor na mistura. No método de Newton empregado por Fussell e Yanosik e no método de Powell usado por Nghiem, Aziz e Li, as variáveis são as (r-1) frações molares dos componentes químicos na fase vapor mais a fração molar da fase vapor na mistura, ou as (r-1) frações molares dos componentes químicos na fase líquido mais a fração molar da fase líquido, onde r representa o número de componentes químicos na mistura líquido-vapor. A escolha dessas variáveis obedece o critério da fase dominante sugerido por Fussell e Yanosik, ou seja, se a fase líquido é a fase dominante, então as variáveis da fase vapor são as escolhidas e vice-versa. Um aspecto positivo desse critério é o de diminuir o número de parâmetros do problema, reduzindo esse número a r variáveis.

Mudando um pouco mais a estrutura do problema do equilíbrio multifásico, Mehra, Heidemann e Aziz, [29], sugerem trocar o problema de minimização da energia livre de Gibbs, pelo problema de minimizar a norma dos quadrados das diferenças dos potenciais químicos em cada fase. Outros trabalhos baseados apenas em condições necessárias de primeira ordem podem ser vistos em Nghiem e Li, [37], e em outras referências encontradas na literatura (veja por exemplo [19], [21], [30], [36], [47] e [49]).

No presente trabalho descreve-se uma nova formulação para o problema do equilíbrio líquido-vapor. Do ponto de vista físico a formulação apresentada segue rigorosamente os conceitos básicos da termodinâmica de Gibbs, [14], [15] e [16]. Do ponto de vista matemático, trata-se de minimizar a função energia livre de Gibbs molar com restrições lineares na forma de uma "caixa em R'". Sendo portanto um problema de minimização de uma função não-linear com restrições lineares, o qual é estudado no âmbito da programação não-linear, [18] e [32].

Alguns pontos positivos dos trabalhos anteriores foram incorporados na presente formulação; por exemplo, ao contrário da formulação de Trngenstein, emprega-se as variáveis intensivas. Tal escolha é a mesma utilizada por Fussel e Yanosik [13], sendo que eles não lançam mão de um modelo a ser otimizado. A escolha das variáveis intensivas, como será visto, fornece uma maneira natural de se expressar a energia livre de Gibbs molar da mistura líquido-vapor como função de apenas r variáveis independentes, todas pertencentes a uma mesma fase. Assim, na presente formulação o número de variáveis do problema é igual ao número de componentes químicos presentes no estado de equilíbrio do sistema líquido-vapor, o que de acordo com a regra das fases de Gibbs é exatamente o menor número de variáveis independentes que podem ser usadas para descrever um equilíbrio do tipo bifásico, [5]. Essa escolha de variáveis conduz a um problema totalmente escalado, onde todas as variáveis mantêm-se entre zero e um. Este aspecto é importante principalmente em situações próximas aos pontos de bolha ou de orvalho. Nessas regiões, a energia livre de Gibbs escrita em termos das suas variáveis extensivas, um total de 2r variáveis, referentes aos números de moles dos componentes em ambas as fases, possui uma matriz Hessiana que encontra-se em duas escalas diferentes, como ocorre nos trabalhos de Trangenstein, [58] e [59]. A escala maior refere-se à fase dominante e a escala menor refere-se à fase que começa a surgir ou está prestes a desaparecer. Este fato pode afetar os métodos de otimização que utilizam direções de descida geradas a partir de informações relacionadas com as derivadas da função objetivo, tais como o método de Newton ou tipo-Newton, veja [18]. Além do mais, deve-se enfatizar que as variáveis intensivas são sem dúvida as de interesse nos modelos composicionais comumente utilizados pelas indústrias de petróleo, os quais são descritos em Fussel e Fussel, [12]; Nghiem, Fong e Aziz, [35]; Coats, [8]; Young e Stephenson, [64]; e outros.

Só faz sentido resolver o poblema do equilíbrio líquido-vapor se o sistema estudado encontra-se de fato no referido estado bifásico. Visto que sistemas fluidos constituídos de um ou mais componentes químicos podem, sob vários valores de temperatura, pressão e composição, apresentar estados de equilíbrio onde exibem apenas uma única fase, faz-se necessário antes de se resolver o problema do equilíbrio líquido-vapor realizar-se um teste de estabilidade a fim de se determinar o número de fases presentes no dado sistema. Com esse objetivo, neste trabalho é desenvolvido um teste de estabilidade o qual é baseado no *Critério do Plano Tangente*, inicialmente descrito por Gibbs em [14] e [15], e que ganhou importância na área de petróleo com os trabalhos de Baker, Pierce e Luks, [2] e Michelsen, [30]. Matematicamente falando, o teste de estabilidade desenvolvido aqui, consiste na minimização de uma função objetivo não-linear, a distância da energia livre de Gibbs molar ao seu plano tangente, sujeita a restrições lineares na forma de uma "caixa em R^r ". Dessa forma, o problema do equilíbrio líquido-vapor e o teste da estabilidade aqui denvolvidos são problemas de otimização que apresentam a mesma estrutura matemática. Além de serem descritos utilizando-se o mesmo tipo de variável, os parâmetros intensivos do sistema.

Esse par de problemas de minimização é resolvido empregando-se um método de otimização geralmente usado em problemas sem restrições. Isto se justifica visto que a solução procurada nunca se encontra na fronteira da caixa. O algorítmo utilizado baseia-se no método de Gill e Murray, [17], o qual utiliza uma busca linear numa direção de Newton modificada. Esse método, que é adaptado para as circunstâncias do problema, se vale de técnicas eficientes e já estabelecidas na área de otimização não-linear, [18]. Ele permite que a estrutura simétrica da matriz Hessiana da função objetivo seja explorada a fim de se buscar uma convergência local quadrática, ou ao menos superlinear. Tal ordem de convergência é relevante na resolução do problema do equilíbrio líquido-vapor, sendo uma das motivações para o emprego de métodos de otimização na resolução desse tipo de problema, visto que o método da substituição sucessiva apresenta apenas convergência linear, [59].

Com o propósito de se dar suporte teórico aos modelos aqui deduzidos e para se cumprir um dos objetivos deste trabalho, o de se disponibilizar a termodinâmica de Gibbs como uma teoria efetivamente apropriada para a modelagem de problemas de equilíbrio termodinâmico com o enfoque da otimização, os quais podem e devem ser resolvidos por métodos numéricos oriundos da programação matemática, desenvolve-se no Capítulo IV, baseado nas referências [5], [14], [15], [16] e [57], os fundamentos da formulação de Gibbs. A teoria desenvolvida, a qual sustentase em princípios de extremo, é abrangente e com ela pode-se modelar não apenas o problema do equilíbrio líquido-vapor, mas certamente uma ampla classe de problemas termodinâmicos de interesse científico e tecnológico.

Objetivando-se manter o texto autocontido e pensando-se no leitor não especializado, desenvolve-se nos três primeiros capítulos os aspectos básicos da termodinâmica clássica, cujo conteúdo é parte integrante de textos comumente usados nos cursos de engenharia, veja [22], [51], [53] e [55], por exemplo. Nos três capítulos iniciais o leitor não familiarizado com a termodinâmica terá a oportunidade de fazer seus primeiros contactos com conceitos fundamentais como, por exemplo, sistemas e vizinhanças, estados de equilíbrio, coordenadas termodinâmicas, variáveis extensivas e intensivas, energia interna, primeira lei da termodinâmica, entalpia, entropia, segunda lei da termodinâmica, propriedades (críticas) de substâncias puras, forcas de van der Waals, equação de estado, etc. Conceitos desse tipo são fundamentais para um perfeito entendimento da teoria desenvolvida nos demais capítulos. Por exemplo, o leitor familiarizado com conceitos de energia interna, entropia e segunda lei da termodinâmica aceitará com naturalidade os postulados básicos enunciados no início do Capítulo IV, os quais formam a base da teoria de Gibbs; e perceberá claramente que o princípio da máxima entropia, que dá origem aos demais princípios de extremo, é na realidade um enunciado para a segunda lei da termodinâmica, o qual não envolve os conceitos de máquina térmica e refrigerador que estão irremediavelmente atrelados nos enunciados de Kelvin-Planck e Clausius, fazendo com que esses enunciados da segunda lei assumam características de interesses específicos destinados à certos ramos da engenharia.

No Capítulo VI desenvolve-se expressões analíticas para as prinicipais funções termodinâmicas, isto é feito seguindo-se os passos dos trabalhos de Beattie [3] e [4], referências clássicas na área da modelagem termodinâmica das propriedades volumétricas de substâncias puras e de misturas de substâncias reais. De posse dessas expressões analíticas pode-se, com o auxílio de equações de estado, quantificar as relações termodinâmicas fundamentais, desenvolvidas no Capítulo IV, tendo-se dessa forma acesso à todas as informações relacionadas com sistemas termodinâmicos em qualquer estado de equilíbrio. Essas expressões analíticas são equações integrais que necessitam de equações de estado para a sua efetiva integração.

Os conceitos básicos sobre equações de estado são desenvolvidos no Capítulo II, lá descreve-se os aspectos teóricos relacionados com a equação do virial, de van der Waals, [60], e de Redlick-Kwong, [46]. Duas equações de estado mais realísticas, as quais têm mostrado eficiência na modelagem e simulação das relações PvT de substâncias puras e de misturas de multicomponentes encontradas em reservatórios de petróleo, são deduzidas no final do Capítulo VI. Essas equações são a de Soave-Redlick-Kwong e de Peng-Robinson, [54] e [38].

No Capítulo V apresenta-se e discute-se vários diagramas de fases que exibem aspectos típicos do comportamento físico de misturas constituídas de um ou mais componentes químicos. Esses diagramas são importantes e devem ser utilizados no entendimento dos aspectos qualitativos existente entre as várias relações envolvendo as propriedades de sistemas multifásicos. Nesse capítulo discute-se também os conceitos de ponto crítico, ponto de bolha e de ponto de orvalho; os quais têm grande importância no estudo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas fluidos encontrados em reservatórios de petróleo.

A modelagem proposta para o problema do equilibrio líquido-vapor e para o seu teste de estabilidade é desenvolvida no Capítulo VII. No Capítulo VIII expõe-se, de forma resumida, os principais aspectos teóricos e práticos do método numérico de otimização utilizado na resolução dos modelos desenvolvidos no Capítulo VII. Esse método pode também ser útil para resolver outros modelos de otimização oriundos da aplicação da teoria de Gibbs à problemas de equilíbrio termodinâmico. Finalmente, no Capítulo IX apresenta-se os resultados, as conclusões das simulações numéricas realizadas e as perspectivas para trabalhos futuros na área da termodinâmica do Equilíbrio.

CAPÍTULO I

A primeira Lei da Termodinâmica

1.1 O que é a Termodinâmica ?

A termodinâmica é uma ciência que estuda as propriedades globais da matéria e os processos pelos quais estas propriedades são alteradas. Primeiramente, pode-se considerar que a termodinâmica está dividida em duas grandes áreas: a termodinâmica clássica e a termodinâmica estatística. Na termodinâmica estatística a matéria é vista com um aglomerado de átomos, sendo a teoria quântica usada para estabelecer as propriedades individuais de cada átomo e com isto explicar o comportamento macroscópico da materia. A termodinâmica clássica é uma disciplina puramente macroscópica que lida com as mudanças médias que ocorrem entre grandes quantidades de moléculas, tendo como parâmetros globais o volume, a pressão, a temperatura, a energia, etc.

1.2 Grandezas Primitivas

Existem diversos conceitos primitivos os quais pode-se apreender sensorialmente e que formam a base de todas as medições físicas. Entre estes estão o tempo, o comprimento, a massa, a força e a temperatura, que podem ser encarados como grandezas primárias. Para cada uma delas deve ser estabelecida uma escala de medida, dividida em unidades de um tamanho particular. Os padrões universalmente aceitos são os do Sistema Internacional de Unidades, cuja sigla é SI. Os outros sistemas de unidades relacionam-se ao sistema SI mediante fatores de conversão fixos. Além do SI considera-se também no presente trabalho o sistema inglês de unidades de engenharia.

1.2.1 Tempo e Comprimento

O conceito de tempo é bem determinado. A unidade fundamental de tempo é o segundo, com o símbolo s. Para períodos menores do que um segundo, são usados os termos milésimo de segundo $(10^{-3}s)$, micro-segundo $(10^{-6}s)$, nano-segundo $(10^{-9}s)$ e pico-segundo $(10^{-12}s)$.

O conceito de comprimento também é bem estabelecido. A unidade de comprimento no sistema SI é o metro (m). A unidade de comprimento no sistema inglês de engenharia é o pé (ft), definido como 0,3048m. A polegada é um submultiplo do pé definido como 2,540cm.

1.2.2 Massa

O conceito de massa também é bem definido, ele envolve a quantidade de matéria considerada. A unidade fundamental de massa, m, no sistema SI é o quilograma, com símbolo Kg. No sistema inglês de engenharia usa-se a libra-massa (lb_m) , definida como 0,45359237 Kg.

O número de átomos existente em 0,012Kg (12 gramas) de carbono-12 é igual a $6,02252 \times 10^{23}$. Este número é uma quantidade padrão conhecida como *número de Avogadro*, o qual será denotado por N_A . A massa molecular (as vezes chamadas erroneamente de peso molecular) de um dado componente químico é igual a massa de N_A moléculas deste componente. Um mol do componente químico é a quantidade de substância contida numa massa numericamente igual a sua massa molecular, ou seja, um mol tem N_A moléculas da espécie química considerada. Designando-se a massa molecular por M e o número de moles por N, então a massa da substância é dada por

$$m = NM \tag{1.1}$$

Se n é o múmero de moléculas da dada substância então segue-se da equação (1.1) que

$$N = \frac{n}{N_A} \tag{1.2}$$

Em uma mistura de r componentes químicos, denota-se o número de moles do componente j por N_i . A fração definida por

$$X_{j} = \frac{N_{j}}{\sum_{k=1}^{r} N_{k}}; \quad j = 1, 2, ..., r$$
(1.3)

é chamada de fração molar do componente j e $N = \sum_{j=1}^{r} N_j$ é o número total de moles da mistura.

Da equação (1.3) segue-se que $\sum_{j=1}^{r} X_j = 1$ e $0 \le X_j \le 1$ para todo j = 1, 2, ..., r.

1.2.3 Força

No sistem SI a unidade fundamental de força, F, é o newton, com símbolo N. Um newton é a força que aplicada a um corpo com massa de um quilograma lhe atribui uma aceleração de um metro por segundo ao quadrado. Esta definição está baseada na segunda lei de Newton, que exprime a proporcionalidade entre a força F e o produto da massa m pela aceleração a:

$$F = \frac{ma}{g_c} \tag{1.4}$$

onde $1/g_c$ é o fator de proporcionalidade. A equação (1.4), a qual relaciona quatro grandezas fundamentais (tempo, comprimento, massa e força) é válida para qualquer que seja o sistema de unidades empregado. Quando as unidades de tempo, de comprimento e de massa são definidas inicialmente, então a escolha da unidade de força determina o valor de g_c por intermédio da equação (1.4). No sistema SI, o newton é definido de modo a fazer g_c igual à unidade. Então pela equação (1.4),

$$1N = \frac{1kg.1m/s^2}{g_c}$$

e conseqüentemente

$$g_c = 1kg.m/N.s^2$$

As unidades de g_c podem ser encaradas de duas formas. Quando o newton é considerado uma unidade independente, g_c tem as unidades que acabamos de mencionar. No entanto, se o newton for encarado simplesmente como uma abreviação da unidade composta $Kg.m/s^2$, então g_c será adimensional, e a equação (1.4) poderá ser escrita como

No sistema inglês de engenharia a unidade de força é a libra-força, cujo símbolo é Ib_f . A libra-força é a força exercida pela gravidade sobre uma libra-massa de matéria num local em que a aceleração da gravidade tem o valor padrão de 32,1740 ft/s^2 . Então, 1 Ib_m recebe uma aceleração de 32,1740 ft/s^2 sob a ação de uma força de 1 Ib_f . A substituição destes valores na equação (1.4) dá

$$1 lb_f = \frac{1 lb_m . 32, 1740 ft / s^2}{g_c}$$

Tirando-se o valor de g_c ,

$$g_c = 32,1740 \frac{lb_m \cdot ft}{lb_f \cdot s^2}$$

Assim, no sistema inglês de engenharia, g_c é uma constante que tem dimensão e cujo valor numérico é igual à aceleração da gravidade, mas tendo unidades diferentes. Uma libra-força é equivalente a 4,4482216 N.

1.2.4 Temperatura

Existem duas escalas para a medida de temperatura, T, chamadas de Fahrenheit, ${}^{o}F$, (em homenagem a Gabriel Fahrenheit, 1686-1736) e a escala Celsius ${}^{o}C$. Estas escalas estão baseadas sobre a especificação do número de unidades entre o ponto de gelo e o ponto de vapor da água. As escalas Celsius tem 100 unidades entre estes dois pontos, enquanto que a escala Fahrenheit tem 180 unidades. Na escala Celsius os pontos de gelo e de vapor são representados por 0 e 100, respectivamente. Na escala Fahrenheit estes pontos são enumerados como 32 e 212. Outras divisões de igual tamanho são marcadas abaixo e acima destes pontos. Este procedimento gera o conceito de temperatura negativo, que correspondem a valores de temperaturas medidas abaixo de zero em ambas as escalas.

Como será mostrado mais adiante, a segunda lei da termodinâmica pode ser usada para se definir escalas de temperaturas absolutas possuindo somente valores positivos. A escala absoluta relacionada com à escala Celsius é chamada de escala Kelvin (em honra à Lord Kelvin, 1824-1907) e designa-se por K. A escala absoluta relacionada à escala Fahrenheit, é chamada de escala Rankine, e designa-se por $^{\circ}R$. O ponto zero de ambas as escalas representa o mesmo estado físico, e a razão de dois valores de temperatura T_1 e T_2 é o mesmo independente da escala usada, isto é

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)_{Rankine} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)_{Kelvin}$$

A relação entre as escalas é indicada na Figura 1.1, e obedece as seguintes equações

$${}^{o}F = 32,0 + \frac{9}{5}{}^{o}C$$
$${}^{o}R = \frac{9}{5}K$$
$${}^{o}R = {}^{o}F + 459,67$$
$$K = {}^{o}C + 273,15$$

K		°C		°F		°R
2273,15		2000		3632		4092,67
1773,15		1500		2732		3191,67
1273,15	<u> </u>	1000		1832	2 ⁷ .	2291,67
773,15	<u> </u>	500		932		1391,67
673,15		400		752		1211,67
573,15		300		572		1031,67
473,15		200		392		851,67
373,15		100		212,0	- <u></u>	671,67
273,15	<u> </u>	0		32,0		491,67
233,15		-40		-40	<u> </u>	419,67
173,15		-100	<u> </u>	-148	<u></u>	311,67

Figura 1.1 As relações entre as escalas de temperatura.

Escalas de temperaturas absolutas são também chamadas de escalas de temperaturas termodinâmicas. No sistema SI usa-se K enquanto que no sistema inglês de engenharia emprega-se $^{\circ}R$.

1.3 Sistemas, suas Vizinhanças, Fronteiras e Paredes

Na prática, a termodinâmica interessa-se por mudanças que ocorrem em alguma parte do universo. A região de interesse, a qual pode ser um certo volume no espaço ou uma quantidade de matéria, é chamada de *sistema*, o resto do universo é a sua *vizinhança*. Em outras palavras, a vizinhança é a porção de matéria ou região do espaço que reside fora do sistema selecionado para análise. A superfície que separa o sistema da sua vizinhança é chamada de *fronteira* do sistema. Como exemplo de um sistema termodinâmico considere uma massa de ar mantida sob pressão no interior de um tanque. A fronteira do sistema, neste caso, é a superfície interna do tanque e a vizinhança consiste do que resta dele e do meio ambiente, veja a Figura 1.2 a seguir.

Não deve-se confundir a fronteira com as paredes que separam o sistema do meio ambiente. De fato, uma parede possui espessura e ocupa um certo volume no espaço, enquanto que a fronteira do sistema, a qual pode ser real ou imaginária, é uma superficie e portanto possui volume nulo. Entretanto, em muitos casos, como no da Figura 1.2, as paredes determinam a localização das fronteiras do sistema. Em tais casos, a transferência de massa e calor, por exemplo, através das paredes implica na transferência de massa e calor através da fronteira do sistema.



Figura 1.2 Ar comprimido no interior de um tanque.

Uma classificação das fronteiras e das paredes do sistema deve ser baseada na propriedade dessas paredes em permitirem ou evitarem a transferência de massa, calor, etc. No que segue será dada uma classificação para paredes de um sistema, a qual vale também para a fronteira. Para ilustrar, considere dois sistemas separados por um pistão interno dentro de um cilindro fechado, veja a Figura 1.3. Se a posição do pistão é rigidamente fixada então uma parede, no caso o pistão, evita a redistribuição de volume entre os dois sistemas. Mas se o pistão é deixado livre então uma tal redistribuição é permitida. Nesse exemplo, o cilindro juntamente com o pistão rigidamente fixado constituem o que chama-se de uma parede restritiva com respeito ao volume, enquanto que o cilindro e o pistão móvel constituem uma parede não-restritiva com respeito ao volume. Em geral, uma parede que restringe um parâmetro extensivo (este conceito é definido na Seção 1.5) de um sistema de uma tal maneira que ele possua um valor definido e particular é dita restritiva com respeito aquele parâmetro, enquanto que uma parede que permite que o parâmetro mude livremente é dita não-restritiva com respeito ao referido parâmetro. Por exemplo, uma parede que é impermeável a um determinado componente químico é restritiva com respeito ao número de moles do respectivo componente. É convencional referir-se a uma parede que é restritiva ao fluxo de calor como adiabática. Se uma parede evita o fluxo de calor e trabalho ela é chamada de restritiva com respeito a energia. Um sistema é dito fechado se a sua fronteira é impermeável ao fluxo de matéria. Sistemas cujas fronteiras permitem o fluxo de matéria são chamados de abertas. Um sistema englobado por uma parede que é restritiva com respeito á energia, ao volume, e á todos os números de moles é dito isolado.



Figura 1.3 Dois sistemas no interior de um cilindro fechado, separados por um pistão.

1.4 Estado de Equilíbrio e Coordenadas Termodinâmicas

Considerando-se uma massa de água, reconhece-se que ela pode existir sob várias formas. Se está inicialmente líquida pode-se tornar vapor, após aquecida, ou sólida, quando resfriada. Assim água pode apresentar várias formas chamadas de *fases*, mais precisamente, uma fase de uma substância é definida como uma quantidade de matéria totalmente homogênea. Em cada fase a água pode existir a várias pressões e temperaturas ou, usando a terminologia

termodinâmica, em vários estados. Assim o estado de um sistema é identificado ou descrito por certas propriedades macroscópicas observáveis, chamadas de coordenadas termodinâmicas, ou variáveis de estado do sistema. Algumas das mais familiares são: temperatura, pressão e volume (em capítulos posteriores serão introduzidas outras propriedades termodinâmicas). Denomina-se sistema simples aquele que é macroscopicamente homogêneo e cujas coordenadas termodinâmicas não variam de um ponto a outro do sistema. Denomina-se sistema composto aquele que é formado por vários sistemas simples. Sistemas heterogêneos constituídos de mais de uma fase que encontram-se separadas entre si por meio de contornos chamados de fronteiras das fases, são exemplos típicos de sistemas compostos. Todo sistema, simples ou composto, tende na direção de um estado simples que independe da história específica do sistema. Muitas vezes a evolução na direção deste estado simples é rápida, em outros casos ela pode proceder com extrema lentidão. Mas todo sistema possui uma tendência natural para evoluir na direção de um estado no qual as propriedades são determinadas por fatores intrínsecos, e não por influências externas previamente aplicadas. Um tal estado terminal simples é chamado de estado de equilíbrio do sistema. Assim um sistema simples está em um estado de equilíbrio quando suas coordenadas termodinâmicas não mudam com o passar do tempo. Portanto, cada coordenada de um sistema simples em um dado estado de equilíbrio possui um valor bem definido, este valor é único, ou seja, é sempre o mesmo para um dado estado de equilíbrio, e independe do caminho (isto é, da história), pelo qual o sistema chegou até ele. Reciprocamente, o estado de equilíbrio de um simples é caracterizado ou descrito de forma única pelas suas coordenadas sistema termodinâmicas. As coordenadas termodinâmicas de um sistema composto são as coordenadas de todos os subsistemas simples que o constituem. Um sistema composto encontra-se em um estado de equilibrio se, e somente se, cada subsistema simples encontra-se num estado de equilíbrio.

1.5 Variáveis Extensivas e Intensivas

As variáveis ou propriedades termodinâmicas de um sistema que encontra-se num estado de equilíbrio podem ser divididas em duas classes gerais, as *intensivas* e as *extensivas*. Uma propriedade intensiva é independente da massa do sistema, enquanto que o valor de uma propriedade extensiva varia diretamente com a massa. Assim, se uma quantidade de matéria, em um dado estado de equilíbrio é dividida em duas partes iguais cada parte terá o mesmo valor das propriedades intensivas que a original e metade do valor das propriedades extensivas. Como exemplos de variáveis intensivas pode-se citar a temperatura e a pressão. A massa e o volume são exemplos de propriedades extensivas. As propriedades extensivas por unidade de massa, tais como o volume específico, são propriedades intensivas.

1.6 Processos e Mudanças de Estados

Como foi visto anteriormente, a descrição de um sistema termodinâmico requer a especificação das fronteiras que o separam da sua vizinhança. É por meio da manipulação das fronteiras que as variáveis do sistema são alteradas e processos são iniciados. Quando isto acontece diz-se que ocorreu uma mudança no estado do sistema. Assim um processo é caracterizado por mudanças que alteram o estado do sistema, veja a Figura 1.4.



Figura 1.4 Um processo altera o estado do sistema.

Na Figura 1.5 abaixo, o gás comprimido no interior do cilindro é considerado como o sistema. Se a fronteira do sistema é manipulada, realizando-se um processo de elevação do êmbolo, tem-se como consequência uma mudança de estado, pois a pressão decresce e o volume específico aumenta. Este processo de elevação do êmbolo pode ser realizado de várias maneiras, por exemplo um bico de Bunsen pode ser colocado sob o cilindro, neste caso a temperatura do gás aumenta e o êmbolo se elevará. Outra possibilidade é a elevação do êmbolo pela retirada de um dos pesos que se encontra sobre ele.



Figura 1.5 Exemplo de um sistema submetido a processos distintos.

Este exemplo ilustra dois tipos de processos distintos que podem ser realizados sobre o mesmo sistema, através de diferentes manipulações de sua fronteira. Vários processos são descritos pelo fato de que uma propriedade se mantém constante. O prefixo *iso* é usado para tal. Um processo isotérmico é um processo à temperatura constante, um processo isobárico é um processo à pressão constante e um processo isométrico é um processo à volume constante.

Considere que o sistema da Figura 1.6 está em um estado de equilibrio, estado A. No instante em que os pesos sobre o êmbolo são removidos o equilibrio deixa de existir, resultando no movimento do êmbolo para cima, até que um novo estado de equilíbrio seja atingido, após o êmbolo ter encontrado os batentes, estado B.

A pergunta fundamental que se impõe é a seguinte: uma vez que as variáveis de estado descrevem o estado de um sistema apenas quando ele está em equilíbrio, como pode-se descrever os estados de um sistema durante um processo, se o processo real só ocorre quando não existe equilíbrio?

O primeiro passo para se responder a pergunta acima, consiste na definição de um processo ideal, chamado de *processo quase-estático*. Um processo quase-estático é aquele formado por uma sucessão de estados de equilibrio. Muitos dos processos reais se aproximam bastante de um processo quase-estático e podem ser assim considerados como tal. Se os pesos do êmbolo da Figura 1.6 forem pequenos, e forem retirados um por um, o processo pode ser

considerado como quase-estático. Por outro lado, se todos os pesos forem removidos simultaneamente, o êmbolo se elevará rapidamente, até atingir os batentes. Neste caso o sistema não encontra-se em equilíbrio em tempo algum durante a mudança de estado, e consequentemente este processo não pode ser considerado como sendo quase-estático.



Figura 1.6 Exemplo de um processo quase-estático.

Para os processos formados por estados de não-equilíbrio, a termodinâmica limita-se a descrições do sistema nos estados de equilíbrio inicial e final, não estando habilitada a especificar cada estado através do qual o sistema passa, tampouco a rapidez com que o processo ocorre. Estas questões serão discutidas com mais profundidade na Seção 4.7.

1.7 O Objetivo Básico da Termodinâmica

O objetivo básico da termodinâmica é o estudo dos estados de equilíbrio de sistemas simples e das mudanças que ocorrem quando tais sistemas são submetidos a processos quaseestáticos. O estudo dos estados de equilíbrio de um sistema composto é feito através do conhecimento das propriedades dos estados de equilíbrio dos vários subsistemas simples que o compõem, e que podem ou não interagir um com os outros através das suas fronteiras pela troca de massa, pela transferência de calor, etc.

Vários problemas envolvidos na termodinâmica resumem-se num problema básico, o de determinar o estado de equilíbrio que resulta após a remoção de restrições internas de um sistema composto, constituído de dois ou mais sistemas simples. Considere, por exemplo, o sistema da Figura 1.3, este sistema é formado de dois subsistemas simples os quais estão restritos ao interior de um cilindro fechado e separados por um pistão. Suponha que as paredes do cilindro e do pistão são rígidas, impermeáveis ao fluxo de matéria e adiabáticas. Suponha também que a posição do pistão é firmemente fixada e portanto cada subsistema é isolado. Se agora libera-se o pistão, ele em geral procurará uma nova posição. Similarmente, se a condição de adiabaticidade da parede do pistão (fixado) for retirada, então o calor fluirá entre os dois subsistemas. Além disso se algum orificio for feito na parede do pistão então haverá uma redistribuição de matéria (e também de energia) entre os dois subsistemas. Portanto a remoção de alguma restrição resultará, em cada caso, no início de algum processo espontâneo. Tal processo só terminará quando os subsistemas atingirem um novo estado de equilíbrio, onde possuirão novos valores para as coordenadas $(T^{(1)}, P^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, T^{(2)}, P^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots,)$

1.8 Grandezas Derivadas

Há um grande número de grandezas termodinâmicas que são definidas em termos das grandezas primitivas discutidas na Seção 1.2. Estas grandezas derivadas são empregadas em virtude da conveniência prática. Algumas delas, como o volume e a pressão (já citadas nas seções anteriores), são tão comuns que quase não merecem discussão. Outras, como a energia interna e a entalpia, são grandezas especificamente termodinâmica e precisam de explicações detalhadas.

1.8.1 Volume e Pressão

O volume, V, é uma grandeza que representa o produto de três comprimentos. O volume de uma substância, como a massa, depende da quantidade de matéria considerada. O volume específico é o volume por unidade de massa, e o volume molar é o volume por mol do material. A densidade é o inverso do volume específico. A densidade molar é o inverso do volume molar.

Quando trata-se com líquidos e gases, normalmente fala-se de pressão, nos sólidos fala-se de tensão. Define-se pressão como o componente normal da força por unidade de área exercida por um fluido sobre uma parede (ou fronteira) de um sistema, veja a Figura 1.7



Figura 1.7 Exemplo de pressão agindo nas paredes de um sistema em equilíbrio.

Reciprocamente, define-se pressão em um ponto c de um sistema fluido como segue: seja ΔA uma área pequena do fluido contendo o ponto c. Se ΔF é o componente normal da força agindo sobre ΔA , então considera-se a pressão, P, no ponto c como

$$P = \lim_{\Delta A \to 0} \frac{\Delta F}{\Delta A}$$

A pressão num ponto de um fluido em equilíbrio é a mesma em todas as direções e independe do ponto.

A pressão total exercida sobre uma parede (ou fronteira) é chamada de *pressão absoluta*. A pressão exercida sobre uma parede pela atmosfera é chamada de *pressão atmosférica*, ela varia com a localização e com a elevação. A pressão atmosférica é o resultado do peso do ar sobre as paredes de um sistema. A *pressão manométrica* é a diferença entre a pressão absoluta e a pressão atmosférica. Nos cálculos termodinâmicos é indispensável o uso de pressões absolutas.

No sistema SI a pressão é medida em Pascal (Pa), um pascal é igual a um newton por metro ao quadrado, ou seja,

$1Pa = 1N / m^2$

No sistema inglês de engenharia, usa-se psia e psig para designar respectivamente as pressões absoluta e manométricas em lbf / pol^2 .

1.8.2 Trabalho

O trabalho, W, é usualmente definido como uma força agindo através de um deslocamento. Ele é expresso matematicamente como

$$W = \int_{c} F ds = \int F \cos\theta \, ds \tag{1.5}$$

onde o produto escalar do vetor força pelo vetor deslocamento indica que o trabalho é computado considerando-se somente o componente de força na direção do deslocamento. Este cálculo é indicado esquematicamente na Figura 1.8, onde a força move-se ao longo de um caminho específico c.



Figura 1.8 Definição de trabalho.

O trabalho total é dado pela integral ao longo de c, o que significa que o trabalho depende do caminho.

Considere a expansão de um gás no interior de um cilindro com pistão, veja a Figura 1.9 a seguir.



Figura 1.9 Expansão de um gás num cilindro.

Seja P a pressão no cilindro e V o volume de gás. A força exercida sobre o pistão é

$$F = PA$$

onde A é a área da superficie do pistão que encontra-se exposta a ação do gás. O movimento do pistão ocorre na direção da força aplicada, e a diferencial do deslocamento ds pode ser dada em termos da variação no volume de gás, dV como

$$ds = \frac{dV}{A}$$

combinando-se as funções força e deslocamento, tem-se que o trabalho devido a ação da força sobre o pistão, relacionado com o deslocamento ds, é

$$dW = PA\frac{dV}{A}$$

assim, o trabalho realizado sobre o pistão, durante um dado processo quase-estático, pode ser determinado pela integral

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$
 (1.6)

Entretanto essa integral somente pode ser efetuada se for conhecida a relação entre $P \in V$ durante esse processo. Esta relação pode ser dada na forma de uma equação ou ela pode ser mostrada na forma de um gráfico. A Figura 1.10 é um diagrama pressão-volume representando a expansão do gás no interior de um cilindro, por um processo quase-estático. No início do processo o pistão está na posição 1 onde a pressão é elevada e o volume é relativamente pequeno. No fim do processo o pistão está na posição 2 e o estado correspondente do gás é mostrado pelo ponto 2 no diagrama P-V, neste ponto a pressão é baixa e o volume é relativamente alto. A hipótese de um processo quase-estático aqui é essencial, visto que cada ponto da linha 1-2 representa um estado de equilíbrio bem definido pelo qual o sistema passa durante o processo.



Figura 1.10 Trabalho devido a expansão de um gás.

A unidade de trabalho no sistema SI é o newton-metro, denominado Joule, e denotado com símbolo J. No sistema inglês de engenharia emprega-se pé-libra-força (ft, lb_f) .

Com a caracterização do trabalho como uma grandeza física bem definida, é possível desenvolver-se uma série de relações úteis. Quando um corpo de massa m sofre a ação de uma força F, a sua aceleração está relacionada à força pela equação,

$$F = \frac{1}{g_c}ma = \frac{1}{g_c}m\frac{du}{dt}$$

Assim,

$$dW = Fds = \frac{m}{g_c}\frac{ds}{dt}du = \frac{m}{g_c}u\,du$$

onde u representa a velocidade e t o tempo.

Esta equação pode agora ser integrada quando houver uma variação finita de velocidade, de u_1 a u_2 :

$$W = \frac{m}{g_c} \int_{u_1}^{u_2} u \, du = \frac{m}{g_c} \left(\frac{u_2^2}{2} - \frac{u_1^2}{2} \right)$$

ou

$$W = \Delta \left(\frac{mu^2}{2g_c}\right) \tag{1.7}$$

A grandeza $E_k = \frac{mu^2}{2g_c}$ é conhecida como energia cinética. Portanto, a equação (1.7)

mostra que o trabalho feito sobre um corpo, para acelerá-lo de uma velocidade u_1 até uma velocidade u_2 , é igual à variação da energia cinética do corpo, isto é,

$$W = \Delta E_k = E_{k_1} - E_{k_2}$$

Inversamente, quando um corpo em movimento é desacelerado pela ação de uma força restritiva, o trabalho feito pelo corpo é igual à modificação de sua energia cinética. No sistema SI, g_c é igual à unidade e a energia cinética fica $E_k = \frac{1}{2}mu^2$.

Quando um corpo de massa *m* é elevado de uma altura inicial z_1 para uma altura z_2 , é necessário aplicar sobre ele uma força de intensidade maior ou pelo menos igual ao peso do corpo. Esta força deve deslocar-se ao longo da distância $z_2 - z_1$. Uma vez que o peso do corpo é o resultado da ação da gravidade sobre ele, a força mínima necessária para elevar o corpo é

$$F=\frac{1}{g_c}ma=\frac{1}{g_c}mg$$

onde g é a aceleração da gravidade local. O trabalho mínimo necessário para suspender o corpo é igual ao produto desta força pela variação da cota z, isto é,

$$W = F(z_2 - z_1) = m \frac{g}{g_c}(z_2 - z_1) = m_2 z_2 \frac{g}{g_c} - m_1 z_1 \frac{g}{g_c}$$

ou

$$W = \Delta \left(\frac{mzg}{g_c}\right) \tag{1.8}$$

Vê-se, pela equação (1.8), que o trabalho realizado sobre o corpo, no processo de suspensão, é igual à modificação da grandeza $E_p = \frac{mzg}{g_c}$, conhecida como energia potencial. Inversamente,

quando o corpo é novamente abaixado contra uma força resistiva igual ao seu peso, o trabalho realizado pelo corpo é igual à variação da energia potencial. A equação (1.8) é semelhante, em forma, à equação (1.7), e ambas mostram que o trabalho realizado é igual à variação de uma grandeza que descreve a condição do corpo, (sistema),em relação às suas vizinhanças. Em cada caso, o trabalho realizado pode ser recuperado mediante uma inversão do processo e pelo retorno do corpo ao seu estado inicial. Esta observação leva, com naturalidade, ao pensamento de que, se

o trabalho realizado sobre um corpo para acelerá-lo ou para elevá-lo, pode ser recuperado num processo posterior, então o corpo, graças à velocidade adquirida ou à elevação alcançada deve conter a capacidade ou a possibilidade de efetuar este trabalho. No exame de qualquer processo físico, tenta-se encontrar ou definir grandezas que permanecem constantes, independentemente das modificações que ocorrem. Uma destas grandezas, reconhecida há muito tempo no desenvolvimento da mecânica, é a massa. A grande utilidade da lei da conservação da massa como um princípio geral da ciência sugere que outros princípios de conservação tenham valor comparável. Assim, o desenvolvimento do conceito de energia cinética e potencial levou logicamente ao princípio da conservação num processo mecânico. Quando se dá energia a um corpo mediante a sua elevação, parece razoável admitir que o corpo conservará esta energia, ou a manterá guardada até que possa realizar o trabalho de que é capaz. Conclui-se então que, se um corpo em posição elevada cai livremente, a sua energia cinética deve crescer à medida que a energia potencial diminui, de modo a conservar inalterada a sua capacidade de realizar trabalho. Por isso, deveria ser possível escrever, no caso de um corpo em queda livre, a expressão

$$\Delta E_k + \Delta E_p = 0 \tag{1.9}$$

Inumeráveis experiências confirmam a validade desta equação. O sucesso da aplicação do princípio da conservação da energia aos corpos em queda livre levou a sua aplicação generalizada a todos os processos puramente mecânicos.

São possíveis outras formas de energia mecânica além da energia cinética e da energia potencial gravitacional. A mais comum, provavelmente, é a energia potencial de deformação . Quando se comprime uma mola, realiza-se trabalho por uma força externa. Em virtude da mola comprimida poder realizar, (em outra ocasião), um trabalho contra uma força resistiva, mediante a sua elongação, a mola possui capacidade de realizar trabalho. Esta é a sua energia de deformação com deformação na região elástica.

Para ampliar a generalidade do princípio da conservação da energia, é conveniente encarar o próprio trabalho como uma forma de energia. Esta generalização é evidentemente aceitável, pois mostrou-se que não só a energia cinética mas também a potencial sofre modificações iguais ao trabalho necessário para realizá-las. O trabalho, no entanto, é energia em trânsito e nunca está guardado no corpo. Enquanto se realiza trabalho e ele não aparece simultaneamente como outro trabalho, (em outra parte), ele se converte em outra forma de energia.

Quando se faz trabalho, este trabalho é feito pela vizinhança sobre o sistema, ou viceversa, e há assim uma transferência de energia da vizinhança para o sistema ou deste para aquela. Somente durante esta transferência é que a forma de energia, conhecida como trabalho, tem existência. Ao contrário, a energia cinética e a energia potencial são pertinentes ao sistema. Os seus valores, no entanto, são medidos com referência a sua vizinhança, isto é, a energia cinética depende da velocidade em relação a vizinhança, e a energia potencial depende da altura em relação à vizinhança.

1.9 O Calor

A definição termodinâmica de calor é um tanto diferente da interpretação comum do termo. Portanto é importante compreender claramente a definição de calor. Para isso, considere, por exemplo um bloco de cobre quente colocado dentro de um recipiente de água fria. Sabe-se pela experiência, que o bloco de cobre se resfria e a água se aquece até que o cobre e a água atinjam a mesma temperatura. O que causa essa diminuição de temperatura do cobre e o aumento

de temperatura da água ?. Diz-se que isso é o resultado da transferência de energia do bloco de cobre para a água. É dessa transferência de energia que chega-se a uma definição de calor.

O calor é definido como sendo a forma de energia transferida através da fronteira de um sistema, numa dada temperatura a um outro sistema, (ou meio), numa temperatura inferior, em virtude da diferença de temperatura entre os dois sistemas. O outro aspecto dessa definição de calor é que um corpo nunca contém calor. Ou melhor, o calor pode somente ser identificado quando atravessa a fronteira. Assim, o calor é um fenômeno transitório. Considerando-se o bloco quente de cobre como um sistema e a água fria do recipiente como um outro sistema, reconhece-se que originalmente nenhum sistema contem calor. Quando o cobre é colocado na água, e os dois estão em contato térmico, o calor é transferido do cobre para a água até que seja estabelecido o equilíbrio de temperatura. Neste momento, já não há mais transferência de calor no fim do processo. Infere-se, também, que o calor é identificado na fronteira do sistema, pois ele é definido como sendo a energia transferida através da fronteira do sistema.

O calor transferido *para* um sistema é considerado positivo e o calor transferido *de* um sistema negativo. É usado o símbolo Q para representar o calor.

É evidente, a esta altura, que há muita semelhança entre calor e trabalho: o calor e o trabalho são, ambos, fenômenos transitórios. Os sistemas nunca possuem calor ou trabalho, porém qualquer um deles ou ambos atravessam a fronteira do sistema, quando o sistema sofre uma mudança de estado. Assim, diz-se que tanto calor como trabalho são fenômenos de fronteira, pois ambos são observados somente na fronteira do sistema, e ambos representam energia que atravessam essa fronteira.

O calor, como toda grandeza termodinâmica, tem unidades. No sistema inglês de engenharia o calor é medido em Btu (British thermal units), 1 Btu pode ser definido como a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de $1 lb_m$ de água de $1^{\circ}F$ a $68^{\circ}F$. No sistema SI a unidade de calor é a Caloria, representada pelo símbolo Cal, 1 Cal pode ser definida como a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de 1g de água de $1^{\circ}C$ a $20^{\circ}C$.

1.10 A Energia Interna

Entre os anos de 1840 e 1878, J.P. Joule, [24], realizou cuidadosas experiências sobre a natureza do calor e do trabalho. Estas experiências são fundamentais para a compreensão do conceito de energia interna.

As experiências de Joule, nos seus elementos essenciais, eram suficientemente simples, mas as precauções para assegurar a exatidão foram bastante elaboradas. Na sua série mais famosa, Joule colocou quantidades medidas de água num vaso isolado e agitou a água com um agitador rotatório, veja a Figura 1.11. O trabalho realizado sobre a água pelo agitador foi medido com exatidão, ao mesmo tempo que se anotava a modificação da temperatura da água. Observou-se então que era sempre necessária uma certa quantidade de trabalho para elevar de um grau (mediante a agitação) a temperatura da massa de água. A temperatura inicial da água podia ser restabelecida, posteriormente, pela transferência de calor através do simples contato com um corpo mais frio.

Nas experiências realizadas por Joule, adicionava-se energia à água sob a forma de trabalho, porém a extração de energia era feita, posteriormente, sob a forma de calor. Neste experimento, surge então o problema de saber o que ocorre a esta energia entre o instante em que ela é transferida para a água, como trabalho, e o instante em que ela é extraída como calor. É razoável admitir que a energia está contida, de alguma forma, dentro da água. Esta forma de energia é chamada de *energia interna*, cujo símbolo é U.



Figura 1.11 A experiência de Joule.

A energia interna de um sistema termodinâmico não inclui qualquer energia que ele possa ter em consequência da sua posição ou do seu movimento. Ela refere-se à energia das moléculas que constituem a substância do corpo. Acredita-se que as moléculas de qualquer substância estão em incessante movimento e possuem energia cinética de translação, de rotação e de vibração. A adição de calor ou trabalho ao sistema aumenta esta atividade molecular e provoca, com isso, um aumento de sua energia interna. Assim, a energia interna é uma propriedade extensiva, visto que ela depende da massa do sistema.

Não é possível medir a energia interna absoluta de um sistema. No entanto, na análise termodinâmica isto não constitui um problema, pois pretende-se determinar somente variações da energia interna entre os estados de equilíbrio de um sistema.

1.11 O Enunciado da Primeira Lei

O reconhecimento do calor e da energia interna como formas de energia sugere a generalização da lei da conservação da energia mecânica, equação (1.9), para incluir outras formas de energia, além do trabalho W e do calor Q, da energia potencial E_p e da energia cinética E_k . Na verdade, uma tal generalização deve ser ampla a fim de abarcar muitas formas de energia, como por exemplo, a energia elétrica E_e , a energia magnética E_m , a energia de superficie E_s , a energia devido as reações químicas E_q , etc.

Esta generalização é uma lei termodinâmica, conhecida como a primeira lei da termodinâmica, a qual pode ser enunciada de muitas formas, uma delas é:

l^ª Lei da Termodinâmica:- Embora a energia assuma diversas formas, a quantidade total de energia é constante e, quando a energia desaparece em uma forma, ela reaparece simultaneamente em outras formas.

Na aplicação da primeira lei, a um dado processo quase-estático, é conveniente se reconhecer de uma forma correta o sistema e sua vizinhança, processos ocorrem sobre sistemas bem definidos. Assim, toda a atenção deve estar focalizada sobre o processo particular que está sendo examinado e sobre o equipamento e os materiais (sistemas) diretamente envolvidos no processo.

É preciso ficar claro, no entanto, que a primeira lei aplica-se ao sistema e à sua vizinhança em conjunto, e não apenas ao sistema. Na sua forma mais geral, a primeira lei pode ser escrita:

 Δ (energia do sistema) = Δ (energia da vizinhança)

No sistema, as variações de energia, em suas diversas formas, podem ocorrer mediante modificações de sua energia total dada por,

$$E_{t} = U + E_{k} + E_{p} + E_{e} + E_{m} + E_{s} + E_{q} + \dots$$

As modificações da energia da vizinhança estão relacionada com as formas de energia que podem atravessar a fronteira do sistema. No sentido termodinâmico, o calor e o trabalho são as únicas formas de energia em trânsito através da fronteira que separa um sistema *fechado* da sua vizinhança. Então em um sistema fechado, no qual a massa é necessariamente constante, toda energia que passa através da fronteira entre o sistema e a vizinhança é transferida como calor e trabalho. Neste caso, a variação total da energia da vizinhança deve ser igual à energia transferida para ela, ou dela retirada, na forma de calor ou trabalho. Assim, para um sistema fechado a primeira lei pode ser escrita como segue:

$$\Delta U + \Delta E_{k} + \Delta E_{p} + \Delta E_{e} + \Delta E_{m} + \Delta E_{s} + \Delta E_{a} + \dots = Q + W$$
(1.10)

Os sistemas fechados sofrem, freqüentemente, processos que não provocam modificações das energias potencial, cinética, elétrica, etc., mas apenas alterações na energia interna. Neste caso, a primeira lei, equação (1.10), reduz-se a

$$\Delta U = Q + W \tag{1.11}$$

A equação (1.11) na sua forma diferencial torna-se:

$$dU = dQ + dW \tag{1.12}$$

A equação (1.12) é útil quando é necessário exprimir $U, Q \in W$ em função de variáveis que se transformam durante um processo. Esta equação pode também ser encarada como uma definição matemática para a energia interna, ela confirma que não é possível obter-se a energia interna absoluta de um sistema, uma vez que pela integração da equação (1.12) determina-se somente variações da energia interna entre dois estados de equilíbrio de um sistema fechado.

Quando um sistema, em um dado estado inicial, passa por certo número de mudanças de estado ou processos e finalmente retorna ao estado inicial, diz-se que o sistema executou um *ciclo*. Dessa forma, no final de um ciclo, todas as variáveis de estado e todas as funções de estado (funções que dependem somente destas variáveis) têm o mesmo valor inicial. Desde que a energia interna é uma função de estado, sua variação deve ser nula quando o sistema executa um ciclo. Assim, integrando a equação (1.12), tem-se:

$$\oint dQ + \oint dW = 0 \tag{1.13}$$

onde o sinal de integração denota um processo cíclico.

Como o trabalho é uma grandeza termodinâmica que depende do caminho, segue-se da equação (1.13) que o calor também depende do caminho, ou seja, dQ da mesma forma que dW são diferenciais inexatas.

1.12 A Entalpia

Além da energia interna, existem muitas outras funções termodinâmicas que se usam comumente em virtude de sua importância prática. A entalpia será introduzida nesta seção, e as outras serão analisadas mais adiante. A entalpia é definida explicitamente, para qualquer sistema, pela expressão matemática

$$H = U + PV \tag{1.14}$$

As unidades das parcelas desta equação devem ser coerentes. O produto PV tem as unidades de energia, conforme U. Portanto, H tem unidades de energia.

Em virtude, de U, $P \in V$ serem todas funções de estado, quaisquer combinações destes parâmetros devem ser também uma função de estado. A equação (1.14) mostra que a entalpia é uma combinação destas grandezas; portanto é também uma função de estado, ou seja, independe do caminho pelo qual o processo foi realizado. A equação (1.14) na sua forma diferencial, pode ser escrita como

$$dH = dU + d(PV) \tag{1.15}$$

Integrando a equação (1.15) obtém-se

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (PV)$$

Deve-se observar que H, a exemplo de $U \in V$, é uma propriedade extensiva do sistema.

1.13 O Calor Específico

Para elevar de 1 grau a temperatura de uma dada massa de qualquer material é necessária uma certa quantidade de calor. Esta quantidade de calor é a *capacidade calorífica* da substância. Este conceito pode ser aplicado a qualquer quantidade do material, mas comumente é baseado em 1 mol ou em uma unidade de massa da substância e neste contexto é então chamado de *calor específico*.

A capacidade calorífica, denotada por C, pode ser definida matematicamente por uma expressão que descreve a relação entre o calor transferido a um corpo e a variação de temperatura sofrida por ele. Esta expressão tem a forma

$$dQ = NCdT \tag{1.16}$$

onde N é o número de moles e dT é a elevação de temperatura provocada pela quantidade de calor dQ. Assim, para N = 1 e supondo-se C constante tem-se pela integração da equação (1.16) que

$$Q = \oint dQ = C \int_{T_0}^{T_0+1} dT$$

ou seja,

Q = C

O que confirma o calor específico C como sendo a quantidade de calor necessária para elevar de um grau a quantidade de um mol de uma substância.

Como observado anteriormente, a quantidade de calor necessária para provocar uma certa modificação de estado depende do processo particular sofrido pelo sistema. Por isso, segue-se que o calor específico de uma substância também depende do processo. Quaisquer processos são possíveis, mas o calor específico é usualmente definido para apenas dois deles: processos a pressão constante e processos a volume constante. Por isso, usam-se correntemente dois calores específicos, o C_p , a pressão constante, e o C_v , a volume constante.

Considere um processo a volume constante envolvendo 1 mol de gás confinado num vaso com paredes rígidas. O gás constitui o sistema. Quando se adiciona calor ao gás, a sua temperatura se eleva. De acordo com a definição de calor específico ou, sendo C_{ν} constante,

Uma vez que este processo é efetuado a volume constante, não há gualquer trabalho realizado, e as equações da primeira lei, equações (1.11) e (1.12), reduzem-se a $\Delta U = Q$ e dU = dQ. Portanto, num processo a volume constante,

 $O = C_{..}\Delta T$

e

A fim de se analisar um processo a pressão constante, considere o sistema constituído por 1 mol de gás confinado num cilindro por um pistão sem atrito, à pressão P, como descrito na Figura 1.9. O sistema está inicialmente em equilíbrio. O calor é fornecido lentamente, provocando a expansão do gás através de um processo quase-estático. Mantendo-se constante a força que atua sobre o pistão, o processo ocorrerá a uma pressão constante. De acordo com a definição de calor específico,

e

Realiza-se trabalho em virtude da força p leslocamento do pistão. Uma vez que o processo efetuado é quase-estático, o trabalho quase-estático realizado sobre o sistema (gás), durante um deslocamento infinitesimal, é dado pela expressão

A substituição das equações (1.17) e (1.18) na equação da primeira lei, equação (1.12), dá

ou

e

dU +.19)

A equação (1.15) estabelece que:

Uma vez que P é constante,

A substituição de dU + PdV por dH na equação (1.19) conduz a

para P constante.

Então, num processo quase-estático e isobárico, a variação de entalpia do sistema é igual ao calor trocado pelo sistema.

 $\Delta H = \int C_P \, dT = Q$

$$dH = C_p dT = dQ$$

$$+ PdV = C_p dT = dQ$$
 (1.

(1.17)

(1.18)

$$dU = dQ = C_v dT$$

 $\Delta U = Q = \int C_v \, dT$

$$dQ = C_v dT$$

$$Q = \int C_p dT$$

 $dQ = C_{\rm p} dT$

$$dW = -PdV$$

$$dU = C_p dT - P dV$$

$$dH = dU + d(PV)$$

dH = dU + PdV

CAPÍTULO II

O Comportamento PvT das Substâncias Puras

2.1 Substâncias Puras

As propriedades termodinâmicas que caracterizam um sistema, tais como a energia interna e a entalpia, não são diretamente mensuráveis. No entanto estas propriedades, para sistemas em equilíbrio, são funções de parâmetros acessíveis à medições, como a temperatura, pressão, volume específico, etc. Tais parâmetros encontram-se relacionados e o estudo de um sistema, de acordo com a variação destes parâmetros, é de interesse fundamental para a análise do material considerado.

Uma substância pura é aquela que é homogênea e tem composição química invariável. Ela pode existir em mais de uma fase, mas a composição química é a mesma em todos as fases. Assim, água líquida, uma mistura de água líquida e vapor d'água ou uma mistura de gelo e água líquida são todas substâncias puras, pois cada fase tem o mesmo componente químico, H_2O . O Nitrogênio, Oxigênio, Mercúrio, Zinco, Prata, Cobre, Metano, Butano, Decano, etc, são outros exemplos de substâncias puras. Sistemas constituídos de várias substâncias puras são chamadas de misturas. Uma mistura líquida é chamada de solução.

Neste capítulo analisar-se-á o comportamento das substâncias puras, mais especificamente dos fluidos puros, quanto à variação da pressão, volume e temperatura.

2.2 Diagramas PvT

Considere o sistema de 1 Kg de água contido no conjunto êmbolo-cilindro da Figura 2.1a. Suponha que o êmbolo e o peso mantenham a pressão de 0,1 MPa no cilindro e que a temperatura inicial seja de $20^{\circ}C$.





À medida que é transferido calor à água, a temperatura aumenta consideravelmente, o volume específico, ν , aumenta ligeiramente e a pressão permanece constante. Quando a temperatura atinge 99,6 °C uma transferência adicional de calor implica em uma mudança de fase, como indicada na Figura 2.1b. Isto é, uma parte do líquido torna-se vapor e, durante este processo, a pressão e a temperatura permanecem constantes, mas o volume específico aumenta consideravelmente.

Quando a última porção de líquido tiver vaporizando, uma transferência adicional de calor resulta num aumento da temperatura e do volume específico do vapor, Figura 2.1c.

O termo temperatura de saturação designa a temperatura na qual se dá a vaporização a uma dada pressão, e esta pressão é chamada de pressão de saturação para a dada temperatura. Assim, para água a $99,6^{\circ}C$ a pressão de saturação é de 0,1 MPa, e para água a 0,1 MPa a temperatura de saturação é de $99,6^{\circ}C$. Para uma substância pura há uma relação definida entre a pressão de saturação e a temperatura de saturação.

Se uma substância existe como líquido à temperatura e pressão de saturação então ela é chamada de *líquido saturado*. Se a substância existe como vapor ela é chamada de vapor saturado.

As medições da pressão de vapor de um sólido puro em várias temperaturas até o ponto em que ele funde e as medições da pressão de vapor de um líquido em função da temperatura levam a curvas de pressão contra temperatura análogas às curvas 1-2 e 2-C da Figura 2.2.



Figura 2.2 Diagrama de uma substância pura no plano PT.

A terceira curva deste gráfico dá a relação de equilíbrio entre o sólido e o líquido. Estas três curvas representam as condições de P e de T necessárias para a coexistência de duas fases em equilíbrio e, por isto, são fronteiras de regiões de existência de uma só fase. A curva 1-2 é a curva de sublimação e separa as regiões de existência de sólido e de gás. A curva 2-3 é a curva de fusão e separa as regiões de sólido e de líquido. A curva 2-C é a curva de vaporização e separa as regiões de líquido e gás. As três curvas encontram-se no ponto triplo, onde as três fases coexistem em equilíbrio. Enquanto a curva de fusão 2-3 continua a prolongar-se para cima, a de vaporização 2-C termina no ponto C, que é o ponto crítico. As coordenadas deste ponto são a pressão crítica P_c e a temperatura crítica T_c . Estes valores representam a temperatura mais
elevada e a maior pressão em que a substância *pura* encontra-se no estado de equilíbrio líquidovapor. A região de fase fluida, existente em temperaturas mais altas e em pressões mais elevadas, está assinalada pelas retas tracejadas, que não representam curvas de mudança de fase, mas dependem de definições arbitrárias sobre o que é o líquido e o que é o gás. Uma fase é considerada líquida se pode ser vaporizada pela redução da pressão num processo isotérmico. Uma fase é considerada gasosa se pode ser condensada pela redução de temperatura num processo isobárico. Em virtude da região de fluido, além das retas tracejadas, não satisfazer a qualquer destas definições, ela não se refere nem a um gás nem a um líquido. A região de gás é dividida, às vezes, em duas partes, conforme mostra a reta pontilhada da Figura 2.2. Um gás que esteja à esquerda desta reta e que possa ser condensado por compressão isotérmica ou por resfriamento isobárico é freqüentemente denominado um vapor.

É interessante observar que é possível traçar um processo da região de líquido para a de gás que não corta a fronteira bifásica: a curva de A para B, na Figura 2.2 é um exemplo. Este processo representa uma transição gradual de líquido até gás sem que haja passagem por um ponto de modificação descontínua de propriedades: ou seja, não se observa a mudança de fase.

A Figura 2.2 não fornece informações sobre o volume do sistema, simplesmente mostra as fronteiras bifásicas no plano PT. Considera-se agora um conjunto de isotermas (retas verticais na Figura 2.2) situadas à direita da região de sólido e traça-se a curva da pressão contra o volume molar, ou contra o volume específico, para cada isoterma. O diagrama Pv que assim se determina esta desenhado na Figura 2.3. As curvas T_1 e T_2 são isotermas em temperaturas maiores que a crítica. Conforme mostra a Figura 2.2 estas isotermas não cruzam a fronteira entre as regiões monofăsicas e, por isso, não tem singularidades. As curvas T_3 e T_4 são pertinentes a temperaturas mais baixas e consistem em três regiões distintas. As regiões com os segmentos horizontais representam a mudança de fase entre o vapor e o líquido. A pressão constante em que ocorre esta mudança, para uma dada temperatura, é a pressão de vapor, que, na Figura 2.2 é dada pela ordenada do ponto em que a isoterma corta a curva de vaporização. Os pontos sobre as retas horizontais da Figura 2.3 representam todas as misturas possíveis de vapor e líquido em equilíbrio, desde 100% de liquido, à esquerda, até 100% de vapor, na extremidade da direita. O lugar geométrico destes pontos terminais esta representado pela curva com a forma parabólica ACB; a metade esquerda desta curva (de A até C) representa o líquido saturado, e a metade da direita (de C até B) é a curva do vapor saturado. A área subtendida pela curva ACB é a região bifásica, enquanto as áreas à esquerda e à direita são as regiões de líquido e de gás, respectivamente. As isotermas na região de líquido são muito inclinadas, pois os volumes líquidos pouco se modificam com grandes alterações na pressão.

Os segmentos horizontais das isotermas na região bifásica ficam cada vez mais curtos à medida que a temperatura sobe, e se reduzem a um ponto ao chegar a C. A isoterma crítica, indicada por T_c , tem uma inflexão horizontal no ponto C, no topo da curva. Este é o ponto crítico. As fases, neste ponto, não se podem distinguir umas das outras, pois as suas propriedades se tornam idênticas.

A Figura 2.3 mostra que, nas regiões do diagrama em que só há uma única fase, existe uma relação entre $P, v \in T$ que pode ser expressa pela equação:

$$f(P, \nu, T) = 0$$

Isto significa dizer que existe uma equação de estado relacionando a pressão, o volume molar (ou o volume específico) e a temperatura para qualquer fluido homogêneo nos estados de equilíbrio. O exemplo mais simples de uma equação de estado é a lei dos gases ideais, Pv = RT, equação que tem validade aproximada na região de baixa pressão do gás na Figura 2.3 e que será discutida em detalhes na Seção 2.3.



Figura 2.3 Diagrama de uma substância pura no plano Pv.

Uma equação de estado pode ser resolvida, explicitamente, com qualquer das três coordenadas dada em função das outras duas. Por exemplo, v em função de $T \in P$, ou seja,

$$v = v(T, P)$$

então

$$dv = \frac{\partial v}{\partial T} dT + \frac{\partial v}{\partial P} dP$$
(2.1)

As derivadas parciais desta equação têm significados físicos definidos e são grandezas mensuráveis. No caso de líquidos, as duas estão diretamente relacionadas com duas grandezas comumentes tabeladas:

1. O coeficiente de expansão térmica β , dado por

$$\beta = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}$$
(2.2)

2. A compressibilidade isotérmica (ou simplesmente compressibilidade) k, dada por

$$k = -\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial P}$$
(2.3)

A combinação das Eqs. (2.1) a (2.3) leva à relação geral

$$\frac{dv}{v} = \beta d T - k d P \tag{2.4}$$

Na Figura 2.3 as isotermas no lado esquerdo são pertinentes à fase líquida. Conforme se vê, são muito empinadas e muito juntas. Isto significa que não só $(\partial v / \partial P)_T$ mas também $(\partial v / \partial T)_P$ são muito pequenos e que, portanto, β e k também são pequenos. Esta é uma característica dos líquidos, desde que não se esteja na região próxima ao ponto crítico. Esta observação levou a uma idealização, usada comumente na mecânica dos fluidos e conhecida como a do *fluido incompressível*, que tem β e k iguais a zero. Na verdade, esta hipótese não é válida para nenhum fluido real, mas é uma idealização útil, pois leva a resultados que constituem, em

muitos casos, excelentes aproximações. Para um líquido incompressível, a equação de estado é simplesmente v = constante, pois não depende nem de P nem de T.

2.3 A Equação de Estado Virial

A equação de estado virial (esta palavra significa força em Latim), ou simplesmente equação do virial representa uma expansão do produto Pv, onde v é o volume molar, em uma série de potências de P da forma:

$$Pv = a + bP + cP^{2} + \dots$$
 (2.5)

onde supõe-se que os coeficientes a, b, c... são funções da temperatura. Fazendo-se b = aB', c = aC' etc., esta equação fica

$$Pv = a(1 + B'P + C'P^{2} + ...)$$
(2.6)

O segundo membro da equação (2.6) é, em principio, uma série infinita. Na prática, porém, um número finito de termos é suficiente para representar os dados experimentais. Na verdade, os dados experimentais de PvT a baixa pressão mostram que a série truncada depois de dois termos dá resultados satisfatórios. Em geral, quanto maior a faixa de pressão maior o número de termos necessários, o que comprova a validade da equação (2.6) uma vez que o segundo membro da equação (2.6) se reduz a *a* quando P=0. Assim tem-se que

$$\lim_{P\to 0} (Pv) = a$$

O coeficiente a possui uma característica importante, a qual é comprovada experimentalmente. É razoável esperar, a princípio, que cada uma das constantes a, B', C', sejam não somente funções da temperatura mas também variem com a substância pura estudada. Este é o caso das constantes B', C', etc. No entanto, os dados provenientes de vários experimentos, com vários gases distintos, realizados a uma mesma temperatura mostram que os gráficos de Pvcontra P tem o mesmo limite de Pv quando P tende a zero, independentemente da natureza do gás, veja a Figura 2.4, a seguir.



Figura 2.4 O limite do produto Pv quando $P \rightarrow 0$ é independente do gás.

Assim, considera-se em geral, que o coeficiente a é independente da natureza da substância pura, e depende somente da temperatura, ou seja,

$$\lim_{P\to 0}(Pv)=a=f(T)$$

Muitos gases à baixa pressão comportam-se de acordo com a equação simples

$$Pv = a = RT \tag{2.7}$$

ou seja,

$$Pv = RT \tag{2.8}$$

onde R é uma constante de proporcionalidade. Esta equação é chamada de equação de estado para um gás ideal. A constante de proporcionalidade R é chamada de constante universal dos

gases e no sistema SI tem o valor numérico igual a 8,314 $\frac{m^3 Pa}{mol K}$. Com o estabelecimento da

equação do gás ideal, a constante a na equação (2.6) pode ser substituída por RT, conforme a equação (2.7), e assim a equação (2.6) fica

$$Z = \frac{P_{\nu}}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$
(2.9)

onde a razão $\frac{Pv}{RT}$ é denominada fator de compressibilidade e recebe o símbolo Z.

Uma outra expressão para Z equivalente a equação (2.9), e que também é usada comumente, é

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots$$
(2.10)

A equação (2.10) é obtida desenvolvendo-se Pv em série de potência de $\frac{1}{v}$. Esta equação é

chamada de equação do virial em v, enquanto que a equação (2.9) é a equação do virial em P. Os coeficientes $B', C', D' \dots$ e B, C, D, \dots são os coeficientes do virial. Os coeficientes B e B' são os segundos coeficientes do virial; C e C' são os terceiros coeficientes do virial e assim sucessivamente.

As equações do virial têm uma base teóriça firme. Os métodos da mecânica estatística permitem deduzi-las e atribuem um significado físico aos seus coeficientes. Assim, no desenvolvimento em $1/\nu$ (virial em ν), o termo B/ν está ligado às interações entre pares de moléculas; o termo em C/ν^2 leva em conta as interações entre três moléculas etc. Uma vez que as interações entre duas moléculas são mais comuns que as interações entre três delas, e as interações triplas são muito mais comuns que as quádruplas etc, as contribuições dos termos de ordem mais elevada diminuem rapidamente na série de potência. Como as séries infinitas (2.9) e (2.10) são supostamente convergentes, o leitor pode comprovar facilmente que os coeficientes B', C', D', \dots e B, C, D, ...estão relacionados da seguinte forma:

$$B' = \frac{B}{RT}$$
(2.11-a)

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$
(2.11-b)

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}$$
(2.11-c)

etc.

Nas aplicações de engenharia, o uso das equações do virial só é prático quando a convergência das séries, representadas pelas equações (2.9) e (2.10), é muito rápida, ou seja, quando não precisa-se de mais que dois ou três termos para se conseguir aproximações razoavelmente boas da soma das séries que representam o valor Z, nas referidas equações. Esta situação é conseguida para gases em pressões baixas ou moderadas.

A Figura 2.5 mostra o gráfico do fator de compressibilidade para o metano. Os valores do fator de compressibilidade Z, calculados a partir dos dados PvT do metano mediante a equação $Z = \frac{Pv}{RT}$, são plotados contra a pressão com diversos valores da temperatura constante. As isotermas resultantes mostram graficamente o que a expansão do virial em P, equação (2.9), pretende mostrar analiticamente:

(i) todas as isotermas têm o valor Z=I para P=0;

(ii) todas as isotermas se aproximam de linhas retas quando P se aproxima de zero.

Em vista do item (ii) observa-se que a tangente a uma isoterma em P=0 é uma boa aproximação da isoterma sobre um domínio [0,P] de baixa pressão.



Figura 2.5 Gráfico do fator de compressibilidade do metano.

A derivada da equação (2.9) para uma temperatura constante dá

$$\frac{dZ}{dP} = B' + 2C'P + 3D'P^2 + \dots$$

de onde segue-se que

$$\left(\frac{dZ}{dP}\right)_{P=0} = B'$$

Então, a equação da reta tangente no ponto P=0 e Z=1 é

$$Z = 1 + B'P \tag{2.12}$$

Obviamente, este resultado é o mesmo que se obtém truncando a série, representada pela equação (2.9), no seu segundo termo. Substituindo-se a equação (2.11-a) na equação (2.12) obtém-se uma relação que exprime Z em termos do coeficiente B:

$$Z = \frac{P\nu}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$$
(2.13)

Aplicando-se o mesmo raciocinio para a equação (2.10), ou seja, truncando esta série no seu segundo termo, tem-se também que para pressões baixas:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v}$$
(2.14)

Surge agora a questão de saber-se qual das duas equações, (2.13) ou (2.14), dá a melhor aproximação dos dados PvT em pressões pequenas. A experiência mostra que a equação (2.13) é tão exata quanto a equação (2.14). A equação (2.13) é muito mais conveniente para se usar na maior parte das aplicações, pois pode ser resolvida explicitamente tanto em termo do volume, escrevendo-se

$$v = \frac{RT}{P} + B$$

ou em termos da pressão, escrevendo-se

$$P=\frac{RT}{v-B}$$

Por outro lado a equação (2.14) só pode ser resolvida explicitamente em termos da pressão

$$P = RT\left(\frac{v+B}{v^2}\right)$$

Na sua forma v-implicita ela é uma equação quadrática dada por

$$Pv^2 - RTv - RTB = 0$$

A última equação escrita em termos do fator de compressibilidade tem a seguinte forma quadrática em Z

$$Z^2 - Z - \frac{PB}{RT} = 0$$

Os valores de B, o segundo coeficiente do virial, dependem da natureza do gás e da temperatura. Estes valores foram determinados experimentalmente para diversos gases.

As equações discutidas acima representam com bastante exatidão o comportamento dos vapores, em temperatura subcríticas, até pressões da ordem de 220 *psia*. Para pressões mais elevadas, até a ordem de 735 *psia*, a equação do virial truncada no terceiro termo fornece excelentes resultados. Nestas circunstâncias, o desenvolvimento em potências $1/\nu$ é muito superior ao desenvolvimento em potências de *P*. Por isto, a forma apropriada com a aproximação de três termos é

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2}$$

Esta equação possui a forma P-explicita

$$P = RT\left(\frac{1}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3}\right)$$

Na sua forma v-implicita ela é uma equação cúbica dada por

$$\frac{P}{RT}v^3 - v^2 - Bv - C = 0.$$

2.4 Equações de Estado do Terceiro Grau

Muitos dos processos utilizados pela indústria química e do petróleo são realizadas à pressões elevadas. Uma vez que pouco se sabe sobre os coeficientes do virial além do terceiro, e em virtude da equação do virial com mais de três termos se tornar muito incômoda, usam-se na modelagem de processos industriais outras equações as quais procuram descrever de forma satisfatória as relações PvT em altas pressões. Entre estas equações as mais utilizadas em diversas aplicações são as equações cúbicas no volume. Estas equações formam uma classe de equações de estado que tem ampla popularidade, pois a cúbica é a equação de menor grau capaz de representar simultaneamente o comportamento do líquido e do vapor. Deve-se observar que as equações de estado que são cúbicas em v têm uma ou três raízes reais que satisfazem a equação em cada T e em cada P. Quando as três raízes reais existem, a maior é o volume do vapor e a menor o volume do líquido. A raiz intermediária não tem significado físico.

2.4.1 A Equação de van der Waals

A primeira equação de uso prático, para descrever o comportamento PvT tanto dos líquidos quanto dos gases, foi proposta por Johannes Diferik van der Walls em 1873, [60]. Com o seu trabalho o autor foi laureado com o prêmio Nobel de física de 1910. Sua equação tem a forma

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)\left(v - b\right) = RT$$
(2.15-a)

ou equivalentemente

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$
(2.15-b)

onde os parâmetros a e b são números positivos, característicos de cada substância particular. A constante b representa o volume mínimo ocupado pela substância no limite $P \rightarrow \infty$, o que torna o volume maior que o de um gás ideal. O termo a / v^2 leva em conta as forças de atração entre as moléculas (onde supõe-se que estas forças de atração são proporcionais ao quadrado da densidade molar), o que torna a pressão mais baixa que a exercida por um gás ideal. Quando as constantes a e b são nulas a equação (2.15) reduz-se à do gás ideal.

As constantes a e b podem ser determinadas mediante um ajuste numérico pelo método dos mínimos quadrados a partir de dados experimentais. Muitas vezes, no entanto, os dados não são conhecidos e deve-se então adotar outro método. O método usado é o do ponto crítico, ele parte da observação, apontada na discussão da Figura 2.3, sobre a inflexão horizontal que tem a isoterma passando pelo ponto crítico, no plano Pv. Por isso, a isoterma crítica tem inclinação nula e curvatura também nula no ponto crítico. Matematicamente tem-se que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T} = 0 \quad \text{em } P = P_{c} , \ T = T_{c} \quad \text{e} \quad v = v_{c}$$
(2.16-a)

e

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \text{ em } P = P_c, T = T_c \text{ e } v = v_c$$
(2.16-b)

onde os valores P_c , $T_c e v_c$, chamados, respectivamente, de pressão crítica, temperatura crítica e volume crítico, são as coordenadas PvT do ponto crítico. A equação (2.15-b) avaliada no ponto crítico juntamente com as equações (2.16-a) e (2.16-b) geram o sistema de equações

Valores para os parâmetros
$$a e b$$
 de vários gases são mostrados na tabela 2.1. Valores de T_c , $P_c e v_c$ para várias substâncias puras são tabeladas e encontram-se disponível na literatura, [53].

33

ou em termos da pressão e do volume crítico

 $a = 3 P_{c} v_{c}^{2}$

a e

A equação (2.19), juntamente com as equações (2.18-a) e (2.18-b), pode ser usada para obter-se expressões para os parâmetros de van der Waals a e b em termos da pressão e da temperatura crítica da substância, ----

 $P_c v_c = 3$ - - - -

Substituindo-se as equações (2.18-a) e (2.18-b) na equação (2.17-a) tem-se

Por substituição direta obtém-se que o fator de compressibilidade no ponto crítico é,

 $\begin{cases} P_c = \frac{RT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2} \\ 0 = -\frac{RT_c}{(1 - v_c)^2} + \frac{2a}{3} \end{cases}$

(2.19)

 $P_c = \frac{a}{27h^2}$

(2.18-b) $b = \frac{v_c}{3}$

O sistema (2.17) relaciona três equações com duas variáveis
$$a e b$$
. Usando as equações (2.17-b) e (2.17-c) obtém-se

$$0 = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4}$$
(2.17-c)

(2.17-a)

(2.17-b)

(2.20-b)

rês equações com duas variáveis
$$a e b$$
. Usando as equações (2.17-b) e

$$a = \frac{9 v_c R T_c}{8}$$
(2.18-a)

e

$$Z_c = \frac{1}{R} \frac{1}{T_c} = \frac{1}{8} = 0,375$$

$$r = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$$
(2.20-a)

 $b = \frac{v_c}{3}$

 $b = \frac{R T_c}{8 P_c}$

Gás	$a, Pa m^6 / mol^2$	$b, (m^3 / mol) \ge 10^3$
O_2	0,1381	3,184
N_2	0,1368	3,864
H_2O	0,5542	3,051
CH ₄	0,2303	4,306
[°] CO ₂	0,3658	4,286
H_2	0,0248	2,660
H _e	0,00346	2,376

Tabela 2.1 - Parâmetros para a equação de van der Waals.

A equação de van der Waals na forma v-implícita é

$$Pv^3 - (Pb + RT)v^2 + av - ab = 0$$

Esta equação escrita em função do fator de compressibilidade toma a forma cúbica seguinte:

$$Z^{3} - (1+B) Z^{2} + A Z - A B = 0$$

sendo

$$A = \frac{aP}{\left(RT\right)^2} = \frac{27}{64} \frac{P_r}{T_r^2}$$

e

$$B = \frac{bP}{RT} = \frac{1}{8} \frac{P_r}{T_r}$$

onde

$$P_r = \frac{P}{P_c} \mathbf{e} T_r = \frac{T}{T_c}$$

são, respectivamente, a pressão e a temperatura reduzida.

A equação de estado de van der Waals não é muito precisa e é principalmente de interesse histórico e também instrutivo. Ela tem sido usada como um protótipo para o desenvolvimento de várias equações modernas, as quais mostram-se mais precisa que a de van der Waals.

2.4.2 A Equação de Redlich-Kwong

Uma equação cúbica muito usada nos cálculos de engenharia é a de Redlich-Kwong, [46]. Esta equação tem a forma

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a/T^{0.5}}{v(v+b)}$$

Os parâmetros a e b, calculados pelo método do ponto crítico, são:

$$a = \frac{0,4278 R^2 T_c^{2.3}}{P_c}$$
$$b = \frac{0,0867 R T_c}{P}$$

Esta equação escrita em termos do fator de compressibilidade fica:

$$Z^{3} - Z^{2} + (A - B - B^{2})Z - AB = 0$$
(2.21)

onde

$$A = \frac{aP}{R^2 T^{2.5}} = \frac{0.4278 P_r}{T_r^{2.5}}$$
$$B = \frac{bP}{RT} = \frac{0.0867 P_r}{T_r}.$$

2.4.3 Correlações para Z e o Fator Acêntrico

Como observado anteriormente, a precisão da equação de van der Waals não é muito boa. Isto pode ser verificado comparando-se, por exemplo, o fator de compressibilidade, $Z = \frac{Pv}{RT}$, obtido a partir desta equação com os dados experimentais disponíveis, para um variedade de substâncias. Em particular, no ponto crítico tem-se pela equação (2.19)

$$Z_{a} = 0.375$$

enquanto que para muitas substâncias puras sabe-se, experimentalmente, que Z_c varia no intervalo de 0,23 a 0,311. O que comprova que a equação de van der Waals pode predizer incorretamente o comportamento crítico das substâncias. Esta equação, no entanto, é uma grande melhoria em relação à equação do gás ideal, a qual prediz Z = 1 para todas as substâncias.

O fator de compressibilidade determinado pela equação de van der Waals, com a e b obtidos pelo método do ponto crítico, tem a forma

$$Z = Z(P_r, T_r) \tag{2.22}$$

Esta relação é conhecida como a *lei dos estados correspondentes*, pois dois fluidos puros na mesma pressão reduzida e temperatura reduzida possuem o mesmo fator de compressibilidade.

O fato da equação de van der Waals predizer incorretamente valores de Z_c sugeriu o questionamento da relação (2.22), e motivou o desenvolvimento de princípios de estados correspondentes mais precisos e mais complicados. Considera-se que a relação simples (2.22) não deve ser válida para todos os fluidos puros, em vez disso supõe-se que Z depende também do valor Z_c , ou seja, tem a forma:

$$Z = Z(P_r, T_r, Z_c) \tag{2.23}$$

de maneira que $Z(1, 1, Z_c) = Z_c$. Como o valor Z_c não é conhecido para muitas substâncias puras, outros parâmetros característicos podem ser usados, no lugar de Z_c , nos princípios de estado generalizados. Pitzer, [39], observou que o logaritmo da pressão de vapor de um fluido é aproximadamente uma função linear no inverso da temperatura absoluta. Assim,

$$\frac{d(\log P_r^{Sat})}{d(1/T_r)} = \alpha$$

onde P_r^{Sat} é a pressão de vapor reduzida, T_r é a temperatura reduzida e α é o coeficiente angular do gráfico de log P_r^{Sat} contra $1/T_r$. Como pode-se notar a partir da Figura 2.6 a inclinação α tem valores característicos para cada substância pura, o que a princípio recomendaria α para ser usado como o terceiro parâmetro em substituição a Z_c . No entanto, a relação linear entre log $P_r^{S\alpha}$ e $1/T_r$ é apenas aproximada, e o coeficiente angular α não é definido com a suficiente precisão para ser usado como um terceiro parâmetro de uma correlação generalizada para Z.



Figura 2.6 Dependência aproximada entre a temperatura e a pressão de vapor reduzida.

Conforme observou Pitzer, os dados para o argônio, o criptônio e o xenônio estão todos sobre uma mesma reta de pressão de vapor em coordenadas reduzidas e que passa por log $P_r^{Sat} = -1$ na temperatura reduzida $T_r = 0,7$, veja a Figura 2.6. É evidente, a partir desta figura, que a localização de uma curva de pressão de vapor reduzida para um dado fluido pode ser caracterizada pela diferença entre o valor de log P_r^{Sat} para o fluido e o valor para o argônio, o xenônio e o criptônio, ambos a $T_r = 0,7$.

O fator acêntrico de Pitzer é definido como esta diferença, isto é,

$$\omega = -\log(P_r^{Sat})_{T_r=0,7} - 1,0$$

Assim, ω pode ser determinado para qualquer fluido a partir de T_c , de P_c e de uma única pressão de vapor medida a $T_r = 0.7$. Em vista disso, Pitzer propôs o fator acêntrico ω como o terceiro parâmetro a ser usado no seu princípio de estado generalizado, cuja forma funcional é

$$Z = Z(T_r, P_r, \omega) \tag{2.24}$$

onde o valor de ω é tabelado para várias substâncias puras e por definição torna-se igual a zero para o argônio, o criptônio e o xenônio. A premissa básica da correlação de Pitzer para os estados correspondentes é a de que os fluidos que têm o mesmo valor de ω têm o mesmo valor de Z quando comparados na mesma T_r e na mesma P_r . A correlação para Z desenvolvida por Pitzer, baseada na relação descrita pela equação (2.24), tem a forma

$$Z = Z^0 + \omega \ Z^1 \tag{2.25}$$

onde Z^0 e Z^1 são funções de T_r e P_r somente.

Pode-se obter expressões analíticas, aproximada, para as funções $Z^0 = Z^0(T_r, P_r)$ e $Z^1 = Z^1(T_r, P_r)$ as quais são satisfatórias para um domínio de valores de pressões limitadas. Partindo da equação (2.13) tem-se que

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \left(\frac{BP_c}{RT_c}\right)\frac{P_r}{T_r}$$
(2.26)

Em vista disso, Pitzer propôs uma segunda correlação, a qual expressa a quantidade $\frac{BP_c}{RT_c}$ como

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 \tag{2.27}$$

Combinando-se as equações (2.26) e (2.27) tem-se

 $Z = \left(1 + B^0 \frac{P_r}{T_r}\right) + \omega \left(B^1 \frac{P_r}{T_r}\right)$ (2.28)

Comparando-se as equações (2.25) e (2.28) obtém-se as seguintes identificações

$$Z^0 = 1 + B^0 \frac{P_r}{T_r}$$

e

$$Z^1 = B^1 \frac{P_r}{T_r}$$

onde B^0 e B^1 são funções da temperatura e podem ser representados razoavelmente pelas equações

0 422

$$B^{0} = 0,083 - \frac{0,422}{T_{r}^{1.6}}$$
$$B^{1} = 0,139 - \frac{0,172}{T_{r}^{4.2}}$$

е

Estas correlações simples possuem validade somente para pressões reduzidas que sejam baixas e moderadas, onde Z_0 e Z_1 são funções aproximadamente linear nas variáveis P_r .

CAPÍTULO III

A Segunda Lei da Termodinâmica

A primeira lei da termodinâmica estabelece que, para um sistema que efetua um ciclo, a integral cíclica do calor é igual à integral cíclica do trabalho. No entanto a primeira lei não impõe nenhuma restrição quanto à direção do fluxo de calor e trabalho. Um ciclo no qual uma determinada quantidade de calor é cedida pelo sistema e uma quantidade equivalente de trabalho é recebida pelo sistema satisfaz a primeira lei, da mesma maneira que um ciclo onde as trocas de calor e trabalho se dão em sentido oposto. O principal significado da segunda lei da termodinâmica, a qual surgiu das evidências experimentais, envolve o fato de que processos ocorrem em determinada *direção* e não na oposta. Por exemplo, uma xícara de café quente esfria em virtude da troca de calor com o meio, mas o meio não cederá calor para a xicara de café quente. Um carro para subir uma colina consome gasolina, mas descendo-a o nível da gasolina no tanque não voltará ao inicial.

3.1 Máquina Térmica e Refrigerador

Visto que a termodinâmica está relacionada com o estudo da energia e suas transformações, não é surpresa que seus conceitos sejam amplamente usados para desenvolver aplicações desta ciência, tais como inventos para conversão da energia, os quais são transformados em tecnologias amplamente empregadas na atividade humana. As máquinas térmicas e os refrigeradores são exemplos típicos destas aplicações. Para entender o conceito de máquina térmica considere a planta de um gerador termoelétrico, esquematizada na Figura 3.1 abaixo.



Figura 3.1 Esquema de uma planta de um gerador termoelétrico.

Neste esquema, calor é fornecido a uma caldeira (gerador de vapor) com água. Em geral este fornecimento do calor é feito pela conversão da energia química de um material fóssil (gás,

óleo ou carvão), através de um processo de combustão. Vapor d'água sob alta pressão e alta temperatura deixa a caldeira e entra na turbina. O vapor se expande na turbina e, o fazendo, realiza trabalho, o que possibilita à turbina impelir o gerador elétrico. Durante o processo de escoamento de vapor no interior da turbina a energia é removida do vapor e, como resultado, o vapor sai da turbina a baixa temperatura e a baixa pressão. O vapor em baixa pressão que deixa a turbina entra no condensador, onde há transferência de calor do vapor (condensando-o) para a água de refrigeração. Como grande quantidade de água de refrigeração é necessária, as centrais termoelétricas são freqüentemente instaladas perto de rios ou lagos. A pressão do vapor, na saída do condensador é aumentada na bomba, permitindo que o fluido condensado retorne ao gerador de vapor, completando assim um ciclo.

Na planta de um gerador termodinâmico observa-se que:

a. Calor é adicionado a alta temperatura (caldeira).

b. Trabalho líquido (trabalho fornecido pela turbina menos o trabalho consumido pela bomba) é fornecido para vizinhança.

c. Calor é rejeitado a baixa temperatura (condensador).

d. O sistema fluido (água) realiza um ciclo.

Um dispositivo com estas quatro características é denominado máquina térmica e a substância para a qual e da qual calor é cedido e chamado *fluido de trabalho*. Assim, uma máquina térmica pode ser definida como um dispositivo que, operando segundo um ciclo termodinâmico, realiza um trabalho líquido positivo à custa da transferência de calor de um corpo em temperatura elevada para um corpo em temperatura baixa. Tais corpos são chamados de reservatórios térmicos. Mais precisamente, chama-se de *reservatório térmico* a um corpo o qual o calor pode ser transferido indefinidamente sem mudança de temperatura do reservatório. Dessa maneira um reservatório térmico permanece sempre a uma temperatura constante. Um reservatório térmico do qual se retira calor é chamado *fonte* e um reservatório que recebe calor é chamado *sorvedouro*.

Seja Q_H o calor absorvido por uma máquina térmica a partir de uma fonte, e Q_L é o calor rejeitado para um sorvedouro. Uma vez que a variação de energia do sistema deve ser nula para o ciclo todo, segue da primeira lei que

$$\left(\Delta E_{\iota}\right)_{ciclo} = 0 = \left(Q_{L} - Q_{H}\right) + W$$

ou seja,

$$W = Q_H - Q_L$$

onde W é o trabalho líquido que é repassado para a vizinhança, veja a Figura 3.2 abaixo.



Figura 3.2 Exemplo de uma máquina térmica, onde a turbina aciona a bomba.

Numa máquina térmica a energia vendida é o trabalho líquido e a energia que custa dinheiro é o calor da fonte quente (indiretamente o custo do combustível). A eficiência térmica de uma máquina deste tipo é definida como

$$\eta = \frac{\text{energia vendida}}{\text{energia que custa}} = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

Nota-se que para η ser igual a unidade (100% de eficiência) Q_L deve ser igual a zero. Na prática nenhuma máquina térmica atinge este grau de eficiência, as usinas termoelétricas possuem eficiência da ordem de 40%.

A Figura 3.3 mostra um esquema de um aparelho de ar condicionado. Nesta aplicação um fluido de trabalho (comumente Freon) chamado de *refrigerante* é usado. O refrigerante entra no compressor como vapor a baixa pressão. Deixa então o compressor e entra no condensador como vapor numa pressão elevada, onde a condensação do refrigerante é conseguida pela transferência de calor para o meio ambiente. O refrigerante deixa então o condensador, como líquido, a uma pressão elevada. Sua pressão é reduzida ao fluir pela válvula de expansão, resultando uma evaporação instantânea de parte do líquido. O líquido restante, agora a baixa pressão, é vaporizado no evaporador como resultado da transferência de calor do espaço que está sendo refrigerado. Esse vapor retorna então para o compressor, completando um ciclo.



Figura 3.3 Esquema de um ar condicionado.

Um dispositivo como este é chamado de *refrigerador*. Assim, e de acordo com a Figura 3.4, num refrigerador observa-se que o fluido de trabalho:

- a. Recebe calor, Q_L , no evaporador onde sua pressão e temperatura são baixas.
- b. Recebe trabalho, W, no compressor onde sua temperatura é alta
- c. Cede calor, $Q_{\rm H}$, no condensador onde sua pressão e temperatura são altas.
- d. Realiza um ciclo.

Portanto, um refrigerador pode ser definido como um dispositivo que operando segundo um ciclo, transfere calor de um corpo em temperatura menor para outro em temperatura maior, exigindo trabalho.

A eficiência de um refrigerador é expressa na forma de um *coeficiente de eficácia*, que será designado pela letra β . No caso de um refrigerador o objetivo (isto é, a energia pretendida) é Q_L , o calor retirado do espaço refrigerado, e a energia que se paga é o trabalho W. Dessa maneira o coeficiente da eficácia, β , é



Figura 3.4 Ciclo de refrigeração elementar.

3.2 Enunciados da Segunda Lei

Como será visto nesta seção, a experiência obtida com a prática da engenharia na construção de máquinas térmicas e de refrigeradores constitui a base experimental para os enunciados da segunda lei da termodinâmica.

Existem dois enunciados clássicos da segunda lei da termodinâmica, conhecidos como enunciado de Kelvin-Planck e enunciado de Clausius.

Enunciado de Kelvin-Planck: é impossível construir um dispositivo que opere num ciclo termodinâmico e que não produza outro efeito além da produção de trabalho e da troca de calor com um único reservatório térmico.

Esquema de dispositivo que viola o enunciado acima é mostrado na Figura 3.5 abaixo.



Figura 3.5 Esquema de um dispositivo que viola o enunciado de Kelvin-Planck.

O enunciado de Kelvin-Planck esta vinculado à discussão anterior sobre a máquina térmica. De fato, ele estabelece que é impossível construir uma máquina térmica que opere num ciclo, que receba uma dada quantidade de calor de um corpo à alta temperatura e produza igual quantidade de trabalho. A única possibilidade é a de que parte do calor seja rejeitado pelo fluido de trabalho para um corpo a baixa temperatura. Portanto trabalho pode ser realizado pela transferência de calor somente se dois níveis de temperatura estiverem envolvidos, transferindo-se calor de um corpo em alta temperatura para a máquina térmica e também desta para um corpo a baixa temperatura. Isto significa, como comprovado na prática, que é impossível construir uma máquina térmica com rendimento de 100%.

Enunciado de Clausius: é impossível construir um dispositivo que opere num ciclo termodinâmico e que não produza outros efeitos além da passagem de calor de um corpo frio para um corpo quente.

Esquema de um dispositivo que viola o enunciado de Clausius é mostrado na Figura 3.6 abaixo



Figura 3.6 Esquema de um dispositivo que viola o enunciado de Clausius.

O enunciado de Clausius para a segunda lei está relacionado com o refrigerador ou bomba de calor. De fato, este enunciado estabelece que é impossível construir um refrigerador que opere sem receber trabalho. Isso também significa que o inverso do coeficiente de eficácia, $1/\beta$, não pode ser zero, em outras palavras β não pode ser feito arbitrariamente grande.

Tendo em vista esses dois enunciados, cabe aqui uma observação. Ambos enunciados da segunda lei são negativos, e como é impossível demonstrar na prática um enunciado negativo, uma vez que teoricamente resta sempre a possibilidade de surgir um dispositivo que viole um destes enunciados, a segunda lei deve (como todas as outras leis fundamentais da natureza), ser aceita com base na evidência experimental.

3.3 Equivalência entre os Enunciados de Kelvin-Planck e de Clausius

Dois enunciados são equivalentes se a verdade de cada um implicar na verdade do outro, ou se a negativa de um implicar na negativa do outro. A demonstração de que a negativa do enunciado de Clausius implica na negativa do enunciado de Kelvin-Planck pode ser feita do seguinte modo. O dispositivo da esquerda na Figura 3.7 é um refrigerador que não necessita do fornecimento de trabalho e, portanto, nega o enunciado de Clausius. Suponhamos que uma quantidade de calor Q_L seja transferida do reservatório de baixa temperatura para esse refrigerador e que a mesma quantidade de calor Q_L seja transferida para o reservatório de alta temperatura. Seja a quantidade de calor Q_H , maior do que Q_L , transferida do reservatório de alta temperatura para a máquina térmica, a qual rejeita uma quantidade de calor Q_L , realizando um trabalho W (igual a $Q_H - Q_L$). Como não houve transferência líquida de calor para o reservatório de baixa temperatura, este, a máquina térmica e o refrigerador podem ser considerados juntos como um dispositivo que opera num ciclo, não produz outro efeito além da realização de trabalho e da troca de calor com um único reservatório térmico. Portanto a negativa de enunciado de Clausius implica na negativa do enunciado de Kelvin-Planck. A equivalência completa destes dois enunciados será estabelecida quando for demonstrado que a violação do enunciado de Kelvin-Planck implica na violação do enunciado de Clausius. Essa demonstração é análoga à anterior, e portanto será omitida.



Figura 3.7 Esquema para a demonstração da equivalência entre dois enunciados da segunda lei.

3.4 Processos Reversíveis

Permita-se agora considerar a existência de um caminho idealizado ligando estados de equilíbrios de um sistema, o qual será chamado de *processo reversível*. Mais precisamente, diz-se que um processo é reversível se o estado inicial do sistema pode ser restaurado sem nenhum efeito observável no sistema e na sua vizinhança. Por exemplo, considere a expansão de um gás no interior de um cilindro com pistão. Se a expansão ocorre lentamente e sem atrito, o sistema (o gás) mantém-se essencialmente em equilíbrio, e assim o processo pode ser considerado como uma sucessão de estados de equilíbrios, o que no Capítulo 1 foi chamado de processo quase-estático. Para determinar se esse processo é reversível, deve-se responder a seguinte pergunta: É possível retornar ao estado inicial sem que nenhum efeito seja observado no sistema e na sua vizinhança? Em outras palavras, pode-se comprimir o gás de volta para o seu estado original aplicando-se exatamente a mesma quantidade de trabalho removida durante o processo de expansão? Se isto ocorrer entre este processo quase-estático, certamente, é um processo reversível.

Para ilustrar um pouco mais esta questão, considere primeiro a Figura 3.8, na qual um gás (que é escolhido como o sistema) em alta pressão é limitado por um êmbolo fixo por um pino.

Quando remove-se o pino, o êmbolo sobe e é subitamente forçado contra os limitadores. O sistema realizou trabalho, uma vez que o pistão foi levantado. Suponha que se quer voltar o sistema ao seu estado inicial. Uma maneira de se fazer isso seria aplicar uma força sobre o êmbolo, comprimindo-se o gás até que o pino possa ser recolocado. Sendo a pressão exercida sobre o êmbolo, *maior na compressão que na expansão*, o trabalho fornecido ao gás neste processo de retorno é maior do que o obtido no processo inicial. É necessário, ainda, retirar-se calor do sistema a fim de que ele tenha a mesma energia interna inicial

Assim, o sistema retornou ao seu estado original, mas o meio mudou, em virtude de ter sido necessário fornecer trabalho para descer o êmbolo e ceder calor para o meio. Portanto, o processo inicial é irreversível pois não pode ser invertido sem deixar vestígios no meio.



Figura 3.8 Exemplo de um processo irreversível.

Suponha que na Figura 3.9 o gás seja o sistema e que o êmbolo seja carregado com vários pesos, retira-se os pesos um de cada vez fazendo-os deslizar horizontalmente e, permitindo ao gás expandir-se, realizando trabalho devido ao levantamento dos pesos que ainda permanecem sobre o êmbolo. À medida que a massa dos pesos é reduzida, e seu número aumentado, aproxima-se de um processo que pode ser invertido pois, durante o processo inverso, a cada nível de êmbolo, haverá um pequeno peso que está exatamente no nível da plataforma e, portanto, pode ser colocado sobre a mesma sem ser para isso necessário trabalho. No limite, como os pesos são muito pequenos, o processo inverso pode ser executado de tal modo que o sistema e o meio voltam exatamente ao mesmo estado em que estavam inicialmente. Tal processo é reversível.



Figura 3.9 Exemplo de um processo que se aproxima de reversível.

Um critério geral para o conceito de reversibilidade pode ser enunciado como segue: Se a reversão hipotética de um processo termodinâmico puder ser estabelecida sem violar a segunda lei da termodinâmica, então o processo é chamado de reversível, caso contrário ele é dito irreversível.

Defini-se ciclo reversível como sendo uma sucessão de processos reversíveis tais que o sistema retorne periodicamente ao seu estado inicial. Duas aplicações óbvias deste critério são mostradas na Figura 3.10. Ao se tentar reverter o processo de transferência de calor descrito na Figura 3.10-a, tem-se como resultado a violação do enunciado de Clausius para a segunda lei. Ao se tentar reverter a situação descrita na Figura 3.10-b, o enunciado de Kelvin-Plank é violado. Em vista disso, conclui-se que a transferência de calor que surge através de uma diferença finita de temperatura e a conversão de trabalho em calor durante um processo cíclico são processos irreversíveis.



Figura 3.10 Exemplos de processos irreversíveis.

Surge agora uma pergunta interessante. Define-se calor como a energia transferida em virtude de uma diferença de temperaturas. Já foi demonstrado que troca de calor com temperaturas diferentes é um processo irreversível. Portanto, como se pode ter um processo de troca de calor reversível? Um processo de troca de calor aproxima-se do reversível à medida que a diferença de temperatura entre os dois corpos tende a zero. Assim, define-se um processo de troca de calor reversível como aquele em que o calor é transferido, mediante uma diferença infinitesimal de temperaturas. Para trocar uma quantidade finita de calor com diferença infinitesimal de temperaturas é lógico que seria necessário um tempo infinito ou área infinita. Por conseguinte, como todos os processos reais de transferência de calor ocorrem através de diferença finita de temperaturas são, portanto, irreversíveis. Esse assunto será discutido novamente na Seção 4.7.

3.5 Ciclo de Carnot

A Figura 3.11 mostra, inicialmente, uma máquina térmica operando num ciclo no qual todos os processos são reversíveis. Em vista disso o ciclo também o é e se for invertido a máquina térmica se transforma num refrigerador. O refrigerador está indicado pelas linhas tracejadas e parênteses. Admite-se que o fluido de trabalho seja uma substância pura, como vapor d'água. Transfere-se calor do reservatório de alta temperatura para a água, no gerador de vapor. Para esse processo ser reversível, é necessário supor que a diferença entre a temperatura do reservatório quente e a temperatura da água (vapor) seja arbitrariamente pequena. Isso significa que a temperatura da água deve permanecer constante, pois por definição a temperatura de um reservatório térmico se mantém inalterada. Portanto, o primeiro processo deste ciclo é isotérmico reversível, no qual se transfere calor do reservatório a alta temperatura para o fluido de trabalho. Isso é possível visto que para uma substância pura uma mudança de fase de líquido para vapor à pressão constante é, sem dúvida, um processo isotérmico. O processo seguinte ocorre na turbina. Não há troca de calor e é portanto adiabático. Como todos os processos, neste ciclo, são reversíveis então este processo é adiabático reversível, durante o qual a temperatura do fluido de trabalho vai desde a temperatura do reservatório de alta temperatura até a do reservatório de baixa temperatura.

No processo seguinte, o fluido de trabalho cede calor para o reservatório de baixa temperatura. Este processo deve ser isotérmico reversível, pois a diferença entre a temperatura do fluido de trabalho e a temperatura do reservatório frio é arbitrariamente pequena. Durante esse processo isotérmico, vapor é condensado. O último processo, que completa o ciclo, é adiabático reversível no qual a temperatura do fluido de trabalho vai da temperatura do reservatório frio até a do reservatório quente.



Figura 3.11 Exemplo de máquina térmica que opera num ciclo de Carnot.

Resumindo, esta máquina térmica executa um ciclo reversível constituído pelos seguintes processos:

1. um processo isotérmico reversível no qual o sistema recebe calor a partir de um reservatório quente;

2. um processo adiabático reversível no qual trabalho é realizado pelo sistema e durante o qual a temperatura do fluido de trabalho vai desde a temperatura do reservatório quente até a temperatura do reservatório frio,

3. um processo isotérmico reversível no qual o sistema rejeita calor para um reservatório frio;

4. um processo adiabático reversível no qual trabalho é realizado sobre o sistema, onde a temperatura do fluido de trabalho vai desde a temperatura do reservatório frio até a temperatura do reservatório quente.

Esta máquina térmica ideal é um exemplo típico do que se chama de uma máquina térmica de Carnot (em homenagem a Nicolas Leonard Sadi Carnot, 1796-1832), e o ciclo reversível $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ é um exemplo do que se chama de ciclo de Carnot. Mais precisamente, máquina de Carnot é uma máquina idealizada que executa um ciclo reversível constituído dos seguintes processos:

a. um processo *isotérmico* reversível, no qual o calor é transferido de ou para o reservatório quente;

b. um processo *adiabático* reversível, no qual a temperatura do fluido de trabalho passa daquela do reservatório quente àquela do reservatório frio;

c. um processo *isotérmico* reversível, no qual o calor é transferido para ou do reservatório frio; d. um processo *adiabático* reversível, no qual a temperatura do fluido de trabalho passa daquela do reservatório frio àquela do reservatório quente.

Todo ciclo reversível do tipo $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow a$ é chamado de *ciclo de Carnot*.

Assim, uma máquina de Carnot é uma máquina térmica ou um refrigerador, dependendo da direção do fluxo de calor, operando num processo cíclico reversível.

3.6 Teorema de Carnot

Tendo em vista o fato de que o rendimento de toda máquina térmica é inferior a 100%, cabe aqui a seguinte pergunta: Qual a máquina térmica de maior rendimento que se pode ter? A resposta a esta pergunta está no seguinte resultado, conhecido como teorema de Carnot.

Dentre todas as máquinas térmicas operando em ciclo, entre dois reservatórios térmicos, as máquinas térmicas de Carnot são as de maior rendimento.

Para se demonstrar o teorema acima, primeiramente mostra-se que dado um máquina operando num ciclo irreversível, entre dois reservatórios térmicos, existe sempre uma máquina térmica de Carnot, operando entre os mesmos reservatórios, e que possui eficiência térmica maior (ou igual) do que a eficiência da máquina térmica irreversível. Em seguida se prova que todas as máquinas térmicas operando segundo um ciclo de Carnot, entre dois reservatórios térmicos, têm a mesma eficiência térmica.

De fato, dado uma máquina térmica operando num ciclo irreversível, entre dois reservatórios térmicos, Figura 3.12-a, considere a máquina de Carnot da Figura 3.12-b, a qual opera entre os mesmos reservatórios, onde a quantidade de calor fornecido a esta máquina, Q'_H , é considerada igual a quantidade de calor fornecida para a máquina irreversível, isto é, $Q'_H = Q_H$. Se η_I e η_c são os rendimentos térmicos da máquina irreversível e da máquina de Carnot, respectivamente, tem-se que $\eta_I \leq \eta_C$. De fato, suponha que isso não ocorra, ou seja, suponha que $\eta_I > \eta_C$.



Figura 3.12 Uma máquina irreversível, I, e uma máquina de Carnot, C.

Como $\eta_I = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$ e $\eta_C = \frac{W'}{Q_H} = 1 - \frac{Q'_L}{Q_H}$ então segue-se da última desigualdade que $Q_L < Q'_L$ e W > W'. Sejam W_{next} e Q_{next} tais que $W = W_{next} + W'$ e $Q'_L = Q_{next} + Q_L$. Considere que o ciclo reversível da máquina de Carnot é invertido de tal forma que esta máquina passe a operar como um refrigerador, recebendo trabalho $W' = Q_H - Q'_L$, fornecido pela máquina irreversível. O restante do trabalho gerado pela máquina irreversível, W_{next} , é o trabalho líquido que é fornecido para a vizinhança, veja a Figura 3.13 abaixo.



Figura 3.13 Demonstração do que o ciclo de Carnot é o de maior rendimento.

Agora, considere que a máquina irreversível, o refrigerador, e a fonte quente como uma única máquina térmica, como indicado na Figura 3.13, operando num ciclo. Com isso, obtém-se um esquema de uma máquina térmica, Figura 3.14, que opera num ciclo, troca calor líquido, Q_{next} , com um único reservatório térmico e fornece trabalho líquido, W_{next} , para a vizinhança. Entretanto isso representa uma violação do enunciado de Kelvin-Planck para a segunda lei da termodinâmica. Consequentemente, conclui-se que a hipótese inicial (que a máquina irreversível tem maior rendimento do que a máquina de Carnot) é incorreta e, portanto, $\eta_I \leq \eta_C$.



Figura 3.14 Contradição do enunciado de Kelvin-Plank.

Para concluir a demonstração, supondo-se que C_1 e C_2 são duas máquinas térmicas de Carnot, operando entre os mesmos reservatórios térmicos, mostrar-se-á que $\eta_{C_1} = \eta_{C_2}$. Para isso considere no lugar da máquina irreversível da Figura 3.12-a uma máquina de Carnot qualquer, denotada por \overline{C} . Repetindo-se o raciocínio anterior, ou seja, invertendo-se o ciclo da máquina C pode-se mostrar que $\eta_{\overline{C}} \leq \eta_C$. Por outro lado, invertendo-se o ciclo da máquina \overline{C} pode-se

mostrar que $\eta_C \leq \eta_{\overline{C}}$. Dessas duas desigualdades segue-se que $\eta_C = \eta_{\overline{C}}$. Fazendo-se, inicialmente, $\overline{C} = C_I$ e depois $\overline{C} = C_2$ obtém-se que $\eta_{C_I} = \eta_C = \eta_{C_2}$, ou seja, $\eta_{C_I} = \eta_{C_2}$.

3.7 Escala Termodinâmica de Temperatura

Escalas termométricas, como a Celsius e a Fahrenheit, são definidas em função de determinada substância e de dispositivos termométricos. O mais conveniente é sem dúvida a construção de uma escala de temperatura que seja independente de qualquer substância particular, tal escala é chamada de escala absoluta de temperatura, ou escala termodinâmica de temperatura.

Como foi visto na seção anterior, todos os ciclos de Carnot, operando entre as mesmas temperaturas inicial e final, têm a mesma eficiência. Visto que tais ciclos são reversíveis, esta eficiência é a máxima possível e é completamente independente da substância de trabalho, sendo função somente das temperaturas de trabalho T_H , e T_L . Assim pode-se escrever

$$1 - \frac{Q_L}{Q_H} = \eta = f(T_H, T_L)$$

Essa equação diz que a razão Q_L / Q_H é uma função que depende apenas de T_H e T_L , ou seja,

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \widetilde{f}(T_H, T_L)$$

Uma vez que o lado esquerdo da equação acima está na forma de um quociente, e visto que certamente Q_L não depende de T_H e Q_H não depende de T_L , pode-se supor que a função $\tilde{f}(T_H, T_L)$ é da forma

$$\widetilde{f}(T_H, T_L) = \frac{g(T_L)}{g(T_H)}$$

onde g é uma função de T. Combinando-se as duas últimas equações tem-se

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{g(T_L)}{g(T_H)}$$
(3.1)

William Thomson (Lord Kelvin) foi o primeiro a usar a segunda lei para definir uma escala termodinâmica de temperatura. O procedimento para a definição de uma escala desse tipo consiste primeiro na escolha de uma expressão particular para a função g(T), seguindo-se o emprego da relação (3.1) para determinar a temperatura, T, de um sistema real. A escolha, proposta originalmente por Kelvin para a escala termodinâmica é baseada na relação

$$g(T) = T$$

Assim, a equação (3.1) fica

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H}$$
(3.2)

Dessa equação, e da definição de η , segue-se que

50

Assim, as temperaturas nas escalas Fahrenheit e Rankine estão relacionadas do seguinte modo:

e

Esta escala absoluta é a chamada escala Rankine, e é denotada por $^{\circ}R$. Resolvendo-se simultaneamente as duas últimas equações tem-se

quiser ter a magnitude do grau na escala absoluta igual à de Fahrenheit pode-se escrever

 $\eta = 1 - \frac{T_{vapor}}{T_{orto}} = 0,2680$

 $\frac{T_{vapor}}{T} = 0,7320$

Isso fornece uma equação com duas incógnitas T_{waxor} e T_{geto} . A segunda equação é obtida admitindo-se arbitrariamente a magnitude do grau da escala termodinâmica pretendida. Se se

 $T_{waver} - T_{odo} = 180$

(a fonte quente).
Para fixar idéias, suponha a existência de uma máquina térmica operando num ciclo de
Carnot, recebendo calor à temperatura do ponto de ebulição da água,
$$T_{vapor}$$
, e cedendo calor à
temperatura do ponto de congelamento, T_{gelo} . Se Q_L e Q_H pudessem ser medidos, ou
equivalentemente, se o rendimento de tal máquina fosse capaz de ser medido encontraríamos
certamente $n = 26.8\%$ Portanto da equação (3.3).

reservatórios térmicos, conhece-se também a relação entre as duas temperaturas absolutas, mais precisamente, a equação (3.2), (e consequentemente a equação (3.3)), define a escala termodinâmica de temperaturas absolutas. Caso fosse possível a construção de uma máquina térmica verdadeiramente reversível e fossem medidos Q_L e Q_H , a respectiva razão seria igual à razão entre as suas temperaturas termodinâmicas do sorvedouro (a fonte fria) e da fonte de calor

A relação (3.3) diz que, conhecendo-se o rendimento do ciclo de Carnot que opera entre dois

ou seja.

 $T_{\rm wave} = 671,67 \ ^{o}R$ $T_{max} = 491,67 \ ^{o}R$

$$T(^{\circ}F) + 459,67 = T(^{\circ}R).$$

3.8 A Entropia de um Gás Ideal

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} \tag{3.3}$$

conceito de entropia, no entanto as propriedades encontradas se repetirão mais tarde de uma forma mais geral. Uma introdução formal a este conceito será dada mais adiante no Capítulo 4.

Um sistema simples constituindo unicamente de um gás ideal é, por definição, um sistema fluido que satisfaz as seguintes relações:

$$PV = NRT$$
 e $U = cNRT$

onde N é o número de moles total do sistema e c é uma constante de proporcionalidade, cujo valor depende da substância em questão. Gases ideais monoatômicos, tais como He, Ar e Ne, possuem um valor de $c = \frac{3}{2}$. A penúltima equação é a equação de estado, veja a Seção 2.3, e a última é a equação que define a energia interna do gás ideal. Essa equação afirma que a energia interna específica, $u = \frac{U}{N}$, de um gás ideal só depende da temperatura, ou seja, u = u(T).

Considere um processo quase-estático realizado sobre um sistema fechado, onde a única variação de energia é da forma ΔU . Neste caso a primeira lei da termodinâmica é dada pela equação (1.11). Esta lei na sua forma diferencial é descrita pela equação (1.12). Suponha que o sistema em questão é um gás ideal contido no interior de um pistão, como esquematizado na Figura 1.9, onde o processo considerado é o de expansão do gás. Neste caso o trabalho realizado sobre o sistema, na sua forma diferencial, é dado pela equação (1.18). Substituindo a equação (1.18) na equação (1.12) obtém-se

$$dQ = dU + PdV$$

Para um gás ideal, dU = cNRdT e P = NRT/V, assim

$$dQ = cNRdT + \frac{NRTdV}{V}$$
(3.4)

Dividindo-se a equação (3.4) por *T*, os dois termos do lado direito podem ser diretamente integrados. Estas integrais não dependem do caminho de integração. Dado um estado inicial, *a*, e um estado final, *b*, tem-se

$$\int_{a}^{b} \left(\frac{dQ}{T}\right)_{quase-estatico} = cNR \int_{T_{a}}^{T_{b}} \frac{dT}{T} + NR \int_{V_{a}}^{V_{b}} \frac{dV}{V}$$
$$= cNR \ln\left(\frac{T_{b}}{T_{a}}\right) + NR \ln\left(\frac{V_{b}}{V_{a}}\right)$$
(3.5)

A equação (3.5) mostra que, para um processo quase-estático, apesar de dQ ser uma diferencial inexata $\frac{dQ}{T}$ é exata, pois a integral desta quantidade pode ser calculada sem se especificar o caminho do processo. A integral do lado esquerdo da equação (3.5) define a função entropia, S, para o gás ideal como sendo:

$$\int_{a}^{b} \left(\frac{dQ}{T}\right)_{quase-estatico} = S_{b} - S_{a}$$

Assim, se S_o é a entropia de N moles de um gás ideal à temperatura T_o e volume V_o , então à temperatura T e volume V,

$$S = cNR\ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + NR\ln\left(\frac{V}{V_o}\right) + S_o$$
(3.6)

Visto que $T \in V$ são coordenadas termodinâmicas definidas somente para estados de equilíbrio, então S é uma função definida apenas nos estados de equilíbrio de um sistema. A equação (3.6) afirma que não é possível obter-se a entropia interna absoluta de um sistema, determinando-se somente variações da entropia entre dois estados de equilíbrio. Como V depende da massa do sistema então, segue da equação (3.6), que S é um parâmetro extensivo do sistema.

Podemos escrever de uma forma mais geral

$$dS = \left(\frac{dQ}{T}\right)_{quase-estatico}$$

ou

$$(dQ)_{quase-estatico} = TdS$$
(3.7)

A equação (3.7) pode ser encarada como uma definição matemática para a entropia de um gás ideal submetido a um processo quase-estático. Integrando a equação (3.7) ao longo de um processo quase-estático, $a \rightarrow b$, obtém-se que o calor total transferido para um sistema pode ser calculado a partir da função entropia pela equação

$$Q = \int_{S_a}^{S_b} T dS$$

Para finalizar, observe que a equação (3.6) pode ser escrita em termos do calor específico à volume constante, C_{ν} . De acordo com a dedução feita na Seção 1.13, o calor específico de uma substância pura submetida a processos quase-estáticos realizados à volume constante, o qual é definido pela relação $dQ = C_{\nu}dT$, satisfaz a equação

$$C_{v} = \frac{dU}{dT}$$

Assim, no caso de um gás ideal tem-se $C_v = cNR$. Substituindo-se a última relação na equação (3.6) obtém-se que:

$$S = C_v \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + NR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0.$$

3.9 A Desigualdade de Clausius

Seja Λ um sistema simples fechado submetido a um processo cíclico, C, reversível ou não. Se $\frac{dQ}{T}$ é a razão entre a diferencial do fluxo de calor e a temperatura do sistema, medida em cada etapa deste processo quase-estático, então

$$\int_{C} \frac{dQ}{T} \le 0 \tag{3.8}$$

A desigualdade (3.8) é chamada de desigualdade de Clausius. Para demonstra-la, observe primeiro que calor e trabalho são as únicas grandezas que podem atravessar a fronteira do sistema Λ , pois ele é fechado. Sejam Q e W_i os valores dessas grandezas. Em seguida observe que o processo cíclico C pode ser representado como uma interação entre um único reservatório térmico, Λ_{res} , na temperatura T_{res} e o sistema Λ , como mostrado na Figura 3.15. Aqui a transferência cíclica de calor entre Λ_{res} e Λ é completada de forma reversível usando-se um refrigerador que opera num ciclo de Carnot, onde o sistema Λ é considerado totalmente separado do refrigerador.



Figura 3.15 Esquema para a demonstração da desigualdade de Clausius.

Considere um incremento no ciclo de Λ , tomando-se a temperatura de Λ como T e o calor que flui para Λ como dQ. Seja dQ_{res} o calor transferido de Λ_{res} para o refrigerador. Seguese do teorema de Carnot, mais precisamente da equação (3.2), que

$$\frac{dQ}{dQ_{res}} = \frac{T}{T_{res}}$$

Assim quando Λ sofre uma mudança de estado $a \rightarrow b$, tem-se que

$$\sum_{a}^{b} \frac{dQ}{T} = \sum \frac{dQ_{res}}{T_{res}}$$

Tomando-se o limite, na equação acima, onde as etapas do processo ciclo C, representadas por $a \rightarrow b \dots \rightarrow a$, se fazem arbitrariamente pequenas tem-se

$$\oint_C \frac{dQ}{T} = \oint_C \frac{dQ_{res}}{T_{res}} = \frac{1}{T_{res}} \oint_C dQ_{res}$$

Se Q_{res} é a quantidade total de calor transferido de Λ_{res} para a máquina de Carnot durante o processo ciclo do sistema Λ , então

 $Q_{res} = \oint_C dQ_{res}$

e portanto

$$\oint_C \frac{dQ}{T} = \frac{Q_{res}}{T_{res}}$$

Agora, considerando-se as linhas pontilhadas da Figura 3.15, observa-se que o trabalho, W, realizado sobre um sistema que troca calor com um único reservatório térmico deve ser positivo

ou nulo. Se *W* fosse negativo existiria um trabalho líquido realizado pelo sistema, que encontra-se no interior das linhas pontilhadas, sobre a vizinhança durante um processo cíclico, o que contrariaria o enunciado de Kelvin-Planck para a segunda lei. Visto que a energia do sistema A retorna para o mesmo valor ao final do ciclo *C*, o calor líquido, Q_{res} , transferido para o refrigerador ao final do ciclo deve ser (pela primeira lei) negativo ou nulo. Assim

$$Q_{res} \leq 0$$

de onde segue que

$$\oint_C \frac{dQ}{T} \le 0$$

uma vez que T e T_{res} são temperaturas absolutas. Com isso conclui-se a demonstração da desigualdade de Clausius.

Considerando-se o processo cíclico C como reversível, então o sinal de Q_{res} deverá mudar quando este ciclo for revertido. No entanto para não contrariar a segunda lei o sinal de Q_{res} não deve ser positivo. Neste caso não resta outra possibilidade a não ser $Q_{res} = 0$. Portanto, se o ciclo C é reversível então

$$\oint_C \left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev} = 0$$

3.10 A Função Entropia

Nessa seção a desigualdade de Clausius será usada para mostrar como a equação,

$$S_b - S_a = \int_a^b \left(\frac{dQ}{T}\right)_{quase-estatica}$$

empregada na Seção 3.8 para definir e calcular a diferença da entropia de um gás ideal, pode ser obtida para outros sistemas termodinâmicos que não sejam necessariamente um gás ideal.

Para isso, considere o processo cíclico, cujo caminho é mostrado na Figura 3.16.



Figura 3.16 Processo cíclico passando pelos estados de equilíbrio a e b.

Esse ciclo passa pelos estados de equilíbrio a e b, os quais estão conectados por dois caminhos, denotados por $r e \gamma$. O caminho $b \rightarrow a$, denotado por r, é considerado reversível, enquanto que o caminho $a \rightarrow b$, denotado por γ , pode ser reversível ou irreversível. A desigualdade de Clausius assegura que

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{a}^{b} \left(\frac{dQ}{T}\right)_{caminho\,\gamma} + \int_{b}^{a} \left(\frac{dQ}{T}\right)_{caminho\,r} \le 0$$

Se o caminho γ é reversível então o ciclo todo é reversível e ocorre a igualdade, ou seja,

$$\int_{a}^{b} \left(\frac{dQ}{T}\right)_{caminho \gamma} = \int_{a}^{b} \left(\frac{dQ}{T}\right)_{caminho r}$$

Portanto, a integral $\int_{a}^{b} \left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev}$ tem o mesmo valor para todo caminho reversível $a \rightarrow b$. Em

outras palavras, para todo processo reversível a quantidade $\frac{dQ}{T}$ é uma diferencial exata. Assim, pode-se generalizar a definição de entropia dada na Seção 3.8 fazendo-se,

$$dS = \left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev}$$

 $S_b - S_a = \int_{a}^{b} \left(\frac{dQ}{T}\right)$

e

$$\left(Q_{ab}\right)_{rev}=\int\limits_{a}^{b}Tds$$

3.11 O Princípio do Crescimento da Entropia

Na seção anterior generalizou-se os resultados estabelecidos na Seção 3.8 simplesmente trocando a hipótese do processo quase-estático pela condição de reversibilidade. Nessa seção será usada toda a abrangência da desigualdade de Clausius para mostrar como a mudança na entropia de um sistema pode fornecer uma medida da irreversibilidade do processo.

Considere novamente o caminho γ do processo $a \rightarrow b$, mostrado na Figura 3.16. Suponha que este processo ocorra num sistema adiabaticamente isolado. Desde que dQ = 0 durante todo o processo então

$$\int_{a}^{b} \left(\frac{dQ}{T}\right)_{caminhoy} = 0$$

Uma vez que o caminho r, $b \rightarrow a$, é reversível,

$$\int_{b}^{a} \left(\frac{dQ}{T}\right)_{caminhor} = S_{a} - S_{b}$$

Assim,

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{a}^{b} \left(\frac{dQ}{T}\right)_{caminhoy} + \int_{b}^{a} \left(\frac{dQ}{T}\right)_{caminhor} = S_{a} - S_{b}$$

mas pela desigualdade de Clausius

 $\oint \frac{dQ}{T} = S_a - S_b \le 0$ $S_b \ge S_a \tag{3.9}$

ou seja,

onde a igualdade ocorre sempre que o processo for reversível.

Como a entropia de um sistema é uma função do estado de equilíbrio do sistema e não depende do caminho pelo qual ele chegou a esse estado, segue-se da desigualdade (3.9) que a entropia de um sistema tende a crescer, permanecendo constante se o processo for reversível. Esse fato pode ser visto como o enunciado matemático da segunda lei, escrito na forma simples

$$\Delta S \ge 0$$
.

CAPÍTULO IV

A Formulação de Gibbs

4.1 Introdução

Como pode-se observar, no Capítulo 3 os conceitos referentes à segunda lei da termodinâmica estão intimamente relacionados com o conceito de "máquina operando num ciclo". Mesmo o resultado matemático $\Delta S \ge 0$, o qual foi enfatizado como sendo o enunciado matemático da segunda lei, depende deste conceito. De fato, ele é deduzido a partir da desigualdade de Clausius que por sua vez se vale do teorema de Carnot, e da hipótese $\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H}$,

em vez de $\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{g(T_L)}{g(T_H)}$ para uma função g(T) não necessariamente igual a T.

Neste capítulo, e daqui para frente, será adotada uma metodologia diferente. Partindo-se de alguns poucos postulados básicos será enunciada a segunda lei e desenvolvidos os resultados fundamentais da termodinâmica relacionados com ela.

A teoria da termodinâmica construída dessa forma é conhecida como termodinâmica Gibbsiana ou termodinâmica de Gibbs. Na termodinâmica de Gibbs os estados de equilíbrio são completamente descritos por *relações fundamentais* e suas propriedades, sendo que essas relações podem ser construídas com a ajuda de equações de estado. Como será visto, a formulação de Gibbs é sem dúvida uma maneira natural de se lidar com sistemas cuja quantidade de matéria é transferida de uma fase para a outra, durante um dado processo.

4.2 Os Postulados

Serão considerados inicialmente apenas sistemas (isolados) simples, os quais são idealizados da seguinte maneira. Primeiro, um sistema simples é homogêneo, não possuindo restrições (paredes) internas. Segundo, supõe-se que seus estados de equilíbrio são identificados pelos valores de U, pelas quantidades de cada componente químico que formam o sistema, dados pelos números de moles, $N_1, N_2, ..., N_r$, e por um parâmetro que mede a deformação do sistema, para um fluido esse parâmetro pode ser o volume, V. Assim, o estado de equilíbrio de um sistema simples (fluido) e considerado completamente caracterizado se forem identificadas as variáveis $(U, V, N_1, ..., N_r)$. Este é o conteúdo do seguinte postulado.

Postulado I : Para todo sistema simples existe um estado particular (chamado de estado de equilíbrio) o qual, macroscopicamente, é caracterizado completamente pela energia intena U, o volume V, e os números de moles N_1, N_2, \dots, N_r dos componentes químicos.

Todo problema envolvido na termodinâmica de Gibbs resume-se num problema básico, o de determinar o estado de equilíbrio que eventualmente resulta após a remoção das restrições internas de um sistema isolado, composto constituído de dois ou mais sistemas simples. Considere, por exemplo, o sistema composto da Figura 4.1, abaixo.



Figura 4.1 Um sistema composto formado por dois sistemas simples.

Esse sistema é formado por dois subsistemas os quais estão restritos ao interior de um cilindro fechado e separados por um pistão. Suponha que as paredes do cilindro e do pistão são rígidas, impermeáveis ao fluxo de matéria e adiabáticas. Suponha também que a posição do pistão é firmemente fixada e portanto cada subsistema é fechado. Se agora o pistão for liberado, ele em geral procurará uma nova posição. Similarmente, se a condição de adiabaticidade da parede do pistão (fixado) for retirada, então o calor fluirá entre dois subsistemas. Além disso, se algum orificio for feito na parede do pistão então haverá uma redistribuição de matéria entre os dois sistemas. Portanto a remoção de alguma restrição resultará, em cada caso, no início de algum processo espontâneo. Tal processo só terminará quando os subsistemas atingirem um novo estado equilíbrio. onde possuirão valores de estes novos para parâmetros os $U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots e \ U^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots$

O postulado enunciado a seguir, conhecido como o postulado da máxima entropia, fornecerá os meios para formularmos tais problemas de equilíbrio.

Postulado II: Existe uma função (chamada entropia S) dos parâmetros extensivos do sistema, definida para todo estado de equilíbrio e possuindo a seguinte propriedade: Os valores assumidos pelos parâmetros extensivos na ausência de uma restrição interna são aqueles que maximizam a entropia sobre o conjunto constituído dos estados de equilíbrio obtidos na presença de restrições.

Comentários ao Postulado II: Deve ser enfatizado que postulou-se a existência da função entropia somente para os estados de equilíbrio e que tal postulado não faz referência a estados de não-equilíbrio. Na ausência de uma restrição o sistema esta livre para selecionar qualquer um dos inúmeros estados de equilíbrio, cada um dos quais pode também ser atingido pelo sistema na presença de uma restrição apropriada. A entropia de cada um desses estados de equilíbrio, obtidos na presença de uma restrição apropriada, está bem definida e atingirá o máximo em algum estado particular desse conjunto. Na ausência de restrições esse estado de máxima entropia é o estado selecionado pelo sistema.

Para exemplificar, considere o caso de dois sistemas separados por uma parede que permite o fluxo de calor (parede diatérmica). E suponha que se pretende predizer a maneira pela qual a energia interna do sistema, U, é distribuída entre os dois subsistemas. Para isso imagine que a parede diatérmica do sistema composto é trocada por uma parede adiabática, e que os subsistemas possuem energia interna com valores particulares $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ (satisfazendo a restrição $U = U^{(1)} + U^{(2)}$). Assim, para cada estado de equilíbrio obtido na presença de uma

restrição desse tipo existe um valor para a entropia do sistema composto. E para alguns valores particulares de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ esta entropia é máxima. Esses, então, são os valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ que são obtidos na presença de uma parede diatérmica, ou equivalente na ausência de restrições do tipo adiabática.

Todos os problemas da termodinâmica são derivados do problema básico referido anteriormente, veja Figura 4.1. O problema básico pode ser resolvido completamente com o emprego do Postulado II, desde que a entropia do sistema seja uma função conhecida. A relação que fornece a entropia como uma função dos parâmetros extensivos é chamada de uma relação fundamental. Portanto, se a relação fundamental de um sistema particular é conhecida, então todas as possíveis informações termodinâmicas acerca do sistema podem ser descobertas a partir dela.

Postulado III: A entropia de um sistema composto é aditiva com relação aos subsistemas constituintes. A entropia de um sistema simples é uma função homogênea de primeira ordem dos parâmetros extensivos. Além disso, a entropia é uma função contínua e suficientemente diferenciável, e considerada como uma função exclusivamente da variável energia interna ela é monótona e crescente.

Com a expressão "suficientemente diferenciável" pretende-se afirmar que a função considerada possui derivadas parciais de todas as ordens que forem necessárias para o desenvolvimento da teoria aqui apresentada. Na realidade, é suficiente considerar-se a função entropia, e as demais funções termodinâmicas envolvidas neste e nos demais capítulos, como sendo de classe C^2 , ou seja, duas vezes continuamente diferenciável.

Várias conseqüências matemáticas seguem-se imediatamente. A propriedade de aditividade estabelece que a entropia, S, de um sistema composto é meramente a soma das entropias, $S^{(\alpha)}$, dos subsistemas, ou seja,

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}$$

onde a entropia de cada subsistema é uma função que depende unicamente dos parâmetros extensivos desse subsistema, isto é,

$$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)} \left(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \dots, N_r^{(\alpha)} \right)$$

A propriedade que afirma que a entropia de um sistema simples é uma função homogênea de primeira ordem garante o seguinte: se todos os parâmetros extensivos do sistema forem multiplicados por uma constante positiva, λ , então a entropia é multiplicada por essa constante, ou seja, (omitindo o índice α)

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r)$$
(4.1)

Como a entropia, considerada como uma função exclusivamente da variável U, é monótona estritamente crescente então a função entropia pode ser invertida com relação a energia interna. Explicitamente, a função

$$S = S(U, V, N_1, ..., N_r)$$
(4.2)

pode ser resolvida unicamente para Una forma

$$U = U(S, V, N_1, \dots N_r)$$
(4.3)

Como S é uma função contínua e suficientemente diferenciável das variáveis $U, V, N_1, ..., N_r$ segue também que U é uma função contínua e suficientemente diferenciável das variáveis $S, V, N_1, ..., N_r$. As expressões (4.2) e (4.3) são formas alternativas para a relação fundamental de um dado sistema, e cada uma delas contém todas as informações termodinâmicas do referido sistema. Em vista disso é razoável esperar-se que as propriedades matemáticas da função U sejam semelhantes às propriedades da função S. Para que isso ocorra estabelece-se o seguinte.

Postulado IV: A energia interna de um sistema composto é uma função aditiva com relação aos subsistemas constituintes. Mais ainda, a energia interna de um sistema simples é uma função homogênea de primeira ordem dos parâmetros extensivos.

Matematicamente este postulado afirma que:

$$U=\sum_{\alpha}U^{(\alpha)}$$

ę

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda U(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

Considerando-se que o número total de moles de um sistema é $N = \sum_{i=1}^{n} N_i$, fazendo-se

 $\lambda = 1 / N$ na equação (4.1) obtém-se

$$S(U,V,N_1,N_2...,N_r) = NS(U/N,V/N,N_1/N,...,N_r/N)$$

Essa relação afirma que a entropia do sistema original podem ser obtidas a partir da entropia de um outro sistema que possui número total de moles igual a 1. Para um sistema com um único componente químico tem-se, em particular,

$$S(U,V,N) = N S(U/N,V/N,1) = N S(u,v)$$

ou seja,

$$s = s(u, v)$$

onde $u = \frac{U}{N} e v = \frac{V}{N} e s = \frac{S}{N}$.

4.3 As Definições Formais de Temperatura, Pressão e de Potencial Químico

Nessa seção serão dadas as definições matemáticas para a temperatura, pressão e potencial químico. Partindo-se da relação fundamental na forma

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

calculemos sua diferencial primeira,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV + \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right) dN_j$$
(4.4)

As várias derivadas parciais que aparecem na equação (4.4) são a temperatura, pressão e o potencial químico do componente j = 1, ..., r, definido como:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) \equiv T, \text{ temperatura}$$
$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) \equiv P, \text{ pressão}$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right) \equiv \mu_j \text{ , potencial químico do componente } j = 1, 2, ..., r$$

Com as definições acima, a equação (4.4) toma a forma

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_r dN_r$$
(4.5)

É evidente que o leitor pode estar relutante em aceitar uma definição formal, puramente matemática, para a temperatura. Certamente este sentimento é agravado a medida que se considera a possibilidade de tal definição não estar de acordo com o conceito intuitivo de temperatura, o qual é adquirido com base na sensação fisiológica de quente e frio. No entanto, como será mostrado mais adiante, esta definição concorda inteiramente com a intuição fisica a respeito da temperatura.

De forma semelhante, a definição formal de pressão concorda, como será visto adiante, com a definição de pressão dada anteriormente na Subseção 1.8.1. Com respeito ao potencial químico não possuí-se nenhuma definição ou conceito a priori, e portanto, o leitor está livre para adotar (e aceitar) a definição formal dada aqui.

Começa-se por analisar o significado físico de cada parcela do lado direito da equação (4.5). O termo -PdV é identificado como o trabalho mecânico quase-estático, dado pela equação (1.18). Devido a isso, escreve-se:

$$dW_{M} = -PdV$$

No caso particular de um processo infinitesimal onde o número de moles $N_1, N_2, ..., N_r$ mantémse constante a equação (4.5) pode ser escrita como

$$TdS = dU - dW_M$$

Da primeira lei, equação (1.12), tem-se

$$dU = dQ + dW_{M}$$

onde dQ é o fluxo de calor quase-estático transferido para o sistema. Combinando as duas últimas equações obtém-se

$$dQ = TdS$$

Essa relação explica o significado fisico do primeiro termo do lado direito da equação (4.5), ele é o fluxo de calor quase-estático transferido para o sistema.

Os termos que restam no lado direito da equação (4.5) representam um crescimento da energia interna associado com a adição de matéria ao sistema. Esse tipo de fluxo de energia, o qual não é freqüentemente discutido fora da termodinâmica, é chamado de trabalho químico quase-estático. Denotando-se esse trabalho por dW_q tem-se

$$dW_q = \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j$$

Em vista disso a equação (4.5) pode ser escrita como
$$dU = dQ + dW_{\rm M} + dW_{\rm d}$$

de onde nota-se claramente que cada termo $TdS_i - PdV$ e $\mu_j dN_j$ da equação (4.5), tem dimensão de energia.

A temperatura, pressão e o potencial químico são derivadas parciais de uma função das variáveis $S, V, N_1, ..., N_r$ e consequentemente dependem dessas variáveis. Tem-se então um conjunto de relações funcionais da forma

$$T = T(S, V, N_1, \dots, N_r) \tag{4.6}$$

$$P = P(S, V, N_1, \dots, N_r) \tag{4.7}$$

$$\mu_{j} = \mu_{j} (S, V, N_{1}, \dots, N_{r})$$
(4.8)

Tais relações, que expressam os parâmetros intensivos T, $P \in \mu_j$ em função dos parâmetros extensivos $S,V,N_1,...,N_r$, são chamados de equação de estado. Observe que as equações de estado apresentadas no Capítulo 2 são da forma P = P(T,V), enquanto que agora exibe-se formas mais gerais de equações de estado, sendo que a forma P = P(T,V) está intimamente relacionada com a equação (4.7). O conhecimento de uma simples equação de estado não constitui o completo conhecimento das propriedades termodinâmicas do sistema. Como será visto mais adiante, o conhecimento de todas as equações de estado, equações (4.6) a (4.8), equivale ao conhecimento de uma relação fundamental do sistema, e ao conhecimento de todas as propriedades termodinâmicas do todas as propriedades termodinâmicas do mesmo.

Afirmou-se acima que as variáveis $T, P \in \mu_j$ são parâmetros intensivos, isso é verdade uma vez que essas variáveis são funções homogêneas de grau zero. Esse fato segue-se de um resultado mais geral o qual garante que, se uma função de uma ou mais variáveis $f = f(x_1, x_2, ..., x_k)$ é homogênea de grau $n \ge 1$, ou seja, se $f(\lambda x_1, \lambda x_2, ..., \lambda x_k) =$ $= \lambda^n f(x_1, x_2, ..., x_n)$ então todas as derivadas parciais $\frac{\partial f}{\partial x_i}(x_1, x_2, ..., x_k)$ são funções

homogêneas de grau n-1.

De fato, diferenciando a equação $f(\lambda x_1, \lambda x_2, ..., \lambda x_k) = \lambda^n(x_1, x_2, ..., x_k)$ com respeito a x_i obtém-se pela regra da cadeia que

$$\frac{\partial f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k)}{\partial (\lambda x_i)} \frac{\partial (\lambda x_i)}{\partial x_i} = \lambda^n \frac{\partial}{\partial x_i} f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

ou seja,

$$f_i(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k) = \lambda^{n-1} f_i(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

onde f_i indica a derivada parcial de f com respeito a i-ésima variável. Isto mostra que as derivadas parciais de uma função homogênea são também funções homogêneas, mas possuindo grau com uma unidade a menos do que a função original.

Voltando a questão anterior, como $T, P \in \mu_j$ são derivadas parciais primeiras da função energia interna e visto que $U = U(S, V, N_1, ..., N_r)$ é uma função homogênea de grau um, então $T, P \in \mu_j$ são funções homogêneas de grau zero, ou seja,

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = T(S, V, N_1, \dots, N_r)$$
(4.9)

$$P(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = P(S, V, N_1, \dots, N_r)$$
(4.10)

$$\mu_j(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \mu_j(S, V, N_1, \dots, N_r)$$
(4.11)

Essas relações garantem que T, $P \in \mu_j$ não dependem da massa do sistema sendo portanto parâmetros intensivos. Assim, tanto a temperatura quanto a pressão de uma porção de um sistema são iguais, respectivamente, à temperatura e pressão de todo o sistema. Isso certamente está de acordo com o conceito intuitivo a respeito da temperatura e pressão.

Para resumir os resultados dessa seção pode-se adotar uma notação condensada. Denotando-se os parâmetros extensivos $V, N_1, ..., N_r$ pelos símbolos $X_1, X_2, ..., X_t$, a relação fundamental empregada toma a forma

$$U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_r)$$

Os parâmetros intensivos tornam-se então,

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T = T(S, X_1, X_2, \dots, X_t)$$

ę

e

$$\frac{\partial U}{\partial X_j} \equiv P_j = P_j \left(S, X_1, X_2, \dots, X_t \right) , \quad j = 1, 2, \dots, t$$

Além disso,

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^{t} P_j dX_j$$
(4.12)

onde um dos P_j é -P e os outros são μ_1, μ_2, \dots etc.

4.4 Parâmetros Intensivos Entrópicos

Em vez de considerar-se a relação fundamental na forma $U = U(S, X_1, X_2, ..., X_t)$, onde U é o parâmetro dependente, toma-se S como sendo dependente. Nesse caso, pode-se desenvolver todo o formalismo anterior de maneira inversa, mas inteiramente equivalente. De fato, adotando a notação X_0 para U tem-se que

$$S = S(X_0, X_1, \dots, X_t)$$

Diferenciando-se a última relação obtém-se

$$dS = \sum_{k=0}^{t} \frac{\partial S}{\partial X_{k}} dX_{k}$$
(4.13)

Cada quantidade $\frac{\partial S}{\partial X_k}$ será denotada por F_k , ou seja, $F_k \equiv \frac{\partial S}{\partial X_k}$. Assim, a equação (4.13)

pode ser escrita como

$$dS = \sum_{k=0}^{1} F_k dX_k$$
 (4.14)

Agora, da relação (4.12) e da notação $X_0 = U$ segue-se que

$$dS = \frac{1}{T}dX_0 - \sum_{k=1}^{t} \frac{P_k}{T}dX_k$$
(4.15)

Substituindo a equação (4.14) na equação (4.15) obtém-se

$$\left(F_{0} - \frac{1}{T}\right)dX_{0} + \sum_{k=1}^{T} \left(F_{k} + \frac{P_{k}}{T}\right)dX_{k} = 0$$
(4.16)

Como as quantidades dX_k , k = 0, 1, ..., t, são linearmente independentes então segue da relação (4.16) que

$$F_0 = \frac{1}{7}$$

e

$$F_k = -\frac{P_k}{T}$$
; para todo $k = 1, 2, \dots, t$

Voltando a notação original pode-se escrever

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$$
$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$$

e

$$\frac{\partial S}{\partial N_j} = -\frac{\mu_j}{T}; \ j = 1, 2, \dots, r$$

As últimas equações afirmam que $\frac{1}{T}, \frac{P}{T}$ e $-\frac{\mu_j}{T}$; j = 1, 2, ..., r, são parâmetros intensivos dependentes das variáveis $S, V, N_1, N_2, ..., N_r$.

Se a entropia é considerada dependente e a energia interna independente, ou seja, se $S = S(X_0, X_1, ..., X_t)$ é a relação escolhida, diz-se que a análise do sistema considerado é feita na representação da entropia. Neste caso, $X_0, X_1, ..., X_t$ são os parâmetros extensivos entrópicos e $F_0, F_1, ..., F_t$ são os parâmetros intensivos entrópicos. Por outro lado, se a energia interna é considerada dependente e a entropia independente, isto é, se $U = U(S_t, ..., X_t, ...)$ é a relação escolhida, diz-se que a referida análise é feita na representação da energia. Neste caso, as variáveis $S, X_1, ..., X_t$ são chamadas de parâmetros extensivos energéticos, enquanto que $T, P_1, ..., P_t$ são os parâmetros intensivos energéticos.

4.5 Condições Necessárias para o Equilíbrio Termodinâmico

Nesta seção usa-se o postulado da máxima entropia para desenvolver as condições necessárias para o equilíbrio termodinâmico: equilíbrio térmico, mecânico e com relação ao fluxo de matéria.

4.5.1 Equilíbrio Térmico

Considere um sistema composto isolado constituído de dois subsistemas simples separados por uma parede rígida e impermeável ao fluxo da matéria, mas que permite o fluxo de calor, veja a figura 4.1 para fixar idéias. Neste caso, o volume e o número de moles de cada subsistema simples não variam durante o processo mas as energias $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ estão livre para mudarem sujeitas apenas a condição de restrição $U = U^{(1)} + U^{(2)} = constante$, uma vez que o sistema composto é isolado.

Suponha que o sistema atingiu um estado de equilíbrio, onde pretende-se saber os novos valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$. De acordo com o postulado da máxima entropia os valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ procurados são aqueles que maximizam a entropia do sistema composto sujeito à restrição $U = U^{(1)} + U^{(2)} = constante$. Em outras palavras, são os valores que resolvem o seguinte problema de otimização:

$$\begin{cases} \text{Dados } U, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)} \in V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)} \\ \text{determinar } U^{(1)} \in U^{(2)} \text{ a fim de} \\ \text{maximizar } S(U^{(1)}, U^{(2)}) = S^{(1)} (U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)}) + S^{(2)} (U^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)}) \\ \text{sujeita a } U^{(1)} + U^{(2)} = U. \end{cases}$$

Esse problema possui restrições lineares as quais podem ser substituída na função objetivo S obtendo-se o seguinte problema de otimização sem restrições, equivalente ao anterior,

$$\begin{cases} \text{Dados } U, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)} \in V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)} \\ \text{determinar } U^{(1)} \text{ a fim de} \\ \text{maximizar } S(U^{(1)}) = S^{(1)} (U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)}) + S^{(2)} (U - U^{(1)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)}). \end{cases}$$

Obtido $U^{(i)}$, o valor de $U^{(2)}$ é calculado pela restrição

 $U^{(2)} = U - U^{(1)}$

A condição necessária, mas não suficiente, para a solução do problema sem restrição acima é: gradiente de S igual a zero, ou seja,

$$\nabla S = 0 \tag{4.17}$$

No presente caso, tem-se que

$$\nabla S = \frac{\partial S}{\partial U^{(1)}}$$

onde, pela regra da cadeia,

$$\frac{\partial S}{\partial U^{(1)}} = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}\right) + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\right) \left(\frac{\partial \left(U - U^{(1)}\right)}{\partial U^{(1)}}\right) = \frac{1}{T^{(1)}} + \frac{1}{T^{(2)}}(-1) = \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}(-1) = \frac{1}{T^{(2)}}(-1) = \frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(2)}}(-1) = \frac{1}{T^{(2)}}(-1) = \frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(2)}}(-1) = \frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(2)}}(-1) = \frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(2)}}(-1) = \frac{1}{T^{(2)}}(-1) =$$

Assim, a condição necessária de otimalidade de primeira ordem, equação (4.17), torna-se

$$\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} = 0 \tag{4.18}$$

Esta é a condição de equilíbrio procurada. Se a relação fundamental de cada subsistema é conhecida, então $\frac{1}{T^{(1)}}$ é uma função conhecida da variável $U^{(1)}$. Da mesma forma, devido a substituição $U_2 = U - U_1$ feita em $S^{(2)}$, tem-se que $\frac{1}{T^{(2)}}$ é também uma função unicamente da variável $U^{(1)}$. Assim, a equação (4.18) representa uma equação algébrica, geralmente não-linear, na variável $U^{(1)}$. A sua solução determina o valor de $U^{(1)}$, e consequentemente um valor de $U^{(2)} = U - U^{(1)}$, que satisfazem a condição de otimalidade (4.17). Estes valores são apenas "candidatos" à solução do problema de maximização referido anteriormente. Para que eles sejam considerados de fato maximizadores (locais) devem satisfazer também a condição suficiente de otimalidade de segunda ordem

$$\nabla^2 S < 0$$
 (Hessiana negativa definida) (4.19)

O que significa que todos os autovalores da matriz $\nabla^2 S$ são negativos. No caso do presente problema, $\nabla^2 S$ reduz-se ao valor

$$\nabla^2 S = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}$$

Assim, um valor $U_*^{(1)}$ satisfaz (localmente) o problema de maximização sem restrição dado acima se, e somente se,

adu(0)

$$\frac{\partial^2 S(U_{\star}^{(1)})}{\partial (U^{(1)})^2} = 0$$
$$\frac{\partial^2 S(U_{\star}^{(1)})}{\partial (U^{(1)})^2} < 0$$

Neste caso uma solução (local) do problema original é dada por $(U_*^{(1)}, U_*^{(2)})$ onde $U_*^{(2)} = U - U_*^{(1)}$.

A equação (4.18) pode ser escrita como

$$T^{(1)} = T^{(2)} \tag{4.20}$$

Essa relação diz que: o estado de equilíbrio de um sistema composto isolado, submetido a um processo onde a única mudança é a troca de calor entre os subsistemas constituintes, é caracterizado pelo fato dos subsistemas possuirem a mesma temperatura de equilíbrio. Assim, se dois subsistemas simples estão separados por uma parede diatérmica então o calor deve fluir de um sistema para outro até que eles atinjam a mesma temperatura. Esta predição do comportamento térmico do estado de equilíbrio dos dois sistemas simples concorda inteiramente com o conceito intuitivo sobre a temperatura, mostrando que a definição de temperatura dada na Seção 4.3 não entra em contradição com a intuição fisica.

4.5.2 Equilíbrio Mecânico

Considere um sistema composto isolado formado por dois subsistemas simples que encontram-se separados por uma parede móvel e diatérmica, a qual é impermeável ao fluxo de matéria. Neste caso, os valores dos números de moles de cada componente químico, em cada

66

ę

subsistema, são constante conhecidas. Enquanto que os valores dos parâmetros $U^{(1)}, U^{(2)} \in V^{(1)}, V^{(2)}$ podem variar durante o processo, sujeitos apenas as restrições de igualdade $U^{(1)} + U^{(2)} = U = constante \in V^{(1)} + V^{(2)} = V = constante.$

Nesta situação, os valores de $U^{(1)}, U^{(2)} \in V^{(1)}, V^{(2)}$ no estado de equilibrio são aqueles que resolvem o seguinte problema de maximização, com restrições lineares de igualdade e de desigualdades estritas,

$$\begin{cases} \text{Dados } U, V, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)} \in N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)} \\ \text{determinar } U^{(1)}, U^{(2)}, V^{(1)} \in V^{(2)} \text{ a fim de} \\ \text{maximizar } S(U^{(1)}, U^{(2)}, V^{(1)}, V^{(2)}) = S^{(1)} (U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)}) + S^{(2)} (U^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)}) \\ \text{sujeita a} \begin{cases} U^{(1)} + U^{(2)} = U \\ V^{(1)} + V^{(2)} = V \\ V^{(1)} > 0 \in V^{(2)} > 0. \end{cases}$$

Novamente, substituindo-se as restrições lineares de igualdade na função objetivo S obtém-se o seguinte problema de otimização sem restrições de igualdade, mas com apenas restrições de desigualdades estritas,

$$\begin{cases} Dados U, V, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)} e N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)} \\ determinar U^{(1)} e V^{(1)} a fim de \\ maximizar S(U^{(1)}, V^{(1)}) = S^{(1)} (U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)}) + S^{(2)} (U - U^{(1)}, V - V^{(1)}, N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)}) \\ sujeita a V^{(1)} > 0 e V^{(2)} > 0. \end{cases}$$

Obtidos $U^{(1)}$ e $V^{(1)}$ os valores de $U^{(2)}$ e $V^{(2)}$ são calculados pelas restrições $U^{(2)} = U - U^{(1)}$ e $V^{(2)} = V - V^{(1)}$.

Desta vez a condição necessária de otimalidade de primeira ordem, equação (4.17), toma a forma

$$\nabla S = \left(\frac{\partial S}{\partial U^{(1)}}, \frac{\partial S}{\partial V^{(1)}}\right)^{T} = 0$$
(4.21)

onde

$$\frac{\partial S}{\partial U^{(1)}} = \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \frac{\partial (U - U^{(1)})}{\partial U^{(1)}} = \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}$$

e

$$\frac{\partial S}{\partial V^{(1)}} = \frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \frac{\partial (V - V^{(1)})}{\partial V^{(1)}} = \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}$$

Portanto, a equação vetorial (4.21) pode ser escrita na forma

$$\begin{cases} \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} = 0 \\ \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} = 0 \end{cases}$$
(4.22-a) (4.22-b)

No caso atual, o sistema (4.22) representa a condição de equilíbrio procurada. Se a relação fundamental de cada subsistema é conhecida, então $\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}$ e $\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}$ são funções conhecidas das variáveis $U^{(1)}$ e $V^{(1)}$, somente. Assim, o sistema (4.22) representa um sistema de duas equações algébricas, geralmente não lineares, com duas variáveis $U^{(1)}$ e $V^{(1)}$. A sua solução determina valores de $U^{(1)}$ e $V^{(1)}$, (e conseqüente valores de $U^{(2)}$ e $V^{(2)}$ dados por $U^{(2)} = U - U^{(1)}$ e $V^{(2)} = V - V^{(1)}$), que satisfazem a condição de otimalidade (4.17). Enfatiza-se novamente que tais valores $U^{(1)}$ e $V^{(1)}$ são apenas "candidatos" à solução do problema de maximização referido acima. Para que eles sejam considerados maximizadores (locais) devem satisfazer também a condição (4.19).

O sistema (4.22) pode ser escrito na forma

$$T^{(1)} = T^{(2)} \tag{4.23}$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} \tag{4.24}$$

A equação (4.23) expressa a condição de equilíbrio térmico resultante do fluxo de calor através de uma parede diatérmica, como visto na seção anterior. A equação (4.24), a qual indica a igualdade de pressão, é uma nova condição de equilíbrio introduzida pelo fato da parede ser móvel. Note que a relação (4.24) é precisamente o resultado esperado com base no conhecimento de mecânica, o que colabora para identificar a função P com a pressão mecânica definida na Seção 1.8.

4.5.3 Equilíbrio com Relação ao Fluxo de Matéria

Considerações relacionadas com o fluxo de matéria fornecem um "insight" sobre a natureza do potencial químico. Considere o estado de equilíbrio de um sistema composto isolado formado por dois subsistemas simples separados por uma parede rígida e diatérmica, permeável a um tipo de material, N_i por exemplo, é impermeável a todos os outros $(N_1, N_2, ..., N_{i-1}, N_{i+1}, ..., N_r)$.

Pretende-se determinar os valores de $U^{(1)}, U^{(2)} e N_i^{(1)}, N_i^{(2)}$ no estado de equilíbrio, supondo-se que nesse estado o componente *i* está presente em ambos os subsistemas. O problema de otimalidade relacionado com esta questão é o seguinte,

$$\begin{cases} \text{Dados } U, N_i, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_{i-1}^{(1)}, N_{i+1}^{(1)}, \dots, N_r^{(1)} \in V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_{i-1}^{(2)}, N_{i+1}^{(2)}, \dots, N_r^{(2)} \\ \text{determinar } U^{(1)}, U^{(2)}, N_i^{(1)}, N_i^{(2)} \text{ a fim de} \\ \text{maximizar } S\left(U^{(1)}, U^{(2)}, N_1^{(1)}, N_i^{(2)}\right) = S^{(1)}\left(U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)}\right) + S^{(2)}\left(U^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)}\right) \\ \text{sujeita a } \begin{cases} U^{(1)} + U^{(2)} = U \\ N_i^{(1)} + N_i^{(2)} = N_i \\ N_i^{(1)} > 0 \in N_i^{(2)} > 0. \end{cases}$$

Esse problema de maximização com restrições lineares de igualdade e desigualdade estritas pode ser transformado num problema de maximização sem restrições de igualdade. Substituindo as restrições $U^{(2)} = U - U^{(1)}$ e $N_i^{(2)} = N_i - N_i^{(1)}$ na função objetivo S, obtém-se

 $\begin{cases} \text{Dados } U, N_i, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_{i-1}^{(1)}, N_i^{(1)}, \dots, N_r^{(1)} \in V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_{i-1}^{(2)}, N_{i+1}^{(2)}, \dots, N_r^{(2)} \\ \text{determinar } U^{(1)}, N_i^{(1)} \text{ a fim de maximizar} \\ S(U^{(1)}, N_i^{(1)}) = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)}) + S^{(2)}(U - U^{(1)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_i - N_i^{(1)}, \dots, N_r^{(2)}) \\ \text{sujeita a } N_i^{(1)} > 0 \in N_i^{(2)} > 0. \end{cases}$

Obtidos $U^{(1)} e N_i^{(1)}$ os valores de $U^{(2)} e N_i^{(2)}$ são calculados pelas restrições $U^{(2)} = U - U^{(1)} e N_i^{(2)} = N_i - N_i^{(1)}$.

A condição necessária de primeira ordem para esse problema de maximização sem restrições de igualdades e com restrições de desigualdade estritas é,

$$\nabla S = \left(\frac{\partial S}{\partial U^{(1)}}, \frac{\partial S}{N_i^{(1)}}\right)^T = 0$$
(4.25)

onde

$$\frac{\partial S}{\partial U^{(1)}} = \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}$$

e

$$\frac{\partial S}{\partial N^{(1)}} = \frac{\partial S^{(1)}}{\partial N_i^{(1)}} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial N_i^{(2)}} \frac{\partial \left(N_i - N_i^{(1)}\right)}{\partial N_i^{(1)}} = \frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}}$$

Assim, a equação vetorial (4.25) pode ser escrita na forma

$$\begin{cases} \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} = 0 \\ \frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}} = 0 \end{cases}$$
(4.26-a) (4.26-b)

Se a relação fundamental de cada subsistema é conhecida, então o sistema acima é conhecido e constitui um sistema de duas equações algébricas, geralmente não lineares, nas duas variáveis $U^{(1)} \in N_i^{(1)}$. A solução desse sistema fornece valores de $U^{(1)} \in N_i^{(1)}$, (e consequente valores de $U^{(2)} \in N_i^{(2)}$ dados por $U^{(2)} = U - U^{(1)} \in N_i^{(2)} = N_i - N_i^{(1)}$), que satisfazem a condição de otimalidade (4.17). Para que eles sejam considerados maximizadores (locais) devem satisfazer também a condição (4.19).

Combinando as equações (4.26-a) e (4.26-b) chega-se à clássica condição de equilíbrio com relação ao fluxo de massa

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \tag{4.27}$$

A relação (4.27) nos fornece um "insight" sobre o significado físico da função potencial química do componente i, μ_i . Tal função pode ser vista como uma medida do potencial para a transferência de massa deste componente entre os subsistemas. Se $\mu_i^{(1)}$ é diferente de $\mu_i^{(2)}$ então haverá certamente uma transferência espontânea de massa do componente químico *i* entre os subsistemas. Tal processo de transferência só terminará quando $\mu_i^{(1)}$ for igual a $\mu_i^{(2)}$, ou quando alguma restrição interna apropriada for imposta aos subsistemas.

4.6 A Relação de Gibbs-Duhem

A propriedade de homogeneidade de primeira ordem da relação fundamental permite escrevê-la em uma forma particularmente conveniente, a forma de Euler. De fato, dado $\lambda > 0$ tem-se que

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda U(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

derivando ambos os membros dessa equação com respeito a λ , obtém-se pela regra da cadeia que

$$\frac{\partial U}{\partial S}(\lambda S,...,\lambda N_r)S + \frac{\partial U}{\partial V}(\lambda S,...,\lambda N_r)V + \sum_{j=1}^r \frac{\partial U}{\partial N_j}(\lambda S,...,\lambda N_r)N_j = U(S,...,N_r)$$

Fazendo $\lambda = 1$ na equação acima obtém-se

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)V + \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial U}{\partial N_{j}}\right)N_{j} = U$$

Agora usando as definições de T, P e μ_i pode-se escrever a última equação na forma

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \dots + \mu_r N_r$$
(4.28)

A equação (4.28) é chamada de *relação de Euler*. Usando-se um procedimento semelhante, o leitor pode mostrar que na representação da entropia a relação de Euler toma a forma

$$S = \left(\frac{1}{T}\right)U + \left(\frac{P}{T}\right)V - \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\mu_j}{T}\right)N_j$$
(4.29)

A equação (4.28) diz que os parâmetros intensivos $T, Pe \mu_j (j = 1, 2, ..., r)$ não são todos independentes. Existe uma relação entre eles e esta tal relação é uma consequência da propriedade de homogeneidade da relação fundamental. Para um sistema com um único componente o potencial químico μ é uma função apenas das variáveis TeP, essa função pode ser determinada como segue: primeiro note que neste caso pode-se adotar a relação fundamental escrita na forma da energia interna molar

$$u = u(s, v)$$

onde s é a entropia molar e v o volume molar, respectivamente. Assim, cada um dos três parâmetros intensivos $T, Pe\mu$ são funções de s e v apenas, ou seja,

$$\begin{cases} T = T(s, v) \\ P = P(s, v) \\ \mu = \mu(s, v) \end{cases}$$

Conhecendo-se a expressão analítica da relação fundamental u = u(s, v), pode-se eliminar $s \in v$ a partir das equações do sistema acima obtendo-se μ como função de $T \in P$, ou seja,

$$\mu = \mu(T, P)$$

Esse argumento pode ser facilmente estendido para o caso mais geral de sistemas com vários componentes. De fato, suponha que a relação fundamental de um sistema é a função de (r + 2) variáveis dada por

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

Nesse caso tem-se (r+2) equações representando os parâmetros intensivos

$$T = T(S, V, N_1, ..., N_r)$$

$$P = P(S, V, N_1, ..., N_r)$$

$$\mu_j = \mu_j (S, V, N_1, ..., N_r), \quad (j = 1, ..., r)$$

Essas funções são homogêneas de ordem zero, e portanto pode-se reescrevê-las na forma

$$T = T(S / N_r, V / N_r, N_1 / N_r, ..., 1)$$

$$P = P(S / N_r, V / N_r, N_1 / N_r, ..., 1)$$

$$\mu_j = \mu_j (S / N_r, V / N_r, N_1 / N_r, ..., 1), (j = 1, ..., r)$$

Desta forma os (r+2) parâmetros intensivos são funções de exatamente (r+1) variáveis. A eliminação dessas (r+1) variáveis dentre as (r+2) equações permite obter-se diretamente a relação desejada, ou seja, a relação entre os parâmetros intensivos. No entanto, a fim de se determinar explicitamente essa relação, necessita-se conhecer a expressão analítica da equação fundamental. Uma forma diferencial desta relação existente entre os parâmetros intensivos pode ser obtida diretamente da relação de Euler, equação (4.28). Para isso, diferencia-se a relação de Euler obtendo-se:

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dN_1 + \sum_{j=1}^{r} N_j d\mu_j$$
(4.30)

Substituindo-se a equação (4.5) na equação (4.30), chega-se à importante relação

$$SdT - VdP + N_1 d\mu_1 + \dots + N_r d\mu_r = 0$$
(4.31)

conhecida como relação de Gibbs-Duhem.

4.7 O Espaço das Configurações Termodinâmicas

Para descrever e caracterizar de uma maneira mais refinada o conceito de *estado* termodinâmico, e com isso poder descrever possíveis processos, é útil definir o que entende-se por *espaço das configurações termodinâmicas*. O espaço das configurações termodinâmicas de um sistema simples é o espaço gerado pelos eixos coordenados correspondentes à variável entropia S, e aos parâmetros extensivos $U, V, N_1, ..., N_r$ do sistema. A relação fundamental do sistema $S = S(U, V, N_1, ..., N_r)$ define uma hiper-superficie no espaço das configurações termodinâmicas, como indicado na Figura 4.2.

Note que a Figura 4.2 está coerente com o fato da entropia, vista como uma função unicamente da variável U, ser uma função crescente, isto é, $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} > 0$.

Por definição, cada ponto no espaço das configurações termodinâmicas representa um estado de equilíbrio do sistema.



Figura 4.2 A hiper-superficie no espaço das configurações de um sistema simples.

A relação fundamental de um sistema composto pode ser representada por uma hipersuperficie no espaço das configurações termodinâmicas, cujos eixos coordenados correspondem aos parâmetros extensivos de todos subsistemas simples constituintes. Para um sistema composto formado por apenas dois subsistemas simples os eixos coordenados podem ser associados à entropia total $S = S^{(1)} + S^{(2)}$ e aos parâmetros extensivos dos dois subsistemas. Uma maneira alternativa, e as vezes mais conveniente, consiste na escolha da entropia total S, dos parâmetros extensivos do primeiro subsistema $(U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, ..., N_r^{(1)})$, e dos parâmetros extensivos do sistema composto $(U, V, N_1, ..., N_r)$, onde $U = U^{(1)} + U^{(2)}$, $V = V^{(1)} + V^{(2)}$ e $N_j = N_j^{(1)} + N_j^{(2)}$; para todo j = 1, 2, ..., r. Uma seção apropriada do espaço das configurações termodinâmicas de um sistema composto, assim descrito, é esboçada na Figura 4.3.



Figura 4.3 A hiper-superficie no espaço das configurações de um sistema composto.

Considere uma curva arbitrária tomada sobre a hiper-superficie da Figura 4.4, ligando um estado inicial a um estado terminal. Uma tal curva é chamada de *lugar geométrico quase-estático* ou de *processo quase-estático*. Assim, um processo quase-estático é na realidade uma seqüência densa (não discreta) de estados de equilíbrio. Deve ser enfatizado que um processo quase-estático é um conceito idealizado, que difere muito de um processo real. De fato, um processo real envolve estados de equilíbrio, os quais não possuem representação no espaço das configurações termodinâmicas. Mais ainda, um processo quase-estático, em contraste com um processo real, não envolve considerações relacionadas com taxa de variação, velocidade ou tempo. Portanto, *um processo quase-estático é uma seqüência ordenada e densa de estados de equilíbrio e mão-equilíbrio.*



Figura 4.4 Um processo quase-estático no espaço das configurações termodinâmicas.

Apesar de nenhum processo real ser idêntico a um processo quase-estático, no entanto, é possível achar um meio de construir processos reais que possam ser aproximados por processos quase-estáticos. Mais precisamente, é possível conduzir um sistema através de uma seqüência de estados que coincidam em um número desejado de pontos com um dado processo quase-estático. Para ilustrar isso, considere um sistema que originalmente encontra-se no estado A da Figura 4.4, e considere o lugar geométrico quase-estático passando através dos pontos A, B, C, ..., H. Suponha que uma restrição interna do sistema foi removida de modo a iniciar um processo que conduz o sistema do estado de equilíbrio A para o estado de equilíbrio B, sem passar por nenhum outro ponto ao longo da curva que liga o ponto A ao ponto B. O sistema desaparece a partir do ponto A e subseqüentemente reaparece no ponto B, tendo passado por estados de não-equilíbrio, não representados na Figura 4.4. Se a restrição é novamente relaxada, fazendo o estado de equilíbrio C acessível, o sistema desaparece a partir do ponto B e torna a reaparecer no estado C. Com a repetição desse procedimento chega-se aos estados de equilíbrio D, E, ..., H. Assim, através de uma sucessão de processos reais constrói-se um processo que é uma aproximação do lugar geométrico quase-estático abstrato mostrado na Figura 4.4. Espaçando os

pontos A, B, C, ... ao longo do lugar geométrico quase-estático, de forma que eles estejam arbitrariamente próximos um dos outros, obtém-se uma seqüência de estados de equilíbrio oriunda de um processo real e aproximando de forma arbitraria o dado processo quase-estático.

O espaço das configurações termodinâmicas é útil para tornar mais preciso o conceito de reversibilidade. Para isso, considere um sistema *isolado* que é conduzido ao longo da seqüência de estados de equilíbrio A, B, C, ..., H que aproxima um lugar geométrico quase-estático. O sistema é induzido a ir de A para B pela remoção de uma restrição interna, e chega a B se, e somente se, o estado B possuir a máxima entropia entre todos os estados acessíveis. Em particular o estado B deve possuir entropia maior do que a entropia do estado A. Assim, o processo físico que liga os estados A e B, de um sistema isolado, possui uma única direção. Ela aponta do estado A, de menor entropia, para o estado B, de maior entropia, e nunca inversamente. Tais processos são aqueles que denominam-se de *irreversíveis*. O caso limite de um processo quase-estático, no qual o crescimento da entropia se faz de uma forma arbitrariamente pequena, é chamado de um processo *reversível*. Para um tal processo a entropia final é considerada igual a entropia inicial, e considera-se que o processo pode ser revertido na direção oposta, veja a Figura 4.5.





Em resumo tem-se que: um lugar geométrico quase-estático pode ser aproximado por um processo real, realizado sobre um sistema isolado, somente se a entropia é monotonicamente não-decrescente ao longo do lugar geométrico quase-estático.

4.8 Formulações Alternativas

O postulado da máxima entropia dá origem a uma variedade de teoremas com conteúdos mais específicos, e especializados para várias classes de processos. Para facilitar o desenvolvimento desses resultados, na presente seção serão abordados aspectos formais de uma teoria que permite que certos conteúdos sejam reformulados da várias formas matematicamente equivalentes. Cada uma dessas formulações alternativas é particularmente conveniente para obterse modelos para tipos particulares de problemas termodinâmicos. A arte da modelagem termodinâmica reside grandemente na seleção do formalismo teórico que mais incisivamente ataca o dado problema. Na formulação termodinâmica apropriada o problema tende a ser notadamente simples, enquanto que numa formulação inapropriada ele tende a ser notadamente complicado.

4.8.1 Os Princípios da Máxima Entropia e da Mínima Energia Interna

Em seções anteriores considerou-se duas representações alternativas, a representação da energia interna e a representação da entropia. Mas o princípio básico de extremo foi formulado somente para a representação da entropia. Se essas duas representações ocupam realmente lugares paralelos na teoria termodinâmica então deve existir um princípio de extremo para a representação da energia interna, análogo ao princípio da máxima entropia. Na realidade existe um tal princípio de extremo, chamado princípio da mínima energia interna, o qual é equivalente ao princípio da máxima entropia, ou seja, pode ser trocado por ele. Enquanto que o princípio da máxima entropia afirma que o estado de equilíbrio é aquele onde o sistema possui a máxima entropia para um dado valor da energia interna total, o princípio da mínima energia interna afirma que o estado de equilíbrio é aquele onde o sistema possui a máxima entropia total.

A Figura 4.6 mostra uma seção do espaço das configurações termodinâmicas de um sistema composto. Os eixos $S \in U$ correspondem, respectivamente, à entropia total e à energia interna total do sistema composto, e o eixo $X_j^{(1)}$ corresponde a um parâmetro extensivo particular do primeiro sistema. Os outros eixos, não mostrado explicitamente na Figura 4.6, são $U^{(1)}$, X_j e outros pares do tipo $X_k^{(1)}$, X_k .





A energia total de um sistema composto é uma constante determinada por uma condição de restrição $U = U_0$, oriunda do fato do sistema ser isolado. A representação geométrica dessa

condição de restrição garante que o estado de equilíbrio do sistema está sobre o plano $U = U_0$, veja a Figura 4.6. A relação fundamental do sistema é representada pela superficie mostrada nessa figura, e o ponto que representa o estado de equilibrio do sistema deve estar sobre a curva de interseção do plano $U = U_0$ com a superficie. Se o parâmetro $X_j^{(1)}$ não possui restrição, o estado de equilíbrio é o estado particular que maximiza a entropia ao longo da curva de interseção, ou seja, o ponto A da Figura 4.6.

A representação do estado de equilíbrio A como um estado de mínima energia interna para um dado valor de entropia, $S = S_0$ é ilustrado na Figura 4.7. Através do ponto de equilíbrio A traça-se o plano $S = S_0$, o qual determina uma curva de interseção com a superficie da relação fundamental. Essa curva é formada por uma família de estados de equilíbrio possuindo entropia constante, $S = S_0$. O estado de equilíbrio A é o estado que minimiza a energia interna ao longo da curva de interseção do plano $S = S_0$ com a superficie.



Figura 4.7 O estado de equilíbrio A como um ponto de mínimo de U para S constante.

Essa argumentação, que objetiva criar imagens geométricas a respeito da equivalência entre o princípio da máxima entropia e o princípio da mínima energia, depende claramente da forma geométrica da superficie da relação fundamental, como mostrado nas Figuras 4.6 e 4.7. A forma da superficie mostrada nestas figuras é determinada pelo postulado da máxima entropia o qual garante que $\frac{\partial S}{\partial U} > 0$, e que U como uma função unicamente da variável S é contínua.

Até agora tornou-se plausível, mas não foi demonstrado, que os dois princípios seguintes são equivalentes.

Princípio da Máxima Entropia: No estado de equilibrio, os valores dos parâmetros extensivos de um sistema são aqueles que maximizam a entropia total do sistema sob um dado valor fixado para a energia interna total.

Princípio da Mínima Energia Interna: No estado de equilíbrio, os valores dos parâmetros extensivos de um sistema são aqueles que minimizam a energia total do sistema sob um dado valor fixado para a entropia total.

Matematicamente, o princípio da máxima entropia garante que no estado de equilíbrio os valores dos parâmetros $V, N_1, ..., N_r$ de um sistema composto são aqueles que resolvem o seguinte problema de otimização.

 $\begin{cases} \text{Dado } U_{\theta} \text{ encontrar } V, N_1, \dots, N_r \text{ a fim de} \\ \text{Maximizar } S = S(U_0, V, N_1, \dots, N_r) \\ \text{Sujeita a } U = U_0 = \text{ constante} \\ V > 0 \text{ e } N_j > 0; \ j = 1, 2, \dots, r \end{cases}$

De maneira semelhante, o princípio da mínima energia interna garante no estado de equilíbrio os valores dos parâmetros $V_1, N_1, ..., N_r$ são aqueles que resolvem o problema seguinte

 $\begin{cases} \text{Dado } S_0 \text{ encontrar } V, N_1, \dots, N_r \text{ a fim de} \\ \text{Minimizar } U = U(S_0, V, N_1, \dots, N_r) \\ \text{Sujeita a } S = S_0 = \text{ constante} \\ V > 0 \text{ e } N_j > 0; \ j = 1, 2, \dots, r \end{cases}$

Denotando-se os parâmetros extensivos diferentes de $S \in U$ por X_k com k = 1, 2, ..., t, tem-se $S = S(U, X_1, ..., X_t) \in U = U(S, X_1, ..., X_t)$. O princípio da máxima entropia afirma que os valores das variáveis $X_1, ..., X_t$ no estado de equilíbrio são tais que resolvem o problema de maximização.

$$\begin{cases} \text{maximizar } S = S(U, X_1, \dots, X_t) \\ \text{sujeita a } U = U_0 = \text{constante} \end{cases}$$
(4.32-a)

O princípio da mínima energia afirma que na formulação da energia interna esses valores são tais que resolvem o problema de minimização,

$$\begin{cases} \text{minimizar } U = U(S, X_1, \dots, X_t) \\ \text{sujeita a } S = S_0 = \text{constante} \end{cases}$$
(4.33-a)

Aqui, sem perda de generalidades, supõe-se que uma troca de variáveis foi feita de tal forma que $-\infty < X_k < +\infty$, para todo k = 1, 2, ..., t.

O problema (4.32-a) pode ser reformulado, de maneira equivalente, como um problema de maximização sem restrição

maximizar
$$S = S(X_1, ..., X_i)$$
 (4.32-b)

Da mesma maneira o problema (4.33-a) pode ser escrito, de forma equivalente, como um problema de minimização sem restrição

minimizar
$$U = U(X_1, \dots, X_t)$$
 (4.33-b)

Em seguida será demonstrada a equivalência entre os dois princípios mostrando-se que todo ponto $X = (X_1, X_2, ..., X_t)$ que resolve (localmente) o problema de maximização (4.32)

resolve (localmente) também o problema de minimização (4.33). Considerando o segundo problema tem-se que

$$U(S, X_1, \dots, X_t) = U_0 = \text{constante}$$

logo, para todo $k = 1, 2, \dots, t$, tem-se

$$0 = \frac{\partial U_0}{\partial X_k} = \frac{\partial U(S, X_1, \dots, X_k)}{\partial X_k}$$

Mas como $S = S(U_o, X_1, ..., X_t)$ então pela regra da cadeia,

$$0 = \frac{\partial U_0}{\partial X_k} = \frac{\partial U(S, X_1, \dots, X_t)}{\partial S} \frac{\partial S(U, X_1, \dots, X_t)}{\partial X_k} + \frac{\partial U(X_1, \dots, X_t)}{\partial X_k}$$
(4.34)

ou seja, para todo k = 1, 2, ..., t tem-se

$$\frac{\partial U(X_1,...,X_t)}{\partial X_k} = -T \frac{\partial S(X_1,...,X_t)}{\partial X_k}$$
(4.35)

A equação (4.35) escrita na notação vetorial toma a forma

$$\nabla U(X) = -T \nabla S(X) \tag{4.36}$$

Por outro lado, derivando-se a equação (4.34) com relação a X_j , j = 1, 2, ..., t, obtém-se

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X_j \partial X_k} = -\left(\frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial^2 S}{\partial X_j \partial X_k} + \frac{\partial^2 U}{\partial X_j \partial S} \frac{\partial S}{\partial X_k}\right)$$

isto é, para todo $j, k = 1, 2, \dots, t$ tem-se

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X_j \partial X_k} = -\left(T \frac{\partial^2 S}{\partial X_j \partial X_k} + \frac{\partial T}{\partial X_j} \frac{\partial S}{\partial X_k}\right)$$
(4.37)

A equação (4.37) escrita na notação matricial fica:

$$\nabla^2 U(X) = -\left[T\nabla^2 S(X) + \nabla T(X)\nabla S(X)^T\right]$$
(4.38)

Assim, se $X^* = (X_1^*, ..., X_t^*)$ é um minimizador (local) do problema (4.32-a), ou seja, se X^* satisfaz as condições de otimalidade de primeira e segunda ordem

 $\nabla S(X^*) = 0$ (Gradiente nulo)

e

 $\nabla^2 S(X^*) < 0$ (Hessiana negativa definida)

então das equações (4.36) e (4.38) segue-se que

$$\nabla U(X^*) = -T \,\nabla S(X^*) = 0$$

е

$$= -T \nabla^2 S(X^*) \tag{4.39}$$

como $T = \frac{\partial U}{\partial S} > 0$ e $\nabla^2 S(X^*)$ é negativa definida então da relação (4.39) segue-se que a matriz

0

0

Hessiana $\nabla^2 U(X^*)$ é positiva definida. Resumindo tem-se que

e

$$\nabla U(X^*) = \nabla^2 U(X^*) > \nabla^$$

Isso mostra que todo maximizador (local) do problema (4.32) é também um minimizador (local) do problema (4.33). A reciproca é demonstrada de maneira inteiramente análoga. Conclui-se dessa forma que: X^* satisfaz (localmente) o princípio da máxima entropia se, e somente se, X^* satisfaz (localmente) o princípio da mínima energia interna.

4.8.2 Transformada de Legendre

Em ambas representações, da entropia e da energia interna, os parâmetros extensivos são tomados como as variáveis independentes, enquanto que os parâmetros intensivos surgem como conceitos derivados e dependentes dessas variáveis. Esse procedimento, no entanto, está em confronto direto com as situações práticas encontradas nos laboratórios, onde os parâmetros intensivos são mais facilmente medidos e controlados. Em vista disso os experimentalistas preferem realizar seus trabalhos considerando os parâmetros intensivos como sendo as variáveis independentes enquanto que os parâmetros extensivos são considerados, operacionalmente, como quantidades dependentes. Por exemplo, comparando a entropia com a temperatura nota-se que não existe nenhum instrumento prático para medir e controlar a entropia, enquanto que termômetros, usados para medir e controlar a temperatura, são equipamentos comuns em qualquer laboratório.

O problema que surge com a aparente contradição entre o procedimento prático e a teoria desenvolvida até aqui é facilmente resolvido. De fato, o formalismo matemático apresentado nas seções precedentes pode ser refeito de maneira a satisfazer tais exigências práticas, sem que a estrutura e as propriedades obtidas com a teoria desenvolvida até esse instante sejam prejudicadas. Isso é realizado com o emprego da *transformada de Legendre*. A aplicação (parcial) dessa transformada na função energia interna fornece novas relações fundamentais, as quais são funções que dependem de certos parâmetros intensivos.

O aspecto puramente formal deste problema é o seguinte. Considerando-se uma equação (relação fundamental) da forma

$$Y = Y(X_0, X_1, ..., X_t)$$
(4.40)

deseja-se encontrar um método por meio do qual as derivadas

$$P_{k} = \frac{\partial Y}{\partial X_{k}} \tag{4.41}$$

possam ser consideradas como variáveis independentes, sem sacrificar qualquer informação contida na dada relação fundamental, equação (4.40). Para simplificar, considere inicialmente a situação matemática na qual Y é uma função de uma única variável X, ou seja,

$$Y = Y(X) \tag{4.42}$$

Geometricamente, a relação fundamental (4.42) é representada por uma curva no plano com coordenadas X e Y, veja a Figura 4.8, onde a derivada

$$P(X) \equiv \frac{\partial Y(X)}{\partial X} \tag{4.43}$$

é a inclinação da reta tangente à curva no ponto (X, Y).



Figura 4.8 Gráfico da função Y = Y(X).

Se é desejado ter P como a variável independente, no lugar de X, o primeiro impulso é sem dúvida nenhuma o de eliminar X a partir das equações (4.42) e (4.43), a fim de obter Y como uma função de P. Por exemplo, se Y(X) é a função quadrática

 $Y(X) = \frac{1}{4}X^2$

então

 $P = \frac{\partial Y}{\partial X} = \frac{1}{2}X$

e daí, por substituição, tem-se que

$$Y = P^2 \tag{4.44}$$

Fazendo-se uma análise mais cuidadosa nota-se que este procedimento sacrifica algum conteúdo da relação fundamental prejudicando a sua reconstrução. De fato, voltando-se ao exemplo particular observa-se que a equação (4.44) pode ser escrita como uma equação diferencial ordinária de primeira ordem

$$\left(\frac{dY}{dX}\right)^2 - Y = 0$$

Cuja solução é a família de funções da forma

$$Y(X) = \frac{1}{4}(X+C)^2$$

onde C é uma constante de integração arbitrária. Fica claro com este exemplo que aceitar, de maneira geral, Y = Y(P) como uma equação fundamental, no lugar de Y = Y(X), envolve o sacrificio de alguma informação original contida na relação fundamental (4.42), a qual não permite a sua exata reconstrução. Esse fato pode ser também observado do ponto de vista geométrico. Geometricamente é evidente que o conhecimento de Y como uma função da

inclinação $\frac{dY}{dX}$ não permite reconstruir a curva Y = Y(X). Com efeito, cada uma das curvas mostradas na Figura 4.9 correspondem igualmente bem a relação Y = Y(P).



Figura 4.9 Diferentes curvas correspondendo à mesma relação Y = Y(P).

A despeito da necessidade de se obter P como uma variável independente, o sacrificio de informações decorrente do formalismo discutido acima torna-o inaceitável.

A verdadeira solução para o problema em questão começa pelo entendimento de que o lugar geométrico dos pontos que satisfazem a relação (4.42) coincide com a envoltória de uma família de retas tangentes, mostradas na Figura 4.10. Assim, qualquer equação que possibilite construir a família de retas tangentes, da Figura 4.10, determina a curva procurada tão bem quanto a relação Y = Y(X).



Figura 4.10 A curva Y = Y(X) vista como a envoltória de uma família de retas tangentes.

Da mesma forma que todo ponto no plano é descrito por dois valores $X \in Y$, toda reta no plano pode ser determinada completamente por dois valores $P \in \Psi$, onde P é a inclinação da reta (coeficiente angular) e Ψ o valor da sua interseção com o eixo Y (coeficiente linear). Então, da mesma forma que a relação Y = Y(X) seleciona o subconjunto constituído de todos os pontos (X,Y) sobre a curva, a relação $\Psi = \Psi(P)$ seleciona o conjunto formado de todas as possíveis retas tangentes à referida curva. O conhecimento do coeficiente linear Ψ como uma função do coeficiente angular P possibilita construir a família de retas tangentes e consequentemente a sua curva envoltória. Portanto a relação

$$\Psi = \Psi(P) \tag{4.45}$$

$$\Psi = \Psi(P) \tag{4.45}$$

é totalmente equivalente à relação fundamental Y = Y(X). Nessa nova relação a variável independente é P, e assim a equação (4.45) fornece uma solução completa e satisfatória para o problema proposto. A relação $\Psi = \Psi(P)$ é matematicamente equivalente à relação Y = Y(X), e consequentemente pode ser considerada também como uma relação fundamental. Y = Y(X) é dita uma relação fundamental na Y-representação enquanto que $\Psi = \Psi(P)$ é uma relação fundamental na Ψ -representação.

Voltando-se ao exemplo particular considerado anteriormente, ao se traçar um número razoável de retas com vários coeficientes angulares P e possuindo coeficientes lineares da forma $\Psi = -P^2$ obtém-se uma parábola (a envoltória da família de retas) a qual é completamente determinada pela equação $Y = \frac{1}{4}X^2$. Assim, na Ψ -representação a equação fundamental da parábola é $\Psi = -P^2$, enquanto que na Y-representação a equação fundamental da mesma parábola é $Y = \frac{1}{4}X^2$.

A questão que surge agora é a de como calcular a relação $\Psi = \Psi(P)$ se é dado a relação Y = Y(X). A operação matemática apropriada é conhecida como *transformada de Legendre*. Considere a reta tangente à curva Y = Y(X) no ponto (X, Y) possuindo coeficiente angular P. Se Ψ é a interseção dessa reta com o eixo Y, veja a Figura 4.11, então

$$P = \frac{Y - \Psi}{X - 0}$$

$$\Psi = Y - PX \tag{4.46}$$

ou seja,



Figura 4.11 A reta tangente $\Psi = Y - PX$

Conhecendo-se a equação

$$Y = Y(X) \tag{4.47}$$

por diferenciação encontra-se

$$P = P(X) \tag{4.48}$$

A eliminação de X e Y entre as equações (4.46), (4.47) e (4.48), ou seja, entre as equações

$$\begin{cases} \Psi(P) = Y(X) - PX \\ Y = Y(X) \\ P = P(X) \end{cases}$$

fornece a relação procurada entre Ψ e P. No entanto, deve-se observar que essa eliminação só é possível se a nova variável P não é independente de X, isto é, se

$$\frac{dP}{dX} \neq 0 \tag{4.49-a}$$

ou seja, se

$$\frac{d^2Y}{dX^2} \neq 0 \tag{4.49-b}$$

De fato, se $\frac{dP}{dX} \neq 0$ para todo X então pela suposta continuidade da função $\frac{dP}{dX}$ tem-se que para todo X ocorre $\frac{dP}{dY} > 0$ ou $\frac{dP}{dY} < 0$. Portanto, P = P(X) é uma função monótona estritamente crescente ou estritamente decrescente e consequentemente é inversível, ou seja, pode-se expressar X como uma função de P, escrevendo-se

$$X = X(P)$$

Substituindo-se a última relação na equação (4.47) e o resultado na equação (4.46) conclui-se que realmente é possível expressar Ψ como função de P, quando $\frac{dP}{dX} \neq 0$ para todo X. A função $\Psi(P) = Y(X) - PX$ é a transformada de Legendre de Y(X).

Coloca-se em questão agora o problema inverso, ou seja, o de recuperar a relação fundamental original Y = Y(X) conhecendo-se a relação fundamental equivalente $\Psi = \Psi(P)$. Isso é possível com duas aplicações sucessivas de transformada de Legendre. Por exemplo, se $\widehat{\Psi}(\widehat{P})$ é a transformada de Legendre de $\Psi(P)$ então

$$\hat{P} = \frac{d\Psi}{dP} \tag{4.50}$$

e

$$\widehat{\Psi}(\widehat{P}) = \Psi(P) - \widehat{P}P \tag{4.51}$$

Mas de acordo com a equação (4.46) tem-se que $-X = \frac{\partial \Psi}{\partial P}$ e portanto as equações (4.50) e (4.51)

tornam-se

$$\hat{P} = -X \tag{4.52}$$

e

$$\widehat{\Psi} = Y \tag{4.53}$$

Substituindo-se as equações (4.52) e (4.53) nas equações (4.50) e (4.51), respectivamente, e juntando-se à elas a equação (4.45) obtém-se o sistema de equações

$$-X = \frac{d\Psi}{dP}$$

$$Y = \Psi + XP$$

$$\Psi = \Psi(P)$$

(4.54)

o qual permite eliminar P e Ψ , sempre que $\frac{d^2\Psi}{dP^2} \neq 0$, recuperando Y como uma função de X,

Y = Y(X). A função dada pela equação (4.54) é a transformada inversa de Legendre.

A discussão precedente pode ser facilmente estendida para o caso de uma função de mais de uma variável

$$Y = Y(X_0, X_1, ..., X_i)$$
(4.55)

tal como a relação fundamental da energia interna $U = U(S, V, N_1, ..., N_r)$. A função Y, representada pela equação (4.55), tem (t+1) derivadas parciais de primeira ordem do tipo

$$P_j = \frac{\partial Y}{\partial X_j} = P_j(X_0, X_1, \dots, X_i)$$
(4.56)

onde cada uma dessas derivadas é uma função das mesmas (t+1) variáveis $X_0, X_1, ..., X_t$. Baseado na argumentação geométrica anterior, nota-se que a contribuição da variável X_j sobre a função Y pode ser representada geometricamente como uma curva no plano X_jY , semelhante a Figura 4.11, ou como a envoltória da família de retas tangentes à curva. Se $\Psi_j^{(1)}$ é o coeficiente linear da reta tangente com coeficiente angular P_j então no lugar da equação (4.46) pode-se escrever

$$\Psi_{j}^{(1)}\left(X_{0}, X_{1}, \dots, X_{j-1}, P_{j}, X_{j+1}, \dots, X_{t}\right) = Y - P_{j}X_{j}$$
(4.57)

A função $\Psi_j^{(1)}$ é chamada de primeira transformada parcial de Legendre da função Y com respeito à variável X_j . O índice (1) indica que somente uma das (t+1) variáveis foi trocada pela derivada parcial correspondente, enquanto que o índice j indica qual a variável trocada. É claro que no caso da função Y, representada pela equação (4.55), existem (t+1) primeiras transformadas parciais de Legendre. Finalmente, nota-se que qualquer primeira transformada $\Psi_j^{(1)}$ pode ser escrita como uma função das variáveis $(X_0, X_1, ..., X_{j-1}, P_j, X_{j+1}, ..., X_t)$ eliminando-se Y e X_j entre as equações (4.55), (4.56) e (4.57), esta eliminação é possível desde que $\frac{\partial^2 Y}{\partial X_i^2} \neq 0$.

De forma semelhante, a primeira transformada parcial de Legendre inversa da função $\Psi_i^{(1)}$ com respeito à variável P_i é determinada pelo sistema de equações

$$\begin{cases} -X_{j} = \frac{\partial \Psi_{j}^{(1)}}{\partial P_{j}} = -X_{j} (X_{0}, \dots, X_{j-1}, P_{j}, X_{j+1}, \dots, X_{t}) \\ Y = \Psi_{j}^{(1)} + X_{j} P_{j} \\ \Psi_{j}^{(1)} = \Psi_{j}^{(1)} (X_{0}, \dots, X_{j-1}, P_{j}, X_{j+1}, \dots, X_{t}) \end{cases}$$

o qual permite eliminar P_j e $\Psi_j^{(1)}$, sempre que $\frac{\partial^2 \Psi_j^{(1)}}{\partial P_j^2} \neq 0$, recuperando Y como função das variáveis $(X_0, X_1, ..., X_k, ..., X_i)$.

Se se deseja não apenas trocar a variável X_j pelo respectivo coeficiente angular $P_j = \frac{\partial Y}{\partial X_j}$ mas também trocar a variável X_k por $P_k = \frac{\partial Y}{\partial X_k}$ deve-se aplicar a primeira transformada parcial de Legendre $\Psi_k^{(1)}$ à função da equação (4.57), obtendo-se

$$\Psi_{j,k}^{(2)}(X_0,...,P_j,...,P_k,...,X_l) = Y - P_j X_j - P_k X_k$$
(4.58)

onde $P_i = \frac{\partial Y}{\partial X_i}$; i = j,k. A função $\Psi_{j,k}^{(2)}$ é chamada de segunda transformada parcial de Legendre da função Y com respeito às variáveis X_j e X_k . O índice (2) indica que duas das (t+1) variáveis foram trocadas pelas correspondentes derivada parciais, enquanto que os índices j e k indicam quais as variáveis trocadas. Dependendo do par (X_j, X_k) selecionado pode-se ter, no presente caso, no máximo $\frac{t(t+1)}{2}$ segundas transformadas parciais de Legendre. A função $\Psi_{j,k}^{(2)}$ pode ser escrita como uma função das variáveis $(X_0, ..., P_j, ..., P_k, ..., X_t)$ eliminando-se Y, X_j , e X_k nas equações

$$\begin{cases} Y = Y(X_0, X_1, \dots, X_i) \\ P_j = \frac{\partial Y}{\partial X_j} = P_j(X_0, X_1, \dots, X_i) \\ P_k = \frac{\partial Y}{\partial X_k} = P_k(X_0, X_1, \dots, X_i) \\ \Psi_{j,k}^{(2)} = Y - P_j X_j - P_k X_k \end{cases}$$

Para que esta eliminação seja possível é necessário que $\frac{\partial^2 Y}{\partial X_j^2} \neq 0$ e $\frac{\partial^2 Y}{\partial X_k^2} \neq 0$.

A segunda transformada parcial de Legendre inversa da função $\Psi_{j,k}^{(2)}$ com respeito às variáveis P_j e P_k é determinada pelo sistema de equações

$$\begin{cases} -X_{j} = \frac{\partial \Psi_{j,k}^{(2)}}{\partial P_{j}} = X_{j} (X_{0}, \dots, P_{j}, \dots, P_{k}, \dots, X_{t}) \\ -X_{k} = \frac{\partial \Psi_{j,k}^{(2)}}{\partial P_{k}} = X_{j} (X_{0}, \dots, P_{j}, \dots, P_{k}, \dots, X_{t}) \\ Y = \Psi_{j,k}^{(2)} + X_{j} P_{j} + X_{k} P_{k} \\ \Psi_{j,k}^{(2)} = \Psi_{j,k}^{(2)} (X_{0}, \dots, P_{j}, \dots, P_{k}, \dots, X_{t}) \end{cases}$$

o qual permite eliminar $P_j, P_k \in \Psi_{j,k}^{(2)}$, sempre que $\frac{\partial^2 \Psi_{j,k}^{(2)}}{\partial P_j^2} \neq 0$ e $\frac{\partial^2 \Psi_{j,k}^{(2)}}{\partial P_k^2} \neq 0$, recuperando Y como função das variáveis $(X_0, ..., X_j, ..., X_k, ..., X_i)$.

4.8.3 Relações Fundamentais Alternativas

Aplicando-se a transformada de Legendre na relação fundamental da energia interna obtém-se relações fundamentais alternativas as quais apresentam parâmetros intensivos como variáveis independentes. Esses relações fundamentais são: a *energia livre de Helmholtz*, a *entalpia* e a *energia livre de Gibbs*. Tais relações carregam consigo as mesmas informações contidas nas funções *entropia* e *energia interna*. Portanto, se uma dessas novas relações é conhecida então todas as informações termodinâmicas possíveis a cerca do sistema podem ser descobertas a partir dela. O emprego de uma dessas formulações depende da conveniência do problema estudado, sendo que o critério para a sua escolha reside na arte da aplicação da teoria termodinâmica.

Assim, na presente seção, a relação fundamental $Y = Y(X_0, X_1, ..., X_t)$ será interpretada como a energia interna $U = U(S, V, N_1, ..., N_r)$, e as derivadas $P_0, P_1, ..., P_t$ corresponderão aos parâmetros intensivos $T, -P, \mu_1, ..., \mu_r$; respectivamente.

A energia livre de Helmholtz, denotada por A, constitui a relação fundamental obtida da primeira transformada parcial de Legendre da função U com respeito à primeira variável, S. Portanto, com a notação introduzida anteriormente,

$$A = \Psi_0^{(1)} (P_0, X_1, \cdots, X_t) = Y - P_0 X_0$$

e

$$-X_0 = \frac{\partial \Psi_0^{(1)}}{\partial P_0}$$

Na notação original tem-se que

$$A = A(T, V, N_1, ..., N_r)$$
(4.59)

$$A = U - TS \tag{4.60}$$

e

$$-S = \frac{\partial A}{\partial T} \tag{4.61}$$

Como $U \in S$ são funções homogêneas de primeira ordem segue-se da equação (4.60), e do fato de T ser uma função homogênea de ordem zero, que a energia livre de Helmholtz é uma função homogênea de primeira ordem. Além disso, sempre que os subsistemas estiverem na mesma temperatura, a energia livre de Helmholtz do sistema composto é claramente uma função aditiva com relação aos subsistemas constituintes, isto é,

$$A = U - TS = \sum U^{(\alpha)} - T \sum S^{(\alpha)} = \sum \left(U^{(\alpha)} - TS^{(\alpha)} \right) = \sum A^{(\alpha)}$$

Esses resultados mostram que a energia livre de Helmholtz deve ser a representação fundamental preferida para descrever estados de equilíbrio de sistemas submetidos a processos isotérmicos. Diferenciando a relação (4.59) obtém-se

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right) dV + \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial A}{\partial N_j}\right) dN_j$$

Substituindo a equação (4.61) na última equação tem-se

$$dA = -SdT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right) dV + \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial A}{\partial N_j}\right) dN_j$$
(4.62)

Por outro lado, da equação (4.60) segue que

$$dA = dU - TdS - SdT$$

Substituindo-se a equação (4.12) na última equação obtém-se a forma diferencial completa da energia livre de Helmholtz,

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{j=1}^{\prime} \mu_j \, dN_j$$
(4.63)

Subtraindo-se a equação (4.62) da equação (4.63) chega-se a relação

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} + P\right) dV + \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial A}{\partial N_j} - \mu_j\right) dN_j = 0$$

Como as variáveis V, N_1, \dots, N_r são independentes, segue-se que

$$-P = \frac{\partial A}{\partial V}$$

e

$$\mu_j = \frac{\partial A}{\partial N_j}; \quad j = 1, 2, \dots, r$$

As duas últimas relações e a equação (4.61) mostram que as equações de estado obtidas da energia livre de Helmholtz são da forma

$$S = S(T, V, N_1, ..., N_r)$$

$$P = P(T, V, N_1, ..., N_r)$$

$$\mu_j = \mu_j (T, V, N_1, ..., N_r)$$

Para r = 1 a equação $P = P(T, V, N_1, ..., N_r)$ toma a forma simples

$$P = P(T,V)$$

que é exatamente a forma P-explicita das equações de estado apresentadas no Capítulo 2.

A entalpia, denotada por H (conforme a Seção 1.12), é a relação fundamental obtida da primeira transformada parcial de Legendre da função U com respeito à segunda variável, V. Assim,

$$H = \Psi_1^{(1)} (X_0, P_1, X_2, \dots, X_n) = Y - P_1 X_1$$

e

$$-X_1 = \frac{\partial \Psi_1^{(1)}}{\partial P_1}$$

Essas relações escritas na notação original ficam,

$$H = H(S, P, N_1, \dots, N_r)$$
(4.64)

$$H = U + PV \tag{4.65}$$

$$V = \frac{\partial H}{\partial P} \tag{4.66}$$

Da equação (4.65) nota-se que a função entalpia é uma função homogênea de primeira ordem das variáveis $S, P, N_1, ..., N_r$. De fato, dado $\lambda > 0$ temos pelas equações (4.64) e (4.66) que

$$V = V(S, P, N_1, \dots, N_r)$$

Assim

$$H(\lambda S, \lambda P, ..., \lambda N_r) = U(\lambda S, V(\lambda S, \lambda P, ..., \lambda N_r), ..., N_r) + + P(\lambda S(\lambda S, \lambda P, ..., \lambda N_r), ..., N_r)V(\lambda S, \lambda P, ..., \lambda N_r)$$
(4.67)

Tendo-se em vista que a soma do volume das partes de um sistema termodinâmico é igual ao volume de todo o sistema então o volume é uma função homogênea de primeira ordem das variáveis $S, P, N_1, ..., N_r$, ou seja,

$$V(\lambda S, \lambda P, \dots, \lambda N_r) = \lambda V(\lambda S, \lambda P, \dots, \lambda N_r)$$

e consequentemente a equação (4.67) pode ser escrita na forma

$$H(\lambda S, \lambda P, ..., \lambda N_r) = U(\lambda S, \lambda P, ..., \lambda N_r) + P(\lambda S, \lambda P, ..., \lambda N_r) \lambda V(S, P, ..., N_r)$$

Como U é uma função homogênea de primeira ordem e P é uma função homogênea de ordem zero, das variáveis $S, V_1, ..., N_r$, segue-se da última relação que

$$H(\lambda S, \lambda P, ..., \lambda N_r) = \lambda [U(S, V, ..., N_r) + P(S, V, ..., N_r) V(S, P, ..., N_r)]$$

= $\lambda H(S, P, ..., N_r)$

Assim, prova-se que H é uma função homogênea de primeira ordem das variáveis $S, P, N_1..., N_r$.

Além disso, sempre que os subsistemas estiverem submetidos à mesma pressão, a entalpia do sistema composto é uma função aditiva com relação aos subsistemas constituintes, isto é,

$$H = U + PV = \Sigma U^{(\alpha)} + P \Sigma V^{(\alpha)} = \Sigma \left(U^{(\alpha)} + PV^{(\alpha)} \right) = \Sigma H^{(\alpha)}$$

Isso mostra que a entalpia deve ser a relação fundamental preferida para descrever estados de equilíbrio de sistemas submetidos a processos isobáricos.

Diferenciando a equação (4.64) obtém-se

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right) dP + \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial H}{\partial N_j}\right) dN_j$$

que devido a equação (4.66) pode ser escrita como

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right) dS + V dP + \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial H}{\partial N_j}\right) dN_j$$
(4.68)

Por outro lado, da equação (4.65) segue-se que

$$dH = dU + PdV + VdP$$

Substituindo-se a equação (4.12) na última relação obtém-se a forma diferencial completa da entalpia

$$dH = TdS + VdP + \sum_{j=1}^{r} \mu_j dN_j$$
(4.69)

Subtraindo-se a equação (4.68) da equação (4.69) obtém-se

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} - T\right) dS + \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial H}{\partial N_j} - \mu_j\right) dN_j = 0$$

Como as formas diferenciais dS, dN_1 ,..., dN_r , são linearmente independentes, tem-se da relação acima que

 $\frac{\partial H}{\partial S} = T$

$$\frac{\partial H}{\partial N_j} = \mu_j, \quad j = 1, 2, \dots, r$$

A energia livre de Gibbs, denotada por G, é a relação fundamental obtida da segunda transformada parcial de Legendre da função U com respeito à primeira e à segunda variável. Em outras palavras, como o emprego da energia livre de Gibbs usa-se a temperatura em vez da entropia e a pressão em vez do volume. Assim

$$G = \Psi_{0,1}^{(2)} (P_0, P_1, X_2, \dots, X_t) = Y - P_0 X_0 - P_1 X_1$$
$$-X_0 = \frac{\partial \Psi_{0,1}^{(2)}}{\partial P_0}.$$

е

$$-X_1 = \frac{\partial \Psi_{0,1}^{(2)}}{\partial P_1}$$

Na notação original pode-se escrever simplesmente,

$$G = G(T, P, N_1, ..., N_r)$$
(4.70)

$$G = U - TS + PV \tag{4.71}$$

$$-S = \frac{\partial G}{\partial T} \tag{4.72}$$

e

$$V = \frac{\partial G}{\partial P} \tag{4.73}$$

Como U, S e V são funções homogêneas de primeira ordem e T e P são funções homogêneas de ordem zero, segue das equações (4.70) e (4.71) que a energia livre de Gibbs é uma função homogênea de primeira ordem das variáveis $T, P, N_1, ..., N_r$. Além disso, sempre que os subsistemas estiverem à mesma pressão e temperatura, a energia livre de Gibbs de um sistema composto é uma função aditiva com relação aos subsistemas constituintes, isto é,

$$G = \sum G^{(\alpha)} \tag{4.74}$$

Este fato mostra que a energia livre de Gibbs deve ser a relação fundamental escolhida para se estudar o comportamento termodinâmico de sistemas submetidos a processos que são ao mesmo tempo isotérmicos e isobáricos.

Diferenciando-se a equação (4.70) tem-se que

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) dP + \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial G}{\partial N_j}\right) dN_j$$

Pela substituição das equações (4.72) e (4.73) na última equação obtém-se

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial G}{\partial N_j}\right) dN_j$$
(4.75)

a qual é a forma diferencial completa da energia livre de Gibbs. Por outro lado, pela equação (4.71) tem-se que

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$
(4.76)

Substituindo-se a equação (4.12) no primeiro termo do lado direito da equação (4.76) tem-se,

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial G}{\partial N_j}\right) \mu_j dN_j$$
(4.77)

Subtraindo-se a equação (4.75) da equação (4.77) obtém-se

$$\sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} - \mu_j \right) dN_j = 0$$

de onde segue que

$$\frac{\partial G}{\partial N_j} = \mu_j; \quad j = 1, 2, \dots, r$$

Dos resultados obtidos até aqui pode-se resumir algumas identidades matemáticas úteis,

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial H}{\partial S}$$
(4.78)

$$-P = \frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial A}{\partial V}$$
(4.79)

$$\mu_j = \frac{\partial U}{\partial N_j} = \frac{\partial A}{\partial N_j} = \frac{\partial H}{\partial N_j} = \frac{\partial G}{\partial N_j}; \ j = 1, 2, ..., r$$
(4.80)

$$-S = \frac{\partial A}{\partial T} = \frac{\partial G}{\partial T}$$
(4.81)

$$V = \frac{\partial H}{\partial P} = \frac{\partial G}{\partial P}$$
(4.82)

Como consequência do Postulado II, enunciado na Seção 4.2, não apenas a entropia e a energia interna mas também as demais relações fundamentais, $H, A \in G$, obtidas a partir de U com o emprego da transformada de Legendre, são funções suficientemente diferenciáveis. Este fato permite tomar-se derivadas de todas as ordens e trocar-se a ordem de derivação com relação as suas variáveis.

4.8.4 Princípios de Extremos Alternativos

Viu-se na seção anterior que com o emprego da transformada de Legendre pode-se obter representações fundamentais alternativas escritas em termos de um conjunto de variáveis independentes e particular, escolhido de forma conveniente a fim de melhor descrever um dado problema termodinâmico. Como a termodinâmica de Gibbs baseia-se sobre princípios de extremos, é claro que devem existir princípios de extremos relacionados com as representações fundamentais alternativas e inteiramente equivalentes aos princípios da mínima energia interna e da máxima entropia. O objetivo dessa subseção é o de enunciar e demonstrar a equivalência desses princípios de extremos apropriados para as relações fundamentais obtidas da aplicação da transformada de Legendre na relação fundamental da energia interna.

Princípio da Mínima Energia Livre de Helmholtz: No estado de equilíbrio, os valores dos parâmetros extensivos de um sistema são aqueles que minimizam a energia livre de Helmholtz total do sistema sob um dado valor fixado para a temperatura, comum a todos os subsistemas constituintes.

Matematicamente, no estado de equilíbrio os valores dos parâmetros $V, N_1..., N_r$ de um sistema composto são aqueles que resolvem o seguinte problema de otimização,

 $\begin{cases} \text{Dado } T_0 \text{ encontrar } V, N_1, \dots, N_r \text{ a fim de} \\ \text{Minimizar } A = A(T, V, N_1, \dots, N_r) \\ \text{Sujeita a } T = T_0 = \text{ constante} \\ V > 0 \text{ e } N_j > 0; \ j = 1, \dots, r \end{cases}$

Denotando-se os parâmetros $V, N_1, ..., N_r$ por X_k com k = 1, 2, ..., t, pode-se escrever $A = A(T, X_1, ..., X_r)$ e $U = U(S, X_1, ..., X_r)$. O princípio da mínima energia livre de helmholtz afirma que os valores das variáveis $X_1, ..., X_r$ no estado de equilíbrio são tais que resolvem o problema de minimização com restrição linear

$$\begin{cases} \text{Minimizar } A = A(T, X_1, ..., X_t) \\ \text{Sujeita a } T = T_0 = \text{ constante} \end{cases}$$
(4.83-a)

Aqui, sem perda de generalidades, supõe-se que uma troca de variáveis foi feita de tal forma $-\infty < X_k < +\infty$ para todo k = 1, 2, ..., t.

O problema (4.83-a) pode ser reformulado, de maneira equivalente, como o seguinte problema de minimização sem restrição

$$\operatorname{Minimizar} A = A(X_1, \dots, X_t) \tag{4.83-b}$$

Por outro lado, o princípio da mínima energia interna afirma que os valores das variáveis $X_1, ..., X_t$ no estado de equilíbrio são tais que resolvem o problema de minimização com restrição linear

$$\begin{cases} \text{Minimizar } U = U(S, X_1, ..., X_r) \\ \text{Sujeita a } S = S_0 = \text{ constante} \end{cases}$$
(4.84-a)

De maneira análoga o problema (4.84-a) pode ser escrito, de uma forma equivalente, como o seguinte problema de minimização sem restrição

$$Minimizar U = U(X_1, \dots, X_r)$$
(4.84-b)

Para se mostrar a equivalência entre o princípio da mínima energia livre de Helmholtz e os princípios de extremos enunciados anteriormente, na Subseção 4.81, foi provado que todo ponto $X = (X_1, X_2, ..., X_t)$ que resolve (localmente) o problema (4.83-b) resolve (localmente) também o problema (4.84-b). Para isso, suponha que $X^* = (X_1^*, X_2, ..., X_t^*)$ é solução local do problema (4.83-b). Nesse caso X^* satisfaz as condições necessárias de otimalidade

$$\nabla A(X^*) = 0$$
 (Gradiente nulo)
 $\nabla^2 A(X^*) > 0$ (Hessiana positiva definida)

Por outro lado, da equação (4.60) tem-se que

$$A(T_0, X_1, ..., X_t) = U(S, X_1, ..., X_t) - T_0 S$$

e para um dado valor $S = S_0$ = constante, a última equação torna-se

$$A(X) = U(X) - T_0 S_0$$

para todo $X = (X_1, ..., X_t)$. Consequentemente

$$\nabla A(X) = \nabla U(X)$$

e

e

$$\nabla^2 A(X) = \nabla^2 U(X)$$

Em particular para $X = X^*$ tem-se que

$$\nabla U(X^*) = \nabla A(X^*) = 0$$
 (Gradiente nulo)

 $\nabla^2 U(X^*) = \nabla^2 A(X^*) > 0$ (Hessiana positiva definida)

ou seja, o ponto X^* satisfaz as condições suficientes de otimalidade de primeira e segunda ordens para o problema (4.84-b). Portanto $X^* = (X_1^*, ..., X_t^*)$ é um minimizador (local) do referido problema. Isso mostra que toda solução (local) do problema (4.83) é também uma solução (local) do problema (4.84). A recíproca é demonstrada de maneira análoga. Concluí-se dessa forma que o princípio da mínima energia livre de Helmholtz é equivalente ao princípio da mínima energia interna, que por sua vez é equivalente ao princípio da máxima entropia.

De maneira análoga pode-se demonstrar dois outros princípios de extremos equivalentes entre si e aos anteriores,

Princípio da Mínima Entalpia: No estado de equilíbrio, os valores dos parâmetros extensivos de um sistema composto são aqueles que minimizam a entalpia total do sistema sob um dado valor fixado para a pressão, comum a todos os subsistemas constituintes.

Princípio da Mínima Energia Livre de Gibbs: No estado de equilíbrio, os valores dos parâmetros extensivos de um sistema composto são aqueles que minimizam a

energia livre de Gibbs total do sistema sob valores fixados para a temperatura e pressão, comuns a todos os subsistemas constituintes.

4.9 Estabilidade Termodinâmica

Na presente seção, objetiva-se desenvolver uma análise local relacionada com a estabilidade de sistemas constituidos de vários componentes químicos. Supõe-se que tais sistemas no máximo encontram-se num estado bifásico, líquido-vapor. Considera-se também que os processos realizados sobre esses sistemas são feitos mantendo-se a temperatura e a pressão constantes. Essa última hipótese não é uma condição necessária para uma análise de estabilidade, seu emprego se justifica aqui pois processos desse tipo são sem dúvida os de (maior) interesse no presente trabalho.

Considere um sistema simples e fechado constituído de r componentes químicos representados pelos números de moles $N_1^{(0)}, N_2^{(0)}, \dots, N_r^{(0)}$. Suponha que tal sistema está à temperatura $T^{(0)}$ e pressão $P^{(0)}$ constantes tendo (pela equação 4.70) energia livre de Gibbs igual a $G_0 = G_0(N_1^{(0)}, \dots, N_r^{(0)})$. Tal sistema simples, que por hipótese encontra-se no estado de equilíbrio, pode ser idealizado como um sistema composto (fechado) formado por dois subsistemas simples separados por uma parede imaginária, e restritiva com relação ao número de moles. Suponha também que esses dois subsistemas são idênticos, ou seja, são constituídos dos mesmos r componentes químicos de tal modo que o número de moles de cada componente i (i = 1, 2, ..., r), representado por N_i , são iguais em ambos os subsistemas e, além disso, eles se encontram na mesma temperatura $T^{(0)}$ e pressão $P^{(0)}$, veja Figura 4.12 abaixo.



Figura 4.12 Um sistema simples idealizado como um sistema composto.

Em vista do exposto acima, segue-se que a energia livre de Gibbs dos dois subsistemas são iguais. Denotando-se esta energia por

$$G = G(N_1, N_2, ..., N_r)$$
(4.85)

tem-se que energia livre de Gibbs do sistema considerado inicialmente é igual a

$$G_0 = 2G(N_1, \dots, N_r)$$
(4.86)

Para um dado componente $i = 1, 2, \dots, r$, considere, a principio a função G como uma função da variável N_i , apenas, representada na forma mostrada na Figura 4.13, onde G^+ e G^- denotam os seguintes valores:



Figura 4.13 O gráfico da função G com a hipótese de concavidade.

O gráfico da função $G = G(N_1, ..., N_r)$ descrito na Figura 4.13 nos diz que G localmente é uma função côncava da variável N_i e portanto,

$$\frac{1}{2}(G^+ + G^-) \le G$$

Assim, pode-se escrever

$$G(N_1,...,N_i + \Delta N_i,...,N_r) + G(N_1,...,N_i - \Delta N_i,...,N_r) \le 2G(N_1,...,N_r)$$
(4.87)

Suponha que o sistema representado na Figura 4.12 sofreu uma pequena perturbação, e que essa perturbação foi realizada removendo-se, de um dos subsistemas, uma pequena quantidade do número de moles N_i (simbolizada por ΔN_i), sendo esta quantidade transferida para o outro subsistema. No novo estado de equilíbrio o sistema composto apresenta a situação descrita na Figura 4.14.



Figura 4.14 O sistema após uma perturbação.

A energia livre de Gibbs do sistema quando ele se encontra no estado de equilibrio representado pela Figura 4.14 é dada por:

$$G_{i} = G(N_{1},...,N_{i} + \Delta N_{i},...,N_{r}) + G(N_{1},...,N_{i} - \Delta N_{i},...,N_{r})$$
(4.88)

Tendo em vista a desigualdade (4.87) e as equações (4.86) e (4.88) segue-se que,

$$G_I \le G_0 \tag{4.89}$$

Referindo-se ainda à situação descrita pela Figura 4.14, suponha que a restrição com relação ao fluxo de matéria é relaxada permitindo-se que a massa do componente *i* flua espontaneamente através da parede interna. Nesse caso, o sistema composto procurará um novo estado de equilíbrio e, se este sistema for estável com relação à pequenas perturbações, ele voltará ao estado descrito na Figura 4.12, tendo nesse estado uma energia livre de Gibbs igual a

$$G_{ll} = 2G(N_1, \cdots, N_r)$$
 (4.90)

ou seja,

$$G_{II} = G_0 \tag{4.91}$$

caso contrário o sistema é dito instável. Como considerou-se inicialmente que G é localmente uma função côncava, dada pela Figura 4.13, obtém-se através das relações (4.89) e (4.91) que

$$G_I \le G_{II} \tag{4.92}$$

Assim, na presença da hipótese de concavidade de G, a energia de Gibbs do sistema composto no estado final aumentou de valor. No entanto, $T^{(0)}$ e $P^{(0)}$ (e o volume total do sistema) permaneceram constante durante todo o processo. Isso contradiz o princípio da mínima energia livre de Gibbs. É claro, portanto, para que o princípio da mínima energia livre de Gibbs seja respeitado, uma condição de estabilidade deve ser exigida. Essa condição é sem dúvida nenhuma a convexidade local da função G em cada variável N_i ($i = 1, 2, \dots, r$). Matematicamente, essa condição pode ser escrita como

$$G(N_1 + \Delta N_1, ..., N_r + \Delta N_r) + G(N_1 - \Delta N_1, ..., N_r - \Delta N_r) \ge 2G(N_1, ..., N_r)$$
(4.93)

Assim, se o sistema representado na Figura 4.12 é estável à pequenas perturbações, então em vez da relação (4.92), tem-se a relação de estabilidade

$$G_I \ge G_{II} \tag{4.94}$$

Definindo-se ΔG por $\Delta G = G_I - G_{II}$, pode-se escrever a relação de estabilidade na forma

$$\Delta G = G_I - G_{II} \ge 0 \tag{4.95}$$

A desigualdade (4.95) diz que, se um sistema simples é submetido a alguma perturbação que inicie um processo (à T e P constantes) que o leve de um estado de equilíbrio I para outro estado de equilíbrio II, tal que a diferença entre a energia livre de Gibbs no estado inicial e a enegia livre de Gibbs no estado final é maior ou igual a zero, então esse sistema é estável com relação a essa perturbação, e se manterá homogêneo. Um sistema simples que seja instável na presença de alguma perturbação tenderá a aumentar sua energia livre de Gibbs. No entanto, isso é evitado, pelo sistema simples, com o surgimento de uma nova fase. De fato, a água (por exemplo) à pressão de 1 *atm* e a temperatura à 0 $^{\circ}C$ apresenta uma instabilidade física intrínseca. Este sistema é sensível à pequenas perturbações. Uma perturbação, mesmo espontânea, ou seja, de natureza molecular, divide o sistema inicialmente homogêneo em duas fases, uma sólida (gelo) e outra líquida (água), as quais coexistem em equilíbrio. Uma tal separação é chamada de *transição de fase*.

A energia livre de Gibbs molar de uma mistura líquido-vapor obtida com a hipótese de que a mistura se mantém numa fase simples, para qualquer valor de sua composição global, possui uma forma típica. Para compreender-se melhor essa forma, considere o exemplo simples (mas útil) de um sistema com apenas dois componentes químicos que é submentido à processos realizados à T e P constantes. De acordo com a equação (4.70), a energia livre de Gibbs total desse sistema tem a forma

$$G = G(N_1, N_2)$$

onde N_1 e N_2 são os números de moles dos componentes 1 e 2, respectivamente. Se $N = N_1 + N_2$ é o número total de moles do sistema, então a energia livre de Gibbs molar é, por definição,

$$g = \frac{1}{N}G(N_1, N_2)$$

Como G é uma função homogênea de primeira ordem, tem-se que $\frac{1}{N}G(N_1, N_2) = G\left(\frac{N_1}{N}, \frac{N_2}{N}\right)$ e

conseqüentemente,

$$g = G\left(\frac{N_1}{N}, \frac{N_2}{N}\right) \equiv G(Z_1, Z_2)$$

Assim, g é uma função das variáveis Z_1 e Z_2 , ou seja, $g = g(Z_1, Z_2)$ onde $Z_1 = \frac{N_1}{N}$ e $Z_2 = \frac{N_2}{N}$ são as composições (frações molares) globais dos componentes 1 e 2, respectivamente. Como $Z_1 + Z_2 = 1$ e $0 \le Z_i \le 1$, para todo i=1,2; pode-se expressar g como função de apenas uma das variáveis Z_i , para algum $i \in \{1,2\}$, tal que $Z_i \in [0,1]$, ou seja, pode-se escrever:

$$\begin{cases} g = g(Z_i), & com \ i \in \{1,2\} \ fixado, \\ 0 \le Z_i \le 1 \end{cases}$$

A forma típica da função $g = g(Z_i)$, a qual será denominada de energia livre molar hipotética, pois por hipótese o sistema mantém-se homogêneo, é esboçada na Figura 4.15,

Figura 4.15 O gráfico da função g obtido com a hipótese de homogeneidade.

A curva da Figura 4.15 apresenta uma concavidade na região *ABC*. Isso ocorre porque $g = g(Z_i)$ foi calculada com a hipótese de que o sistema se mantém homogéneo quando Z_i varia no intervalo [0,1]. No entanto, a região *ABC* não está relacionada com sistemas homogêneos. Na realidade, a região *ABC* representa uma transição de fase . Portanto, a curva esboçada na Figura 4.15 descreve corretamente a energia livre de Gibbs molar (verdadeira) somente nas regiões de fase simples as quais se encontram à esquerda do ponto *A* e à direita do ponto *C*. A energia livre de Gibbs molar verdadeira é uma função aditiva das energias livres de Gibbs molar de cada fase e possui a forma:

$$g_0 = g^{(l)} + g^{(\nu)} \tag{4.96}$$

onde $g^{(l)}$ e $g^{(v)}$ representam a energia livre de Gibbs molar das fases líquido e vapor, respectivamente. Se $G^{(l)}$ é a energia livre de Gibbs da fase líquido, então a função $g^{(l)}$ pode ser escrita como,

$$g^{(l)} = \frac{1}{N^{(l)}} G^{(l)}(N_1^{(l)}, N_2^{(l)})$$
(4.97)

onde $N^{(l)} = N_1^{(l)} + N_2^{(l)}$ é o número total de moles da fase líquido. Como $G^{(l)}$ é uma função homogênea de primeira ordem, então a equação (4.97) torna-se

$$g^{(l)} = G^{(l)}\left(\frac{N_1^{(l)}}{N^{(l)}}, \frac{N_2^{(l)}}{N^{(l)}}\right) = G^{(l)}(X_1^{(l)}, X_2^{(l)})$$

Assim, $g^{(l)}$ tem a forma,

$$g^{(l)} = g^{(l)}(X_1^{(l)}, X_2^{(l)})$$

onde $X_1^{(l)} = \frac{N_1^{(l)}}{N^{(l)}}$ e $X_2^{(l)} = \frac{N_2^{(l)}}{N^{(l)}}$ são, respectivamente, as frações molares dos componentes 1 e 2 na fase líquido. Como $X_1^{(l)} + X_2^{(l)} = 1$, $0 \le X_i^{(l)} \le 1$, para todo i=1,2; pode-se expressar $g^{(l)}$ como função de apenas uma variável $X_i^{(l)}$, para algum $i \in \{1,2\}$, tal que $X_i^{(l)} \in [0,1]$, ou seja, pode-se escrever:

$$\begin{cases} g^{(l)} = g^{(l)}(X_i^{(l)}), \ i \in \{1,2\} \ fixado \\ 0 \le X_i^{(l)} \le 1 \end{cases}$$

De forma análoga temos que,

$$\begin{cases} g^{(v)} = g^{(v)}(X_i^{(v)}), & i \in \{1,2\} \ fixado \\ 0 \le X_i^{(v)} \le 1 \end{cases}$$

onde $X_i^{(v)}$ representa a fração molar do componente *i* na fase vapor. Posto isso, a equação (4.96) toma a forma:

$$\begin{cases} g_0 = g^{(l)}(X_i^{(l)}) + g^{(v)}(X_i^{(v)}), & i \in \{1,2\} \ fixado, \\ 0 \le X_i^{(l)} \le 1, \\ 0 \le X_i^{(v)} \le 1 \end{cases}$$
Supõe-se que na Figura 4.15 a curva $g^{(l)}$, a qual representa a região de fase (simples) líquido, está à esquerda do ponto A. Enquanto que a curva $g^{(v)}$, a qual representa a região de fase (simples) vapor, está à direita do ponto C. Note que as curvas convexas $g^{(l)} e g^{(v)}$ possuem uma reta tangente comum passando pelos pontos A e C, os quais correspondem às frações molares $\widetilde{X}_{i}^{(l)}$ e $\widetilde{X}_{i}^{(v)}$, respectivamente. Matematicamente, esse fato implica que,

$$\frac{\partial g^{(l)}}{\partial X_i^{(l)}}(\widetilde{X}_i^{(l)}) = \frac{\partial g^{(\nu)}}{\partial X_i^{(\nu)}}(\widetilde{X}_i^{(\nu)})$$
(4.98)

Mas, em vista da equação (4.80) tem-se que

$$\mu_i^{(l)} = \frac{\partial G^{(l)}}{\partial N_i^{(l)}}$$

onde, devido a relação $N_1^{(l)} + N_2^{(l)} = N$, para um sistema com dois componentes a função $G^{(l)} = G^{(l)}(N_1^{(l)}, N_2^{(l)})$ pode ser escrita na forma

$$\begin{cases} G^{(l)} = G^{(l)}(N_i), & i \in \{1,2\} \text{ fixado} \\ com N_i^{(l)} > 0 \end{cases}$$

Como $g^{(l)}(X_i^{(l)}) = \frac{1}{N^{(l)}} G^{(l)}(N_i^{(l)})$ e $N_i^{(l)} = X_i^{(l)} N^{(l)}$, então da regra da cadeia segue-se que

$$\frac{\partial g^{(l)}(X_i^{(l)})}{\partial X_i^{(l)}} = \frac{1}{N^{(l)}} \frac{\partial G^{(l)}(N_i^{(l)})}{\partial N_i^{(l)}} \frac{\partial N_i^{(l)}}{\partial X_i^{(l)}} = \frac{\partial G^{(l)}(N_i^{(l)})}{\partial N_i^{(l)}} = \mu_i^{(l)}$$

De forma análoga tem-se:

$$\mu_i^{(\nu)} = \frac{\partial g^{(\nu)}}{\partial X_i^{(\nu)}}$$

Combinando-se as duas últimas relações com a equação (4.98) obtém-se finalmente que

$$\mu_i^{(l)}(\tilde{X}_i^{(l)}) = \mu_i^{(v)}(\tilde{X}_i^{(v)}), \text{ para todo } i=1,2$$

A última equação nos diz que a condição necessária (mas não suficiente) para o equilíbrio líquido-vapor é satisfeita nos pontos $\tilde{X}_i^{(l)}$ e $\tilde{X}_i^{(v)}$, sendo os mesmos candidatos a minimizadores locais da função $g_0(X_i^{(l)}, X_i^{(v)}) = g^{(l)}(X_i^{(l)}) + g^{(v)}(X_i^{(v)})$. Os pontos $\tilde{X}_i^{(l)}$ e $\tilde{X}_i^{(v)}$ serão de fato os minimizadores de g_0 se nenhuma outra região de concavidade (além da região *ABC*) se forme ao longo da curva $g = g(Z_i)$.

A fração molar da fase líquida, definida por $L = \frac{N^{(l)}}{N^{(l)} + N^{(v)}}$, varia linearmente de um até zero, quando o ponto D sobre a reta t move-se do ponto A até o ponto C. Em vista disso, e de acordo com a Figura 4.15, observa-se que o valor de L pode ser parametrizado pela equação

$$L = \frac{\widetilde{X}_i^{(v)} - Z_i^D}{\widetilde{X}_i^{(v)} - \widetilde{X}_i^{(l)}}$$

De maneira semelhante, a fração molar da fase vapor, definida por $V = \frac{N^{(v)}}{N^{(l)} + N^{(v)}}$, varia linearmente de zero até um, quando o ponto D sobre a reta t move-se do ponto A até o ponto C, e obedece a relação

$$V = \frac{\widetilde{X}_i^{(l)} - Z_i^D}{\widetilde{X}_i^{(l)} - \widetilde{X}_i^{(\nu)}}$$

Se $N_i = N_i^{(l)} + N_i^{(v)}$ representa o número total de moles do componente *i* na mistura, então pode-se escrever,

$$\frac{N_i}{N^{(l)} + N^{(\nu)}} = \left(\frac{N^{(l)}}{N^{(l)} + N^{(\nu)}}\right) \frac{N_i^{(l)}}{N^{(l)}} + \left(\frac{N^{(\nu)}}{N^{(l)} + N^{(\nu)}}\right) \frac{N_i^{(\nu)}}{N^{(\nu)}} = LX_i^{(l)} + VX_i^{(\nu)}$$

Mas, $N = N^{(l)} + N^{(v)}$ é o número total de moles contido no sistema líquido-vapor. Portanto, $\frac{N_i}{N^{(l)} + N^{(v)}} = \frac{N_i}{N} = Z_i$ é a composição global do componente *i* na mistura. Assim, obtém-se a equação de balanço de massa $Z_i = LX_i^{(l)} + VX_i^{(v)}$. Como V + L = 1, então essa equação pode ser escrita na forma $Z_i = LX_i^{(l)} + (1 - L)X_i^{(v)}$. Em vista disso, a localização do ponto Z_i^D em função dos valores de L, quando o ponto D sobre a reta *t* move-se entre os pontos A e C, pode ser parametrizado pela equação,

$$Z_i^D = L\widetilde{X}_i^{(l)} + (1-L)\widetilde{X}_i^{(\nu)}$$

A última equação paramétrica afirma que, a composição global do componente químico *i*, que determina uma mistura bifásica, encontra-se no intervalo delimitado pelos pontos $\widetilde{X}_i^{(l)}$ e $\widetilde{X}_i^{(v)}$, ou seja, Z_i^D é um valor para a composição global do componente *i* relacionado com um certo valor *L*, representando a mistura bifásica líquido-vapor. Resumindo tem-se: se $Z_i \in (\widetilde{X}_i^{(l)}, \widetilde{X}_i^{(v)})$, então a mistura constituída dos componentes químicos 1 e 2, na temperatura e pressão consideradas, encontra-se num estado bifásico, líquido-vapor. Se $Z_i \in [0, \widetilde{X}_i^{(l)}]$, então o sistema está na fase (simples) líquido. Se $Z_i \in [\widetilde{X}_i^{(v)}, 1]$, o sistema em questão encontra-se na outra fase simples, a fase vapor.

Voltando à Figura 4.15 nota-se que, quando o ponto D sobre a reta t move-se do ponto A até o ponto C, o valor de Z_i^D percorre o intervalo $[\tilde{X}_i^{(l)}, \tilde{X}_i^{(v)}]$, cujo gráfico correspondente representado pelo segmento de reta ADC, varia linearmente de $g^{(l)}(\tilde{X}_i^{(l)})$ até $g^{(v)}(\tilde{X}_i^{(v)})$, podendo, portanto, ser parametrizada pela equação

$$g_2 = g^{(l)}(\widetilde{X}_i^{(l)})L + g^{(\nu)}(\widetilde{X}_i^{(\nu)})V$$

Como $g_2 \leq g_1$, onde $g_1 \equiv g(Z_i^D)$ é uma função definida no intervalo $[\widetilde{X}_i^{(l)}, \widetilde{X}_i^{(v)}]$ e cujo gráfico é representado pela curva *ABC*, segue-se da última equação que

$$g^{(l)}(\widetilde{X}_i^{(l)})L + g^{(\nu)}(\widetilde{X}_i^{(\nu)})V \le g_1$$

ou ainda,

$$g^{(l)}(\tilde{X}_{i}^{(l)})N^{(l)} + g^{(\nu)}(\tilde{X}_{i}^{(\nu)})N^{(\nu)} \le Ng_{1}$$
(4.99)

Agora observe que,

$$G_{ll} = G^{(l)} + G^{(v)} = g^{(l)}(\tilde{X}_{i}^{(l)})N^{(l)} + g^{(v)}(\tilde{X}_{i}^{(v)})N^{(v)}$$

é a energia livre de Gibbs verdadeira da mistura quando a mesma se encontra na região bifásica liquido-vapor, com composição global $Z_i = Z_i^D$. A expressão

$$G_I = Ng_1 = Ng(Z_i^D)$$

é a energia livre de Gibbs da mistura supondo-se que a mesma mantém-se num estado de fase simples hipotético, com composição global $Z_i = Z_i^D$. Em vista disso, a relação (4.99) pode ser escrita na forma

 $G_{II} \leq G_I$

A última desigualdade indica que, a fim de diminuir sua energia livre de Gibbs a mistura que se encontrava numa fase simples foi obrigada a dividir-se em duas fases, líquido e vapor. Com essa separação, a energia livre da mistura atingiu o menor valor possível, indicando que neste caso o estado bifásico é mais estável que o homogêneo.

O aspecto típico da função $g = g(Z_i)$ representado na Figura 4.15 é a forma que essa função geralmente assume sempre que, numa dada temperatura $T^{(0)}$ e pressão $P^{(0)}$, a mistura formada pelas composições globais Z_1 e Z_2 não se mantém numa fase simples quando Z_1 , e conseqüentemente Z_2 , varia ao longo do intervalo [0,1]. Uma outra forma possível é esboçada na Figura 4.16 abaixo,



Figura 4.16 A energia de Gibbs de uma mistura líquido-vapor nas proximidades de uma região trifásica.

A função $g = g(Z_i)$ assume a forma da figura acima quando a mistura formada pelos componentes 1 e 2, à temperatura e à pressão constantes, não só se divide em duas fases quando Z_i varia no intervalo [0,1], como também se aproxima de uma região trifásica, líquidoI-vapor-liquidoII, simbolizada por LI-V-LII

As fases LI e LII são, por hipótese, constituídas dos mesmos componentes químicos, mas a fase LI difere da fase LII pelos valores das frações molares $X_i^{(ll)}$ e $X_i^{(ll)}$,[2]. Apesar do presente trabalho não dar ênfase ao cálculo do equilibrio de uma mistura que se encontra num estado trifásico, esse exemplo será usado para mostrar que métodos empregados para resolver o problema do equilíbrio de uma mistura bifásica, que se baseiam somente na condição necessária de primeira ordem

$$\mu_i^{(l)}(X_i^{(l)}) = \mu_i^{(v)}(X_i^{(v)})$$
(4.100)

e, possivelmente, na equação de balanço

$$Z_{i} = X_{i}^{(l)}L + X_{i}^{(v)}V$$
(4.101)

podem falhar, determinando uma falsa solução. Para mostrar este fato, observe que a Figura 4.16 apresenta dois pares de números, a saber, $(\tilde{X}_i^{(l)}, \tilde{X}_i^{(\nu)})$ e $(\hat{X}_i^{(l)}, \hat{X}_i^{(\nu)})$ os quais, devido às tangentes comuns t_1 e t_2 , são candidatos naturais a minimizadores da função energia livre de Gibbs molar (verdadeira),

$$g_0 = g^{(l)}(X_i^{(l)}) + g^{(v)}(X_i^{(v)})$$

posto que ambos satisfazem à condição necessária para o equilibrio termodinâmico, representada pela equação (4.100), e a equação de balanço de massa (4.101). Entretanto, o par $(\hat{X}_i^{(l)}, \hat{X}_i^{(v)})$ representa uma solução falsa. De fato, se essa fosse a solução verdadeira, então g_2 seria, de acordo com a dedução feita anteriormente, o valor da energia de Gibbs, $G_{II} = G^{(l)} + G^{(v)}$, obtido para uma mistura com composição global Z_i . No entanto $g_3 < g_2 < g_1$ e logo g_2 não é o menor valor possível para a energia G_{II} . Portanto, o par $(\hat{X}_i^{(l)}, \hat{X}_i^{(v)})$ não corresponde a um estado de equilíbrio da mistura. A solução verdadeira é $(\tilde{X}_i^{(l)}, \tilde{X}_i^{(v)})$ e neste estado de equilíbrio a mistura possível. Para finalizar, observe que a Figura 4.16 não representa corretamente a função $g_0 = g^{(l)}(X_i^{(l)}) + g^{(v)}(X_i^{(v)})$ (energia livre de Gibbs molar verdadeira), a não ser nas regiões de fase simples compreendidas à esquerda de $\tilde{X}_i^{(l)}$ e à direita de $\tilde{X}_i^{(v)}$.

CAPÍTULO V

Comportamento Qualitativo

Este capítulo trata do comportamento qualitativo de sistemas heterogêneos constituidos de vários componentes químicos e formados de duas ou mais fases. Como definido anteriormente, uma fase é uma porção de matéria fisicamente distinta que possui propriedades fisicas e químicas uniformes. Os sistemas heterogêneos considerados aqui, serão chamados de multifásicos, por serem constituídos de várias fases, e multicomposicionais, por serem constituídos de várias componentes. Por exemplo, o sistema trifásico gelo, água e vapor d'água é um sistema composto formado pelos subsistemas simples gelo, água e vapor d'água. Nesse exemplo, cada subsistema possui apenas um único componente, H_2O . No entanto em várias situações de interesse prático os subsistemas constituíntes são multicomposicionais. Esse é o caso dos sistemas fluidos encontrados nos reservatórios de petróleo onde as fases óleo e gás são formadas de uma variedade de hidrocarbonetos, tais como o metano, butano, decano, etc.

Como se terá a oportunidade de observar, o comportamento de um sistema heterogêneo é influenciado pelo número de componentes químicos contidos em cada subsistema. Assim, um sistema heterogêneo que possui um único componente químico (uma única substância pura) comporta-se de forma diferente de um outro sistema heterogêneo que possui dois ou mais componentes. Consequentemente, a descrição do comportamento de sistemas termodinâmicos com relação ao número de fases, deve iniciar com o estudo de sistemas que possuem apenas um único componente. Este estudo deve então ser seguido da descrição do comportamento de componentes. Finalmente devem ser considerados sistemas sistemas com dois multicomposicionais, constituídos de três ou mais componentes.

Deve-se enfatizar que neste capítulo o interesse central é o estudo dos aspectos qualitativos da termodinâmica da transição de fases de sistemas multifásicos e multicomposicionais, o estudo do comportamento quantitativo, o qual é o objetivo maior do presente trabalho, é tratado nos Capítulos 7 e 9.

5.1 Sistemas com um Único Componente

Boa parte do estudo qualitativo de sistemas desse tipo já foi apresentado nas duas primeiras seções do Capítulo 2. Para retomar a discussão, considere um fluido puro, numa temperatura constante, no interior de um cilíndro com pistão, como o da Figura 1.7, por exemplo. Se uma pressão é aplicada sobre o pistão, a qual é considerada como sendo maior do que a pressão de saturação do fluido, então um novo estado de equilíbrio deve ser atingido e nesse novo estado o sistema fluido é constituído inteiramente de líquido. Por outro lado, se a pressão aplicada é menor do que a pressão de saturação do fluido, então somente a fase vapor deve estar presente no estado de equilíbrio. Nesse tipo de sistema, se ambas as fases líquido e vapor estiverem presentes no equilíbrio é porque a pressão aplicada é exatamente igual à pressão de vapor do fluido puro. Assim, fluidos puros comportam-se dessa maneira e as fases líquido e vapor podem coexistir em uma dada temperatura se, e somente se, a pressão é igual à pressão de saturação do

fluido. Nesse caso, as quantidades de líquido e vapor que coexistem é determinada pelo volume de cada subsistema, e pode variar desde uma quantidade arbitrariamente pequena de líquido até uma quantidade arbitrariamente pequena de vapor. Portanto, para um sistema fluido com apenas um único componente, em uma dada temperatura, o valor da pressão determina o número e o tipo de fases presentes no estado de equilíbrio. Como foi visto no Capítulo 2, se a pressão de vapor é tomada como uma função da temperatura, a curva resultante representa a linha divisória entre as áreas onde o líquido e o vapor coexistem. Na Figura 5.1 essa linha é representada pela curva OC. Pontos acima dessa curva representam estados de equilíbrio de um sistema líquido constituído de um único componente. Similarmente, pontos abaixo da curva OC representam estados de equilíbrios de um sistema estados de abaixo da curva OC representam estados de equilíbrios de um sistema estados de abaixo da curva OC representam estados de equilíbrios de um sistema estados de equilíbrios de um sistema com um único componente e constituído inteiramente de vapor. Se o estado do sistema está representado sobre a curva OC, então o sistema é constituído de duas fases, uma de líquido e a outra de vapor.



Figura 5.1 Diagrama típico de um fluido puro no plano P-T.

Ainda na Figura 5.1, observa-se que o limite da curva OC (curva de vapor ou vaporização) é o ponto C, chamado de ponto crítico do fluido puro, com coordenadas (T_c, P_c) , temperatura e pressão crítica do fluido puro. Na região de fluido acima desse ponto as propriedades intensivas das fases líquido e vapor tornam-se idênticas de tal forma que essas não podem mais ser distinguidas fisicamente. Assim, para um sistema com apenas um único componente, a temperatura crítica pode ser definida como a temperatura acima da qual o vapor não pode ser liquefeito, independente da pressão aplicada. De forma semelhante, a pressão crítica de um sistema com um único componente pode ser definida como a menor pressão necessária para liquifazer o vapor na temperatura crítica. A pressão crítica pode ser vista também como a pressão acima da qual o líquido e o vapor não podem coexistir, independente do valor da temperatura.

A fim de se obter uma melhor compreensão do comportamento das fases líquido e vapor, considere a região próxima ao ponto crítico em maior detalhe, como mostrado na Figura 5.2 abaixo. Em seguida, considere dois sistemas cujo estados iniciais de temperatura e pressão são representados pelos pontos A e B da Figura 5.2. Se o sistema em A é aquecido à pressão constante, uma segunda fase, menos densa, deverá surgir a partir do ponto D sobre a curva de vaporização. A comparação das propriedades intensivas dos dois sistemas no ponto D sugere que o sistema que estava originalmente em A deve ser líquido em D. De maneira semelhante, se o sistema em B é resfriado mantendo-se a pressão constante, então uma segunda fase, mais densa, deverá surgir a partir do ponto D sobre a curva de vaporização. Isso sugere que o sistema que originalmente estava em B deve ser um gás em D. Considere agora a seguinte seqüência de processos. Partindo com um sistema no estado A, o qual representa um estado líquido, aumentase a pressão de forma isotérmica para um valor maior do que P_c até atingir o ponto E. Em seguida, mantendo-se a pressão constante aumenta-se a temperatura até atingir um valor maior do que T_c no ponto F. No próximo processo diminui-se a pressão até que ela atinja o seu valor original no ponto G. Finalmente, diminui-se a temperatura mantendo-se a pressão constante até o ponto B ser atingido. O sistema agora encontra-se no estado vapor sendo que a transição da fase líquida para a fase vapor foi feita sem uma mudança abrupta. Isso mostra que a fase líquida e vapor são na realidade muito semelhantes. Os estados de vapor e líquido são formas separadas da mesma matéria, e é possível passar de uma forma para a outra gradualmente empregando-se para isso uma série de pequenas mudanças de estado de maneira que não ocorra uma mudança abrupta.



Figura 5.2 A região crítica em maior detalhe.

Para descrever o comportamento de um sistema com um único componente submetido a temperatura constante, considere a pressão como um função do volume. A Figura 5.3 exibe um gráfico típico, onde tem-se uma quantidade de fluido puro em uma temperatura constante cuja pressão e volume inicial são representados pelo ponto A. Nesse ponto supõe-se que a pressão é baixa de maneira que o sistema encontra-se num estado de vapor. Um decrescimento no volume, mantendo-se a temperatura constante, é representado pela curva AB. Quando o volume decresce, a pressão cresce e eventualmente torna-se igual a pressão de vapor, desde que a temperatura esteja, é claro, abaixo da temperatura crítica. Este ponto, chamado de ponto de orvalho, é representado no diagrama da Figura 5.3 pelo ponto B. Como notado anteriormente, para um sistema com um único componente, à temperatura constante, líquido e vapor coexistem na pressão de vapor. Consequentemente, mantendo-se a pressão constante, ocorrerá uma condensação de líquido cada vez maior, diminuindo o volume do sistema. Esse processo é representado pela linha reta horizontal BC. O ponto C é conhecido como ponto de bolha, e representa um estado no qual o sistema é inteiramente formado por líquido com exceção de uma quantidade infinitesimal de vapor. Uma característica de um sistema formado por apenas um único componente, é que em uma dada temperatura, a pressão de vapor, a pressão do ponto de orvalho, e a pressão do ponto de bolha são iguais. Devido ao fato de líquidos serem relativamente incompressíveis, quando comparados com o vapor, futuros decrescimos no volume a partir do ponto de bolha só serão obtidos com o emprego de valores de pressão relativamente grandes e crescentes. Isso explica o fato da isoterma CD ser quase uma reta perpendicular ao segmento BC.



Figura 5.3 Diagrama P-V para um sistema com um único componente.

5.2 Sistemas com Dois Componentes

Considere o diagrama pressão versus volume de uma mistura constituída de apenas dois componentes químicos. Um gráfico desse tipo para uma mistura de hidrocarbonetos é dado na Figura 5.4 abaixo.



Figura 5.4 Pressão versus volume para um sistema com dois hidrocarbonetos.

Na figura acima, a isoterma AB que corresponde a fase vapor e a isoterma CD que corresponde a fase líquido são muito semelhantes àquelas obtidas para um sistema constituído de apenas um único componente (veja Figura 5.3). Entretanto, a isoterma correspondente à região bifásica, líquido-vapor, é fundamentalmente diferente da isoterma BC de um sistema com um único componente puro. No presente caso, a pressão cresce quando o sistema passa do ponto de orvalho para o ponto de bolha. Isso ocorre visto que as composições do líquido e do vapor variam continuamente quando o sistema percorre a região bifásica. No ponto de orvalho a composição do vapor é igual a composição global do sistema e uma quantidade infinitesimal de líquido começa a condensar, surgindo a partir do componente menos volátil. Assim, quanto mais e mais líquido é condensado, cresce a composição do componente menos volátil, decrescendo a

composição do componente mais volátil, até que a composição do líquido torna-se igual a composição global do sistema, o que ocorre no ponto de bolha. No ponto de bolha o sistema apresenta uma quantidade infinitesimal de vapor que surge a partir do componente mais volátil.

Para cada temperatura existe uma isoterma do tipo BC da Figura 5.4. Um diagrama pressão versus volume mais completo pode ser obtido para um dado intervalo de temperatura. Para um sistema com dois hidrocarbonetos, um tal diagrama tem o aspecto esbocado na Figura 5.5. Nesta figura, cada ponto da curva AC corresponde a um ponto de orvalho de uma dada isoterma. Da mesma forma, cada ponto sobre a curva BC corresponde a um ponto de bolha de uma isoterma. O ponto crítico de uma mistura com dois componentes é o ponto de encontro entre essas duas curvas, denominadas, respectivamente, de curva dos pontos de orvalho e curva dos pontos de bolha. Fatos desse tipo permite afirmar que as propriedades intensivas das fases coexistentes, líquido e vapor, são idênticas no ponto crítico de um sistema com dois componentes. Consequentemente, o líquido e o vapor são indistinguíveis na pressão e na temperatura crítica da mistura. Em geral, o ponto crítico de uma mistura com dois componentes não é o ponto de pressão mais elevada, nem o ponto de temperatura mais alta, em que as fases vapor e líquido podem coexistir, como é o caso de um fluido puro. Isso ocorre pois as isotermas que passam através das regiões bifásicas não são horizontais, possuem inclinação bem definida. Assim, o vapor pode existir em pressões acima da pressão crítica da mesma forma que o líquido pode existir em temperaturas maiores que a temperatura crítica.





Considere agora o estudo do diagrama pressão versus temperatura para um sistema com dois componentes. Se a pressão do ponto de bolha e a pressão do ponto de orvalho para várias isotermas sobre o diagrama P-V são traçadas como uma função da temperatura, um diagrama P-T semelhante ao que é esboçado na Figura 5.6 é obtido para sistemas, com dois componentes, com uma dada composição global.

Na Figura 5.6, a curva AC (curva dos pontos de bolha) e a curva BC (curva dos pontos de orvalho) encontram-se no ponto C, ponto crítico da mistura, com coordenadas $T_c \ e \ P_c$. Pontos no interior da curva ACB representam estados bifásicos, líquido-vapor. Pontos abaixo da curva dos pontos de orvalho representam estados de vapor e pontos acima da curva dos pontos de bolha representam estados de líquido. Como no caso de sistemas com um único componente, existe uma região de fluido que surge próximo ao ponto C na qual as fases líquido e vapor tornam-se

indistinguíveis. Na figura 5.6 a temperatura T_{max} representa a maior temperatura na qual a fase líquida pode existir, e a pressão P_{max} representa a pressão máxima na qual a fase vapor pode existir.



Figura 5.6 Diagrama P-T típico para um sistema com dois componentes.

Considera-se a seguir, com maior detalhe, o comportamento de um sistema com dois componentes numa vizinhança do seu ponto crítico. No diagrama P-T mostrado na Figura 5.7, as curvas dos pontos de bolha e as curvas dos pontos de orvalho encontram-se no ponto crítico C. Considere um processo de compressão isotérmica realizado ao longo do caminho AE. O ponto A o qual encontra-se além da temperatura crítica, mas aquém de Tmax, representa um estado de vapor. No ponto de orvalho B o líquido começa a condensar. Mais e mais líquido surgirá a medida que a pressão cresce. No entanto, no ponto E um novo ponto de orvalho é atingido pelo sistema. Isso significa que todo o líquido que se formou sofreu um processo de vaporização ao atingir o ponto de orvalho E. Conseqüentemente, em algum ponto entre os pontos B e E, no ponto D por exemplo, a quantidade de líquido atinge um valor máximo; e entre D e E o líquido vaporiza a medida que a pressão cresce, de maneira que ao chegar ao ponto E o sistema possui apenas uma quantidade infinitesimal de líquido. O fenômeno que ocorre quando o sistema percorre o caminho DE, indo-se de D para E, é chamado de vaporização retrógrada isotérmica. O fenômeno que ocorre quando o processo é revertido, indo-se de E para D, é chamdo de condensação retrógrada isotérmica, pois ele envolve a formação de líquido através do decrescimento da pressão ao longo de uma isoterma.

Fenômenos semelhantes ocorrem em pressões maiores do que P_c e menores do que P_{max} . Considere o caminho isobásico JG com temperatura crescente na direção do ponto G, como mostrado na Figura 5.7. No ponto de bolha I o líquido começa a vaporizar mas ao cruzar o ponto de bolha G o sistema encontra-se num estado onde todo o vapor produzido foi condensado, a menos de uma quantidade infinitesimal de vapor. Se H representa o ponto onde a quantidade de vapor é máxima, então ao percorrer o caminho HG, indo-se de H para G, o sistema sofrerá um fenômeno chamado de condensação retrógrada isobárica, pois o vapor condensa a medida que a temperatura aumenta. Ao percorrer o caminho inverso, indo-se de G para H, o sistema experimentará um fenômeno conhecido como vaporização retrógrada isobárica

Em outras palavras, *condensação retrógrada* é o fenômeno de formação de líquido que ocorre em processos isotérmicos onde a pressão decresce ou em processos isobásicos onde a temperatura cresce. De forma semelhante, *vaporização retrógrada* é o fenômeno de formação de

vapor que ocorre na presença de uma compressão isotérmica ou na presença de um processo isobásico com temperatura decrescente. Fenômenos retrógrados só podem ocorrer nas áreas achuriadas da Figura 5.7. Obviamente, eles ocorrem somente na presença de pressões entre P_c e P_{max} ou na presença de temperturas entre T_c e T_{max} .



Figura 5.7 Vizinhança do ponto crítico de um sistema com dois componentes.

Pode-se achar a princípio que esses fenômenos não apresentam nenhuma importância prática, uma vez que muitos dos processos de interesse em engenharia são realizados à baixa ou moderada pressão. Na realidade, fenômenos retrógrados são característicos de sistemas multifásicos constituídos, não apenas de dois, mas também de vários componentes químicos. A sua importância tornou-se significativa na produção de petróleo de certos poços profundos, em que a pressão na formação subterrânea é suficientemente elevada para estar na região achuriada da Figura 5.7. Nestas circunstâncias, se for possível manter a pressão na superfície num valor vizinho ao ponto D, consegue-se um liquefação considerável e, por isso, uma separação parcial do componente mais pesado da mistura. Se a pressão for reduzida na superficie abaixo do ponto de orvalho B, não ocorrerá liquefação, e a separação inicial ficará desperdiçada. Nestes casos é comum lançar-se mão de repressurização, ou seja, o gás pobre (gás de onde se removeu o componente menos volátil) é reinjetado no reservatório subterrâneo para manter a pressão elevada. Quando não se faz esta reinjeção, a queda de pressão provocada pela retirada de gás causará um processo de condensação retrógrada na formação subterrânea, o que possivelmente contribuirá para a redução da produção dos poços. Além disso, várias técnicas de recuperação terciárias, que objetivam aumentar a recuperação de petróleo, são realizadas mantendo-se a mistura líquido-vapor próxima do seu ponto crítico. Essa aproximação é altamente desejada nas recuperações terciárias, pois ao redor do ponto crítico as fases líquido e vapor tornam-se indistinguíveis, tendo-se como consequência desse fato que nenhuma delas inibe o escoamento da outra. Com isso é possível obter-se uma maior extração dos hidrocarbonetos residentes no reservatório.

No que segue será apresentado outra maneira de descrever o comportamento qualitativo de um sistema líquido-vapor com dois componentes. Será estudado o diagrama pressão versus composição, que descreve o comportamento de sistemas com dois hidrocarbonetos submentidos a processos realizados à temperatura constante e previamente fixada. Um diagrama desse tipo é construido traçando-se os gráficos da pressão de orvalho e da pressão de bolha como função das composições. A curva dos pontos de bolha é traçada através dos pontos que representam a

pressão do ponto de bolha como uma função das composições. De maneira análoga, a curva dos pontos de orvalho é traçada através dos pontos que representam a pressão do ponto de orvalho como uma função das composições. No diagrama pressão versus composição mostrado na Figura 5.8, a composição é dada na forma da fração molar do componente mais volátil. Percorrendo-se o caminho ABC, de pressão sempre crescente, nenhuma mudança de fase ocorrerá até que seja atingido o ponto de orvalho B, de pressão P_1 . Nesse ponto de orvalho forma-se uma quantidade infinitesimal de líquido cuja fração molar (um número finito entre 0 e 1) é representada por $\mathbf{X}_{C}^{(l)}$. A composição do vapor coincide com a composição original Z. A medida que a pressão cresce, mais líquido é formado e as composições de um ponto na região líquido-vapor, por exemplo o ponto C onde a pressão é P_2 , são obtidas projetando-se sobre o eixo da composição as extremidades do segmento de reta horizontal ECF, que passa pelo ponto C e cujas extremidades E e F estão sobre a curva dos pontos de bolha e dos pontos de orvalho, respectivamente. Assim, na pressão P_2 o líquido e o vapor são representados pelas frações molares $X_C^{(l)}$ e $X_C^{(v)}$, respectivamente. Na pressão P_3 o ponto de bolha D é atingido. Nesse ponto a fração molar do líquido é igual a composição global Z, e a quantidade infinitesimal de vapor tem uma fração molar finita igual a $\mathbf{X}_{D}^{(\mathbf{v})}$.



Figura 5.8 Diagrama pressão versus composição do componente mais volátil.

5.3 Sistemas Multicomposicionais

O comportamento de sistemas bifásicos, líquido-vapor, constituidos de três ou mais componentes é em geral semelhante ao comportamento de sistemas com apenas dois componentes, apesar de diagramas do tipo pressão-composição, como o da Figura 5.8, não poderem ser desenhados em duas dimensões. Um sistema com vários componentes químicos os quais são relativamente voláteis, tal como a gasolina por exemplo, possui isotermas no plano P-V muito semelhantes às isotermas da Figura 5.4, válidas para um sistema com dois componentes. Mas para vários sistemas multicomposicionais, tal como o óleo cru encontrado num reservatório de petróleo, comumente enfrenta-se dificuldades experimentais na determinação e fixação dos pontos de bolha. Um óleo cru tipicamente encontrado em reservatórios apresenta isotermas no plano P-V como mostrado na Figura 5.9. Nessa figura, o ponto A de pressão relativamente alta representa um estado onde o sistema é formado inteiramente de líquido. Quando a pressão decresce de forma isotérmica o ponto de bolha é atingido em B. Para um óleo cru a pressão do ponto de bolha é usualmente chamada de pressão de saturação do óleo (P_s na Figura 5.9). Isso deve-se ao fato do óleo cru no seu ponto de bolha apresentar inúmeras bolhas de gás dissolvidas ao longo da fase líquida. Conseqüentemente, na pressão de saturação, o líquido é visto como uma fase que começa a saturar-se de gás de maneira que qualquer decréscimo na pressão resulta na liberação de uma solução de gás, isto é, na formação de uma fase vapor. Quando a pressão decresce além da pressão de saturação mais e mais vapor é formado, isto é, mais e mais bolhas de gás desprendem-se do óleo. Finalmente, quando a pressão atmosférica (P_{atm} na Figura 5.9) é atingida, o sistema óleo cru, geralmente, exibe ambas as fases líquido e vapor. No entanto, para vaporizar o sistema completamente pode ser necessário uma pressão extremamente baixa de forma que o ponto de bolha pode-se tornar praticamente inatingível.



Figura 5.9 Diagrama de uma isoterma no plano P-V para um óleo cru.

A Figura 5.10 ilustra um diagrama pressão versus temperatura para um sistema com vários componentes químicos, a qual não é muito diferente daquela para dois componentes, veja a Figura 5.7.



Figura 5.10 Diagram P-T para um sistema com vários componentes.

Os tipos de reservatórios de petróleo encontrados na natureza são classificados como: black oil, óleo volátil, gás condensado, gás molhado ("wet gas") e gás enxuto ("dry gas"). Os reservatórios de gás molhado e de gás enxuto são aqueles onde a mistura de hidrocarbonetos aparece somente na forma de gás, ou seja, gás e possivelmente a água são as únicas fases fluidas existentes no reservatório. Quando o gás de um reservatório de gás molhado atinge a superficie, há o aparecimento de uma certa quantidade de hidrocarbonetos na forma líquida. Esse fenômeno não ocorre com o gás enxuto, o qual nas condições atmosféricas mantem-se inteiramente na fase gás. Já o petróleo do tipo black oil é caracterizado por apresentar uma ampla variedade de espécies químicas possuindo moléculas grandes, pesadas e pouco voláteis. Por sua vez, um óleo volátil contém menos moléculas pesadas do que o black oil, além disso, um óleo volátil se caracteriza pelo fato de uma pequena redução na pressão do reservatório causar, em geral, a formação de uma grande quantidade de gás. Já num gás condensado predomina a fase gás, e esse gás apresenta um ponto de orvalho, ou seja, mantendo-se a temperatura constante existe um valor para a pressão abaixo da qual o gás começa a condensar, gerando uma certa quantidade de líquido.

De volta ao diagrama da Figura 5.10, pode-se agora mostrar como um tal diagrama pode ser usado para se entender (e classificar), através de aspectos termodinâmicos, um dado reservatório de petróleo. Se as condições do reservatório estiverem no ponto B e as condições da superficie no ponto A então, o reservatório possui e produz óleo e gás, esse é o caso típico de um reservatório black oil. Se as condições do reservatório estiverem em F e da superficie em A então, o reservatório é de óleo volátil, ou seja, possui somente óleo e produz óleo e gás. Se as condições do reservatório estiverem no ponto H e da superficie no ponto G tem-se em reservatório de gás enxuto, possui e produz apenas gás. Se as condições do reservatório estiverem em H e da superficie em D então o reservatório possui somente gás e produz óleo e gás, sendo portanto classificado como um reservatório de gás condensado, Se as condições do reservatório estiverem no ponto E e as de superficie no ponto G, observe que qualquer processo de exploração sofrerá uma condensação retrógrada, ou seja, o petróleo que existe inicialmente como gás, e também é produzido como gás, passará por um processo de condensação atingindo um estado bifásico, líquido-gás.

5.4 A Regra das Fases de Gibbs

Vários aspectos qualitativos descritos nas seções precedente deste capítulo podem ser sumarizados em uma regra simples, comhecida como a *regra das fases de Gibbs*, [5]. Essa regra refere-se ao número de fases que podem coexistir em equilíbrio num sistema submetido a uma dada condição de temperatura e pressão.

Antes de enunciar a regra das fases, é vantajoso considerar-se o comportamento das fases de um sistema constituído de um único componente químico. Se um tal sistema existe como uma fase simples então é necessário definir-se apenas dois parâmetros intensivos a fim de caracterizar completamente o seu estado de equilíbrio, por exemplo, temperatura e pressão. Um sistema desse tipo é chamado bivariante, ou diz-se simplesmente que possui dois graus de liberdade. Porém, se um sistema com um único componente encontra-se num estado bifásico, então é necessário especificar-se apenas uma única variável para definir o seu estado de equilíbrio. De fato, quando ambas as fases estão presentes em uma especificada temperatura, a pressão é automaticamente fixada como sendo a pressão de saturação, e consequentemente todas as propriedades intensivas das fases líquido e vapor ficam definidas. Reciprocamente, se a pressão é previamente especificada, então a temperatura é automaticamente definida como sendo a temperatura de saturação. Consegüentemente, um sistema bifásico com um único componente químico é univariante, ou seja, possui um grau de liberdade. Finalmente, se um sistema constituído de apenas um único componente encontra-se num estado trifásico, então o sistema necessariamente está no seu ponto triplo e nesse caso é dito invariante, pois no ponto triplo as propriedades intensivas de uma dada substância pura estão bem definidas e não mudam de valor.

A regra das fases de Gibbs pode ser descrita na seguinte forma,

$$F = r - M + 2 \tag{5.1}$$

onde F é a variância, ou grau de liberdade do sistema, r é o número de componentes químicos e M é o número de fases presentes no estado de equilíbrio. Para deduzir a regra das fases, note que as condições necessárias para o equilíbrio termodinâmico de um sistema constituído de várias fases α, β, \dots, M são meras generalizações das equações (4.20), (4.21) e (4.27), as quais podem ser escritas na forma:

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = \dots = T^{(M)}$$
(5.2)

$$P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = \dots = P^{(M)}$$
(5.3)

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} = \dots = \mu_i^{(M)}$$
(5.4)

para todo $i = 1, 2, \dots, r$. As equações (5.2) e (5.3) estabelecem que no estado de equilíbrio a temperatura (e a pressão) de cada fase deve coincidir. Assim, determinando-se as varáveis intensivas $T \equiv T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = \dots = T^{(M)}$ e $P = P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = \dots = P^{(M)}$ no estado de equilíbrio, as variáveis restantes são os parâmetros envolvidos nas (M-1)(r) equações dadas pela relação (5.4). Para cada fase o potencial μ_i é uma função de T, P e dos números de moles da referida fase N_i , com $i = 1, 2, \dots, r$. Como μ_i é uma função homogênea de grau zero, então μ_i pode ser escrita na forma funcional

$$\mu_{i} = \mu_{i}(T, P, X_{1}, \cdots, X_{r})$$
(5.5)

Devido a restrição $\sum_{i=1}^{r} X_i = 1$, pode-se, de uma forma mais apropriada, escrever a equação (5.5)

simplesmente como,

$$\mu_{i} = \mu_{i}(T, P, X_{1}, \cdots, X_{r-1})$$
(5.6)

para todo $i = 1, 2, \dots, r$. Essa forma funcional para o potencial químico é válida para todas as fases e mostra que cada μ_i só depende de T, P e de (r-1) frações molares. Assim, as equações restantes, dadas pela relação (5.4), constituem um sistema com (M-1)(r) equações. Essas equações contêm 2 + (r-1)M variáveis independentes. Portanto, o grau de liberdade do sistema algébrico representado pela relação (5.4) é igual a F = [2 + (r-1)M] - [(M-1)r], ou seja, F = r - M + 2 recuperando-se assim a relação (5.1), previamente estabelecida.

Fica claro da dedução acima que o grau de liberdade, ou invariância, de um sistema termodinâmico é na realidade o grau de liberdade do sistema algébrico que caracteriza o seu estado de equilíbrio termodinâmico. E pode ser entendido como sendo o número mínimo de variáveis intensivas independentes, necessário para descrever completamente o estado de equilíbrio de um dado sistema, em função do seu número de fases e em termos do número de componentes constituintes.

CAPÍTULO VI

Expressões Analíticas Para as Funções Termodinâmicas

6.1 A Fugacidade de Substâncias Puras

Considere um sistema simples constituído de um único componente puro, representado pelo número de moles N, cuja energia livre de Gibbs é dada na forma

$$G = G(T, P, N)$$

Definindo-se a energia livre de Gibbs molar pela relação

$$g = \frac{G(T, P, N)}{N}$$

tem-se, pelo fato de G ser homogênea de primeira ordem (com $T \in P$ homogêneas de ordem zero), que:

$$g = g(T, P)$$

Assim, pode-se escrever

$$G(T,P,N) = Ng(T,P) \tag{6.1}$$

Derivando-se a equação (6.1) com relação a N obtém-se que,

$$\mu \equiv \frac{\partial G}{\partial N} = \frac{\partial (Ng(T,P))}{\partial N} = g(T,P)$$
(6.2)

A equação (6.2) afirma que o potencial químico de um sistema simples, constituído de um único componente puro, só depende da pressão e da temperatura e coincide com a sua energia de Gibbs molar.

Diferenciando-se a equação (6.2) obtém-se,

$$d\mu = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right) dP \tag{6.3}$$

Para processos realizados à T constante, a equação (6.3) torna-se,

$$d\mu = vdP \tag{6.4}$$

pois, pela equação (4.73),

$$\frac{\partial g}{\partial P} = \frac{\partial (G/N)}{\partial P} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) = \frac{V}{N} \equiv V$$

Integrando-se a equação (6.4) entre dois estados, um a baixa pressão, P^* , e o outro a uma pressão elevada, P, chega-se a relação:

$$\mu - \mu^* = \int_{P^*}^{P} v \, dP \tag{6.5}$$

Da equação (2.6), sabe-se que $v \to \infty$ quando $P^* \to 0$. Assim, tomando-se o limite na equação (6.5), quando $P^* \rightarrow 0$, obtém-se que

$$\lim_{P^*\to 0}\mu^*=-\infty$$

Portanto, o potencial químico de um sistema simples constituído de um único componente tende para $-\infty$ quando a pressão se aproxima de valores arbitrariamente pequenos. Para contornar esse problema I. G. Lewis, [53], sugeriu uma nova função termodinâmica que, quando $P \rightarrow 0$, é matematicamente melhor comportada. Essa propriedade termodinâmica é conhecida como fugacidade. Para obtê-la, considere inicialmente a relação (6.4) para um gás ideal (denotado id) como segue-se.

$$d\mu^{(id)} = v^{(id)}dP = \frac{RT}{P}dP$$

a qual pode ser escrita na forma:

$$d\mu^{(id)} = RTd(lnP) \tag{6.6}$$

Apesar da equação (6.6) ser válida somente para um gás ideal, submetido a processos à T constante, a sua simplicidade sugere uma nova relação termodinâmica que possua uma forma semelhante, mas que seja válida para qualquer fluido real submetidos a processos realizados à Tconstante. Isso é possível definindo-se a fugacidade de um fluido real puro, denotada por f = f(T, P), como sendo a função termodinâmica que satisfaz

$$d\mu = RTd(\ln f) \tag{6.7}$$

para T constante. Subtraindo-se a equação (6.7) da equação (6.6) tem-se

$$d\left(\mu - \mu^{(id)}\right) = RTd\left(\ln\frac{f}{P}\right) \tag{6.8}$$

Pode-se escrever a equação (6.8) na forma

$$d(\mu - \mu^{(id)}) = RTd(h\phi)$$
(6.9)

onde a razão adimensional $\frac{f}{p} \equiv \phi$ é chamada de *coeficiente de fugacidade* do componente puro. Integrando-se a equação (6.9), à T constante, tem-se que:

$$\mu - \mu^{id} = RT \ln \phi + \alpha(T) \tag{6.10}$$

onde $\alpha(T)$ é uma constante de integração que depende somente da temperatura.

De acordo com a Seção 3.8, a energia interna de um gás ideal possui a forma $U^{id} = cNRT$, consequentemente, a sua derivada $\mu^{(id)} = \frac{\partial U^{(id)}}{\partial N} = cRT$, só depende da temperatura. Assim, $\mu^{(id)}$ é da forma,

$$\mu^{(id)} = \mu^{(id)}(T)$$

Desse fato segue-se que a equação (6.10) pode ser escrita como,

$$\mu(T,P) = RT \ln \phi + \theta(T) \tag{6.11}$$

onde $\theta(T)$ é uma função que só depende da temperatura. Para completar a definição de fugacidade de um sistema simples, constituído de um único componente puro, considera-se que a fugacidade de um fluido ideal coincide com a pressão, ou seja,

$$f^{(id)} = P$$

Essa relação pode também ser escrita na forma

$$\lim_{P\to 0}\phi(P,T)=1.$$

6.2 A Fugacidade de um Componente numa Mistura

Na Seção 3.8 definiu-se um sistema simples constituído de um único gás ideal *j*, como sendo um fluido que satisfaz as relações,

e

onde N_j é o número de moles total do sistema, e c_j é uma constante que só depende da espécie química considerada. Na presente seção essa definição será estendida para uma mistura de gases ideais, como segue: um sistema constituído de uma mistura de r gases ideais, representados pelos seus números de moles N_1, N_2, \dots, N_r e um sistema fluido que obedece as relações

$$PV = \left(\sum_{j=1}^{r} N_{j}\right) RT$$
(6.13)

е

$$U^{(id)} = \left(\sum_{j=1}^{r} c_j N_j\right) RT$$
(6.14)

A equação (6.13) é a equação de estado para uma mistura de gases ideais, a qual pode ser escrita na forma familiar PV = NRT, onde $N = \sum_{j=1}^{r} N_j$ é o número de moles total do sistema. A

equação (6.14) afirma que a energia interna de um sistema constituído de uma mistura de gases ideais, é igual a soma das energias internas que cada gás teria se ocupasse sozinho o volume V à temperatura T. A equação (6.14) pode ser escrita na forma simples

$$U^{(id)} = \sum_{j=1}^{r} U_{j}^{(id)}(T, N_{j})$$
(6.15)

onde, cada função $U_j^{(id)}$, dada pela equação (6.12), é chamada de *energia interna parcial* do componente *j* na mistura. De maneira semelhante define-se a *pressão parcial* do componente *j*, na mistura de gases ideais, pela relação:

$$P_j = \frac{N_j RT}{V} \tag{6.16}$$

Observe que P_i assim definido é tal que

$$P = \sum_{j=1}^{r} P_j$$
 (6.17)

Combinando-se as equações (6.16) e (6.17) tem-se,

$$\frac{P_j}{P} = \frac{N_j}{\sum_{j=1}^r N_j} \equiv X_j$$

Assim, para todo $j = 1, \dots, r$ ocorre

$$P_j = X_j P \tag{6.18}$$

onde X_i é a fração molar do gás ideal j na mistura.

Da equação (4.29) sabe-se que a entropia de um sistema simples constituído de r gases ideais, é dada por

$$S^{(id)} = \left(\frac{1}{T}\right) U^{(id)} + \left(\frac{P}{T}\right) V - \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\mu_{j}^{(id)}}{T}\right) N_{j}$$
(6.19)

Em particular, um sistema formado de um único gás ideal, representado pelo número de moles N_i , possui entropia igual a

$$S_j^{(id)} = \left(\frac{1}{T}\right) U_j^{(id)} + \left(\frac{P_j}{T}\right) V - \left(\frac{\mu_j^{(id)}}{T}\right) N_j$$
(6.20)

Substituindo-se as equações (6.15) e (6.17) na equação (6.19) obtém-se que

$$S^{(id)} = \sum_{j=1}^{r} \left[\left(\frac{1}{T} \right) U_j^{(id)} + \left(\frac{P_j}{T} \right) V - \left(\frac{\mu_j^{(id)}}{T} \right) N_j \right]$$

Em vista da equação (6.20), a equação acima pode ser escrita na forma:

$$S^{(id)} = \sum_{j=1}^{r} S_{j}^{(id)}(T, P_{j}, N_{j})$$
(6.21)

As propriedades de aditividade apresentadas nas relações (6.15) e (6.21) são na realidade casos particulares de um resultado mais geral conhecido como teorema de Gibbs, o qual pode ser enunciado como segue:

A energia interna $U^{(id)}$, a entropia $S^{(id)}$, a entalpia $H^{(id)}$, a energia livre de Helmholtz $A^{(id)}$ e a energia livre de Gibbs $G^{(id)}$ de um sistema simples, constituído de uma mistura de gases ideais, são funções aditivas das funções parciais correspondentes.

Assim, para uma mistura de gases ideais, além das equações (6.15) e (6.21) tem-se também que,

$$H^{(id)} = \sum_{j=1}^{r} H_{j}^{(id)}(T, P_{j}, N_{j})$$
(6.22)

$$A^{(id)} = \sum_{j=1}^{r} A_{j}^{(id)}(T, P_{j}, N_{j})$$
(6.23)

$$G^{(id)} = \sum_{j=1}^{r} G_{j}^{(id)}(T, P_{j}, N_{j})$$
(6.24)

As relações (6.22), (6.23) e (6.24) são facilmente demonstradas com o emprego das equações (6.15), (6.17) e das relações (4.59), (4.65) e (4.71).

A energia livre de Gibbs parcial molar para um dado componente $j = 1, \dots, r$ pode ser escrita como:

$$g_{j}^{(id)} = \frac{1}{N_{j}} G_{j}^{(id)} (T, P_{j}, N_{j}) = g_{j}^{(id)} (T, P_{j})$$
(6.25)

Substituindo-se a equação (6.25) na equação (6.24) chega-se à relação

$$G^{(id)}(T, P_j, N_1, \cdots, N_r) = \sum_{j=1}^r N_j g_j^{(id)}(T, P_j)$$
(6.26)

Para todo $j = 1, \dots, r$ a função $\mu_j^{(id)}$ tem a forma $\mu_j^{(id)} = \mu_j^{(id)}(T, P, N_1, \dots, N_r)$. Mas em vista da equação (6.18) pode-se concebê-la na forma funcional

$$\mu_j^{(id)} = \mu_j^{(id)}(T, P_j, N_1, \cdots, N_r)$$
(6.27)

Diferenciando-se a equação (6.27) à T constante, obtém-se

$$d\mu_{j}^{(id)} = \left(\frac{\partial \mu_{j}^{(id)}}{\partial P_{j}}\right) dP + \sum_{k=1}^{r} \left(\frac{\partial \mu_{j}^{(id)}}{\partial N_{k}}\right) dN_{k}$$
(6.28)

Agora note que

$$\frac{\partial \mu_j^{(id)}}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G^{(id)}}{\partial N_j} \right) = \frac{\partial}{\partial N_j} \left(\frac{\partial G^{(id)}}{\partial P_j} \right) = \frac{\partial V}{\partial N_j}$$

Devido a equação (6.16) tem-se que

$$\frac{\partial V}{\partial N_j} = \frac{RT}{P_j}$$

Logo, para todo $j = 1, \dots, r$ ocorre que

$$\frac{\partial \mu_j^{(id)}}{\partial P} = \frac{RT}{P_j} \tag{6.29}$$

Por outro lado, em vista da relação (6.26) tem-se que

$$\frac{\partial \mu_j^{(id)}}{\partial N_k} = \frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial G^{(id)}}{\partial N_j} \right) = \frac{\partial}{\partial N_k} g_j^{(id)}(T, P_j) = 0$$
(6.30)

para todo k e $j = 1, \dots, r$. Substituindo-se as equações (6.29) e (6.30) na equação (6.28) concluise que para todo processo realizado à T constante,

$$d\mu_j^{(id)} = \frac{RT}{P} dP_j$$

ou simplesmente,

$$d\mu_j^{(id)} = RTd(lnP_j) \tag{6.31}$$

Substituindo-se a equação (6.18) na equação (6.31) chega-se à relação

$$d\mu_j^{(id)} = RTd(\ln X_j P) \tag{6.32}$$

Define-se a *fugacidade* do componente *j* de um sistema simples constituído de uma mistura qualquer, formada de *r* componentes químicos, como sendo uma função $f_j = f_j(T, P, N_1, \dots N_r)$ que satisfaz a relação:

$$d\mu_j = RTd(\ln f_j) \tag{6.33}$$

para T constante. Subtaindo-se a equação (6.33) da equação (6.32) obtém-se a equação

$$d\left(\mu_{j}-\mu_{j}^{(id)}\right)=RTd\left(ln\frac{f_{j}}{X_{j}P}\right)$$

a qual pode ser escrita como

$$d\left(\mu_{j}-\mu_{j}^{(id)}\right)=RTd\left(m\phi_{j}\right)$$
(6.34)

onde, por definição, para todo $j = 1, \dots, r$

$$\phi_j \equiv \frac{f_j}{X_j P} \tag{6.35}$$

é o coeficiente de fugacidade do componente j na mistura. Integrando-se a equação (6.34), à T constante, obtém-se

$$\mu_j - \mu_j^{(id)} = RT \ln \phi_j + \alpha_j(T) \qquad (6.36)$$

onde $\alpha_j(T)$ é uma constante de integração que só depende da temperatura. Das equações (6.12) e (6.15), segue-se que

$$U^{(id)} = \sum_{j=1}^{r} N_j u_j^{(id)}(T)$$
(6.37)

onde $u_j^{(id)}(T) = c_j RT$. Em vista da equação (6.37) tem-se que .

$$\mu_j^{(id)} = \frac{\partial U^{(id)}}{\partial N_j} = u_j^{(id)}(T)$$

ou seja, $\mu_i^{(id)}$ só depende da temperatura. Portanto, pode-se escrever a equação (6.36) como

$$\mu_j = RT \ln \phi_j + \theta_j(T) \tag{6.38}$$

onde $\theta_j(T)$ é uma função que depende apenas da temperatura e do componente j. Afim de completar a definição de f_j , considera-se que para uma mistura de gases ideais:

$$f_j^{(id)} = X_j P$$

ou seja,

$$\lim_{P\to 0} \phi_j (T, P, N_1, \cdots, N_r) = 1$$

A equação (4.27) estabelece uma condição necessária para o equilíbrio com relação ao fluxo de massa entre dois sistemas simples, constituídos dos mesmos componentes químicos. Essa condição para todo $j = 1, \dots, r$ é

$$\mu_j^{(1)}=\mu_j^{(2)}$$

Para cada componente, os potenciais químicos $\mu_j^{(1)}$ e $\mu_j^{(2)}$ podem ser escritos em função das fugacidades $f_j^{(1)}$ e $f_j^{(2)}$ através das relações,

$$\mu_{j}^{(1)} = RT \ln(f_{j}^{(1)}) + \beta_{j}(T)$$

e

$$\mu_j^{(2)} = RT \ln\left(f_j^{(2)}\right) + \beta_j(T)$$

onde $\beta_j(T)$ é uma constante que só depende da temperatura e do componente *j*. Tais relações são obtidas integrando-se a equação (6.33), para cada subsistema, à *T* constante. Substituindo-se as duas últimas equações na relação (4.27) obtém-se

 $ln f_i^{(1)} = ln f_i^{(2)}$

Portanto as equações

$$f_j^{(1)} = f_j^{(2)} \tag{6.39}$$

para $j = 1, \dots, r$, são também condições necessárias para o equilíbrio com relação ao fluxo de massa entre dois subsistemas simples.

6.3 Formulações Integrais

Como estabelecido pela relação (4.59), a energia livre de Helmholtz possui a forma funcional

$$A = A(T, V, N_1, \cdots N_r)$$

Assim, as suas derivadas parciais $S = \frac{\partial A}{\partial T}$, $P = -\frac{\partial A}{\partial V}$ e $\mu_j = \frac{\partial A}{\partial N_j}$, para todo $j = 1, \dots, r$,

podem ser escritas na forma funcional

$$S = S(T, V, N_1, \dots, N_r)$$

$$P = P(T, V, N_1, \dots, N_r)$$

$$\mu_j = \mu_j (T, V, N_1, \dots, N_r)$$

Da última relação e da equação (6.33) segue-se também que

$$f_{j'} = f_j \big(T, V, N_1, \cdots, N_r \big)$$

Observando-se as equações (4.60), (4.65) e (4.71), torna-se claro que também

$$U = U(T, V, N_1, \dots N_r)$$
$$H = H(T, V, N_1, \dots N_r)$$
$$G = G(T, V, N_1, \dots, N_r)$$

Em resumo, as expressões acima mostram que as relações fundamentais e o potencial químico, juntamente com a fugacidade, podem ser escritas como funções da temperatura, do volume e do número de moles de cada componente. Na presente seção esse fato será usado para se desenvolver espressões analíticas para tais funções termodinâmicas. Essas expressões serão obtidas inicialmente numa formulação integral. Em seguida, nas Seções 6.4 e 6.5, serão desenvolvidas duas eficientes equações de estado, na forma P-explicita, que podem ser usadas para integrar as expressões aqui obtidas.

Diferenciando-se a relação $U = U(T, V, N_1, \dots, N_r)$ tem-se

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV + \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right) dN_j$$
(6.40)

A equação (6.40) pode ser integrada de um estado (T,V,N_1,\dots,N_r) para outro estado $(T^*,V^*,N_1^*,\dots,N_r^*)$, obtendo-se dessa maneira a diferença de energia interna entre esses dois estados. Como objetiva-se determinar o valor de U para um dado estado de equilíbrio representado por (T,V,N_1,\dots,N_r) então é suficiente considerar-se um estado de referência $(T^*,V^*,N_1^*,\dots,N_r^*)$, cuja energia interna é U^* , tal que $T^* = T$ e $N_j^* = N_j$ para todo $j = 1,2,\dots,r$. Em outras palavras, basta considerar-se um estado de referência (ou padrão) que difere do dado estado (T,V,N_1,\dots,N_r) apenas pelo valor do volume V^* . Além disso, como o valor da energia interna em um estado de equilíbrio independe do processo (e portanto do caminho) pelo qual o sistema atingiu o referido estado, considera-se em geral processos realizados à T e à números de moles constantes. Fazendo-se isso, a equação (6.40) reduz-se a forma simples,

dU = TdS - PdV

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV \tag{6.41}$$

Por outro lado, nessas condições, a equação (4.5) torna-se

$$\frac{\partial U}{\partial V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) - P \tag{6.42}$$

Além disso, das equações (4.79) e (4.81) tem-se

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial T} \tag{6.43}$$

combinando-se as equações (6.41), (6.42) e (6.43) obtém-se a relação,

$$dU = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) - P\right]dV$$
(6.44)

ou seja,

Considerando-se que o estado de referência é tal que o fluido comporta-se como um gás ideal de maneira que V^* é da forma $V^* = \frac{NRT}{P^*}$, onde $N = \sum_{i=1}^r N_i$ e P^* é suficientemente pequeno, integrando-se a equação (6.44) obtém-se,

$$U - U^* = \int_{V^*}^{V} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) - P \right] dV$$
(6.45)

tomando-se o limite na equação (6.45) quando $P^* \rightarrow 0$ chega-se à relação,

$$U - U^* = \int_{\infty}^{V} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) - P \right] dV$$
(6.46)

Da equação (6.15) segue-se que,

$$U^{(id)} = \sum N_j u_j^{(id)}(T)$$

onde, $u_j^{(id)} = \frac{1}{N_j} U_j^{(id)}(T, N_j) = U_j^{(id)}(T, 1) = u_j^{(id)}(T)$. Em particular tem-se que

$$U^* = \sum_{j=1}^r N_j u_j^*(T)$$
(6.47)

Substituindo-se a equação (6.47) na relação (6.46) pode-se escrever a energia interna U na forma integral desejada,

$$U(T,V,N_1,\cdots,N_r) = \int_{\infty}^{V} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) - P \right] dV + \sum_{j=1}^{r} N_j u_j^*(T)$$
(6.48)

onde P possui a forma funcional $P = P(T, V, N_1, \dots, N_r)$ e $u_j^*(T)$, a energia interna molar do gás ideal *j*, é uma função que depende apenas da temperatura.

Agora pode-se determinar facilmente uma expressão para a entalpia $H = H(T, V, N_1, \dots, N_r)$. Aplicando-se a relação (4.65) para o fluido num estado de gás ideal tem-se, em vista da equação $PV = \left(\sum_{j=1}^r N_j\right) RT$, que

$$H^{(id)} = U^{(id)} + \left(\sum_{j=1}^{r} N_j\right) RT$$

Em particular,

$$H^* = U^* + \left(\sum_{j=1}^r N_j\right) RT$$
 (6.49)

Combinando-se a última relação com a equação (4.65) obtém-se

$$H - H^* = U - U^* + PV - \left(\sum_{j=1}^r N_j\right) RT$$
(6.50)

Substituindo-se a equação (6.45) na equação (6.50) tem-se

$$H - H^* = \int_{J^*}^{V} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) - P \right] dV + PV - \left(\sum_{j=1}^{r} N_j \right) RT$$
(6.51)

Combinando-se as equações (6.47) e (6.49) chega-se à relação

$$H^* = \sum_{j=1}^{r} N_j \left[u_j^*(T) + RT \right]$$
(6.52)

Finalmente, substituindo-se a equação (6.52) na relação (6.51) e fazendo-se $P^* \rightarrow 0$, obtém-se a expressão integral para a entalpia

$$H(T,V,N_1,\cdots,N_r) = \int_{\infty}^{V} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) - P \right] dV + PV + \sum_{j=1}^{r} N_j u_j^*(T)$$
(6.53)

Para obter-se uma expressão analítica para a entropia inicialmente diferencia-se a equação $S = S(T, V, N_1, \dots, N_r)$. Assim,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) dV + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dN_i$$

Em seguida, de forma semelhante ao procedimento anterior, considera-se processos realizados à T e à números de moles constantes tal que a equação acima toma a forma simples

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) dV$$

Substituindo-se a equação (6.43) na última equação obtém-se,

$$dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) dV \tag{6.54}$$

Agora considere um estado de equilíbrio representado por $(T, P_0^*, N_1, \dots, N_r)$, onde P_0^* é tal que para todo valor de P entre P^* e P_0^* o fluido comporta-se como um gás ideal, de maneira que $V_0^* = \frac{NRT}{P_0^*}$. Seja S_0^* a entropia do sistema nesse estado de equilíbrio. Integrando-se a equação (6.54) ao longo de um caminho unindo os estados $(T, P_0^*, N_1, \dots, N_r)$ e (T, P, N_1, \dots, N_r) , o qual

contém um subcaminho constituído de estados ideais unindo os estados $(T, P_0^*, N_1, \dots, N_r)$ e $(T, P^*, N_1, \dots, N_r)$, obtém-se

$$S - S_0^* = \int_{V_0^*}^{V^*} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) dV + \int_{V^*}^{V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) dV$$

ou seja,

$$S - S_0^* = \int_{V_0^*}^{V^*} \left(\frac{NR}{V}\right) dV + \int_{V^*}^{V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) dV$$
(6.54)

Mas,

$$NR\ln\left(\frac{V}{V_0^*}\right) = \int_{V_0^*}^V \left(\frac{NR}{V}\right) dV = \int_{V_0^*}^{V^*} \left(\frac{NR}{V}\right) dV + \int_{V^*}^V \left(\frac{NR}{V}\right) dV$$

ou seja,

$$\int_{V_0^*}^{V^*} \left(\frac{NR}{V}\right) dV = NR \ln\left(\frac{V}{V_0^*}\right) - \int_{V^*}^{V} \left(\frac{NR}{V}\right) dV$$
(6.55)

Substituindo-se a equação (6.55) na equação (6.54) tem-se,

$$S - S_0^* = \int_{V^*}^{V} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) - \frac{\left(\sum_{i=1}^r N_i \right) R}{V} \right] dV + \left(\sum_{j=1}^r N_j \right) R \ln \left(\frac{V}{V_0^*} \right)$$

Observe que agora pode-se fazer $P^* \to 0$ na última equação sem que ocorra um valor infinito no denominador de qualquer de seus termos. Foi por essa razão que se utilizou o estado intermediário $(T, P_0^*, N_1, \dots, N_r)$. Feito isso, obtém-se que

$$S - S_0^* = \int_{\infty}^{V} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) - \frac{\left(\sum_{i=1}^{r} N_i \right) R}{V} \right] dV + \left(\sum_{j=1}^{r} N_j \right) R \ln \left(\frac{V}{V_0^*} \right)$$
(6.56)

Supondo-se que P é grande quando comparado com a unidade pode-se tomar $P_0^* = 1 \ KPa$ de

modo que a relação $V_0^* = \frac{\left(\sum_{j=1}^r N_j\right)RT}{P_0^*}$ é válida e torna-se $V_0^* = \left(\sum_{j=1}^r N_j\right)RT$ (6.57)

Substituindo-se a relação (6.57) na equação (6.56) obtém-se

$$S - S_0^* = \int_{\infty}^{\nu} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) - \frac{\left(\sum_{j=1}^r N_j \right) R}{V} \right] dV + \left(\sum_{j=1}^r N_j \right) R \ln \left(\frac{V}{\left(\sum_{j=1}^r N_j \right) RT} \right)$$
(6.58)

Por outro lado, da equação (6.20) segue-se que

$$S_j^{(id)} = S_j^{(id)}(T, P_j, N_j)$$

onde, $P_j = \frac{N_j}{N}P$. Portanto, pode-se escrever $S_j^{(id)}$ na forma funcional

$$S_j^{(id)} = S_j^{(id)}(T, P, N_j)$$

Logo,

$$s_{j}^{(id)} = \frac{1}{N_{j}} S_{j}^{(id)}(T, P, N_{j}) = S_{j}^{(id)}(T, P, 1) = s_{j}^{(id)}(T, P)$$

Assim, diferenciando-se a relação $s_j^{(id)} = s_j^{(id)}(T, P)$ obtém-se

$$ds_{j}^{(id)} = \left(\frac{\partial s_{j}^{(id)}}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial s_{j}^{(id)}}{\partial P}\right) dP$$

A última relação para processos realizados à T constante torna-se

$$ds_{j}^{(id)} = \left(\frac{\partial s_{j}^{(id)}}{\partial P}\right) dP$$
(6.59)

Mas, das equações (4.81) e (4.82) tem-se que

$$\frac{\partial s_j}{\partial P} = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)$$

No caso de um gás ideal, a última equação fica,

$$\frac{\partial c_j^{(id)}}{\partial P} = -\frac{R}{P} \tag{6.60}$$

Substituindo-se a equação (6.60) na equação (6.59) obtém-se

$$ds_j^{(id)} = -\frac{R}{P}dP$$

ou seja,

$$ds_j^{(id)} = -R \ d(\ln P)$$

Integrando-se a última relação de P_j até P obtém-se

$$s_j^{(id)}(T,P) - s_j^{(id)}(T,P_j) = -R \ln\left(\frac{P}{P_j}\right)$$

Como $P_j \equiv X_j P = \frac{N_j}{\sum_{j=1}^r N_j} P$ então pode-se escrever

$$s_{j}^{(id)}(T,P_{j}) = s_{j}^{(id)}(T,P) - R \ln \left(\frac{N_{j}}{\sum_{j=1}^{r} N_{j}}\right)$$
(6.61)

Além disso, pela equação (6.21) tem-se que

$$S^{(id)} = \sum_{j=1}^{r} N_j s_j^{(id)}(T, P_j)$$
(6.62)

Substituindo a equação (6.61) na relação (6.62) chega-se à expressão

$$S^{(id)} = \sum_{j=1}^{r} N_j s_j^{(id)}(T, P) - \left(\sum_{j=1}^{r} N_j\right) R \ln \left(\frac{N_j}{\sum_{j=1}^{r} N_j}\right)$$

Em particular,

$$S_{0}^{*} = \sum_{j=1}^{r} N_{j} s_{0_{j}}^{*}(T) - \left(\sum_{j=1}^{r} N_{j}\right) R \ln \left(\frac{N_{j}}{\sum_{j=1}^{r} N_{j}}\right)$$
(6.63)

onde $s_{0j}^* = s_{0j}^*(T)$, uma função que só depende da temperatura, é a entropia molar do gás ideal jno estado padrão cuja pressão é $P_0^* = 1 \ KPa$. Finalmente, substituindo-se a relação (6.63) na equação (6.58) obtém-se a forma integral da entropia

$$S(T,V,N_1,\cdots,N_r) = \int_{\infty}^{V} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) - \frac{\left(\sum_{j=1}^{r} N_j \right) R}{V} \right] dV + \sum_{j=1}^{r} N_j R \ln \left(\frac{V}{N_j R T} \right) + \sum_{j=1}^{r} N_j s_{0_j}^{\bullet}(T)$$
(6.64)

Devido ao exposto acima torna-se agora fácil obter expressões para $A = A(T,V,N_1,\dots,N_r)$ e $G = G(T,V,N_1,\dots,N_r)$. De fato, a equação (4.60) aplicada para dois estados de equilíbrio sendo um deles um estado ideal, cuja energia livre de Helmholtz é A_0^* , fornece a relação

$$A - A_0^* = U - U_0^* - T(S - S_0^*)$$
(6.65)

Substituindo-se as equações (6.45) e (6.58) na equação (6.65), e observando-se que

$$A_0^* = U_0^* - TS_o^* = \sum_{j=1}^r N_j \Big[u_{0j}^*(T) + Ts_{0j}^*(T) \Big]$$

onde $u_{0_j}^* = u_{0_j}^*(T)$ representa a energia interna molar do gás ideal *j* no estado padrão, pode-se escrever a equação (6.65) na forma

$$A(T,V,N_{1},\dots,N_{r}) = \int_{\infty}^{V} \left[\frac{\left(\sum_{j=1}^{r} N_{j}\right) RT}{V} - P \right] dV - \sum_{j=1}^{r} N_{j} RT \ln \left(\frac{V}{N_{j} RT}\right) + \sum_{j=1}^{r} N_{j} \left[u_{0_{j}}^{*}(T) + Ts_{0_{j}}^{*}(T)\right]$$
(6.66)

De forma semelhante mostra-se que

$$G(T,V,N_{1},\cdots,N_{r}) = \int_{\infty}^{V} \left[\frac{\left(\sum_{j=1}^{r} N_{j}\right)RT}{V} - P \right] dV - \sum_{j=1}^{r} N_{j}RT \ln\left(\frac{V}{N_{j}RT}\right) + PV + \frac{1}{V} + \sum_{j=1}^{r} N_{j}\left[u_{0j}^{*}(T) + Ts_{0j}^{*}(T)\right]$$
(6.67)

É claro que as expressões integrais obtidas acima são válidas também para sistemas constituídos de apenas um único componente químico, neste caso faz-se r = 1 e $N_1 = N$. Na dedução das expressões integrais para a fugacidade, para o coeficiente de fugacidade e para o potencial químico será empregada uma outra metodologia. Primeiro serão desenvolvidas expressões para essas funções termodinâmicas relacionadas com sistemas com apenas um único componente. Em seguida serão obtidas expressões integrais para sistemas constituídos de vários componentes químicos.

Para um sistema com um único componente puro tem-se das equações (6.4) e (6.7) que

$$d(lnf) = \frac{V}{NRT}dP \tag{6.68}$$

Para expressar f na forma funcional f = f(T,V) substituem-se na equação (6.68) VdP por [d(PV) - PdV] e adiciona-se $d(InV) = \frac{1}{V}dV$ a ambos os lados dessa equação. Feito isso obtém-se

$$d(lnf) + d(lnV) = \frac{1}{NRT}d(PV) + \left(\frac{1}{V} - \frac{P}{NRT}\right)dV$$

ou seja,

$$d\left(\ln\frac{f}{P}\right) + d\left(\ln PV\right) = \frac{1}{NRT}d\left(PV\right) + \left(\frac{1}{V} - \frac{P}{NRT}\right)dV$$

que por integração torna-se

$$ln\left(\frac{f}{P}\right) - ln\left(\frac{f^*}{P^*}\right) + ln(PV) - ln(P^*V^*) = \frac{1}{NRT}\left(PV - P^*V^*\right) + \frac{1}{NRT}\int_{V^*}^{V}\left(\frac{NRT}{V} - P\right)dV$$

Tomando-se o limite quando $P^* \to 0$, e observando-se que $\lim_{P^* \to 0} \frac{f^*}{P^*} = 1$ e $\lim_{P^* \to 0} P^*V^* = NRT$, tem-se que

$$ln\left(\frac{f}{P}\right) = Z - 1 - lnZ + \frac{1}{NRT} \int_{\infty}^{V} \left(\frac{NRT}{V} - P\right) dV$$
(6.69-a)

onde Z é o fator de compressibilidade. Assim, o coeficiente de fugacidade de um componente puro obedece a relação

$$ln\phi(T,V) = \frac{1}{NRT} \int_{\infty}^{V} \left(\frac{NRT}{V} - P\right) dV + (Z-1) - lnZ$$
(6.69-b)

consequentemente, a fugacidade tem a forma

$$lnf(T,V) = \frac{1}{NRT} \int_{\infty}^{V} \left(\frac{NRT}{V} - P\right) dV + (Z-1) - ln\left(\frac{P}{Z}\right)$$
(6.70)

Finalmente, pela equação (6.11), obtém-se uma expressão para o potencial químico de um componente puro,

$$\mu(T,V) = \frac{1}{N} \int_{\infty}^{V} \left(\frac{NRT}{V} - P \right) dV + RT(Z-1) - RT \ln Z + \theta(T)$$
(6.71)

Visto que $\mu_j = \frac{\partial A}{\partial N_j}$, para todo $j = 1, 2, \dots, r$, então derivando-se a equação (6.66) com

relação N_j obtém-se uma expressão para o potencial químico de um componente j numa mistura,

$$\mu_{j}(T,V,N_{1},\cdots,N_{r}) = \int_{\infty}^{V} \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial N_{j}}\right)\right] dV - RT \ln\left(\frac{V}{N_{j}RT}\right) + RT + \left(u_{0_{j}}^{*}(T) + Ts_{0_{j}}^{*}(T)\right) \quad (6.72)$$

A fim de obter-se expressões analíticas para o coeficiente de fugacidade e para a fugacidade de um componente *j* numa mistura diferencia-se a relação $\mu_j = \mu_j (T, V, N_1, \dots, N_r)$ obtendo-se

$$d\mu_{j} = \left(\frac{\partial \mu_{j}}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial \mu_{j}}{\partial V}\right) dV + \sum_{i=1}^{r} \left(\frac{\partial \mu_{j}}{\partial N_{i}}\right) dN_{i}$$

Novamente, supondo-se processos realizados à T e à números de moles constantes tem-se que a última equação se reduz a forma

$$d\mu_{j} = \left(\frac{\partial \mu_{j}}{\partial V}\right) dV \tag{6.73}$$

Por outro lado,

$$\frac{\partial \mu_j}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial A}{\partial N_j} \right) = \frac{\partial}{\partial N_j} \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right) = -\frac{\partial P}{\partial N_j}$$
(6.74)

Substituindo-se a equação (6.74) na equação (6.73) obtém-se

$$d\mu_j = -\left(\frac{\partial P}{\partial N_j}\right) dV \tag{6.75}$$

Combinando-se a equação (6.75) com a relação (6.33) chega-se à relação

$$d(lnf_j) = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial N_j}\right) dV$$
(6.76)

Adicionando-se $d(lnV) = \frac{1}{V}dV$ a ambos os lados da equação (6.76) tem-se,

$$d(ln f_j) + d(ln V) = \frac{1}{RT} \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial N_j} \right) \right] dV$$

ou seja,

$$d\left[ln\left(\frac{f_j}{P}\right)\right] + d\left[ln(VP)\right] = \frac{1}{RT}\left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial N_j}\right)\right] dV$$
(6.77)

A equação (6.77) foi obtida considerando-se processos realizados à T e à números de moles constantes. Nessas condições tem-se que

$$d\left[ln\left(\sum_{j=1}^{r} N_{j}RT\right)\right] = 0$$
(6.78)

Subtaindo-se a equação (6.78) de ambos os lados da equação (6.77) obtém-se que,

$$d\left[ln\left(\frac{f_j}{P}\right)\right] + d\left[ln\left(\frac{VP}{\sum_{j=1}^r N_j RT}\right)\right] = \frac{1}{RT}\left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial N_j}\right)\right]dV$$

Integrando-se a última equação chega-se à expressão

$$\left[ln\left(\frac{f_j}{P}\right) - ln\left(\frac{f_j^*}{P}\right) \right] + \left[ln\left(\frac{VP}{\sum_{j=1}^r N_j RT}\right) - ln\left(\frac{V^*P^*}{\sum_{j=1}^r N_j RT}\right) \right] = \frac{1}{RT} \int_{V^*}^{V} \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial N_j}\right) \right] dV$$

Fazendo-se $P^* \to 0$ e observando-se que $lim_{P^* \to 0} \left(\frac{V^*P^*}{\sum_{j=1}^r N_j RT} \right) = lim_{P^* \to 0} Z^* = 1$ e $lim_{P^* \to 0} \frac{f_j^*}{P^*} = X_j$

obtém-se a relação,

$$ln\left(\frac{f_{j}}{PX_{j}}\right) = \frac{1}{RT}\int_{\infty}^{V} \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial N_{j}}\right)\right] dV - ln\left(\frac{VP}{\sum_{j=1}^{r} N_{j}RT}\right)$$
(6.79)

Assim, da equação (6.79) e da relação (6.35) segue-se que a expressão para o coeficiente de fugacidade pode ser escrito na forma (

$$RT\ln\phi_{j} = \int_{\infty}^{V} \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial N_{j}} \right) \right] dV - RT\ln\left(\frac{VP}{\sum_{j=1}^{T} N_{j}RT} \right)$$
(6.80)

1

Finalmente, da relação (6.35) e da equação (6.80) obtém-se a seguinte expressão integral para a fugacidade de um componente / numa mistura,

$$RT\ln f_{j} = \int_{\infty}^{V} \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial N_{j}} \right) \right] dV - RT\ln \left(\frac{V}{N_{j}RT} \right)$$
(6.81)

6.4 A Equação de Soave-Redlich-Kwong

Giorgio Soave, [54], modificou a equação de Redlich-Kwong, [46], (veja a descrição desta equação na Subseção 2.4.2) trocando o termo $a/T^{0,5}$ por um termo mais geral a(T), dependente da temperatura. Sua equação, conhecida como a equação de Soave-Redlich-Kwong, tem a forma P-explicita

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)}$$
(6.82)

A equação (6.82) escrita em função do fator de compressibilidade $Z = \frac{Pv}{RT}$ possui o mesmo aspecto da equação (2.21), ou seja, possui a forma

$$Z^{3} - Z^{2} + (A - B - B^{2})Z - AB = 0$$
(6.83)

No entanto, os parâmetros A e B agora são dados por

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \tag{6.84}$$

е

$$B = \frac{bP}{RT} \tag{6.85}$$

Usando-se o mesmo procedimento do Capítulo 2, considere que no ponto crítico de uma substância pura (a qual será denotada por i) a primeira e a segunda derivada da pressão com respeito ao volume são nulas. Assim sendo obtém-se

$$a_i(T_{c_i}) \equiv a_{c_i} = 0,42747 \frac{R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}}$$
(6.86)

e

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \tag{6.87}$$

Em temperaturas diferentes da temperatura crítica, faça:

$$a_i(T) = a_{c_i} \alpha_i(T) \tag{6.88}$$

onde $\alpha_i(T)$ é um fator adimensional que torna-se igual a unidade em $T = T_{c_i}$. Portanto pode-se escrever

$$A = 0,42747\alpha_{i}(T)\frac{P_{r_{i}}}{T_{r_{i}}^{2}}$$
(6.89)

e

$$B = 0,08664 \frac{P_{r_1}}{T_{r_1}} \tag{6.90}$$

Uma expressão integral para o coeficiente de fugacidade de um sistema com um único componente puro é descrita na equação (6.69), a qual em termos do volume molar torna-se

$$ln\left(\frac{f}{P}\right) = (Z-1) - lnZ + \int_{\infty}^{\nu} \left(\frac{1}{\nu} - \frac{P}{RT}\right) d\nu$$
 (6.91)

Substituindo-se a equação (6.82) na equação (6.91) tem-se

$$ln\left(\frac{f}{P}\right) = Z - 1 - ln Z + \int_{v}^{\infty} \left[\frac{b}{v(v-b)} - \frac{a(T)}{RTv(v-b)}\right] dv$$

Integrando-se o último termo da última equação e combinando-se o resultado com a relação $\frac{b}{v} = \frac{B}{Z}$, obtida da equação (6.85), e com a relação $\frac{a(T)}{bRT} = \frac{A}{B}$, obtida das equações (6.84) e (6.85), chega-se à expressão para o cálculo do coeficiente de fugacidade de um componente puro a partir da equação de Soave-Redlich-Kwong,

$$ln\left(\frac{f}{P}\right) = (Z-1) - ln(Z-B) - \left(\frac{A}{B}\right)ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right)$$
(6.92)

O fator de compressibilidade Z usado na equação (6.92) é previamente determinado resolvendo-se a equação (6.83). Uma ou três raízes reais podem ser obtidas, no último caso, escolhe-se a maior raíz se a fase for vapor, e a menor raíz positiva se a fase for líquida.

Para um fluido puro em uma dada temperatura, e conseqüentemente para um dado valor de a(T), existe um valor de P que satisfaz a condição de equilibrio líquido-vapor:

$$f_i^{(l)} = f_i^{(\nu)} \tag{6.93}$$

onde $f_i^{(l)}$ e $f_i^{(v)}$ são respectivamente a fugacidade das fases líquido e vapor. Combinando-se as equações (6.92) e (6.93) tem-se que,

$$ln\left(\frac{f^{(\nu)}}{f^{(l)}}\right) = 0 = Z^{(\nu)} - Z^{(l)} - ln\left(\frac{Z^{(\nu)} - B}{Z^{(l)} - B}\right) - \frac{A}{B}ln\left(\frac{Z^{(\nu)} + B}{Z^{(l)} + B}\right)$$
(6.94)

A equação (6.94) é válida para um fluido puro ao longo da curva de saturação, veja o diagrama da Figura 2.3, onde o vapor e o líquido coexistem em equilíbrio. Matematicamente, a relação (6.94) é uma equação algébrica não-linear que a principio depende das variáveis T_{r_i} , P_{r_i} e α_i . Ao longo da curva de equilíbrio P_{r_i} depende fortemente de T_{r_i} , tal que dado T_{r_i} o parâmentro α_i é a única variável presente na condição de equilíbrio líquido-vapor, equação (6.94), a qual pode ser resolvida por um método iterativo como o método de Newton, por exemplo.

Utilizando dados experimentais, Soave calculou vários valores de α para um intervalo de temperatura reduzida, que varia de $T_r = 0.4$ até $T_r = 1$, e concluiu que para um dado componente puro *i* o parâmentro $\alpha_i^{0.5}$ apresenta-se como uma função linear de $T_{\eta}^{0.5}$, possuindo inclinação negativa. Isso pode ser escrito na forma

$$\alpha_i^{0,5} = c - m T_n^{0,5}$$

Visto que $\alpha_i = 1$ para $T_{r_i} = 1$, então a equação acima torna-se,

$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i (1 - T_{\eta}^{0.5}) \tag{6.95}$$

Após estabelecer a relação linear acima, Soave calculou a inclinação m diretamente das equações (6.94), (6.95) e da relação, (veja a subseção 2.43),

$$\omega_i = -(\log P_{r_i}^{Sat} + 1) \text{ em } T_{r_i} = 0,7$$
 (6.96)

sem utilizar dados experimentais, como segue-se:

1- Dado ω_i , o fator acêntrico de um dado componente puro, P_{r_i} é calculado a partir da equação (6.96) pela relação $P_{r_i} = 10^{-(1+\omega_i)}$, a qual é válida para $T_{r_i} = 0.7$.

2- Usando-se os valores ω_i , P_{r_i} e $T_{r_i} = 0.7$, calcula-se α_i resolvendo-se a equação (6.94).

3- O valor *m* é calculado pela equação (6.95) utilizando-se $T_{r_i} = 0.7$ e α_i calculado na etapa 2, como segue-se,

$$m_i = \frac{\alpha_i^{0,5} - 1}{1 - 0.7^{0,5}}$$

Dessa maneira vários valores de m foram obtidos por Soave para uma série de valores de ω variando no intervalo entre zero e 0,5. Tais valores são mostrados na Tabela 6.1 abaixo.

ω	a(0,7)	m
0,00	1,162881	0,47979
0,05	1,190635	0,55811
0,10	1,218377	0,63549
0,15	1,246101	0,71194
0,20	1,273802	0,78749
0,25	1,301478	0,86215
0,30	1,329124	0,93594
0,35	1,356737	1,00888
0,40	1,384314	1,08099
0,45	1,411854	1,15229
0,50	1,439354	1,22279

Tabela 6.1 Valores de $\alpha(0,7)$ e de *m* a partir de valores de ω .

Finalmente esses valores foram correlacionados numericamente a fim de expressar m_i , em termos de ω_i , na seguinte forma quadrática,

$$m_i = 0.48 + 1.57\omega_i - 0.176\omega_i^2 \tag{6.97}$$

Combinando-se a equação (6.95) com a equação (6.97) tem-se então que:

$$\alpha_i^{0,5} = 1 + (0,48 + 1.574\omega_i - 0,176\omega_i^2)(1 - T_\eta^2)$$
(6.98)

Observe que o desnvolvimento da relação acima representa um tremendo avanço da equação de Soave com relação a equação de Redlich-Kwong. De fato, com esse procedimento Soave introduziu na equação de Redlich-Kwong o princípio dos estados correspondentes generalizado, veja a Subseção 2.43, o qual estabelece que $Z = Z(T_r, P_r, \omega)$.

O coeficiente de fugacidade de um componente de uma mistura é dado pela relação (6.80), a qual pode ser escrita na forma

$$ln\phi_{j} = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{V} \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial N_{j}} \right) \right] dV - lnZ$$
(6.99)

A equação de Soave-Redlich-Kwong escrita em termos de V possui a forma

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

Diferenciando-se P nesta equação com relação a N_i obtém-se,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N_j}\right) = \frac{RT}{V - Nb} - \left[\frac{NRT}{\left(V - Nb\right)^2} + \frac{N^2a}{V(V + Nb)}\right]\frac{\partial(Nb)}{\partial N_j} + \frac{1}{V(V + Nb)}\frac{\partial}{\partial N_j}(N^2a) \quad (6.100)$$

Para misturas, os valores de b e de a devem ser obtidos utilizando-se correlações conhecidas como regras de misturas. Utiliza-se em geral as seguintes regras:

$$b = \sum_{i=1}^{r} X_i b_i$$
 (6.101)

e

$$a = \sum_{i=1}^{r} \sum_{j=1}^{r} X_i X_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - K_{ij})$$
(6.102)

onde b_i é dado pela equação (6.87) e a_i é obtido combinando-se as equações (6.88), (6.86) e (6.98). Os valores K_{ij} , chamados de *coeficientes de iteração binária*, que aparecem na equação (6.102) são fatores de correção, [51]. Esses parâmetros semi-empíricos são obtidos a partir de dados esperimentais para o equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias utilizando-se, por exemplo, um método de ajuste de curvas como o método dos mínimos quadrados.

Empregando-se as equações (6.100) - (6.102) pode-se integrar a equação (6.99) obtendose finalmente

$$\ln\phi_j = \frac{b_j}{b}(Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \left[\frac{2\sum_{i=1}^r X_i a_{ij}}{a} - \frac{b_j}{b}\right] \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right)$$

onde A e B são obtidos pelas equações (6.84) e (6.85), respectivamente.

De forma semelhante pode-se utilizar a forma P-explicita da equação de Soave-Redlich-Kwong para obter-se expressões para as demais funções termodinâmicas, integrando-se as equações obtidas na Seção 6.3.

6.5 A Equação de Peng-Robinson

A equação de Soave-Redlick-Kwong apresenta bons resultados quando empregada para uma fase vapor. Entretanto, fornece valores de densidade para fases líquidas os quais carecem de precisão. Por esta razão, Peng e Robinson, [38], modificaram a equação original de Redlich-Kwong escrevendo-a na forma mais complexa

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$$
(6.103)

Utilizando-se o mesmo procedimento de Soave, mostrado na seção anterior, obtém-se que para um componente puro,

$$b_i = 0.0778 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}},$$

$$a(T_{c_i}) \equiv a_{c_i} = 0.45724 \frac{R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}},$$

$$a_i(T) = a(T_{c_i})\alpha_i(T_{r_i}, \omega_i),$$

$$\alpha_i^{0,5}(T_{r_i},\omega_i) = 1 + m_i (1 - T_{r_i}^{0,5}),$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$$
,

$$ln\phi = Z - 1 - ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}} ln\left(\frac{Z + 2,414B}{Z - 2,414B}\right)$$

O fator de compressibilidade Z é obtido da equação (6.103) escrita na foram cúbica,

$$Z^{3} - (1 - B)Z^{2} + (A - 2B - 3B^{2})Z - (AB - B^{2} - B^{3}) = 0$$

onde A e B são dados pela equações (6.84) e (6.85), respectivamente. Para misturas usa-se a mesma regra dada pelas equações (6.101) e (6.102), sendo que neste caso o coeficiente de fugacidade de um componente j é calculado pela relação,

$$\ln\phi_{j} = \frac{b_{j}}{b}(Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}} \left[\frac{2\sum_{i=1}^{r} X_{i}a_{ij}}{a} - \frac{b_{j}}{b} \right] \ln\left(\frac{Z+2,414B}{Z-2,414B}\right)$$
(6.104)
CAPÍTULO VII

Modelagem Matemática do Problema do Equilíbrio de Fases

7.1 Princípios Básicos

O presente capítulo trata de uma modelagem matemática para o problema termodinâmico do equilíbrio com relação ao fluxo de matéria, associado à sistemas bifásicos do tipo líquidovapor. Assim, como princípio básico, considera-se apenas processos termodinâmicos realizados à temperatura e à pressão constantes. De maneira que para um dado sistema termodinâmico, constituído de uma mistura de r componentes químicos, cujas quantidades serão representadas pelos parâmetros intensivos Z_1, \dots, Z_r , as frações molares globais dos componentes químicos na mistura, objetiva-se descrever de forma quantitativa os efeitos de possíveis processos de transferência de massa entre as possíveis fases que constituem o sistema estudado.

Para isso, primeiro supõe-se que o sistema multifásico em questão é isolado, ou seja, é englobado por paredes (ou fronteiras) que não permitem a transferência de massa nem de energia para a sua vizinhança, o único processo termodinâmico permitido é o da transferência de massa entre os subsistemas (fases) constituintes. Em seguida, como um outro princípio básico, considera-se que um tal sistema fechado é formado no máximo de duas fases, uma líquida e outra vapor, podendo em certas condições apresentar apenas uma fase totalmente líquida ou simplesmente vapor. Quando o sistema apresenta-se num estado bifásico, considera-se que todos os componentes químicos que constituem a mistura líquido-vapor estão presentes em ambas as fases.

Dada a temperatura T e a pressão P do sistema e a fração molar global de cada componente químico, o problema do equilíbrio de fases que pretende-se estudar pode ser dividido em dois subproblemas: O problema do teste de estabilidade e o problema do equilíbrio líquidovapor propriamente dito. A solução do primeiro consiste em especificar o número de fases presentes no estado de equilíbrio. Nos casos onde o sistema exibe uma única fase é desejável que a solução do problema do teste de estabilidade indique se o tipo de fase presente é líquido ou vapor. A solução do segundo problema consiste em encontrar a quantidade de cada componente em cada fase, e a quantidade de cada fase na mistura. Essas quantidades serão representadas por dois grupos de variáveis:

(i) a fração molar de cada componente na fase vapor, representada por $X_i^{(\nu)}$; $i = 1, \dots, r$, e a fração molar da fase vapor na mistura, representada por V_i .

(ii) a fração molar de cada componente na fase líquida, representada por $X_i^{(l)}$; $i = 1, \dots, r$, e a fração molar da fase líquida na mistura representada por L.

7.2 O Problema do Equilíbrio Líquido-Vapor

Esta seção trata da formulação matemática do problema do equilíbrio líquido-vapor propriamente dito. A formulação aqui apresentada é nova e, ao contrário da formulação de Trangenstein [58] e [59], envolve as variáveis intensivas. O modelo obtido é descrito como um problema de otimização de uma função altamente não-linear, a energia livre de Gibbs molar, com restrições lineares na forma de uma "caixa em R^r ". A escolha das variáveis intensivas, como será visto, fornece uma maneira natural de se expressar a energia livre de Gibbs molar da mistura líquido-vapor como função de apenas r variáveis independentes, todas pertencentes a uma mesma fase. Assim, na presente formulação o número de variáveis do problema é igual ao número de componentes químicos presentes no estado de equilíbrio do sistema líquido-vapor, o que de acordo com a regra das fases de Gibbs, veja Seção 5.4, é exatamente o menor número de variáveis independentes que podem ser usadas para descrever um equilíbrio do tipo bifásico. Os demais parâmetros intensivos, incluindo-se os da outra fase, são tratados como variáveis dependentes, e são calculados utilizando-se restrições lineares de igualdade. Esta escolha de variáveis conduz a um problema totalmente escalado, onde todas as variáveis mantêm-se entre zero e um. Este aspecto é importante principalmente em situações próximas aos pontos de bolha ou de orvalho. Nessas regiões, a energia livre de Gibbs escrita em termos das suas variáveis extensivas, um total de 2r variáveis, referentes aos números de moles dos componentes em ambas as fases, possui uma matriz Hessiana que encontra-se em duas escalas diferentes, veja Trangenstein [59]. A escala maior refere-se à fase dominante e a escala menor refere-se à fase que começa a surgir ou está prestes a desaparecer. Este fato pode afetar os métodos de otimização que utilizam direções de descida geradas a partir de informações relacionadas com as derivadas segundas, tais como o método de Newton ou tipo-Newton.

Como antes, neste capítulo $N_i^{(l)} \in N_i^{(v)}$; $i = 1, \dots, r$, denotam os números de moles do componente *i* nas fases líquido e vapor, respectivamente. Assim, $N^{(l)} = \sum_{i=1}^r N_i^{(l)}$ é o número total

de moles da fase líquida, e $N^{(\nu)} = \sum_{i=1}^{r} N_i^{(\nu)}$ o número total de moles da fase vapor. Para todo

 $i = 1, \dots, r$ as variáveis definidas por $X_i^{(l)} = \frac{N_i^{(l)}}{N^{(l)}}$ e $X_i^{(v)} = \frac{N_i^{(v)}}{N^{(v)}}$ são as frações molares do componente *i* na fase líquido e vapor, respectivamente. Além disso, tem-se que $N_i = N_i^{(l)} + N_i^{(v)}$ representa o número de moles do componente *i* na mistura, e $N = N^{(l)} + N^{(v)} = \sum_{i=1}^r N_i$ é o número total de moles da mistura. Para todo $i = 1, \dots, r, Z_i = \frac{N_i}{N}$ representa a fração molar global (ou composição global) do componente *i* na mistura. Daqui em diante, $L = \frac{N^{(l)}}{N}$ e $V = \frac{N^{(v)}}{N}$ serão, respectivamente, as frações molares das fases líquido e vapor na mistura.

Pode-se demonstrar facilmente a partir das definições acima que,

$$\sum_{i=1}^{r} X_i^{(l)} = 1 \tag{7.1}$$

$$\sum_{i=1}^{r} X_{i}^{(\nu)} = 1 \tag{7.2}$$

$$\sum_{i=1}^{r} Z_i = 1 \tag{7.3}$$

$$L + V = 1 \tag{7.4}$$

$$0 \le L \le 1 \tag{7.5}$$

$$0 \le V \le 1 \tag{7.6}$$

$$Z_i = X_i^{(l)} L + X_i^{(v)} V$$
(7.7)

$$0 \le X_i^{(l)} \le 1$$
 (7.8)

$$0 \le X_i^{(\nu)} \le 1 \tag{7.9}$$

$$0 \le Z_i \le 1 \tag{7.10}$$

Para fixar idéias considere um caso típico onde o cálculo do equilíbrio líquido-vapor se faz necessário. Esse caso é descrito na Figura 7.1 e deve ser encarado como um "caso modelo" para o estudo e compreensão do problema equilíbrio líquido-vapor. Qualquer outra situação física envolvendo esse tipo de equilíbrio pode ser idealizada, sem perda de generalidade, como sendo o caso modelo da Figura 7.1. Esta figura apresenta um sistema fechado, o qual é composto de dois subsistemas representados pelas fases líquido e vapor. Cada subsistema (fase) é constituido de r componentes químicos sendo $T^{(1)}$, $P^{(1)}$ e $T^{(v)}$, $P^{(v)}$ a temperatura e a pressão das fases líquido e vapor, respectivamente. Considere que os subsistemas estão separados por uma parede interna a qual é restritiva com relação ao número de moles de cada componente. Suponha também que a parede interna não é adiabática (ou seja, não restringe o fluxo de calor) e além disso pode-se mover livremente. Em vista disso, considere que os subsistemas já atingiram tanto o equilíbrio térmico como também o equilíbrio mecânico. Isso significa que:

$$T^{(l)} = T^{(\mathbf{v})} \equiv T$$

$$P^{(l)}=P^{(v)}\equiv P.$$



Figura 7.1 Situação modelo para o estudo do equilíbrio líquido-vapor.

Dessa forma, quando alguma restrição interna remanescente for relaxada o sistema procurará outro estado de equilibrio alternando possivelmente os valores dos parâmetros intensivos $X_i^{(l)}$ e $X_i^{(v)}$; $i = 1, \dots, r$. Dadas as composições globais Z_1, \dots, Z_r , e lembrando-se que a temperatura T e a pressão P de cada subsistema permanecem inalteradas durante o processo

e para todo $i = 1, \cdots, r$,

e

136

considerado, objetiva-se determinar os novos valores dos parâmetros intensivos no novo estado de equilíbrio.

De acordo com o princípio da mínima energia livre de Gibbs, veja a Subseção 4.8.4, para que o objetivo proposto acima seja alcançado deve-se minimizar a energia livre de Gibbs do sistema composto, a qual, como estabelecido na relação (4.74), tem a forma

$$G = G^{(l)} + G^{(\nu)} \tag{7.11}$$

onde, $G^{(l)}$ e $G^{(v)}$ são, respectivamente, as energias livres de Gibbs das fases líquido e vapor. Substituindo-se a relação de Euler, equação (4.28), na equação (4.71) pode-se escrever,

$$G^{(l)} = \sum_{i=1}^{r} N_i^{(l)} \mu_i^{(l)}$$
(7.12)

е

$$G^{(v)} = \sum_{i=1}^{r} N_i^{(v)} \mu_i^{(v)}$$
(7.13)

onde para cada $i = 1, \dots, r$ os potenciais químicos $\mu_i^{(l)} \in \mu_i^{(v)}$, das respectivas fases líquido e vapor, são funções não-lineares que de acordo com a relação (5.5) podem, para $T \in P$ constantes, serem escritas na forma

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(l)}(X_1^{(l)}, X_2^{(l)}, \cdots, X_r^{(l)})$$
(7.14-a)

e

$$\mu_{i}^{(\nu)} = \mu_{i}^{(\nu)}(X_{1}^{(\nu)}, X_{2}^{(\nu)}, \cdots, X_{r}^{(\nu)})$$
(7.14-b)

Essas funções, como descrito nas relações (6.38) e (6.35), podem ser escritas em termos da fugacidade de cada componente, em cada fase, como:

$$\mu_i^{(l)} = RT \Big[ln f_i^{(l)} - ln \Big(X_i^{(l)} P \Big) \Big] + \theta_i^{(l)}(T)$$
(7.15-a)

e

$$\mu_{i}^{(\nu)} = RT \Big[ln f_{i}^{(\nu)} - ln \Big(X_{i}^{(\nu)} P \Big) \Big] + \theta_{i}^{(\nu)} (T)$$
(7.15-b)

onde $f_i^{(l)}$ e $f_i^{(v)}$, $i = 1, \dots, r$, podem (como mostrado nas Seções 6.4 e 6.5) ser obtidas a partir de uma equação de estado como a de Peng-Robinson, [38], por exemplo.

Devido as equações (7.12) e (7.13) pode-se reescrever a equação (7.11) como

$$G = \sum_{i=1}^{r} N_i^{(l)} \mu_i^{(l)} + \sum_{i=1}^{r} N_i^{(\nu)} \mu_i^{(\nu)}$$
(7.16)

Visto que o sistema em questão é fechado, segue-se que o número de moles total da mistura líquido-vapor, N, permanece constante durante todos os possíveis processos de transferência de massa entre as fases. Assim, os valores dos parâmetros intensivos no novo estado de equilíbrio podem ser obtidos minimizando-se a função energia livre de Gibbs molar, dada pela equação

$$g=\frac{G}{N}$$

a qual, devido a equação (7.16), pode ser escrita na forma

$$g = \sum_{i=1}^{r} \frac{N_i^{(l)}}{N^{(l)}} \frac{N^{(l)}}{N} \mu_i^{(l)} + \sum_{i=1}^{r} \frac{N_i^{(\nu)}}{N^{(\nu)}} \frac{N^{(\nu)}}{N} \mu_i^{(\nu)}$$

ou simplesmente

$$g = \sum_{i=1}^{r} L X_{i}^{(l)} \mu_{i}^{(l)} + \sum_{i=1}^{r} V X_{i}^{(\nu)} \mu_{i}^{(\nu)}$$
(7.17)

$$X_r^{(l)} = 1 - \sum_{i=1}^{r-1} X_i^{(l)}$$
(7.18)

e

$$X_r^{(\nu)} = 1 - \sum_{i=1}^{r-1} X_i^{(\nu)}$$
(7.19)

Substituindo-se as equações (7.18) e (7.19) na equação (7.17) obtém-se,

$$g = \sum_{i=1}^{r-1} L X_i^{(l)}(\mu_i^{(l)} - \mu_r^{(l)}) + L \mu_r^{(l)} + \sum_{i=1}^{r-1} V X_i^{(\nu)}(\mu_i^{(\nu)} - \mu_r^{(\nu)}) + V \mu_r^{(\nu)}$$
(7.20)

onde, para todo $i = 1, \dots, r$, tem-se agora que:

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(l)}(X_1^{(l)}, \cdots, X_{r-1}^{(l)})$$
(7.21)

e

$$\mu_i^{(\nu)} = \mu_i^{(\nu)}(X_1^{(\nu)}, \cdots, X_{r-1}^{(\nu)})$$
(7.22)

Escrevendo-se as equações (7.4) e (7.7) nas formas,

$$V = 1 - L \tag{7.23}$$

e

$$VX_i^{(\nu)} = Z_i - LX_i^{(l)}; i = 1, \cdots, r$$
(7.24)

e substituindo-se a equação (7.23) no último termo do lado direito da equação (7.20) e a equação (7.24) nos (r-1) penúltimos termos do lado direito dessa mesma equação, obtém-se a expressão

$$g = \sum_{i=1}^{r-1} L X_i^{(l)} \Big[(\mu_i^{(l)} - \mu_i^{(v)}) - (\mu_r^{(l)} - \mu_r^{(v)}) \Big] + L(\mu_r^{(l)} - \mu_r^{(v)}) + \sum_{i=1}^{r-1} Z_i \mu_i^{(v)} + \left(1 - \sum_{i=1}^{r-1} Z_i\right) \mu_r^{(v)} \quad (7.25)$$

Por outro lado, da equação (7.3) segue-se que

$$1 - \sum_{i=1}^{r-1} Z_i = Z_r \tag{7.26}$$

substituindo-se a equação (7.26) na expressão (7.25) chega-se a forma desejada para a energia livre de Gibbs molar,

$$g = \sum_{i=1}^{r-1} L X_i^{(l)} \Big[(\mu_i^{(l)} - \mu_i^{(\nu)}) - (\mu_r^{(l)} - \mu_r^{(\nu)}) \Big] + L(\mu_r^{(l)} - \mu_r^{(\nu)}) + \sum_{i=1}^r Z_i \mu_i^{(\nu)}$$
(7.27)

onde, pela equação (7.21) $\mu_i^{(l)}$ tem a forma $\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(l)}(X_1^{(l)}, \dots, X_{r-1}^{(l)}), i = 1, \dots, r$. Quanto à forma funcional dos potenciais químicos da fase vapor, $\mu_i^{(v)}$, observa-se, devido a relação

$$X_i^{(v)}(1-L) = Z_i - L X_i^{(l)}$$
(7.28)

a qual é facilmente obtida das equações (7.23) e (7.24), que a expressão (7.22) pode ser escrita em função das variáveis da fase líquida, como segue:

$$\mu_i^{(v)} = \mu_i^{(v)}(X_1^{(l)}, \cdots, X_{r-1}^{(l)}, L)$$
(7.29)

Assim, na equação (7.27) a função g é tal que

$$g = g(X_1^{(l)}, \cdots, X_{r-1}^{(l)}, L)$$
(7.30)

Note que o segundo termo da equação (7.15) mostra que num estado de equilíbrio líquido-vapor as frações molares $X_i^{(l)}$ e $X_i^{(v)}$, $i = 1, \dots, r$, nunca podem se anular. Esse fato é na realidade a expressão matemática de uma das hipóteses básicas apresentadas na Seção 7.1. A qual estabelece que, se o sistema encontra-se num estado bifásico, então todos os componentes químicos da mistura líquido-vapor estão presentes em ambas as fases. Em virtude disso e devido às restrições (7.1) e (7.2) segue-se que $X_i^{(l)}$ e $X_i^{(v)}$, $i = 1, \dots, r$ nunca podem assumir o valor unitário. Assim, as relações (7.8) e (7.9) tornam-se simplesmente

$$0 < X_i^{(l)} < 1 \tag{7.31}$$

e

$$0 < X_i^{(\nu)} < 1 \tag{7.32}$$

para todo $i = 1, \dots, r$. Além disso, é claro que num estado bifásico as relações (7.5) e (7.6) são também desigualdades estritas, ou seja,

$$0 < L < 1$$
 (7.33)

e

$$0 < V < 1$$
 (7.34)

e, conseqüentemente a equação (7.28) pode ser escrita na forma $X_i^{(\nu)} = \frac{Z_i - L X_i^{(l)}}{1 - L}$ a qual expressa $X_i^{(\nu)}$ como função de $X_i^{(l)}$ e L.

Portanto, a formulação matemática para o problema do equilíbrio líquido-vapor, desenvolvida neste trabalho, pode agora ser resumida no seguinte problema de otimização nãolinear:

Dados T, P e Z_i; i = 1,...,r
Encontrar
$$X_1^{(l)}, ..., X_{r-1}^{(l)}, L$$
 a fim de minimizar
 $g(X_1^{(l)}, ..., X_{r-1}^{(l)}, L) = \sum_{i=1}^{r-1} L X_i^{(l)} [(\mu_i^{(l)} - \mu_i^{(v)}) - (\mu_r^{(l)} - \mu_r^{(v)})] + L(\mu_r^{(l)} - \mu_r^{(v)}) + \sum_{i=1}^r Z_i \mu_i^{(v)}$
sujeita a
 $0 < L < 1$
e
 $0 < X_i^{(l)} < 1; i = 1, ..., r - 1$
onde,
 $\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(l)} (X_1^{(l)}, ..., X_{r-1}^{(l)})$ e $\mu_i^{(v)} = \mu_i^{(v)} (X_1^{(l)}, ..., X_{r-1}^{(l)}, L)$

Quadro 7.1 O problema do equilíbrio líquido-vapor.

Este problema de minimização deve ser resolvido por um método iterativo de maneira que a cada passo de iteração as variáveis dependentes $V, X_r^{(l)}$ e $X_i^{(v)}$; $i = 1, \dots, r$, são calculadas através das seguintes restrições de igualdade:

$$V = 1 - L \tag{7.35}$$

$$X_r^{(l)} = 1 - \sum_{i=1}^{r-1} X_i^{(l)}$$
(7.36)

e

$$X_{i}^{(\nu)} = \frac{Z_{i} - L X_{i}^{(l)}}{V}$$
(7.37)

O problema do Quadro 7.1, o qual será denotado por (EL), representa o problema do equilíbrio líquido-vapor escrito em termos das variáveis intensivas da fase líquida. De uma forma semelhante pode-se obter um outro problema de minimização inteiramente análogo ao problema (EL), o qual será denotado por (EV), que representa o problema do equilíbrio líquido-vapor escrito em termos das variáveis intensivas da fase vapor.

7.3 A equação de Gibbs-Duhem

Nesta seção será desenvolvida uma equação válida tanto para a fase líquida como para a fase vapor e deduzida da relação de Gibbs-Duhem (equação (4.31)). Tal equação é de fundamental importância no presente estudo, e será utilizada nas próximas seções.

Considere um sistema composto bifásico, líquido-vapor, fechado e formado de r componentes químicos, cujas fases encontram-se na mesma temperatura e pressão. Se um processo de transferência de massa ocorre entre as fases, de modo que a temperatura e a pressão de ambas as fases se mantêm inalteradas, então no estado de equilíbrio tem-se que:

$$\sum_{i=1}^{r} X_{i}^{(l)} \frac{\partial \mu_{i}^{(l)}}{\partial X_{j}^{(l)}} = 0; \quad j = 1, \cdots, r-1$$
(7.38-a)

e

$$\sum_{i=1}^{r} X_{i}^{(\nu)} \frac{\partial \mu_{i}^{(\nu)}}{\partial X_{j}^{(\nu)}} = 0; \quad j = 1, \cdots, r-1$$
(7.38-b)

A equação (7.38) será chamada de equação de Gibbs-Duhem (nas variáveis intensivas). Para deduzi-la, note que para processos realizados à T e à P constantes, a relação de Gibbs-Duhem (equação (4.31)), aplicada à fase líquida, por exemplo, torna-se simplesmente

$$\sum_{i=1}^{r} N_i^{(l)} d\mu_i^{(l)} = 0 \tag{7.39}$$

pois nesse caso dT = dP = 0. Dividindo-se a equação (7.39) por $N^{(l)} = \sum_{i=1}^{r} N_i^{(l)}$ obtém-se que

$$\sum_{i=1}^{r} X_{i}^{(l)} d\mu_{i}^{(l)} = 0$$
Por outro lado, diferenciando-se $\mu_{i}^{(l)} = \mu_{i}^{(l)} (X_{1}^{(l)}, \dots, X_{r-1}^{(l)})$ tem-se,
$$(7.40)$$

$$d\mu_{i}^{(l)} = \sum_{j=1}^{r-1} \frac{\partial \mu_{i}^{(l)}}{\partial X_{j}^{(l)}} dX_{j}^{(l)}$$
(7.41)

Substituindo-se a equação (7.41) na relação (7.40) chega-se à equação,

$$\sum_{j=1}^{r-1} \left(\sum_{i=1}^{r} X_{i}^{(l)} \frac{\partial \mu_{i}^{(l)}}{\partial X_{j}^{(l)}} \right) dX_{j}^{(l)} = 0$$
(7.42)

Como as (r-1) frações molares $X_1^{(l)}, \dots, X_{r-1}^{(l)}$ são variáveis independentes, então as (r-1) formas diferenciáveis associadas, $dX_i^{(l)}$, são linearmente independentes. Portanto, da equação (7.42) segue-se que

$$\sum_{i=1}^{r} X_{i}^{(l)} \frac{\partial \mu_{i}^{(l)}}{\partial X_{j}^{(l)}} = 0; \quad j = 1, \dots, r-1$$

7.4 O Gradiente da Energia Livre de Gibbs Molar

O resultado seguinte mostra como a equação de Gibbs-Duhem pode ser empregada para se calcular facilmente o gradiente da energia livre de Gibbs molar.

Se $g = g(X_1^{(l)}, \dots, X_{r-1}^{(l)}, L)$ é a função do Quadro 7.1 então

$$\frac{\partial g}{\partial X_j^{(l)}} = L(\psi_j - \psi_r); \quad j = 1, \cdots, r - 1$$
(7.43)

e

$$\frac{\partial g}{\partial L} = \sum_{i=1}^{r} X_i^{(l)} \psi_i$$
(7.44)

onde,

$$\Psi_i \equiv \mu_i^{(l)} - \mu_i^{(\nu)}; \quad j = 1, \cdots, r$$
 (7.45)

Para demonstrar esse resultado primeiro note que, devido a equação (7.45), a função g pode ser escrita na forma

$$g = \sum_{i=1}^{r-1} L X_i^{(l)}(\psi_i - \psi_r) + L \psi_r + \sum_{i=1}^r Z_i \mu_i^{(v)}$$
(7.46)

Em seguida, derivando-se ψ_i com relação a L tem-se

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial L} = \frac{\partial \mu_i^{(l)}}{\partial L} - \frac{\partial \mu_i^{(v)}}{\partial L}$$

a qual pode ser escrita como

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial L} = -\frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial L}; \quad i = 1, \cdots, r$$
(7.47)

pois $\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(l)}(X_1^{(l)}, \dots, X_{r-1}^{(l)})$ não depende de L. Assim, pela regra da cadeia obtém-se que,

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial L} = -\frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial L} = -\sum_{j=1}^{r-1} \frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial X_j^{(\nu)}} \frac{\partial X_j^{(\nu)}}{\partial L}$$
(7.48)

Por outro lado, da relação

$$X_j^{(\nu)} = \frac{Z_j - LX_j^{(l)}}{V} = \frac{Z_j - LX_j^{(l)}}{1 - L}$$

obtém-se facilmente que

$$\frac{\partial X_j^{(\nu)}}{\partial L} = \frac{1}{V} \left(X_j^{(\nu)} - X_j^{(l)} \right)$$
(7.49)

Substituindo-se a equação (7.49) na equação (7.48) chega-se à relação

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial \mathcal{L}} = -\frac{1}{V} \sum_{j=1}^{r-1} \frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial X_j^{(\nu)}} (X_j^{(\nu)} - X_j^{(l)})$$
(7.50)

Além disso, para $j \in \{1, 2, \dots, r-1\}$, pela regra da cadeia tem-se,

$$\frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial X_j^{(l)}} = \sum_{k=1}^{r-1} \frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial X_k^{(\nu)}} \frac{\partial X_k^{(\nu)}}{\partial X_i^{(l)}} = \frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial X_j^{(\nu)}} \frac{\partial X_j^{(\nu)}}{\partial X_j^{(l)}} = \frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial X_j^{(\nu)}} \frac{\partial \left(\frac{Z_j - LX_j^{(l)}}{V}\right)}{\partial X_j^{(l)}}$$
(7.51)

ou seja,

$$\frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial X_j^{(l)}} = -\frac{L}{V} \frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial X_j^{(\nu)}}; \quad i = 1, \cdots, r \in j = 1, \cdots, r-1$$
(7.52)

Por outro lado, para $j \in \{1, 2, \dots, r-1\}$ tem-se também,

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial X_j^{(l)}} = \frac{\partial \mu_i^{(l)}}{\partial X_j^{(l)}} - \frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial X_j^{(l)}}$$

a qual, devido a equação (7.52), torna-se,

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial X_j^{(l)}} = \frac{\partial \mu_i^{(l)}}{\partial X_j^{(l)}} + \frac{L}{V} \frac{\partial \mu_i^{(v)}}{\partial X_j^{(v)}}; \quad i = 1, \cdots, r \in j = 1, \cdots, r-1$$
(7.53)

Agora, derivando-se a equação (7.46) com relação à variável L, obtém-se com o emprego das equações (7.36) e (7.47), e após alguns cálculos elementares, que

$$\frac{\partial g}{\partial L} = \sum_{i=1}^{r} X_{i}^{(l)} \psi_{i} - \sum_{i=1}^{r} \left(Z_{i} - L X_{i}^{(l)} \right) \frac{\partial \psi_{i}}{\partial L}$$

Substituindo-se a equação (7.24) na última equação tem-se

$$\frac{\partial g}{\partial L} = \sum_{i=1}^{r} X_{i}^{(i)} \psi_{i} - V \sum_{i=1}^{r} X_{i}^{(v)} \frac{\partial \psi_{i}}{\partial L}$$
(7.54)

Substituindo-se a equação (7.50) na equação (7.54) obtém-se que,

$$\frac{\partial g}{\partial L} = \sum_{i=1}^{r} X_i^{(l)} \psi_i + \sum_{j=1}^{r-1} \left(\sum_{i=1}^{r} X_i^{(\nu)} \frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial X_j^{(\nu)}} \right) \left(X_j^{(\nu)} - X_j^{(l)} \right)$$
(7.55)

Finalmente, substituindo-se a equação de Gibbs-Duhem (relação (7.36-a)) na equação (7.55), mostra-se que a derivada de g com relação à L é dada pela expressão

$$\frac{\partial g}{\partial L} = \sum_{i=1}^r X_i^{(l)} \psi_i$$

Para se calcular $\frac{\partial g}{\partial X_j^{(l)}}$, para um dado $j \in \{1, 2, \dots, r-1\}$, primeiro escreve-se a equação

(7.46) na forma

$$g = \sum_{\substack{i=1\\i\neq j}}^{r-1} L X_i^{(l)}(\psi_i - \psi_r) + L X_j^{(l)}(\psi_j - \psi_r) + L \psi_r + \sum_{i=1}^r Z_i \mu_i^{(\nu)}$$
(7.56)

Derivando-se a equação (7.56) com relação a variável $X_j^{(l)}$ obtém-se:

$$\frac{\partial g}{\partial X_j^{(l)}} = \sum_{\substack{i=1\\i\neq j}}^{r-1} LX_i^{(l)} \frac{\partial (\psi_i - \psi_r)}{\partial X_j^{(l)}} + L(\psi_j - \psi_r) + L\frac{\partial \psi_r}{\partial X_j^{(l)}} + \sum_{i=1}^r Z_i \frac{\partial \mu_i^{(l)}}{\partial X_j^{(l)}}$$
(7.57)

Da equação (7.53) segue-se que, para todo $j = 1, \dots, r-1$,

$$\frac{\partial(\psi_i - \psi_r)}{\partial X_j^{(l)}} = \frac{\partial \mu_i^{(l)}}{\partial X_j^{(l)}} - \frac{\partial \mu_r^{(l)}}{\partial X_j^{(l)}} + \frac{L}{V} \frac{\partial \mu_i^{(v)}}{\partial X_j^{(v)}} - \frac{L}{V} \frac{\partial \mu_r^{(v)}}{\partial X_j^{(v)}}$$

e também

$$\frac{\partial \psi_r}{\partial X_j^{(l)}} = \frac{\partial \mu_r^{(l)}}{\partial X_j^{(l)}} + \frac{L}{V} \frac{\partial \mu_r^{(\nu)}}{\partial X_j^{(\nu)}}$$

Além disso, segue-se da equação (7.52) que

$$\sum_{i=1}^{r} Z_i \frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial X_j^{(l)}} = -\frac{L}{V} \sum_{i=1}^{r} Z_i \frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial X_j^{(\nu)}}$$

Substituindo-se as três últimas equações na expressão (7.57) obtém-se, após alguns cálculos, que para todo $j = 1, \dots, r-1$,

$$-\frac{\partial g}{\partial X_j^{(l)}} = L \left[(\psi_j - \psi_r) + \sum_{i=1}^r X_i^{(l)} \frac{\partial \mu_i^{(l)}}{\partial X_j^{(l)}} - \sum_{i=1}^r X_i^{(\nu)} \frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial X_j^{(\nu)}} \right]$$

Finalmente, em vista das equações de Gibbs-Duhem (relações (7.38-a) e(7.38-b)) a equação acima torna-se simplesmente

$$\frac{\partial g}{\partial X_j^{(l)}} = L(\psi_j - \psi_r); \quad j = 1, \cdots, r$$

o que conclui a demonstração do resultado enunciado nesta seção.

7.5 A Hessiana da Energia Livre de Gibbs Molar

Como G é uma função duas vezes continuamente diferenciável, então a Hessiana da energia livre de Gibbs molar, $g = \frac{G}{N}$, é uma matriz simétrica. Além disso, para todo $i, j = 1, \dots, r-1$ tem-se que

$$\frac{\partial^2 g}{\partial X_i^{(l)} \partial X_j^{(l)}} = \frac{\partial^2 g}{\partial X_j^{(l)} \partial X_i^{(l)}} = L \left[\left(\frac{\partial \mu_i^{(l)}}{\partial X_j^{(l)}} - \frac{\partial \mu_r^{(l)}}{\partial X_j^{(l)}} \right) + \frac{L}{V} \left(\frac{\partial \mu_i^{(v)}}{\partial X_j^{(v)}} - \frac{\partial \mu_r^{(v)}}{\partial X_j^{(v)}} \right) \right]$$
(7.58)

$$\frac{\partial^2 g}{\partial X_i^{(l)} \partial L} = \frac{\partial^2 g}{\partial L \partial X_i^{(l)}} = (\psi_i - \psi_r) + \frac{L}{V} \sum_{j=1}^{r-1} \left(\frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial X_j^{(\nu)}} - \frac{\partial \mu_r^{(\nu)}}{\partial X_j^{(\nu)}} \right) \left(X_j^{(l)} - X_j^{(\nu)} \right)$$
(7.59)

e

$$\frac{\partial^2 g}{\partial^2 L} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{r-1} X_i^{(l)} \Big(X_j^{(l)} - X_j^{(\nu)} \Big) \frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial X_j^{(\nu)}}$$
(7.60)

Para demonstrar a equação (7.58) considere a derivada da equação (7.43) com relação a $X_i^{(l)}$; $i = 1, \dots, r-1$,

$$\frac{\partial^2 g}{\partial X_i^{(l)} \partial X_j^{(l)}} = \frac{\partial^2 g}{\partial X_j^{(l)} \partial X_i^{(l)}} = \frac{\partial}{\partial X_j^{(l)}} \left[L(\psi_i - \psi_r) \right]$$

a qual pode ser escrita na forma

$$\frac{\partial^2 g}{\partial X_i^{(l)} \partial X_j^{(l)}} = L \frac{\partial (\psi_i - \psi_r)}{\partial X_j^{(l)}}$$
(7.61)

pois $\frac{\partial L}{\partial X_j^{(l)}} = 0$, $j = 1, \dots, r-1$. Substituindo-se a equação (7.53) na equação (7.61) obtém-se,

$$\frac{\partial^2 g}{\partial X_i^{(l)} \partial X_j^{(l)}} = L \left[\left(\frac{\partial \mu_i^{(l)}}{\partial X_j^{(l)}} - \frac{\partial \mu_r^{(l)}}{\partial X_j^{(l)}} \right) + \frac{L}{V} \left(\frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial X_j^{(\nu)}} - \frac{\partial \mu_r^{(\nu)}}{\partial X_j^{(\nu)}} \right) \right]$$

o que demontra a equação (7.58). Para demonstrar a relação (7.59) primeiro deriva-se a equação (7.43) com relação à variável L obtendo-se,

$$\frac{\partial^2 g}{\partial L \partial X_i^{(l)}} = (\psi_i - \psi_r) + L \left(\frac{\partial \psi_i}{\partial L} - \frac{\partial \psi_r}{\partial L} \right)$$
(7.62)

Em seguida, substituindo-se a equação (7.50) na equação (7.62) chega-se à relação pretendida, ou seja,

$$\frac{\partial^2 g}{\partial L \partial X_i^{(l)}} = (\psi_i - \psi_r) - \frac{L}{V} \sum_{j=1}^{r-1} \left(\frac{\partial \mu_i^{(\nu)}}{\partial X_j^{(\nu)}} - \frac{\partial \mu_r^{(\nu)}}{\partial X_j^{(\nu)}} \right) \left(X_j^{(\nu)} - X_j^{(l)} \right)$$

Finalmente, para demonstrar a relação (7.60) deriva-se a equação (7.44) com relação à variável L obtendo-se

$$\frac{\partial^2 g}{\partial L^2} = \frac{\partial}{\partial L} \left(\sum_{i=1}^r X_i^{(i)} \psi_i \right) = \sum_{i=1}^r X_i^{(i)} \frac{\partial \psi_i}{\partial L}$$
(7.63)

e substituindo-se a equação (7.50) na relação (7.63) chega-se à expressão

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \mathcal{L}^2} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{r-1} X_i^{(l)} \Big(X_i^{(l)} - X_j^{(v)} \Big) \frac{\partial \mu_i^{(v)}}{\partial X_j^{(v)}}$$

o que demonstra a equação (7.60).

Para finalizar o cálculo da matriz g, necessita-se ainda calcular cada derivada parcial $\frac{\partial \mu_i^{(l)}}{\partial X_i^{(l)}} e \frac{\partial \mu_i^{(v)}}{\partial X_i^{(v)}}$; i = 1, ..., r e j = 1, ..., r - 1. Isto pode ser feito utilizando-se uma equação de

estado. No Apêndice A obtém-se expressões para essas derivadas, usando-se para isso as equações de Peng-Robinson e de Soave-Redich-Kwong.

7.6 O Teste da Estabilidade

Na presente seção objetiva-se estudar aspectos relacionados com a estabilidade termodinâmica de sistemas constituídos de vários componentes químicos. Para isso, considera-se que tais sistemas no máximo encontram-se num estado bifásico, líquido-vapor. Supõe-se também que os processos realizados sobre esses sistemas são feitos mantendo-se a temperatura e a pressão constante.

Considere uma mistura que se encontra à temperatura T, pressão P e possui r componentes químicos representados pelos seus números de moles N_1, \dots, N_r . Afim de se estudar a estabilidade dessa mistura com relação ao número de fases presentes no estado de equilibrio, suponha que tal mistura encontra-se numa fase simples, vapor por exemplo. Neste caso, pode-se escrever a energia livre de Gibbs do sistema como

$$G_0 = G^{(\nu)}(N_1^{(\nu)}, \dots, N_r^{(\nu)}) = \sum_{i=1}^r N_i^{(\nu)} \mu_i^{(\nu)}$$

onde $N_i^{(\nu)} = N_i$; $i = 1, \dots, r$. O potencial químico de cada componente na fase simples vapor é uma função homogênea de grau zero e portanto pode ser escrito na forma,

$$\mu_i^{(\nu)} = \mu_i^{(\nu)} \Big(N_1^{(\nu)}, \cdots, N_r^{(\nu)} \Big) = \mu_i^{(\nu)} \Big(Z_1, \cdots, Z_r \Big)$$

onde $Z_i = \frac{N_i^{(v)}}{\sum_{i=1}^r N_i^{(v)}}$ é a composição global do componente i $(i = 1, \dots, r)$ na mistura. Seguindo-se

o procedimento de Michelsen [30], suponha que na presença de uma pequena perturbação a mistura dividiu-se em duas fases, líquido e vapor, com números de moles $N_i^{(v)} - \varepsilon_i^{(l)}$ e $\varepsilon_i^{(l)}$, $i = 1, \dots, r$, respectivamente, onde o número de moles de cada componente *i* na nova fase líquido, $\varepsilon_i^{(l)}$, é uma quantidade infinitesimal, cujos valores caracterizam a ordem de grandeza da pequena perturbação. Para fixar idéias, imagine que no novo estado de equilíbrio a mistura encontra-se no interior de um cilindro isolado onde as fases estão separadas uma da outra por uma parede impermeável ao fluxo de matéria, veja a Figura 7.2 abaixo.



Figura 7.2 O sistema após uma pequena perturbação.

Se
$$X_i^{(\nu)} = \frac{N_i^{(\nu)} - \varepsilon_i^{(l)}}{\sum_{i=1}^r \left(N_i^{(\nu)} - \varepsilon_i^{(l)}\right)}$$
 e $X_i^{(l)} = \frac{\varepsilon_i^{(l)}}{\sum_{i=1}^r \varepsilon_i^{(l)}}$ representam as frações molares do componente *i*

 $(i = 1, \dots, r)$ nas fases vapor e líquido, respectivamente, então a energia livre de Gibbs do sistema no novo estado de equilíbrio, representado na Figura 7.2, é:

$$G_{I} \equiv G^{(\nu)} \left(N_{1}^{(\nu)} - \varepsilon_{1}^{(l)}, \cdots, N_{r}^{(\nu)} - \varepsilon_{r}^{(l)} \right) + G^{(l)} \left(\varepsilon_{1}^{(l)}, \cdots, \varepsilon_{r}^{(l)} \right)$$
(7.63-a)

com

$$G^{(\nu)}\left(N_{1}^{(\nu)}-\varepsilon_{1}^{(l)},\cdots,N_{r}^{(l)}-\varepsilon_{r}^{(l)}\right)=\sum_{i=1}^{r}\left(N_{i}^{(\nu)}-\varepsilon_{i}^{(l)}\right)\mu_{i}^{(\nu)}\left(X_{1}^{(\nu)},\cdots,X_{r}^{(\nu)}\right)$$
(7.63-b)

е

$$G^{(l)}(\varepsilon_1^{(l)}, \cdots, \varepsilon_r^{(l)}) = \sum_{i=1}^r \varepsilon_i^{(l)} \mu_i^{(l)}(X_1^{(l)}, \cdots, X_r^{(l)})$$
(7.63c)

onde considera-se que cada componente está presente em ambas as fases, isto é, $0 < X_i^{(\nu)} < 1$ e $0 < X_i^{(l)} < 1$ para todo $i = 1, \dots, r$.

Suponha agora que o sistema original é estável com relação à pequena perturbação. Neste caso, ao ser removida a restrição imposta pela parede interna da Figura 7.2, o sistema voltará para o seu estado inicial. E neste estado terá energia livre de Gibbs igual a

$$G_{II} = G_0 = G^{(\nu)} \left(N_1^{(\nu)}, \dots, N_r^{(\nu)} \right) = \sum_{i=1}^r N_i^{(\nu)} \mu_i^{(\nu)}(Z_1, \dots, Z_r)$$
(7.64)

Seja

$$\Delta G = G_I - G_I$$

a diferença entre a energia livre de Gibbs do sistema nos últimos estados de equilíbrio. De acordo com o princípio da mínima energia livre de Gibbs, o fato do sistema retornar ao estado simples (vapor) significa que neste estado de equilíbrio o sistema possui energia livre de Gibbs menor (ou igual) que no estado bifásico. Neste caso, a condição de estabilidade termodinâmica é descrita matematicamente pela relação:

$$\Delta G = G_I - G_{II} \ge 0 \tag{7.65}$$

onde,

$$\Delta G = G^{(\nu)} \Big(N_1^{(\nu)} - \varepsilon_1^{(l)}, \cdots, N_r^{(\nu)} - \varepsilon_r^{(l)} \Big) + G^{(l)} \Big(\varepsilon_1^{(l)}, \cdots, \varepsilon_r^{(L)} \Big) - G^{(\nu)} \Big(N_1^{(\nu)}, \cdots, N_r^{(\nu)} \Big)$$
(7.66)

Uma expressão em série de Taylor, desprezando os termos de ordem maior ou igual a dois, mostra que

$$G^{(\nu)}\left(N_{1}^{(\nu)} - \varepsilon_{1}^{(l)}, \cdots, N_{r}^{(l)} - \varepsilon_{r}^{(l)}\right) = G^{(\nu)}\left(N_{1}^{(\nu)}, \cdots, N_{r}^{(\nu)}\right) - \sum_{i=1}^{r} \varepsilon_{i}^{(l)} \mu_{i}^{(\nu)}(Z_{1}, \cdots, Z_{r})$$
(7.67)

onde na equação (7.67) usou-se o fato que $\mu_i^{(\nu)} = \frac{\partial G^{(\nu)}}{\partial N_i^{(\nu)}}$, equação (4.80), para todo $i = 1, \dots, r$. Substituindo-se a equação (7.67) na relação (7.66) obtém-se

$$\Delta G = G^{(l)} \left(\varepsilon_1^{(l)}, \cdots, \varepsilon_r^{(L)} \right) - \sum_{i=1}^r \varepsilon_i^{(l)} \mu_i^{(\nu)}(Z_1, \cdots, Z_r)$$
(7.68)

Substituindo-se a equação (7.63-c) na equação (7.68) tem-se que

$$\Delta G = \sum_{i=1}^{r} \varepsilon_i^{(l)} \Big[\mu_i^{(l)} \Big(X_1^{(l)}, \cdots, X_r^{(l)} \Big) - \mu_i^{(\nu)} \Big(Z_1, \cdots, Z_r \Big) \Big]$$
(7.69)

Se $\varepsilon^{(l)} = \sum_{i=1}^{r} \varepsilon_i^{(l)}$ representa o número de moles da fase líquido então $\varepsilon_i^{(l)} = \varepsilon^{(l)} X_i^{(l)}; i = 1, \dots, r$.

Conseqüentemente a equação (7.69) pode ser escrita na forma

$$\Delta G = \varepsilon^{(l)} \sum_{i=1}^{r} X_{i}^{(l)} \Big[\mu_{i}^{(l)} \Big(X_{1}^{(l)}, \cdots, X_{r}^{(l)} \Big) - \mu_{i}^{(v)} \Big(Z_{1}, \cdots, Z_{r} \Big) \Big]$$
(7.70)

Como $\varepsilon^{(l)} > 0$, então segue-se da equação (7.70) que o critério de estabilidade $\Delta G \ge 0$ ocorre se, e somente se,

$$d = \sum_{i=1}^{r} X_{i}^{(l)} \Big[\mu_{i}^{(l)} \Big(X_{1}^{(l)}, \cdots, X_{r}^{(l)} \Big) - \mu_{i}^{(\nu)} (Z_{1}, \cdots, Z_{r}) \Big] \ge 0$$
(7.71)

Mais precisamente, se $d = d(X_1^{(l)}, \dots, X_r^{(l)}) \ge 0$ para todo $(X_1^{(l)}, \dots, X_r^{(l)})$ na região factível,

$$\begin{cases} 0 < X_i^{(l)} < 1; \quad i = 1, \cdots, n \\ e \\ \sum_{i=1}^r X_i^{(l)} = 1 \end{cases}$$

então a mistura com composições globais Z_1, \dots, Z_r é estável e deve permanecer num estado homogêneo, caso contrário a mistura é considerada instável e deve se dividir em duas fases, líquido e vapor.

Seja N o número de moles total do sistema original e G a sua energia livre de Gibbs. Geometricamente, $d(X_1^{(l)}, \dots, X_r^{(l)}) \ge 0$, para todo $0 < X_i^{(l)} < 1$ e $\sum_{i=1}^r X_i^{(l)} = 1$, significa que a superficie da energia livre de Gibbs molar, $g = \frac{G}{N}$, está sempre acima do seu plano tangente que

passa pelo ponto (Z,g(Z)), onde Z é o vetor de coordenadas Z_1, \dots, Z_r , veja a Figura 7.3-a. Se a mistura é instável, então parte da superficie de g está sob o plano tangente, veja a Figura 7.3-b.



Figura 7.3 Exemplo de duas misturas em diferentes condições de estabilidade.

Devido aos aspectos geométricos apresentados acima, a relação de estabilidade (7.71) é conhecida como o *critério do plano tangente*. O leitor interessado pode consultar o trabalho de Baker, Pierce e Luks [2] para uma generalização desse resultado para misturas que podem apresentar três ou mais fases.

Michelsen, [30], e Trangenstein, [58] e [59], utilizam a relação (7.71) para desenvolverem testes de estabilidade. No presente trabalho esta relação será modificada. Substituindo-se a equação $X_r^{(l)} = 1 - \sum_{i=1}^r X_i^{(l)}$ na função $d = d(X_1^{(l)}, \dots, X_r^{(l)})$ tem-se, $d(X_1^{(l)}, \dots, X_{r-1}^{(l)}) = \sum_{i=1}^{r-1} X_i^{(l)} [(\mu_r^{(\nu)} - \mu_r^{(l)}) - (\mu_i^{(\nu)} - \mu_i^{(l)})] - (\mu_r^{(\nu)} - \mu_r^{(l)})$ (7.72)

A partir dessa função pode-se estabelecer o seguinte problema de otimização para o teste de estabilidade.

Dado P, T e Z_i;
$$i = 1, \dots, r$$

Encontrar $X_i^{(l)}$; $i = 1, \dots, r-1$ a fim de
minimizar $d(X_1^{(l)}, \dots, X_{r-1}^{(l)}) = \sum_{i=1}^{r-1} X_i^{(l)} [(\mu_r^{(\nu)} - \mu_r^{(l)}) - (\mu_i^{(\nu)} - \mu_i^{(l)})] - (\mu_r^{(\nu)} - \mu_r^{(l)})$
sujeita a
 $0 < X_i^{(l)} < 1; i = 1, \dots, r-1$
onde,
 $\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(l)} (X_1^{(l)}, \dots, X_{r-1}^{(l)})$
e
 $\mu_i^{(\nu)} = \mu_i^{(\nu)} (Z_1, \dots, Z_r)$

Quadro 7.2 O problema do teste de estabilidade escrito em função das variáveis da fase líquido.

Este problema de minimização deve ser resolvido por um método iterativo de maneira que a cada passo de iteração a variável dependente $X_r^{(l)}$ é calculada através da relação de restrição

 $X_r^{(l)} = 1 - \sum_{i=1}^r X_i^{(l)}$. O problema do Quadro 7.2, o qual será denotado por (SL), representa o

problema do equilíbrio líquido-vapor escrito em termos das variáveis intensivas da fase líquida. De forma semelhante pode-se obter um outro problema de minimização inteiramente análogo ao problema (SL), o qual será denotado por (SV), que representa o teste de estabilidade escrito em termos das variáveis da fase vapor.

Assim, se no minimizador (global) do problema do teste de estabilidade a função d satisfaz a relação $d \ge 0$ então, a mistura é estável e apresenta uma única fase. Caso contrário, a mistura é considerada instável, e neste caso o sistema encontra-se no estado bifásico líquido-vapor.

O teste de estabilidade desenvolvido na presente seção encontra-se numa forma apropriada para o emprego das equações de Gibbs-Duhem. De fato, derivando-se a função $d = d(X_1^{(l)}, \dots, X_{r-1}^{(l)})$, definida pela equação (7.72), com relação a X_j obtém-se facilmente que para todo $j = 1, \dots, r-1$,

$$\frac{\partial d}{\partial X_j^{(l)}} = (\mu_j^{(l)} - \mu_j^{(\nu)}) - (\mu_r^{(l)} - \mu_r^{(\nu)}) + \sum_{i=1}^r X_i^{(l)} \frac{\partial \mu_i^{(l)}}{\partial X_j^{(l)}}$$
(7.73)

Substituindo-se a equação de Gibbs-Duhen (equação (7.38-a)) na equação (7.73) tem-se que os componentes do vetor gradiente da função d podem ser obtidos, para todo $j = 1, \dots, r-1$, pela relação:

$$\frac{\partial d}{\partial X_j^{(l)}} = \left[\mu_j^{(l)} \left(X_1^{(l)}, \cdots, X_{r-1}^{(l)}\right) - \mu_j^{(\nu)} \left(Z_1, \cdots, Z_r\right)\right] - \left[\mu_r^{(l)} \left(X_1^{(l)}, \cdots, X_{r-1}^{(l)}\right) - \mu_r^{(\nu)} \left(Z_1, \cdots, Z_r\right)\right] \quad (7.74)$$

Como consequência, a matriz Hessiana da função d é obtida da relação

$$\frac{\partial^2 d}{\partial X_j \partial X_i} = \frac{\partial^2 d}{\partial X_i \partial X_j} = \frac{\partial \mu_j^{(l)}}{\partial X_i^{(l)}} - \frac{\partial \mu_r^{(l)}}{\partial X_i^{(l)}}; \quad i, j = 1, \cdots, r-1.$$
(7.75)

CAPÍTULO VIII

O Método Numérico

8.1 Aspectos Gerais

No presente capítulo será apresentado o método numérico empregado na resolução dos problemas de minimização desenvolvidos no Capítulo VII. Tais problemas possuem uma estrutura comum, a saber,



Quadro 8.1

onde, o conjunto C é uma caixa aberta em R^n definida como

$$C = \{ \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n; \ 0 < \mathbf{x}_i < 1, \ \forall i = 1, \cdots, n \}$$

e F é uma função não-linear suficientemente diferenciável em C.

A estrutura deste problema de minimização com restrições lineares na forma de desigualdades permite transformá-lo em um problema de minimização sem restrições. Isto é possível empregando-se a seguinte mudança de variáveis:

$$\boldsymbol{\xi}_{i} = \ln\left(\frac{1}{\boldsymbol{x}_{i}} - 1\right); \quad i = 1, \cdots, n$$
(8.1)

ou equivalentemente

$$\mathbf{x}_{i} = \left(\frac{1}{\exp(\xi_{i}) + 1}\right); \quad i = 1, \cdots, n$$
(8.2)

Assim, garante-se que para todo $i = 1, \dots, n$ ocorre

$$-\infty < \xi_i < +\infty \tag{8.3}$$

e o problema do Quadro 8.1 toma a forma mais simples

 $\begin{array}{l} \text{Minimizar } F(\xi) \\ \\ \text{com } \xi \in \mathbb{R}^n \end{array}$

Quadro 8.2

Com esta mudança o vetor gradiente $\nabla F(\xi)$ e a matriz Hessiana $\nabla^2 F(\xi)$ da função F na nova variável $\xi = (\xi_1, \dots, \xi_n)$ são obtidos de $\nabla F(x)$ e $\nabla^2 F(x)$ pelas relações,

$$\frac{\partial F(\xi)}{\partial \xi_i} = (x_i^2 - x_i) \frac{\partial F(x)}{\partial x_i}, \quad (\text{para todo } i = 1, \dots, n)$$
(8.4)

$$\frac{\partial^2 F(\xi)}{\partial \xi_i^2} = (x_i^2 - x_i) \left[(x_i^2 - x_i) \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x_i^2} + (2x_i - 1) \frac{\partial F(x)}{\partial x_i} \right], \quad \text{(para todo } i = 1, \cdots, n) \quad (8.5)$$

e para $i \neq j$,

$$\frac{\partial^2 F(\xi)}{\partial \xi_j \partial \xi_i} = (x_i^2 - x_i)(x_j^2 - x_j)\frac{\partial^2 F(x)}{\partial x_j \partial x_i}, \quad i, j = 1, \cdots, n$$
(8.6)

Feito isto, basta empregar-se um método eficiente para resolver o problema de minimização sem restrições apresentado no Quadro 8.2. O algoritmo usado aqui efetua, a cada passo de iteração, uma busca linear na direção de Newton. Esta direção pode não ser uma "direção de descida" em um dado ponto se a matriz Hessiana de F, em tal ponto, não for positiva definida. Neste caso emprega-se a direção de Newton modificada de Gill e Murray [17]. Tal algoritmo só para quando encontra um ponto $\xi^* \in R^n$ onde as condições de otimalidade $\nabla F(\xi^*) = 0 e \nabla^2 F(\xi^*) \ge 0$ são satisfeitas. Para isto, lança-se mão de uma direção de curvatura negativa sempre que $\nabla F(\xi) = 0 e \nabla^2 F(\xi)$ não for semidefinida positiva. Com a estratédgia da busca linear procura-se uma convergência global, ou seja, independente do dado inicial. E com o emprego da matriz Hessiana verdadeira da função F pretende-se que esta convergência seja quadrática.

Os resultados teóricos relacionados com os métodos numéricos usados no presente estudo podem ser encontrados nas referências [17], [18] e [32]. No entanto, os aspectos matemáticos mais importantes destes métodos são apresentados de uma maneira resumida nas seções seguintes.

8.2 Aspectos Locais do Método de Newton

Nesta seção será apresentado o método de Newton, procurando-se caracterizar suas propriedades a partir de um ponto de vista local. Esta abordagem é importante pois fornece as informações relacionadas com as últimas etapas do processo iterativo pretendido.

Considere que a função $F(\xi)$ é duas vezes continuamente diferenciável em \mathbb{R}^n . O método de Newton para problemas de minimização sem restrições, como o do Quadro 8.2, pode ser deduzido considerando que se possui um ponto ξ_k o qual é uma boa aproximação para um minimizador local de F, de tal forma que numa vizinhança de ξ_k a aproximação

$$F(\xi_k + \omega) \approx F(\xi_k) + m_k(\omega) \tag{8.7}$$

é apropriada, onde

$$\boldsymbol{m}_{k}(\boldsymbol{\omega}) = \nabla F(\boldsymbol{\xi}_{k})^{T} \boldsymbol{\omega} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^{T} \nabla^{2} F(\boldsymbol{\xi}_{k}) \boldsymbol{\omega}$$
(8.8)

é o modelo quadrático local de F ao redor de ξ_k . Em vista disto, uma outra aproximação ξ_{k+1} , possivelmente melhor do que ξ_k , pode ser obtida fazendo-se

$$\boldsymbol{\xi}_{k+1} = \boldsymbol{\xi}_k + \boldsymbol{S}_k \tag{8.9}$$

onde S_k é um minimizador de forma quadrática m_k , dada pela equação (8.8). Se S_k possui esta propriedade então necessariamente tem-se que

$$\nabla m_k(S_k) = \nabla F(\xi_k) + \nabla^2 F(\xi_k) S_k = 0$$
(8.10)

Se $\nabla^2 F(\xi_k)$ é não singular, então da equação acima segue-se que a direção de Newton S_k é determinada por

$$S_k = -\left(\nabla^2 F(\xi_k)\right)^{-1} \nabla F(\xi_k) \tag{8.11}$$

Portanto, dado ξ_0 suficientemente próximo de um minimizador ξ^* de F, o método de Newton gera uma sequência $\{\xi_k\}$ a qual procura aproximar-se de ξ^* através da seguinte iteração,

$$\xi_{k+1} = \xi_k - \left(\nabla^2 F(\xi_k)\right)^{-1} \nabla F(\xi_k), \quad \text{(para todo } k \ge 0\text{)}$$
(8.12)

Dentre os aspectos mais importantes do comportamento local do método de Newton encontra-se o seguinte resultado:

Se a aplicação ∇F é continuamente diferenciável num aberto $D \subset \mathbb{R}^n$, e se $\nabla F(\xi^*) = 0$ para algum $\xi^* \in D$ tal que $\nabla^2 F(\xi^*)$ é não singular, então existe um aberto B de \mathbb{R}^n tal que, para todo $\xi_0 \in B$ a seqüência do método de Newton gerada pela equação (8.12) está bem definida, mantém-se em B, e converge para ξ^* .

Apesar da impoprtância do resultado acima, ele não informa de que maneira a seqüência $\{\xi_k\}$ aproxima-se de ξ^* , se de forma lenta ou rápida. Na prática, um algoritmo razoável deve gerar uma seqüência de iterações $\{\xi_k\}$ que possua no mínimo convergência linear, no sentido que

$$\left|\xi_{k+1} - \xi^*\right| \le \alpha \left|\xi_k - \xi^*\right|, \quad k \ge 0$$
 (8.13)

para alguma constante $\alpha \in (0,1)$.

Se α é um número pequeno então (8.13) informa que o método é adequado. Mas se α é muito próximo da unidade então uma boa velocidade de convergência não pode ser esperada.

No método de Newton é possível estabelecer uma relação muito mais forte do que (8.13). Considere o seguinte conceito: uma seqüência $\{\xi_k\}$ converge quadraticamente para ξ^* se

$$\left|\xi_{k+1} - \xi^*\right| \le \beta \left|\xi_k - \xi^*\right|^2, \quad k \ge 0$$
 (8.14)

para algum $\beta > 0$.

Da equação (8.14) segue-se que

$$(\text{erro relativo})_{k+1} \leq \text{constante} \times \left[(\text{erro relativo})_k \right]^2$$
 (8.15)

De fato, basta dividir (8.14) por ξ^* (supondo – se que $\xi^* \neq 0$) para se obter

$$\frac{\left\|\boldsymbol{\xi}_{k+1}-\boldsymbol{\xi}^{*}\right\|}{\left\|\boldsymbol{\xi}^{*}\right\|} \leq \left(\boldsymbol{\beta}\left\|\boldsymbol{\xi}^{*}\right\|\right) \left(\frac{\left\|\boldsymbol{\xi}_{k}-\boldsymbol{\xi}^{*}\right\|}{\left\|\boldsymbol{\xi}^{*}\right\|}\right)^{2}, \quad k \geq 0$$

A equação (8.15) acima, informa que numa convergência quadrática o número de digitos significativos dobra a cada iteração.

Uma sequência $\{\xi_k\}$ converge superlinearmente para ξ^* se

$$\left\|\xi_{k+1} - \xi^*\right\| \le \beta_k \left\|\xi_k - \xi^*\right\|, \quad k \ge 0$$
 (8.16)

para alguma sequência $\{\beta_k\}$ que converge para zero. A convergência superlinear deve ser entendida como um meio termo entre a convergência linear e a convergência quadrática.

O resultado abaixo estabelece que o método de Newton no mínimo converge superlinearmente, ocorrendo convergência quadrática se a derivada da aplicação ∇F for localmente Lipschitziana:

Se a aplicação ∇F satisfaz as hipóteses do resultado anterior, então a seqüência $\{\xi_k\}$ produzida pelo método de Newton converge superlinearmente para ξ^* . Além disso, se para algum $\gamma > 0$ e para todo $\xi_k \in B$

$$\nabla^2 F(\xi_k) - \nabla^2 F(\xi^*) \le \gamma \left\| \xi_k - \xi^* \right\|$$

então a seqüência converge quadraticamente para ξ^* .

8.3 A Estratégia da Busca Linear

Estabeleceu-se na seção anterior que o método de Newton é localmente convergente no sentido que existe uma vizinhança $B(\xi^*)$ de ξ^* tal que dado $\xi_0 \in B(\xi^*)$, então $\xi_k \in B(\xi^*)$ para todo $k \ge 0$ e $\lim_{k \to \infty} \xi_k = \xi^*$.

No entanto, esta vizinhança pode possuir um raio de atração muito pequeno, e para muitos problemas práticos, onde não se tem ξ_0 suficientemente próximo de ξ^* , essa exigência local pode se tornar um sério impasse. Por essa razão existem técnicas as quais modificam o método de Newton, procurando fornecer à seqüência $\{\xi_k\}$ uma possível convergência global. Esta seção trata da estratégia da *busca linear*, a abordagem usada no presente trabalho para a pretendida convergência global.

Uma direção $d \in \mathbb{R}^n$ é uma direção de descida para a função F num ponto $\xi \in \mathbb{R}^n$ se existe $\overline{\lambda} > 0$ com

$$F(\xi + \lambda d) < F(\xi)$$
, para todo $\lambda \in (0, \overline{\lambda})$ (8.17)

Pode-se mostrar que, se $d \in \mathbb{R}^n$ é tal que

$$\nabla F(\xi)^{T} d < 0 \tag{8.18}$$

então $d \in \mathbb{R}^n$ satisfaz (8.17), para algum $\overline{\lambda} > 0$, e portanto é uma direção de descida para F no ponto ξ .

Se a matriz simétrica $\nabla^2 F(\xi)$ é positiva definida, então a direção de Newton

$$S = -(\nabla^2 F(\xi))^{-1} \nabla F(\xi)$$
(8.19)

é claramente uma direção de descida para F em ξ . De fato, neste caso $(\nabla^2 F(\xi))^{-1}$ é também positiva definida e conseqüentemente

$$\nabla F(\xi)^T S = -[\nabla F(\xi)^T (\nabla^2 F(\xi))^{-1} \nabla F(\xi)] < 0$$
(8.20)

Uma primeira sugestão de um algorítmo para resolver o problema do Quadro 8.2 usando a direção de Newton é o seguinte,

Algorítmo 1:

Dado $\xi_0 \in \mathbb{R}^n$ e supondo-se que para todo ξ_k a matriz Hessiana $\nabla^2 F(\xi_k)$ é simétrica positiva definida:

Passo 1. Resolva

$$\nabla^2 F(\xi_k) S_k = -\nabla F(\xi_k) \tag{8.21}$$

para obter S_k .

Passo 2. Faça $d_k = S_k$ e determine $\lambda_k > 0$ tal que

$$F(\xi_k + \lambda_k d_k) < F(\xi_k) \tag{8.22}$$

Passo 3. Calcule

$$\xi_{k+1} = \xi_k + \lambda_k d_k$$

O Passo 2 é conhecido como "busca linear". O cáculo de λ_k na busca linear, em geral, não deve ser determinado simplesmente exigindo-se um decréscimo qualquer da função F na direção d_k , visto que isso pode acarretar em pequenos decréscimos da função. Para evitar-se passos com pouco decréscimo costuma-se exigir muito mais do que simplesmente a condição (8.22). Pede-se que F satisfaça, para todo $k \ge 0$,

$$F(\xi_k + \lambda_k d_k) \le F(\xi_k) + \alpha \lambda_k \nabla F(\xi_k) d_k$$
(8.23)

e

$$\left|\nabla F(\xi_k + \lambda_k d_k)^T d_k\right| \leq \eta \left|\nabla F(\xi_k)^T d_k\right|$$
(8.24)

onde $\alpha \in (0,1/2)$ e $\eta \in (\alpha,1)$.

A relação (8.23), conhecida como a condição de Armijo, exige que o decréscimo da função F na direção d_k seja em certo sentido proporcional ao tamanho do passo. Impedindo, desta forma, passos grandes com pouco decréscimo. No entanto, a condição de Armijo permite escolhas arbitrariamente pequenas para o passo λ_k , logo ela sozinha não é suficiente para garantir a convergência. Assim, o emprego da condição (8.24) é importante visto que esta relação evita que λ_k se aproxime muito rapidamente de zero. O resultado abaixo acrescenta mais uma das propriedades teóricas que procura-se para o algorítmo pretendido, ou seja, a convergência global.

Seja F duas vezes continuamente diferenciável sobre um conjunto aberto $D \subset \mathbb{R}^n$, e considere que o ponto de partida ξ_0 é tal que o conjunto de nível $\Omega = \{\xi \in \mathbb{R}^n; F(\xi) \leq F(\xi_0)\}$ está contido em D e é compacto. Se a seqüência $\{\xi_k\}$ definida por $\xi_{k+1} = \xi_k + \lambda_k d_k$ com a direção de busca d_k escolhida como sendo a direção de Newton S_k , definida pela equação

(8.21), com $\nabla^2 F(\xi_k)$ sendo simétrica positiva definida, e λ_k satisfazendo as condições (8.23) e (8.24) para todo $k \ge 0$, então $\lim_{k \to +\infty} \nabla F(\xi_k) = 0$.

8.4 A Direção de Newton Modificada de Gill e Murray

No Algoritmo 8.1, da Seção 8.3, considera-se que a matriz simétrica $\nabla^2 F(\xi_k)$ é positiva definida, e consequentemente S_k obtido resolvendo-se o sistema (8.21) é uma direção de descida para F em ξ_k . Neste caso, a matriz Hessiana $\nabla^2 F(\xi_k) = (h_{ij})$ admite uma fatoração do tipo

$$\nabla^2 F(\xi_k) = L_k D_k L_k^T \tag{8.25}$$

onde, $L_k = (l_{ij}^{(k)})$ é uma matriz triangular inferior com diagonal unitária, e $D_k = diag(d_1^{(k)}, \dots, d_n^{(k)})$ é uma matriz diagonal tal que $d_i^{(k)} > 0$ para todo $i = 1, \dots, n$. Portanto, nesta situação, o sistema linear (8.21) torna-se

$$(L_k D_k L_k^T) S_k = -\nabla F(\xi_k)$$

A fatoração (8.25) é feita em *n* etapas, onde *n* é a dimensão da matriz Hessiana $\nabla^2 F(\xi_k)$. Na *j*-ésima etapa determina-se a *j*-ésima coluna de L_k juntamente com o elemento $d_j^{(k)}$ de D_k , como segue-se: (o índice *k* é omitido para simplificar a notação)

$$d_j = h_{jj} - \sum_{r=1}^{j-1} l_{jr}^2 d_r$$
(8.26)

$$I_{ij} = \frac{1}{d_j} \left(h_{ij} - \sum_{r=1}^{j-1} I_{jr} I_{ir} d_r \right), \quad i = j+1, \cdots, n.$$
(8.27)

Introduzindo-se o parâmetro auxiliar

$$c_{jr} = l_{jr}d_r \tag{8.28}$$

as equações (8.26) e (8.27) tornam-se respectivamente,

e

$$d_{j} = h_{jj} - \sum_{r=1}^{j-1} l_{jr} c_{jr}$$
(8.29)

$$l_{ij} = \frac{1}{d_j} \left(h_{ij} - \sum_{r=1}^{j-1} l_{jr} c_{ir} \right), \ i = j+1, \cdots, n$$
(8.30)

A equação (8.30) reescrita na forma

$$c_{ij} = h_{ij} - \sum_{r=1}^{j-1} I_{jr} c_{ir}; \quad i = j+1, \cdots, n,$$
 (8.31)

estabelece que para todo $i = j + 1, \dots, n$

 $l_{ij}=c_{ij}/d_j.$

Da equação (8.30) observa-se que, se d_j for muito pequeno então I_{ij} será muito grande. No entanto, é possível mostrar-se que esses termos se mantêm limitados. De fato, primeiro escreva a equação (8.25) na forma

$$\nabla^2 F(\xi_k) = (L_k D_k^{1/2}) (D_k^{1/2} L_k^T)$$
(8.32)

onde a matriz diagonal $D_k^{1/2}$ é definida por

$$D_k^{1/2} = diag(\sqrt{d_1}, \cdots, \sqrt{d_n}).$$

Fazendo-se

$$G_k = L_k D_k^{1/2}$$
 (8.33)

a equação (8.32) torna-se

$$\nabla^2 F(\xi_k) = G_k G_k^T \tag{8.34}$$

Observe que a fatoração acima é possível visto que $d_i > 0$, para todo $i = 1, \dots, n$.

Ambas as fatorações, (8.25) e (8.34), são chamadas aqui de fatoração de Cholesky. A matriz $G_k = (g_{ij}^{(k)})$, definida pela equação (8.33), é uma matriz trangular inferior dada por

$$g_{ii} = \sqrt{d_i}; \ i = 1, \cdots, n$$
 (8.35)

e

$$g_{ij} = l_{ij}\sqrt{d_j}; \text{ se } i > j$$
 (8.36)

Da fatoração (8.34) segue-se que para todo $i = 1, \dots, n$

$$g_{i1}^2 + g_{i2}^2 + \dots + g_{in}^2 = h_{ii}$$

daí obtém-se que

 $g_{ij}^2 \le h_{ii}$; se $i \ne j$

e

$$g_{ii}^2 \leq h_{ii}$$

Como $\nabla^2 F(\xi_k) = (h_{ij})$ é positiva definida, então $h_{ii} > 0$, para todo $i = 1, \dots, n$ e portanto,

$$g_{ij} \le h_{ii}^{1/2}$$
, para todo $i, j = 1, \dots n$. (8.37)

A relação (8.37) estabelece que nenhum elemento da linha i ($i = 1, \dots, n$) da matriz G_k pode exceder $h_n^{1/2}$. Como consequência, tem-se que os elementos da matriz L_k se mantêm limitados superiormente. Este fato garante a estabilidade da fatoração de Cholesky, equações (8.25) e (8.34).

Se $\nabla^2 F(\xi_k)$ não é definida positiva, então a direção de Newton S_k pode não ser uma direção de descida de F em ξ_{k+1} . Além disso, não se pode garantir que a decomposição de Cholesky (equação (8.25)) exista. Mesmo que isso ocorra, não se pode afirmar que ela seja numericamente estável. De fato, se $\nabla^2 F(\xi_k)$ for, por exemplo, indefinida, a relação (8.37) está longe de ser verdadeira visto que no mínimo existirá um elemento d_i menor do que zero.

Com o objetivo de superar estas dificuldades, emprega-se a fatoração de Cholesky modificada de Gill e Murray, [17]. Basicamente, esta modificação procura limitar o tamanho dos elementos da matrz $G_k = L_k D_k^{1/2}$ sempre que G_k não é definida positiva. Fica claro, observando-

se a equação (8.30), que se algum elemento I_{ij} for muito grande, então ele pode ser reduzido aumentando-se o elemento d_j da matriz diagonal D_k . A fatoração de Cholesky modificada tem a forma

$$L_k D_k L_k^T \equiv H_k = \nabla^2 F(\xi_k) + E_k$$
(8.38)

onde E_k é uma matriz diagonal, a qual é zero sempre que $\nabla^2 F(\xi_k)$ é suficientemente *positiva* definida, sendo $H_k = L_k D_k L_k^T$ a matriz simétrica positiva definida que será usada para aproximar $\nabla^2 F(\xi_k)$ na equação (8.21).

Seja β uma constante cujo valor será indicado depois. Considere a situação na qual os elementos d_s e l_{rs} (e consequentemente c_{rs}) já foram calculados para as primeiras (j-1) colunas com a condição

$$|l_{rs}d_s^{1/2}| \le \beta; \ s = 1, \cdots, j-1; \ r = 1, \cdots, n$$

Com essa hipótese, em seguida calcula-se ϕ_i definido por

$$\phi_j = h_{jj} - \sum_{r=1}^{j-1} l_{jr} c_{jr}$$
(8.39)

Note que a equação (8.39) é semelhante a equação (8.29) e é a primeira estimativa para o elemento d_j da fatoração de Cholesky modificada. Depois calcula-se uma segunda estimativa para d_j definindo-se

$$\gamma_{j} = max\left\{\delta, \left|\phi_{j}\right|\right\}$$
(8.40)

O parâmetro $\delta > 0$ é inroduzido com o objetivo de aumentar os elementos da matriz diagonal D_k e com isso evitar a dificuldade que geralmente aparece na resolução do sistema linear (8.21) quando $\nabla^2 F(\xi_k)$ é uma matriz positiva definida porém mal condicionada. Gill e Murray sugerem a seguinte escolha

$$\delta = \max\left\{ eps \left\| \nabla^2 F(\xi_k \|, eps \right\} \right\}$$
(8.41)

onde eps é o menor número da máquina, veja [18].

A seguir, valendo-se da equação (8.31) calcula-se

$$c_{ij} = h_{ij} - \sum_{r=1}^{j-1} l_{jr} c_{ir}; \quad i = j+1, \cdots, n.$$
(8.42)

O passo seguinte trata de manter o valor do parâmetro γ_j se,

$$|I_{ij}\gamma_j^{1/2}| \le \beta; \ i = j+1, \cdots, n$$
 (8.43)

ou modificar, caso (8.43) não ocorra. Para isso define-se θ como sendo

$$\theta = max\{|l_{ij}\gamma_{j}|; i = j+1, \cdots, n\}$$
(8.44)

Se ocorrer

$$\theta^2 \le \beta^2 \gamma_j \tag{8.45}$$

então

e logo

$$\left| l_{ij} \gamma_{j} \right|^{2} \leq \theta^{2} \leq \beta^{2} \gamma_{j}$$

$$\left| l_{ij} \gamma_{j}^{1/2} \right| \leq \beta; \quad i = j + 1, \cdots, n.$$
(8.46)

Assim, se (8.45) ocorre, então a condição de limitação (equação (8.43)) é satisfeita. Neste caso faz-se $d_j = \gamma_j$. Caso contrário, ou seja, se

$$\theta^2 > \beta^2 \gamma_j \tag{8.47}$$

então perde-se a condição de limitação desejada, visto que na presença da relação (8.47) existe algum $i \in \{j + 1, \dots, n\}$ tal que

$$\left|l_{ij}\gamma_{j}^{1/2}\right| > \beta$$

e portanto neste caso γ_j não é um bom candidato para fazer o papel de d_j . Na realidade, pretende-se que γ_j tenha no máximo a forma

$$\theta^2 = \beta^2 \gamma_i \tag{8.48}$$

Se $\overline{i} \in \{j+1,\dots,n\}$ tem a propriedade

$$\left|l_{ij}\gamma_{j}\right| = \theta = max\left\{\left|l_{ij}\gamma_{j}\right|; i = j+1, \cdots, n\right\}$$

então a equação (8.48) pode ser escrita como

$$\begin{vmatrix} l_{ij} \gamma_j | \theta = \beta^2 \gamma_j \\ \vdots \\ \begin{vmatrix} l_{ij} \frac{\theta}{\beta} \end{vmatrix} = \beta$$
(8.49)

isto é,

A equação (8.49) informa que, se a relação (8.47) ocorrer, então θ^2/β^2 é um bom candidato para assumir o lugar de d_j . De fato, se $d_j = \theta^2/\beta^2$ então, $d_j^{1/2} = \theta/\beta$ e portanto da equação (8.49) e da definição de \bar{i} segue-se que,

$$max\left\{\left|l_{ij}d_{j}^{1/2}\right|; i=j+1,\cdots,n\right\} = \left|l_{ij}\frac{\theta}{\beta}\right| = \beta$$

o que satisfaz a relação de limitação

$$\left|I_{ij}d_j^{1/2}\right| \leq \beta; \ i=j+1,\cdots,n.$$

Assim sendo, o procedimento para a escolha do parâmetro d_j é resumido pela relação

$$d_j = max \left\{ \gamma_j, \, \theta^2 / \beta^2 \right\} \tag{8.50}$$

Após a escolha de d_j , os elementos l_{ij} , $i = j + 1, \dots, n$ são calculados pela equação

$$I_{ij} = c_{ij} / d_j \tag{8.51}$$

A diferença desse algoritmo para a fatoração de Cholesky clássica está exatamente na (possível) alteração dos elementos d_j (j = 1,...,n) sempre que $\nabla^2 F(\xi_k)$ não for suficientemente positiva definida.

Para um dado j, o parâmetro d_i possui um dos três valores

$$d_{j} = \begin{cases} \delta, & \text{se } \delta \ge \max\{\phi_{j}, \theta^{2}/\beta^{2}\} \\ |\phi_{j}|, & \text{se } |\phi_{j}| \ge \max\{\theta^{2}/\beta^{2}, \delta\} \\ \theta^{2}/\beta^{2}, & \text{se } \theta^{2}/\beta^{2} \ge \max\{\delta, \phi_{j}\} \end{cases}$$
(8.52)

Agora, define-se e_i como

$$e_{j} = \begin{cases} \delta - \phi_{j}, & \text{se } \delta \ge \max\{|\phi_{j}|, \theta^{2}/\beta^{2}\} \\ |\phi_{j}| - \phi_{j}, & \text{se } |\phi_{j}| \ge \max\{\theta^{2}/\beta^{2}, \delta\} \\ (\theta^{2}/\beta^{2}) - \phi_{j}, & \text{se } \theta^{2}/\beta^{2} \ge \max\{\delta, |\phi_{j}|\} \end{cases}$$
(8.53)

Note que da relação (8.53) segue-se que $e_j \ge 0$, para todo j = 1,...,n. Segue-se também das relações (8.52) e (8.53) que

$$d_j = h_{jj} + e_j - \sum_{r=1}^{j-1} l_{jr} c_{jr};$$
 para todo $j = 1,...,n$ (8.54)

Seja E_k a matriz diagonal definida por

$$E_k = diag(e_2, \dots, e_n)$$

Pode-se mostrar que a matriz simétrica positiva definida H_k dada por

$$H_k \equiv \nabla^2 F(\xi_k) + E_k$$

admite uma decomposição de Cholesky clássica na forma

$$H_k = L_k D_k L_k^2$$

onde $L_k e D_k$ são os fatores obtidos pela fatoração de Cholesky modificada de Gill e Murray aplicada a matriz $\nabla^2 F(\xi_k)$. Na demonstração deste fato usa-se as equações (8.29), (8.31) e (8.54). Esse resultado é resumido como segue:

Se L_k e D_k são os fatores obtidos pela decomposição de Cholesky modificada de Gill e Murray aplicada à matriz $\nabla^2 F(\xi_k)$, e se E_k é a matriz diagonal gerada por essa fatoração, definida pela equação (8.53), então

$$L_k D_k L_k^T = \nabla^2 F(\xi_k) + E_k$$

sendo a matriz simétrica H_k definida por $H_k = L_k D_k L_k^T$ é suficientemente positiva definida.

O resultado acima diz que a decomposição de Cholesky modificada de Gill e Murray gera uma matriz H_k simétrica positiva definida, a qual difere de $\nabla^2 F(\xi_k)$ por uma matriz diagonal E_k não negativa. Além disso, como

$$e_j = d_j - \phi_j$$
, para todo $j = 1, ..., n$

então ocorre $E_k = 0$ sempre que $\nabla^2 F(\xi_k)$ for suficientemente positiva definida. E neste caso a fatoração de Cholesky modificada coincide com a fatoração de Cholesky clássica.

O valor do parâmetro β ne relação (8.43) é indicado por Gill e Murray como sendo

$$\beta^2 = max\{\omega, \sigma/\upsilon, eps\}$$

onde

$$\sigma = max\{|h_{ij}|, i \neq j; i, j = 1,...,n\}$$

$$\omega = max\{|h_{ii}|; i = 1,...,n\}$$

$$\upsilon = max\{n, \sqrt{n^2 - 1}\}$$

8.5 A Direção de Curvatura Negativa de Gill e Murray

Apesar da modificação de Gill e Murray ser criada com o objetivo de gerar direções de descida e uma sequência de iterações $\{\xi_k\}$ que convirja para um minimizador local, no entanto sempre resta a possibilidade da Hessiana $\nabla^2 F(\xi^*)$ ser uma matriz indefinida e neste caso a sequência convergiu para um ponto de sela. Nesta situação, é desejável ter-se um método alternativo para definir a direção de busca seguinte e com isso escapar do ponto de sela. Uma direção alternativa p_k com essa propriedade é chamada de *direção de curvatura negativa*, e deve ser tal que

$$p_k^T \nabla^2 F(\xi_k) p_k < 0. \tag{8.55}$$

Observe que, se $\nabla F(\xi_k) = 0$ e p_k satisfaz (8.55), então (por série de Taylor) existe $\overline{\lambda} > 0$ tal que

$$F(\xi_k + \lambda p_k) - F(\xi_k) = \lambda^2 p_k^T \nabla^2 F(\xi_k) p_k + o\left(\left\| \lambda p_k \right\|^2 \right) < 0, \quad \forall \lambda \in (0, \overline{\lambda}]$$

ou seja, se $\nabla F(\xi_k) = 0$ então toda direção de curvatura negativa é uma direção de descida.

A decomposição de Cholesky modificada de Gill e Murray pode ser usada para fornecer uma direção de curvatura negativa. As informações necessárias para construir esta direção estão disponíveis nos fatores L_k e D_k da decomposição (8.38) e na matriz diagonal E_k definida pela espressão (8.53).

O seguinte resultado diz como calcular a direção de curvatura negativa de Gill e Murray:

Suponha que ξ_k é um ponto tal que $\|\nabla F(\xi_k)\| = 0$ e $\nabla^2 F(\xi_k)$ é uma matriz indefinida. Se p_k é a solução do sistema linear

$$L_k^T p_k = i_r$$

onde r é um número inteiro tal que

$$d_r^{(k)} - e_r^{(k)} \le d_j^{(k)} - e_j^{(k)}; \quad \forall j = 1, ..., n$$

então p_k é uma direção de curvatura negativa.

No resultado acima, o vetor $i_r \in \mathbb{R}^n$ é o r-ésimo vetor da base canônica do \mathbb{R}^n .

Na prática, uma direção de curvatura negativa deve ser usada sempre que $\nabla^2 F(\xi_k)$ é indefinida e $\|\nabla F(\xi_k)\| < \varepsilon$, onde ε é uma tolerância pré-fixada. Em vista disso, p_k deve ser calculado como se segue:

Resolva

$$L_k^T y = i_r$$

faça

$$p_{k} = \begin{cases} -Sign(y^{T}\nabla F(\xi_{k}))y, & \text{se } \|\nabla F(\xi_{k})\| \neq 0\\ y, & \text{se } \|\nabla F(\xi_{k})\| = 0 \end{cases}$$

Observe que se $\|\nabla F(\xi_k)\| < \varepsilon$ mas $\|\nabla F(\xi_k)\| \neq 0$, então (por série de Taylor) existe $\overline{\lambda} > 0$ suficientemente pequeno tal que para todo $\lambda \in (0, \overline{\lambda}]$,

$$F(\xi_k + \lambda p_k) - F(\xi_k) = -Sign(y^T \nabla F(\xi_k))\lambda y^T \nabla F(\xi_k) + \lambda^2 y^T \nabla^2 F(\xi_k) y + o(\|\lambda y\|^2) < 0$$

ou seja, $p_k = -Sign(y^T \nabla F(\xi_k))y$ é uma direção de descida de F em ξ_k .

8.6 O Algorítmo Empregado

Nesta seção apresenta-se o algoritmo usado para resolver o problema do Quadro 2. Este algoritmo é uma versão sofisticada do Algoritmo 5.1, obtido incorporando-se as modificações discutidas nas últimas seções.

Algorítmo 8.2

Dado $\xi_0 \in \mathbb{R}^n$, os parâmetros $\alpha \in (0,1/2)$ e $\eta \in (\alpha,1)$ e uma tolerância ε (um número pequeno maior que zero).

Passo 1. Calcule $\nabla F(\xi_k) \in \nabla^2 F(\xi_k)$.

Passo 2. Obtenha a fatoração de Cholesky modificada de Gill e Murray

$$L_k D_k L_k^T = \nabla^2 F(\boldsymbol{\xi}_k) + E_k$$

Passo 3. Se

$$\left\|\nabla F(\xi_k)\right\| \le \varepsilon \tag{8.56}$$

e

$$||E_k||_{\infty} = max\{e_j^{(k)}; j = 1,...,n\} = 0$$

então ξ_k é uma aproximação adequada para um minimizador local F, e o algorítmo é finalizado

Se $\|\nabla F(\xi_k)\|_0 > \varepsilon$, então obtenha S_k resolvendo o sistema linear

$$(L_k D_k L_k^T) S_k = -\nabla F(\xi_k)$$

161

e vá para o passo seguinte. Se $\|\nabla F(\xi_k)\| \le \varepsilon e \|E_k\|_{\infty} \ne 0$ determine S_k resolvendo primeiro o sistema linear

$$L_k^T y = i_r$$

onde $r \in \{1,...,n\}$ é tal que o componente $d_r^{(k)}$ da matriz diagonal D_k satisfaz a condição

$$d_r^{(k)} - e_r^{(k)} \le d_j^{(k)} - e_j^{(k)}$$
; para todo $j = 1, ..., n$

Depois faça

$$S_{k} = \begin{cases} -Sign(y^{T} \nabla F(\xi_{k}))y, & \text{se } \|\nabla F(\xi_{k})\| \neq 0\\ y, & \text{se } \|\nabla F(\xi_{k})\| = 0 \end{cases}$$

e vá para o passo seguinte.

Passo 4. Faça $\lambda_k = 1$.

Passo 5 Calcule

 $F_{\lambda_k} = F(\xi_k + \lambda_k S_k)$

 $\nabla F_{\lambda_k} = \nabla F (\xi_k + \lambda_k S_k)^T S_k.$

e

Se

$$F_{\lambda_k} \le F(\xi_k) + \alpha \lambda_k \nabla F(\xi_k)^T S_k$$
(8.57)

е

$$\left|\nabla F_{\lambda_k}\right| \leq \eta \left|\nabla F(\xi_k)^T S_k\right|$$
(8.58)

faça

 $\xi_{k+1} = \xi_k + \lambda_k S_k$

e vá para o Passo 1. Caso contrário, vá para o passo seguinte.

Passo 6. Faça

 $\lambda_k = \rho_k \lambda_k$

para um valor apropriado $\rho_k > 0$ e volte para o Passo 5.

O Passo 6 do algoritmo acima é responsável pela escolha de um valor λ_k que satisfaça as condições (8.57) e (8.58). Isto pode ser feito de várias maneiras. Adota-se no presente estudo a estratégia recomendada na referência [32]. Primeiro considere as funções, de uma variável,

 $\varphi(\lambda_k) = F(\xi_k + \lambda_k S_k)$

e

$$\psi(\lambda_k) = \varphi(\lambda_k) - \varphi(0) - \lambda_k \alpha \varphi'(0)$$

Depois construa o intervalo de "incerteza" $I = [\lambda_I, \lambda_S]$ da seguinte maneira:

(a) Faça inicialmente $\lambda_I = 0$

(b) Escolha λ_s suficientemente grande tal que a condição (8.57) não seja satisfeita, ou seja, tome λ_s tal que $\psi(\lambda_s) > 0$. Isto pode ser feito tomando-se $\lambda_s = 2^p$ onde p é o menor número inteiro que satisfaz $\psi(2^p) > 0$.

Em seguida, aproxime a função $\varphi(\lambda)$ no intervalo *I* por um polinômio cúbico obtido interpolando-se valores de $\varphi e \varphi'$ calculadas nos extremos deste intervalo.

O novo valor λ_k é então obtido como sendo o minimizador deste polinômio cúbico, o qual é dado pela relação

$$\lambda_{k} = \lambda_{S} - (\lambda_{S} - \lambda_{I}) \left[\frac{\varphi'(\lambda_{S}) + u_{2} - u_{1}}{\varphi'(\lambda_{S}) - \varphi'(\lambda_{I}) + 2u_{2}} \right]$$

onde,

$$u_1 = \varphi'(\lambda_I) + \varphi'(\lambda_S) - 3\frac{\varphi(\lambda_I) - \varphi(\lambda_S)}{\lambda_I - \lambda_S}$$

e

e

$$u_2 = [u_1^2 - \varphi'(\lambda_I)\varphi'(\lambda_S)]^{1/2}$$

O procedimento para a construção do intervalo de incerteza $I = [\lambda_I, \lambda_S]$ como descrito nos itens (a) e (b) acima, é empregado somente quando, durante a k-ésima iteração do Algorítmo 8.2, o Passo 6 for usado pela primeira vez. Se, durante uma mesma iteração do Algorítmo 8.2, o Passo 6 for usado mais de uma vez, então o intervalo de incerteza tem de ser atualizado.

Isto é feito como segue:

- (i) Se $\psi(\lambda_k) \ge \psi(\lambda_1)$ então faça $\lambda_1 = \lambda_1 e \lambda_2 = \lambda_k$.
- (ii) Se $\psi(\lambda_k) < \psi(\lambda_I)$ e $\psi'(\lambda_k)(\lambda_k \lambda_I) < 0$ então faça $\lambda_I = \lambda_k$ e $\lambda_S = \lambda_S$.
- (iii) Se $\psi(\lambda_k) < \psi(\lambda_I)$ e $\psi'(\lambda_k)(\lambda_k \lambda_I) > 0$ então faça $\lambda_I = \lambda_k$ e $\lambda_S = \lambda_I$.

Como demonstrado na referência [32], é possível com o emprego do procedimento descrito acima determinar um valor λ_k que satisfaça as relações (8.57) e (8.58), repetindo-se um número finito de vezes o Passo 6 do Algorítmo 8.2.

Como uma atitude prática, deve-se requerer que, a cada atualização, o comprimento do intervalo I se aproxime de zero. Isto pode ser feito monitorando-se este comprimento, por exemplo, se tal comprimento não é reduzido de um fator de 0,5 a cada atualiazação, então uma etapa de bisecção pode ser usada para calcular λ_k como sendo

$$\lambda_k = \frac{|\lambda_I - \lambda_S|}{2}.$$

Outro procedimento prático usado aqui, para evitar que λ_k se aproxime muito rapidamente de zero, é fazer $\lambda_k = 0,1$ sempre que $\lambda_k \le 0,1$, e aceitar ξ_k como sendo $\xi_{k+1} = \xi_k + 0,1 S_k$, independente das condições (8.57) e (8.58) serem satisfeitas.

Os valores para os parâmetros α e η usados neste trabalho são

$$\alpha = 10^{-4}$$
$$\eta = 0.9.$$

No que se segue relata-se alguns procedimentos práticos usados na implementação computacional do método numérico previamente descrito, e utilizado para resolver os problemas de otimização desenvolvidos nos capítulo anterior.

Começa-se pelo critério de parada do Algorítmo 8.2. Neste algorítmo, o critério de parada $\|\nabla F(\xi_k)\| \leq \varepsilon$ pode ser muito (ou pouco) exigente. Dependendo do valor de ε , o processo iterativo pode gerar ξ_k que esteja, por exemplo, próximo da solução ξ^* com uma precisão bastante razoável, mas no entanto $\|\nabla F(\xi_k)\| > \varepsilon$. Tal critério de parada é inadequado, principalmente porque ele depende fortemente da escala em que os valores $F(\xi_k) \in \xi_k$ se encontram. Em vista dista, emprega-se o critério de parada recomendado na referência [18]. Assim, o processo iterativo terminará quando as seguintes condições forem satisfeitas:

(i) $F(\xi_{k-1}) - F(\xi_k) < \tau(1 + |F(\xi_k)|),$

(ii)
$$\|\xi_{k+1} - \xi_k\| < \sqrt{\tau} (1 + \|\xi_k\|),$$

(iii) $\|\nabla F(\xi_k)\| \leq \sqrt[3]{\tau} (1 + |F(\xi_k)|),$

além, é claro, da condição que garante que a matriz $\nabla^2 F(\xi_k)$ é positiva definida, ou seja, a condição

(iv) $\left\|E_k\right\|_{\infty} = 0$

O valor do parâmetro τ acima constitui uma tolerância dada previamente. Utilizou-se $\tau = 10^{-5}$

A direção de curvatura negativa é usada sempre que $\nabla F(\xi_k)^T \nabla F(\xi_k) < 10^{-4}$ e $||E_k||_{\infty} > 0$.

8.7 Os Dados Iniciais

Os dados iniciais usados na solução dos problemas propostos são obtidos duma prévia utilização do método de Substituição Sucessiva descrito no Apêndice B. Para isto, emprega-se inicialmente a relação de Wilson (equação (B-14)) para gerar as constantes de equilíbrio usadas na primeira iteração do método de Substituição Sucessiva. Duas ou três iterações deste método são suficientes para construir os dados iniciais do teste de estabilidade. Resolve-se o problema SL se L > V e o problema SV em caso contrário, onde V e L são gerados pelo método de Substituição Sucessiva.

Como a mesma equação de estado é usada para ambas as fases, a solução do teste de estabilidade pode convergir para $Z = (Z_1, ..., Z_r)$, chamada de *solução trivial*, onde Z_i é a composição global do componente i (i = 1, ..., r) na mistura. Neste caso a função d, descrita no Quadro 7.2, assume um valor nulo indicando que a mistura é estável. No entanto, como Z nem sempre é a solução fisicamente correta, essa indicação pode levar a uma conclusão errada sobre a estabilidade da mistura. Neste caso, seguindo uma recomendação de Michelsen [30], resolve-se em seguida o problema SV se L > V, ou o problema SL em caso contrário. Como pode ser visto no último capítulo, sempre que a mistura é instável pelo menos um desses problemas fornece um valor d < 0.

Os dados iniciais do problema do equilibrio líquido-vapor são gerados a partir da solução do problema do teste de estabilidade. Se durante a resolução do problema EL a varíavel V se aproximar muito de zero, inviabilizando a utilização da equação (7.37), interrompe-se o processo iterativo e passa-se a resolver o problema EV.

.

.

CAPÍTULO IX

Resultados, Conclusões e Perspectivas Futuras

9.1 Aspectos Gerais

Para ilustrar a performance do método desenvolvido no presente trabalho, são testados cinco exemplos de misturas com espécies químicas (geralmente hidrocarbonetos) tipicamente encontrados em reservatórios de petróleo. Essas misturas estão em situações físicas que costumam apresentar grandes dificuldades para os métodos comumente usados na engenharia química e do petróleo. Tais situações encontram-se nas proximidades de pontos críticos, de bolha e de orvalho.

Nos exemplos apresentados, trabalha-se com 2, 3, 5, 6 e 17 componentes. Os casos com 2 e 17 componentes podem ser vistos como dois exemplos extremos, no primeiro emprega-se o menor número possível de componentes numa mistura, o último mostra a tendência atual de se utilizar, na caracterização do petróleo, um número de componentes químicos cada vez maior.

No que se segue, o método desenvolvido aqui será denominado GEMINI (Gibbs Energy Minimization in Intensive variables). Denota-se por NSL e NSV o número de iterações utilizado no teste de estabilidade, por NEL e NEV o número de iterações empregado no problema do equilíbrio líquido-vapor, respectivamente nas fases líquido e vapor. Algumas vezes, sem especificar a fase, escreve-se simplesmente NS e NE. Sempre que possível os resultados obtidos são comparados com os resultados do método de Substituição Sucessiva (SS) (veja um resumo desse método no Apêndice B) o qual, pela sua simplicidade, é bastante conhecido e muito utilizado nos problemas de engenharia química e do petróleo. Nas seções seguintes, denota-se o número de iterações do método SS por NI.

Em todos os exemplos a equação de estado empregada foi a de Peng-Robinson.

9.2 Exemplo 1

Nesta seção estuda-se o equilibrio de uma mistura formada por propano (C_3H_8) e dióxido de carbono (CO_2) . Esta mistura apresenta um ponto crítico na pressão de 6.400 KPa e na temperatura de 323 K, com composição global do CO_2 igual a $Z_{CO_2} = 0.63$. Na presente análise considerou-se T = 323,15 K, P = 6.400 KPa e fez-se a composição global do CO_2 se aproximar de 0.63, por valores maiores e menores do que este. Nas condições analisadas, a mistura apresenta-se em uma fase simples, líquido, quando $Z_{CO_2} = 0.50$ e numa fase simples, vapor, quando $Z_{CO_2} = 0.70$, o que pode ser facilmente comprovado observando-se o diagrama da Figura 9.1, obtido por Quiñones-Cisnero et al [41].

Para $Z_{CO_2} = 0,50$, a Tabela 9.1 mostra que o método GEMINI determina corretamente a fase simples líquido, V = 0. Para isso, utilizando apenas 3 iterações, obtém a solução do problema do teste de estabilidade nas variáveis da fase líquido (SL). Em seguida, confirma o resultado obtido resolvendo, em apenas 6 iterações, o teste de estabilidade nas variáveis da fase

vapor (SV). Por outro lado, o método SS utiliza 20 iterações e converge para um resultado incorreto, uma fase simples vapor (V = 1). Para $Z_{CO_2} = 0,60$, o método GEMINI resolve o problema SL com 4 iterações e obtém uma solução que inidica, inicialmente, que a fase é simples. Em seguida, com 6 iterações, resolve o problema SV e determina que na realidade a mistura é instável. Finalmente, com apenas 5 iterações, resolve o problema do equilíbrio líquido-vapor nas variáveis da fase líquido (EL) obtendo V = 0,00479. O método SS realiza 43 iterações e encontra um valor bastante diferente, V = 0,18713. Para valores de Z_{CO_2} entre 0,61 e 0,63, os dois métodos apresentam soluções semelhantes. No entanto, o SS utiliza em média 43 iterações enquanto que o GEMINI realiza em média um total de 15 iterações. Para $Z_{CO_2} = 0,64$, a solução do método GEMINI indica um ponto de orvalho com L = 0,00523 (V = 0,99477), enquanto que o SS converge para a solução trivial, indicando uma fase simples vapor. Finalmente, quando $Z_{CO_2} = 0,65$ o método SS converge para a fase simples vapor (V = 1) utilizando 49 iterações; o GEMINI obtém esse mesmo resultado com apenas 4 iterações.



Figura 9.1 Diagrama de fases da mistura CO_2/C_3H_8 .

	GEMINI	- Andra, Andre Sants <u>25 Mars</u> An AN (1997)	SS SS	
Z _{CO2}	NSL+NSV+NEL=Total	V	NI	V
0,50	3+6+0=9	0	20	1
0,60	4+6+5=15	0,00479	43	0,18713
0,61	4+6+5=15	0,59895	43	0,40182
0,62	3+0+9=12	0,60902	43	0,61650
0,63	3+0+17=20	0,85920	43	0,83119
0,64	5+0+19=24	0,99477	41	1
0,65	4+0+0=4	1	49	

Tabela 9.1 Comparação dos resultados obtidos para a mistura CO_2/C_3H_8

Os resultados da Tabela 9.2 foram obtidos mantendo-se $Z_{CO_2} = 0,60$ e fazendo a pressão variar entre 5.000 KPa e 6.500 KPa. Para cada valor de P as frações de vapor calculadas pelos dois métodos encontram-se muito próximas, e variam desde V = 1, em 5000 KPa, até V = 0, em 6.500 KPa, passando por um ponto de orvalho em 5.200 KPa. Entretanto o SS utiliza em média o dobro de iterações e não converge (NC) nas pressões de 5.600 KPa e 5.700 KPa.

	GEMINI			SS
Pressão (KPa)	NS+NE=Total	V	NI	V
5.000	2+2=4	. 1	20	1
5.100	2+3=5	1	12	1
5.200	2+7=9	0,98925	10	0,99906
5.300	2+6=8	0,96455	10	0,968 01
5.400	2+6=8	0,93561	10	0,93560
5.500	3+5=8	0,90185	11	0,90163
5.600	4+6=10	0,86535	NC	NC
5.700	3+18=21	0,82424	NC	NC
5.800	3+5=8	0,78153	17	0,78233
5.900	5+6=11	0,73328	31	0,73330
6.000	4+5=9	0,67671	40	0,67641
6.200	2+15=17	0,51987	20	0,52055
6.300	3+15=18	0,40266	26	0,39853
6.400	4+7=11	0,18063	43	0,18718
6.500	2+79	0	59	0

Tabela 9.2 Valores de V para pressões entre 5.000 KPa e 6.500 KPa e $Z_{CO_2} = 0,60$.

9.3 Exemplo 2

Neste exemplo considera-se uma mistura de três hidrocarbonetos: metano (CH_4) , nbutano (C_4H_{10}) e n-decano $(C_{10}H_{22})$, [44] e [45]. Esta mistura quando encontra-se submetida à pressão de 17.500 *KPa* e à temperatura de 343,15 *K*, possui um ponto crítico nas proximidades das composições $Z_{CH_4} = 0,699$, $Z_{C_4H_{10}} = 0,272$ e $Z_{C_{10}H_{22}} = 0,029$. Fixou-se a composição global do metano em $Z_{CH_4} = 0,699$ e fez-se variar as composições de C_4H_{10} e $C_{10}H_{22}$ descrevendo-se situações que se aproximam cada vez mais do ponto crítico.

A Tabela 9.3 compara o número de iterações e o valor de V obtidos pelos métodos GEMINI e SS. Observa-se que os valores de V são praticamente os mesmos para os dois métodos, com uma ligeira diferença que se acentua a medida que o ponto crítico se aproxima. No entanto, o número de iterações do método SS cresce muito, tornando-o bastante lento nas proximidades de $Z_{C_4H_{10}} = 0,27$. Isto não acontece com o método GEMINI, que mantém uma boa performance mesmo em situações muito próximas da região crítica. Por exemplo, em $Z_{C_4H_{10}} = 0,2724$ o SS realiza 211 iterações enquanto que o GEMINI detecta que a mistura é instável com apenas 8 iterações, e realiza o cálculo do equilíbrio líquido-vapor com 11 iterações. Uma situação mais discrepante ocorre em $Z_{C_4H_{10}} = 0,2737$, neste ponto o SS necessitou de 432 iterações para determinar que a mistura encontra-se numa fase simples vapor, enquanto que o GEMINI detectou que a mistura é estável (fase simples vapor) com apenas 5 iterações.

	GEMINI		55	
Z _{C4H10}	NS+NE=Total	V	NI	V
0,22	3+5=8	0,47227	18	0,47230
0,23	7+5=12	0,47865	21	0,47867
0,24	5+7=12	0,48577	25	0,48582
0,25	5+9=14	0,49437	31	0,49434
0,26	8+9=17	0,50419	44	0,50645
0,27	4+13=17	0,54863	102	0,54679
0,271	4+10=14	0,55695	125	0,56372
0,272	5+10=15	0,56266	172	0,59866
0,2724	8+11=19	0,60437	211	0,62692
0,27245	8+11=19	0.60967	218	0,63176
0,2737	5+0=5	1	432	1

Tabela 9.3 Situações próximas ao ponto crítico.

A Tabela 9.4 mostra o desempenho dos métodos GEMINI e SS numa região próxima ao ponto de bolha que encontra-se em T = 444,26 K e P = 17.240 KPa possuindo 50% de metano, 16,66% de n-butano e 33,34% de n-decano.
(A) A set of the se	GEMINI			SS.
Pressão (KPa)	NS+NE=Total	L	NI	L
16.000	2+5=7	0,90868	16	0,90858
16.100	2+5=7	0,91534	16	0,91523
16.200	4+5=9	0,92212	17	0,92198
16,300	4+5=9	0,92898	17	0,92878
16.400	3+5=8	0,93597	18	0,93589
16.500	4+5=9	0,94306	17	0,94297
16,600	4+5=9	0,95032	17	0,95020
16.700	4+6=10	0,95767	17	0,95752
16.800	5+6=11	0,96513	17	0,9502
16.900	5+6=11	0,97277	18	0,97262
17.000	5+7=12	0,98054	15	0,97992
17.100	6+8=14	0,98837	18	0,98814
17.200	6+9=15	0,99649	19	0,99646
17.210	6+9=15	0,99719	19	0,99720
17.220	6+9=15	0,99725	19	0,99801
17.230	6+10=16	0,99876	19	0,99882
17.240	6+11=17	0,99945	19	0,99953
17.250	6+0==6	1	17	1

Tabela 9.4 Situações próximas a um ponto de bolha.

9.4 Exemplo 3

Nesta seção, um exemplo com cinco hidrocarbonetos é estudado na temperatura de 383K em vários valores de pressão, variando desde $3.560 \ KPa$ até $5.520 \ KPa$. A composição da mistura é dada na Tabela 9.5.

SUBSTÂNCIAS	FRAÇÕES MOLARES	
Etano	0,39842	
Ргорапо	0,29313	
n-Butano	0,20006	
n-Pentano	0,07143	
n-Hexano	0,03696	

Tabela 9.5 Composições da mistura.

O ponto crítico dessa mistura encontra-se próximo de T = 383 K e P = 5.500 KPa. Uma temperatura ligeiramente acima da temperatura crítica põe a mistura numa região de condensação retrógrada. O ponto de orvalho inferior encontra-se próximo de 4.000 KPa e o ponto de orvalho superior está próximo de 5.550 KPa.

A Tabela 9.6 mostra os valores da fração de vapor variando com a pressão. O método SS converge lentamente próximo ao ponto crítico, realiza 105 iterações na pressão de 5.520 KPa,

não converge nas pressões de 4.310 KPa e 4.830 KPa, e converge para a solução trivial (fase simples vapor) nas pressões de 5.448 KPa e 5.449 KPa.

PRESSÃO (KPa)	NS+NL=Total	\sim	warman NI and a	
3.560	2+5=7	0,99930	7	0,99929
3.650	2+5=7	0,98218	7	0,982184
3.700	3+5=8	0,97239	8	0,95218
3,800	3+5=8	0,95220	8	0,95218
4.000	4+5=9	0,90885	8	0,90883
4,140	6+5=11	0,83134	9	0,87582
4.310	4+5=9	0,83134	NC	NC
4.480	5+5=10	0,78344	10	0,78343
4.650	4+7=11	0,72812	21	0,72813
4.830	4+9=13	0,49997	NC	NC
5.170	13+5=18	0,47502	29	0,47449
5,340	5+5=10	0,31346	27	0,31215
5.420	3+6=9	0,187834	33	0,18709
5.440	4+7=11	0,14531	37	0,14441
5.448	13+5=18	0,13146	59	1
5.449	18+5=23	0,12940	59	1
5.450	50+0=50	1	59	1
5.520	19+0=19	1	105	1

Tabela 9.6 Valores de V variando com a pressão.

9.5 Exemplo 4

Nesta seção, estuda-se uma mistura formada por seis hidrocarbonetos, cujas composições são mostradas na Tabela 9.7.

SUBSTÂNCIAS	🕾 FRAÇÕES MOLARES 🚽
Č ₁ H ₄	0,8097
C ₂ H ₆	0,0566
C ₃ H ₈	0,0306
C ₅ H ₁₂	0,0457
C ₇ H ₁₆	0,0330
C ₁₀ H ₂₂	0,0244

Tabela 9.7 Composições globais da mistura.

Os valores $K_i = \frac{X_i^{(v)}}{X_i^{(l)}}$ calculados pelo método GEMINI são comparados com os

resultados experimentais obtidos por Yarborough [63].

As Tabelas 9.8, 9.9 e 9.10 mostram uma grande concordância entre os dados experimentais e os valores calculados pelo GEMINI. Os resultados do SS são muito próximos dos valores apresentados nas Tabelas 9.8 e 9.9. Mas na pressão de 1.100 *psia* e temperatura de 200 ${}^{0}F$ o método SS falha, fornecendo valores para *Ki* que estão próximos de um sobre os valores experimentais correspondentes, apresentados na Tabela 9.10. Isso ocorre porque, neste caso particular, o SS obtém valores para $X_{i}^{(v)}$ que na realidade são os valores de $X_{i}^{(l)}$ e viceversa, invertendo dessa forma as variáveis K_{i} .

	250 psia		
Componentes	Experimental	GEMINI	Егго (%)
C ₁ H ₄	15,0	15,2	1,33
C ₂ H ₆	4,5	4,6	2,22
C ₃ H ₈	2,0	1,9	5,00
C ₅ H ₁₂	0,32	0,34	6,25
C ₇ H ₁₆	0,07	0,07	0,00
C ₁₀ H ₂₂	0,005	0,007	40,00

Tabela 9.8 Comparação com resultados experimentais em 250 psia e 200 ⁰F.

550 psia			
Componente	Experimental	GEMINI	Егго (%)
C ₁ H ₄	6,8	6,98	2,65
C ₂ H ₆	2,2	2,3	0,50
C ₃ H ₈	1,0	1,0	0,00
C ₅ H ₁₂	0,2	0,21	5,00
C ₇ H ₁₆	0,05	0,05	0,00
C ₁₀ H ₂₂	0,0054	0,0064	18,52

Tabela 9.9 Comparação com os resultados experimentais em 550 psia e 200 ${}^{0}F$.

	1.100 psia		
Componente	Experimental	GEMINI	Егго (%)
C ₁ H ₄	3,8	3,6	5,26
C ₂ H ₆	1,5	1,4	6,67
C ₃ H ₈	0,7	0,69	1,43
C ₅ H ₁₂	0,18	0,18	0,00
C ₇ H ₁₆	0,05	0,05	0,00
C ₁₀ H ₂₂	0,007	0,009	28,57

Tabela 9.10 Comparação com os resultados experimentais em 1.100 psia e 200 ${}^{0}F$.

9.6 Exemplo 5

Como um último exemplo, testa-se nessa seção a performance do método GEMINI para uma mistura com muitos componentes. O sistema considerado possui 17 componentes: 7 hidrocarbonetos, do metano até o pentano (incluindo a i-forma e a n-forma dos hidrocarbonetos do tipo $C_4 \ e \ C_5$), 8 pseudos componentes denotados F_j , com j = 6,7,...13. Mais $N_2 \ e \ CO_2$. Essa mistura é bem conhecida e foi analisada anteriormente por Jacoby et al [23], e por Slot-Petersen [52].

As composições globais da mistura são dadas na Tabela 9.11.

SUBSTÂNCIAS	FRAÇÕES MOLARES
N ₂	0,0158
C ₁ H ₄	0,6715
CO ₂	0,0159
C ₂ H ₄	0,0699
C ₃ H ₈	0,0410
iC ₄ H ₈	0,0114
nC ₄ H ₈	0,0266
iC ₅ H ₁₂	0,0137
nC ₅ H ₁₂	0,0162
F ₆	0,0232
F ₇	0,0177
F ₈	0,0109
F,	0,0075
F_10	0,0125
F ₁₁	0,0125
F ₁₂	0,0202
F ₁₃	0,0135

Tabela 9.11 Composições globais da mistura

Na temperatura de 163 ${}^{0}F$ e pressão de 3.600 *psia* a presente mistura se apresenta como um gás condensado possuindo, nesta temperatura, uma pressão de saturação (pressão do ponto de orvalho) igual a 3.941 *psia* (27.173 *MPa*)

A Tabela 9.12 compara os valores de V calculados pelo método GEMINI, com os resultados experimentais para um intervalo de pressão variando de 3.900 *psia* à 1.820 *psia*, mostrando novamente uma grande concordância entre os resultados numéricos e os valores experimentais.

PRESSÃO (psia)	EXPERIMENTAL	GEMINI	ERRO (%)
3.900	0,3828	0,3882	1,41
3.860	0,4037	0,4007	0,74
3.814	0,4146	0,4149	0,07
3.774	0,4214	0,4269	1,31
3.684	0,4201	0,4531	7,86
3,590	0,4171	0,4787	14,76
3,507	0,4157	0,4997	20,21
3.410	0,4095	0,4776	16,63
3.233	0,3936	0,4409	0,12
3.026	0,3728	0,4056	8,79
2.629	0,3263	0,3506	7,45
2.235	0,2748	0,3096	12,66
1.820	0,2159	0,2734	5,75

Tabela 9.12 Comparação dos resultados do GEMINI com os dados experimentais.

9.7 Conclusão

Neste trabalho foram desenvolvidos novos modelos para o cálculo do equilíbrio das fases líquido-vapor, os quais se baseiam na minimização da energia livre de Gibbs e no critério do plano tangente. As variáveis usadas foram os parâmetros intensivos, frações molares. Tais variáveis, ao contrário das intensivas, encontram-se numa mesma escala. O problema do equilibrio líquidovapor e o teste de estabilidade foram formulados como sendo problemas de minimização com restrições lineares de desigualdades; no entanto, suas características permitem o emprego de métodos usados em problemas de otimização sem restrições. O número de variáveis utilizadas na presente formulação, de acordo com a regra das fases de Gibbs, é o menor número de variáveis independentes que pode ser empregado no cálculo do equilíbrio líquido-vapor. As relações de Gibbs-Duhem, nas variáveis intensivas, permitem que o Gradiente e a matriz Hessiana da energia livre de Gibbs molar, e da função do teste de estabilidade, sejam facilmente calculados. Com isto, um método de Newton pôde ser usado a fim de aumentar a velocidade de convergência. O método empregado, o qual realiza uma busca linear na direção de Newton modificada de Gill e Murray, constitui (devido à única escala em que os problemas se encontram) um algorítmo eficiente para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor e para o teste de estabilidade. Com issso, o método GEMINI mostrou velocidade de convergência bem superior à velocidade do método SS, mesmo em regiões de dificil otimização como àquelas próximas aos pontos críticos, de bolha e de orvalho, onde muitas vezes as matrizes Hessianas das funções objetivo se aproximam de uma matriz não inversível.

O sucesso nas comparações com os resultados experimentais, comprovado nos exemplos 4 e 5, juntamente com os resultados obtidos nos demais exemplos, recomendam fortemente o emprego do método GEMINI na simulação numérica do problema termodinâmico do equilíbrio de fases, que surgem em vários ramos da engenharia química e do petróleo, podendo, por exemplo, ser usado na modelagem da recuperação terciária de petróleo, como subrotina de um simulador composicional, objetivando melhorar a qualidade da informação gerada e diminuir o tempo de computação.

9.8 Perspectivas Futuras

Com base na teoria discutida ao longo deste trabalho, e estimulado com os bons resultados obtidos pelo método GEMINI, indica-se a seguir algumas sugestões e perspectivas de trabalhos futuros. Recomenda-se:

- Utilizar o método GEMINI em simuladores composicionais, [8], [10], [12], [20], [25], [35], [50], [61], [64].
- Adaptar os modelos e as rotinas aqui desenvolvidas para o cálculo do equilíbrio líquido, [30], [41], [48], [53].
- Estender os modelos aqui desenvolvidos para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor, [28], [30], [33], [36], [37], [41], [48], [53].
- Estudar os efeitos das forças capilares (tensões interfaciais) no cálculo do equilíbrio líquidovapor, [9], [20].
- Estudar o problema do equilíbrio líquido-vapor levando-se em conta os efeitos de reações químicas, [5], [9], [51], [53].
- Modelar e resolver, com o enfoque da otimização matemática, os seguintes problemas clássicos oriundos da engenharia química e da indústria do petróleo:
 (i) O cálculo dos pontos críticos de misturas, [1], [31], [33], [37].
 (ii) O cálculo da pressão de saturação de misturas, determinação dos pontos de bolha e dos pontos de orvalho, [1], [51], [53].

(iii) Contruções de diagramas de fases, [9], [27], [31], [37], [41], [51], [53].

- Utilizar o critério do Plano Tangente, juntamente com a teoria de Flory-Huggins, [11], para estudar a estabilidade de misturas poliméricas. Esse estudo é de grande interesse na área de Ciências dos Materiais e pode contribuir para o entendimento e desenvolvimento de tecnologias usadas na obtenção de novos materiais poliméricos, [9], [43].
- Utilizar o critério do Plano Tangente e a teoria de Flory-Huggins, [11], para estudar os efeitos da instabilidade termodinâmica responsável pela precipitação de asfaltenos durante a recuperação terciária de petróleo, [56].

APÊNDICE A

O Cálculo da Derivada Parcial $\frac{\partial \mu_i}{\partial X_i}$

Calcula-se neste apêndice uma expressão para a derivada parcial do potencial químico μ_i com relação a fração molar X_j , ou seja, $\frac{\partial \mu_i}{\partial X_j}$, $i \in \{1,...,r\}$ $e \ j \in \{1,...,r-1\}$. Como pode ser

visto no Capítulo VII, esta derivada parcial é empregada não só para montar, como também para analisar, a matriz Hessiana associada à energia livre de Gibbs molar. Esta mesma expressão também é utilizada para construir a Hessiana associada à função distância do teste de estabilidade. Das relações deduzidas na Seção 6.2 segue-se que

onde

$$\mu_i = RT \ln(f_i) + \beta_i(T)$$

$$f_i = \boldsymbol{\phi}_i \boldsymbol{X}_i \boldsymbol{P}$$

Assim,

$$\mu_i = RT[ln\phi_i + ln(X_iP)] + \beta_i(T)$$

e portanto,

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial X_j} = RT \left[\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial X_j} + \frac{\partial \ln(X_i P)}{\partial X_j} \right], \tag{A-1}$$

donde

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial X_j} = \begin{cases} RT \frac{\partial \ln \phi_i}{\partial X_j}, & \text{se } j \neq i \text{ e } i \neq r \\ RT \left[\frac{\partial \ln \phi_j}{\partial X_j} + \frac{1}{X_j} \right], & \text{se } j = i \\ RT \left[\frac{\partial \ln \phi_r}{\partial X_j} - \frac{1}{X_r} \right], & \text{se } j \neq i \text{ e } i = r \end{cases}$$
(A-2)

O problema agora consiste em calcular as derivadas parciais $\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial X_j}$, o que será feito por

etapas. Primeiro resolve-se este problema para a equação de Soave-Redlich-Kwong, cujo logarítmo do coeficiente de fugacidade pode ser escrito na forma,

$$ln\phi_{i} = \underbrace{\frac{b_{i}}{b}(Z-1)}_{E_{i}^{(1)}} - \underbrace{ln(Z-B)}_{E_{i}^{(2)}} - \underbrace{\frac{2A}{aB}\left(\sum_{k=1}^{r} X_{k}a_{ki}\right)ln\left(1+\frac{B}{Z}\right)}_{E_{i}^{(3)}} + \underbrace{\frac{Ab_{i}}{bB}ln\left(1+\frac{B}{Z}\right)}_{E_{i}^{(4)}}$$
(A-3)

Em seguida, calcula-se a derivada do termo

$$E_i^{(1)} = \frac{b_i}{b}(Z - 1)$$
 (A-4)

a saber

$$\frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial X_j} = b_i \frac{\partial \left[\frac{Z-1}{b}\right]}{\partial X_j} = \frac{b_i}{b^2} \left[b \frac{\partial Z}{\partial X_j} - (Z-1) \frac{\partial b}{\partial X_j} \right]$$
(A-5)

Pela equação (6.100), tem-se que

$$\frac{\partial b}{\partial X_j} = \frac{\partial}{\partial X_j} \left(\sum_{k=1}^r X_k b_k \right) = \sum_{k=1}^{r-1} b_k \frac{\partial X_k}{\partial X_j} + b_r \frac{\partial}{\partial X_j} [1 + (x_1 + \dots + x_{r-1})] = b_j - b_r$$
(A-6)

Substituindo-se a equação (A-6) na equação (A-5), obtém-se

$$\frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial X_j} = \frac{b_i}{b^2} \left[b \frac{\partial Z}{\partial X_j} - (Z - 1)(b_j - b_r) \right]$$
(A-7)

Agora, pela regra da cadeia,

$$\frac{\partial Z}{\partial X_j} = \frac{\partial Z}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial X_j} + \frac{\partial Z}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial X_j}$$
(A-8)

e, pelo teorema da função implícita aplicado à equação (6.83), segue-se que

$$\frac{\partial Z}{\partial A} = \frac{B-Z}{3Z^2 - 2Z + A - B - B^2}$$
(A-9)

e

$$\frac{\partial Z}{\partial B} = \frac{A + (2B+1)Z}{3Z^2 - 2Z + A - B - B^2}$$
(A-10)

A equação (A-8) conduz às derivadas $\frac{\partial A}{\partial X_j} e \frac{\partial B}{\partial X_j}$, as quais são facilmente calculadas

pelas expressões,

$$\frac{\partial A}{\partial X_j} = \frac{P}{R^2 T^2} \frac{\partial a}{\partial X_j} = \frac{1}{RT} \frac{B}{b} \frac{\partial a}{\partial X_j}$$
(A-11)

e

$$\frac{\partial B}{\partial X_j} = \frac{P}{RT} \frac{\partial b}{\partial X_j} = \frac{P}{RT} (b_j - b_r) = \frac{B(b_j - b_r)}{b}$$
(A-12)

Da equação (6.102), segue-se a expressão

$$\frac{\partial a}{\partial X_j} = \sum_{k=1}^r \sum_{s=1}^r a_{ks} \frac{\partial}{\partial X_j} (X_k X_s) = 2 \sum_{k=1}^r X_k (a_{kj} - a_{kr}), \qquad (A-13)$$

onde $a_{ks} = (a_k a_s)^{0.5} (1 - K_{ks})$, a qual substituida na equação (A-11) fornece,

$$\frac{\partial A}{\partial X_j} = \frac{2}{RT} \frac{B}{b} \sum_{k=1}^r X_k (a_{kj} - a_{kr})$$
(A-14)

Substituindo-se as equações (A-9), (A-10), (A-12) e (A-14) na equação (A-8) chega-se à relação

$$b\frac{\partial Z}{\partial X_j} = \frac{B}{(3Z^2 - 2Z + A - B - B^2)} \left\{ \frac{2(B - Z)}{RT} \sum_{k=1}^r X_k (a_{kj} - a_{kr}) + [A + (2B + 1)Z](b_j - b_r) \right\} (A-15)$$

o que finaliza o cálculo da equção (A-7).

Passa-se agora ao cálculo da derivada do termo

$$E_i^{(2)} = -\ln(Z - B)$$
 (A-16)

Tem-se,

$$\frac{\partial E_i^{(2)}}{\partial X_j} = -\frac{\partial}{\partial X_j} \left[ln(Z - B) \right] = \frac{1}{B - Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial X_j} - \frac{\partial B}{\partial X_j} \right)$$
(A-17)

Através da substituição da equação (A-12), a equação (A-17) torna-se

$$\frac{\partial \mathcal{E}_{i}^{(2)}}{\partial X_{j}} = \frac{1}{b(B-Z)} \left[b \frac{\partial Z}{\partial X_{j}} - B(b_{j} - b_{r}) \right]$$
(A-18)

onde o termo $b \frac{\partial Z}{\partial X_j}$ é calculado pela relação (A-15).

Calcula-se agora a derivada do termo

$$E_i^{(3)} = -\frac{2A}{B} \left(\sum_{k=1}^r X_k a_{ki} \right) ln \left(1 + \frac{aB}{Z} \right)$$
(A-19)

Tem-se

$$\frac{\partial \mathcal{E}_{i}^{(3)}}{\partial X_{j}} = 2 \left\{ -\frac{A}{aB} \frac{\partial \left[ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \right]}{\partial X_{j}} \sum_{k=1}^{r} X_{k} a_{k_{i}} - ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \frac{\partial}{\partial X_{j}} \left[\frac{A}{aB} \sum_{k=1}^{r} X_{k} a_{k_{i}} \right] \right\}$$
(A-20)

Pode-se mostrar facilmente que

$$\frac{\partial}{\partial X_{j}} \left[ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \right] = -\frac{B \left(b \frac{\partial Z}{\partial X_{j}} - \left(b_{j} - b_{r} \right) Z \right)}{b Z^{2} \left(1 + \frac{B}{Z} \right)}$$
(A-21)

e, por outro lado,

$$\frac{\partial}{\partial X_j} \left[\frac{A}{aB} \left(\sum_{k=1}^r X_k a_{ki} \right) \right] = \frac{A}{aB} (a_{ji} - a_{ji}) + \frac{\partial}{\partial X_j} \left(\frac{A}{aB} \sum_{k=1}^r X_k a_{ki} \right)$$
(A-22)

onde $\frac{A}{aB} = \frac{1}{RTb}$. Logo,

$$\frac{\partial (A/aB)}{\partial X_{j}} = -\frac{\frac{\partial b}{\partial X_{j}}}{RTb^{2}} = -\frac{A(b_{j} - b_{r})}{abB}$$
(A-23)

Substituindo-se a relação (A-23) na equação (A-22), tem-se que

$$\frac{\partial}{\partial X_j} \left[\frac{A}{aB} \sum_{k=1}^r X_k a_{k_l} \right] = \frac{A}{aB} \left[(a_{j_l} - a_{r_l}) - \frac{(b_j - b_r)}{b} \sum_{k=1}^r X_k a_{k_l} \right]$$
(A-24)

Substituindo-se as equações (A-24) e (A-21) na expressão (A-20), obtém-se

$$\frac{\partial E_i^{(3)}}{\partial X_j} = \frac{2A}{aB}Y \tag{A-25}$$

 $\quad \text{ond} \, e$

$$Y = \frac{B\left(b\frac{\partial Z}{\partial X_{j}} - (b_{j} - b_{r})Z\right)}{bZ^{2}\left(1 + \frac{B}{Z}\right)} \sum_{k=1}^{r} X_{k}a_{ki} + \left(\frac{(b_{j} - b_{r})}{b}\sum_{k=1}^{r} X_{k}a_{ki} - (a_{ji} - a_{ri})\right) \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right)$$

where the terms $b\frac{\partial Z}{\partial x}$ calculate pela equação (A-15).

sendo o termo $b \frac{\partial L}{\partial X_j}$ calculado pela equação (A-15).

Finalmente, passa-se agora ao cálculo da derivada do termo

$$E_i^{(4)} = \frac{Ab_i}{bB} ln \left(1 + \frac{B}{Z}\right)$$
(A-26)

a saber

$$\frac{\partial E_i^{(4)}}{\partial X_j} = b_i \left[\frac{A}{bB} \frac{\partial}{\partial X_j} \left[ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \right] \right] + ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \frac{\partial (A/bB)}{\partial X_j}$$
(A-27)

Como

$$\frac{A}{bB} = \frac{a}{RTb^2}$$
(A-28)

tendo-se em vista as equações (A-28), (A-6) e (A-13), obtém-se

$$\frac{\partial(A/bB)}{\partial X_j} = \frac{1}{RT} \frac{b^2 \frac{\partial a}{\partial X_j} - 2ab \frac{\partial b}{\partial X_j}}{b^4} = 2 \frac{A}{bB} \left(\frac{\sum_{k=1}^r X_k (a_{kj} - a_{kr})}{a} - \frac{(b_j - b_r)}{b} \right)$$
(A-29)

Substituindo-se a equação (A-21) e (A-29) na equação (A-27), resulta

$$\frac{\partial \mathcal{E}_{i}^{(4)}}{\partial X_{j}} = \frac{Ab_{i}}{bB} \left[2 \left(\frac{\sum_{k=1}^{r} X_{k} \left(a_{kj} - a_{kr} \right)}{a} - \frac{\left(b_{j} - b_{r} \right)}{b} \right) ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) - \frac{B \left(b \left(\frac{\partial Z}{\partial X_{j}} - \left(b_{j} - b_{r} \right) Z \right) \right)}{b Z^{2} \left(1 + \frac{B}{Z} \right)} \right]$$
(A-30)

onde o termo $b \frac{\partial Z}{\partial X_j}$ é calculado pela equação (A-15).

Coletando-se os resultados acima obtidos, tem-se que a derivada parcial da função $ln\phi_i$ com relação a X_i é dada por

$$\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial X_j} = \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial X_j} + \frac{\partial E_i^{(2)}}{\partial X_j} + \frac{\partial E_i^{(3)}}{\partial X_j} + \frac{\partial E_i^{(4)}}{\partial X_j}$$
(A-31)

onde as derivadas parciais do lado direito da equação (A-31) são calculadas, respectivamente, pelas equações (A-7), (A-18), (A-25) e (A-30), com o auxílio da equação (A-15).

A expressão acima juntamente com a equação (A-2) finaliza o cálculo da derivada $\frac{\partial \mu_i}{\partial X_j}$;

com $i \in \{1, ..., r\}$ e $j \in \{1, ..., r-1\}$, para a equação de Soave-Redlich-Kwong.

De forma semelhante a expressão para $ln\phi_i$ obtida da equação de Peng-Robinson, expressão (6.104), pode ser escrita como

$$ln\phi_{i} = \frac{b_{i}(Z-1)}{\underbrace{b}_{E_{i}^{(1)}}} - \underbrace{ln(Z-B)}_{E_{i}^{(2)}} - \underbrace{\frac{A}{\sqrt{2aB}} \left(\sum_{k=1}^{r} X_{k} a_{ki}\right) ln\left(\frac{Z+2,414B}{Z-0,414B}\right)}_{E_{i}^{(3)}} + \frac{Ab_{i}}{2\sqrt{2bB}} ln\left(\frac{Z+2,414B}{Z-0,414B}\right)}_{E_{i}^{(4)}}$$
(A-32)

As derivadas $\frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial X_j} e \frac{\partial E_i^{(2)}}{\partial X_j}$ são calculadas pelas equações (A-7) e (A-18) sendo que,

agora, o termo $b \frac{\partial Z}{\partial X_i}$ é obtido pela expressão

$$b\frac{\partial Z}{\partial X_{j}} = \frac{B}{(3Z^{2} - 2(1 - B)Z + (A - 2B - 3B^{2}))} \cdot \left\{ \frac{2(B - Z)}{RT} \sum_{k=1}^{r} X_{k} (a_{kj} - a_{kr}) + [(A - 2B - 3B^{2}) + (2 + 6B)Z - Z^{2}](b_{j} - b_{r}) \right\}$$
(A-33)

A derivada do termo

$$E_{i}^{(3)} = -\frac{A}{\sqrt{2}aB} \left(\sum_{k=1}^{r} X_{k} a_{ki} \right) ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.0414B} \right)$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}_{i}^{(3)}}{\partial X_{j}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ -\frac{A}{aB} \frac{\partial}{\partial X_{j}} \left[ln \left(\frac{Z+2,414B}{Z-0,414B} \right) \right]_{k=1}^{r} X_{k} a_{k_{1}} \right\} + \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ -ln \left(\frac{Z+2,414B}{Z-0,414B} \right) \frac{\partial}{\partial X_{j}} \left[\frac{A}{aB} \sum_{k=1}^{r} X_{k} a_{k_{l}} \right] \right\}$$
(A-34)

é

sendo que $\frac{\partial}{\partial X_j} \left[\frac{A}{aB} \sum_{k=1}^r X_k a_{ki} \right]$ é calculado pela equação (A-24), e a derivada $\frac{\partial}{\partial X_j} \left[ln \left(\frac{Z+2,414B}{Z-0,414B} \right) \right]$ é determinada pela relação $\frac{\partial}{\partial X_i} \left[ln \left(\frac{Z+2,414B}{Z-0,414B} \right) \right] = \frac{2,828B}{b(Z+2,414B)(Z-0,414B)}$ (A-35)

onde o termo $b \frac{\partial Z}{\partial X_i}$ na equação acima é obtido pela expressão (A-33).

A derivada do termo

$$E_i^{(4)} = \frac{Ab_i}{2\sqrt{2}bB} ln\left(\frac{Z+2,414B}{Z-0,414B}\right)$$

é

$$\frac{\partial \mathcal{E}_{i}^{(4)}}{\partial X_{j}} = \frac{b_{i}}{2\sqrt{2}} \left\{ \frac{A}{bB} \frac{\partial}{\partial X_{j}} \left[ln \left(\frac{Z + 2,414B}{Z - 0,414B} \right) \right] + ln \left(\frac{Z + 2,414B}{Z - 0,414B} \right) \frac{\partial}{\partial X_{j}} \left(\frac{A}{bB} \right) \right\}$$
(A-36)

As derivadas parciais que aparecem no lado direito da equação acima são calculadas pelas relações (A-29) e (A-35).

Posto isto, pode-se agora calcular a derivada parcial da função μ_i ; i = 1,...,r, com relação a variável X_j ; j = 1,...,r-1 para a equação de Peng-Robinson. Isto é feito, como antes, empregando-se as equações (A-2) e (A-32).

APÊNDICE B

O Método da Substituição Sucessiva

O uso das chamadas Constantes de Equilíbrio definidas por

$$K_i = \frac{X_i^{(\nu)}}{X_i^{(l)}}; \ i = 1,...,r$$
 (B-1)

é geral na indústria do petróleo e do gás natural. Essas constantes são obtidas por correlações fisicas, veja [65], e representam uma estimativa para a razão $X_i^{(\nu)}/X_i^{(l)}$ no estado de equilíbrio. Embora a quantidade K_i nada acrescente ao conhecimento termodinâmico do equilíbrio líquidovapor, a mesma fornece uma medida de volatilidade do componente químico *i*, isto é, da sua tendência em concentrar-se na fase vapor. Os componentes leves têm os valores de suas constantes de equilíbrio maiores que a unidade, enquanto os pesados têm estes valores menores do que um, encontrando-se em maior quantidade na fase líquido.

Existe uma relação entre a constante de equilíbrio K_i e os coeficientes de fugacidade $\phi_i^{(l)}$ e $\phi_i^{(v)}$, definidos na Seção 6.2. De fato, mostra-se que essa relação é dada por

$$K_i = \frac{\phi_i^{(l)}}{\phi_i^{(\nu)}} \tag{B-2}$$

Para isso, voltando-se ao critério termodinâmico para equilíbrio líquido-vapor, toma-se a condição necessária representada pela equação (6.39), a saber,

$$f_i^{(l)} = f_i^{(v)}; \ i = 1,...,r$$
 (B-3)

a qual pode ser escrita como:

$$F_i - 1 = 0; \ i = 1, .., r$$
 (B-4)

onde F_i é a razão de fugacidade $f_i^{(l)}/f_i^{(v)}$.

A equação (B-2) pode agora ser facilmente demonstrada. Da equação (6.35) sabe-se que, para todo i = 1, ..., r

$$\phi_i^{(l)} = \frac{f_i^{(l)}}{X_i^{(l)}P}$$
(B-5)

e

$$\phi_i^{(v)} = \frac{f_i^{(v)}}{X_i^{(v)}P}$$
(B-6)

e no estado de equilíbrio, a equação (B-4) afirma que

$$F_i = 1; \ i = 1, ..., r$$
 (B-7)

Das equações (B-5), (B-6), e (B-7), tem-se que

$$K_{i} = F_{i} \frac{X_{i}^{(\nu)}}{X_{i}^{(l)}} = \frac{f_{i}^{(l)}/(X_{i}^{(l)}P)}{f_{i}^{(\nu)}/(X_{i}^{(\nu)}P)} = \frac{\phi_{i}^{(l)}}{\phi_{i}^{(\nu)}},$$

o que demonstra a equação (B-2).

O método de substituição sucessiva usado para o cálculo do equilibrio liquido-vapor, emprega a equação (B-2) e outras equações de balanço que serão deduzidas a seguir. Nota-se primeiramente que das equações (7.4) e (7.7), obtém-se,

$$Z_{i} = VX_{i}^{(v)} + (1 - V)X_{i}^{(l)}$$
(B-8)

donde

$$Z_{i} = X_{i}^{(l)} \left[V \frac{X_{i}^{(v)}}{X_{i}^{(l)}} + (1 - V) \right] = X_{i}^{(l)} \left[1 + V(K_{i} - 1) \right]$$

ou, equivalentemente,

$$X_i^{(l)} = \frac{Z_i}{1 + V(K_i - 1)}; \quad i = 1, ..., r$$
(B-9)

De forma semelhante, da equação (B-8) tem-se que

$$K_i Z_i = K_i V X_i^{(\nu)} + K_i (1-V) X_i^{(l)}$$

daí,

$$K_{i}Z_{i} = X_{i}^{(v)}\left[K_{i}V + K_{i}(1-V)\frac{X_{i}^{(l)}}{X_{i}^{(v)}}\right] = X_{i}^{(v)}\left[1 + V(K_{i}-1)\right],$$

o que fornece

$$X_i^{(\nu)} = \frac{K_i Z_i}{1 + V(K_i - 1)}; \quad i = 1, ..., r$$
 (B-10)

Utilizando-se a equação (B-9), pode-se reescrever a equação (B-10) na forma

$$X_i^{(\nu)} = K_i X_i^{(l)}; \quad i = 1, ..., r$$
(B-11)

Por outro lado, das equações (7.1) e (7.2) sabe-se que

$$\sum_{i=1}^{r} (X_i^{(\nu)} - X_i^{(l)}) = 0$$
 (B-12)

Substituindo-se as equações (B-9) e (B-10) na equação (B-12), obtém-se

$$\sum_{i=1}^{r} \frac{Z_i(K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)} = 0.$$
 (B-13)

A equação (B-13) é conhecida como Flash Equation ou como relação de Rachford-Rice, [42].

O método de substituição sucessiva é um método iterativo, tradicionalmente usado na engenharia química para resolver o problema do equilíbrio líquido-vapor, [40]. Ele parte de uma estimativa dos valores K_i ; i = 1, ..., r, os quais são calculados pela correlação de Wilson, [65], dada por

$$K_{i} = \frac{exp\left[5.37(1+\omega_{i})\left(1-\frac{1}{T_{r_{i}}}\right)\right]}{P_{r_{i}}}; \quad i = 1,...,r$$
(B-14)

onde P_{r_i} e T_{r_i} são, respectivamente, a pressão e a temperatura reduzida do componente químico *i*, e ω_i é o fator acêntrico desse componente.

Dados T, P, Z_i (i = 1, ..., r) e uma tolerância $\varepsilon > 0$, os passos do método de substituição sucessiva são os seguintes:

Passo 1 Calcule K_i ; i = 1, ..., r pela equação (B-14).

Passo 2 Determine V resolvendo a equação (B-13).

Passo3 Calcule $X_i^{(l)}$; i = 1, ..., r pela equação (B-9).

Passo 4 Calcule $X_i^{(v)}$; i = 1, ..., r pela equação (B-11).

Passo 5 Atualize o valor K_i ; i = 1,...,r pela equação (B-2).

Passo 6 Se $|F_i - 1| < \varepsilon$ para todo i = 1, ..., r termine o processo. Caso contrário vá para o Passo 2.

Reescrevendo a equação (B-13) na forma h(V) = 0, onde

$$h(V) = \sum_{i=1}^{r} \frac{Z_i(K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)},$$

observe que a função h = h(V) é diferenciável e a sua derivada é dada por

$$h'(V) = -\left\{\sum_{i=1}^{r} \frac{Z_i(K_i-1)^2}{\left[1+V(K_i-1)\right]^2}\right\}$$

Portanto, a equação (B-13) pode ser resolvida pelo método de Newton-Raphson, por exemplo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Baker, L.E. and Luks, K.D., Critical Point and Saturation Pressure Calculations for Multipoint Systems, Soc. Pet. Eng. J., February: 15-24, 1980.
- [2] Baker, L.E., Pierce, A.C. and Lukes, K.D., Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria, Soc. Pet. Eng. J., October: 731-724, 1982.
- [3] Beattie, J.A. and Stockmayer, W.H., *Treatise on Physical Chemistry*, Taylor, H.S. and Gladstone, S. eds., chap 2, Princeton, N.J.: D. Van Nostrand Company, 1942.
- [4] Beattie, J.A., Thermodynamics and Physics of Matter, Rossini, F.D. ed., chap. 3, Part C, Princeton, N.J.: Princeton University Press, 1955.
- [5] Callen, H.B., *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, Second Edition, John Wiley and Sons. Inc., New York, 1985.
- [6] Clausius, R., On the Moving Force of Heat, and the Laws Regarding the Nature of Heat Itself wich are Deducible Therefrom, Philos. Mag., vol. 2, 1-20, 102-119, 1851.
- [7] Clausius, R., On the Application of a Theorem of the Equivalence of Transformations to the Internal Work of the Mass of Matter, Philos. Mag., vol 24, 81-97, 201-213, 1862.
- [8] Coats, K.M., An Equation of State Compositional Model, Soc. Pet. Eng. J., October: 363-376, 1980.
- [9] DeHoff, R.T., Thermodynamics in Materials Science, McGraw-Hill Book Co., New York, 1993.
- [10] Doleschall, S., Acs, G. and Farkas, E., General Purpose Compositional Model, Soc. Pet. Eng. J., August: 543-553,1985.
- [11] Flory, P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- [12] Fussell, L.T. and Fussell, D.D., An Iterative Technique for Compositional Reservoir Models, Soc. Pet. Eng. J., August: 211-220, 1979.
- [13] Fussell, D.D. and Yanosik, J.L., An Iterative Sequence for Phase-Equilibria Calculations Incorporating the Redlich-Kwong Equation of State, Soc. Pet. Eng. J., June: 173-183, 1978.
- [14] Gibbs, J.W., Graphical Methods in Thermodynamics of Fluids, Trans. Conn. Acad. Sci. 2, 309-342, 1873.
- [15] Gibbs, J.W., A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces, Trans. Conn. Acad. Sci. 2, 382-404, 1873.
- [16] Gibbs, J.W., On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, Trans. Conn. Acad. Sci., 3, 108-248, 343-524, 1875/1878.
- [17] Gill, P.E. and Murray, W., Newton-Type Methods for Unconstrained and Linearly Constrained Optimization, Math. Prog. 7, 311-350, 1974.
- [18] Gill, P.E. and Murray, W., Practical Optimization, Academic Press, New York, 1981.

- [19] Gupta, A.K., Bishnoi, P.R. and Kalogerakis, N., An Accelerated Successive Substitution Method for Single Stage Flash Calculations, Can. J. Chem. Eng. 66, 291-296, 1988.
- [20] Hartman, K.J. and Heinemann, R.F., Compositional Modeling of Interfacial Tension Effects in Miscible Displacement Process, J. Pet. Sci. Eng. 6, 1-14, 1991.
- [21] Hirose, Y., Kawase, Y. and Kudoh, M., General Flash Calculation by the Newton-Raphson Method, J. Chem. Eng. Japan 11, 150-152, 1978.
- [22] Holman, J.P., Thermodynamics, 4th Edition, McGrall-Hill Book Company, New York, 1988.
- [23] Jacoby, R.L., Koeller, R.C. and Berry, V.J., Effect of Composition and Temperature on Phase Behavior and Depletion Performance of Rich Gas-Condensate Systems, Trans., AIME, 216, 406-11, 1959.
- [24] Joule, J.P., Joint Scientific Papers of James Prescott Joule, Taylor and Francis eds., London, 1868.
- [25] Kasemi, H., Vestal, C.R. and Shank, G.D., An Efficient Multicomponent Numerical Simulator, Soc. Pet. Eng. J., October: 355 368, 1978.
- [26] Kinoshita, M. and Takamatsu, T. A Poweful Solution Algorithm for Single-Stage Flash Problems, Comput. Chem. Eng. 10, 353-360, 1986.
- [27] Li, Y.K. and Nghiem, L.X., The Development of a General Phase Envelope Construction Algorithm for Reservoir Fluid Studies, SPE Paper 11198 Presented at 57th Annual Fall Theorical Conference and Exhibition, New Orleans, September: 26-29, 1982.
- [28] Mehra, R.K., Heidemann, R.A. and Aziz, K. Computation of Multiphase Equilibrium for Compositional Simulation, Soc. Pet. Eng. J., February: 61-68, 1982.
- [29] Mehra, R.K., Heidemann, R.A. and Aziz, K., Accelerated Successive Algorithm, Can. J. Chem. Eng. 61, 590-596, 1983.
- [30] Michelsen, M.L., The Isothermal Flash Problem. Part I Stability Analysis. Part II Phase Split Calculation, Fluid Phase Equilibria 9, 1-19, 21-40, 1982.
- [31] Michelsen, M.L., Calculation of Critical Points and Phase Boundaries in the Critical Region, Fluid Phase Equilibria, 16, 57-76, 1984.
- [32] Moré, J.J. and Sorensen, D.C., Newton's Method, MAA Studies in Mathematics, Gene H. Golub, editor, 1984.
- [33] Nagarajan, N.R., Cullik, A.S. and Griewank, A.O., New Strategy for Phase Equilibrium and Critical Point Calculation by Thermodynamic Energy Analysis. Part I - Stability Analysis and Flash. Part II. Phase Critical Point Calculations, Fluid Phase Equilibria 62, 191-210, 211-223, 1991.
- [34] Nghiem, L.X., Aziz, K. and Li, Y.K., A Robust Iterative Method for Flash Calculations Using the Soave-Redlich-Kwong or the Peng-Robinson Equation of State, Soc. Pet. Eng. J., June: 521-530, 1983.
- [35] Nghiem, L.X., Fong, D.K. and Aziz, K., Compositional Modeling with an Equation State, Soc. Pet. Eng. J., December: 687-688, 1981.

- [36] Nghiem, L.X. and Heinemann, R.A., General Acceleration Procedure for Multiphase Flash Calculation with Applications to Oil-Gas-Water Systems, 22nd European Symposium on Enhanced Oil Recovery, Paris, France, November: 8-10, 1981.
- [37] Nghiem, L.X. and Li, Y.K., Computation of Multiphase Equilibrium Phenomena with an Equation of State, Fluid Phase Equilibria, 17, 77-95, 1984.
- [38] Peng, D.Y. and Robinson, D.B., A New Two Constant Equation of State, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59-64, 1976.
- [39] Pitzer, K.S., Lippmann, D.Z., Curl, R.F., Huggins, C.M. and Petersen, D.E., The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization, J. Am. Chem. Soc., 77, 3433-3440, 1955.
- [40] Prausnitz, J.M. and Chuch, P.L., Computer Calculations for High Pressure Vapor-Liquid Equilibria, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1968.
- [41] Quiñones-Cisnero, S.E., Blackburn, M.B., Scriven, L.E. and Davis, H.T., Phase Behavior of CO₂/Hydrocarbon Systems: Amendments to Previously Predicted Phase Diagrams, SPE Reserv. Eng., February: 33-36, 1991.
- [42] Rachford, H.H., Jr. and Rice, J.D., Procedure for Use of Eletronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Equilibrium, Trans. Soc. Petrol. Eng., 327-328, 1952.
- [43] Ralls, K.M., Courtney, T.H. and Walff, J., Introduction to Materials Science and Engineering, Wiley, New York, 1976.
- [44] Reamer, H.H., Sage, B.H. and Lacy, W.N., Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Methane -n-Butane-Decane System, Ind. Eng. Chem. 39, 77-82, 1947.
- [45] Reamer, H.H., Fskin, J.M. and Lacy, W.N., Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Phase Behavior in the Methane-n-Butane-Decane System at 160 ^oF, Ind. Eng. Chem. 41, 2871-2875, 1949.
- [46] Redlick, O. and Kwong, J.N.S., On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, Chem. Rev. ,44, 233-244, 1949.
- [47] Rijkers, M.P.W. and Heidemann, R.A., Convergence Behavior of Single-Stage Flash Calculations, AMS Symposium Series 300, 476-493, 1986.
- [48] Risnes, R. and Dalen, V., Equilibrium Calculations for Coexisting Liquid Phases, Soc. Pet. Eng. J., February: 87-96, 1984.
- [49] Risnes, R., Dalen, V. and Jensen, J.I., Phase Equilibrium Calculations in the Near-Critical Region, European Symposium on Enhanced Oil Recovery, Bournemouth, Great Britain, September: 21-23, 1981.
- [50] Roebuck, I.F., Jr., Henderson, G.E., Douglas, J., Jr. and Ford, W.T., The Compositional Reservoir Simulator: Case I The Linear Model, Soc. Pet. Eng. J., March: 115-130, 1969.
- [51] Sander, S.I., Chemical and Engineering Thermodynamics, John Wiley and Sons, New York, 1977.
- [52] Slot-Petersen, A Systematic and Consistent Approach to Determine Binary Interaction Coefficients for the Peng-Robinson Equation of State, SPE Reserv. Eng., November: 448-494, 1989.

- [53] Smith, J.M. and Van Ness, H.C., Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, Secund Edition, McGraw-Hill Book Co., New York, 1987.
- [54] Soave, G., Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, Chem. Eng. Sci., 27, 1197-1203, 1972.
- [55] Sonntag, G.J. and Van Wylen, Introduction to Thermodynamic Classical and Statistical, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York, 1982.
- [56] Speight, J.G., Wernick, D.L., Gould, K.A., Overfield, R.E., Rao, B.M.L. and Savage, D.W., Molecular Weight and Association of Asphaltenes: A Critical Review, Rev. Inst. Français Pét., 40, 52, 1985.
- [57] Tisza, L., Generalized Thermodynamics, MIT Press, Cambridge, 1966.
- [58] Trangenstein, J., Minimization of Gibbs Free Energy in Compositional Reservoir Simulation, SPE Paper 13520, Proc. 8th SPE Symp. on Reservoir Simulation, Dallas, 1985.
- [59] Trangestein, J., Customized Minimization Techniques for Phase Equilibrium Computations in Reservoir Simulation, Chem. Eng. Sci. 42, 2847-2863, 1987.
- [60] van der Waals, J.D., Over de Continuiteit van den Gas en Vloeistof Toestand, A.W. Sijthoff, Leiden, 1873.
- [61] Van-Quy, N., Simandoux, P. and Corteville, J., A Numerical Study of Diphasic Multicomponent Flow, Soc. Pet. Eng. J., April: 171-184, 1972.
- [62] Varotsis, N., A Robust Prediction Method for Rapid Phase-Behavior Calculations, S.P.E. Reserv. Eng., May: 237-243, 1989.
- [63] Yarborough, L., Vapor-Liquid Equilibrium Data for Multicomponent Mixtures Containing Hydrocarbons and Nonhydrocarbon Components, J. Chem. Eng. Data, 17, 129-133, 1972.
- [64] Young, L.C. and Stephenson, R.E., A Generalized Compositional Approach for Reservoir Simulation, Soc. Pet. Eng. J., October: 727-742, 1983.
- [65] Wilson, G., A Modified Redlich-Kwong Equation of State, Application to General Physical Data Calculations, Paper presented at the 65th National AICHE Meeting, Cleveland, 1969.