



EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS

MÉTODOS DE CORRELAÇÃO E PREVISÃO DE DADOS

A. TAVARES DA SILVA

Centro de Estudos de Química Nuclear (I. A. C.)
Instituto Superior Técnico — Lisboa 1

O projecto de uma coluna de destilação baseia-se em geral no conhecimento das composições de cada uma das fases líquida e vapor que coexistem em equilíbrio a uma determinada temperatura, ou seja, no conhecimento do equilíbrio líquido-vapor. O desenvolvimento da destilação extractiva e azeotrópica como processos importantes de separação da indústria química tem estimulado o estudo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas não ideais. No entanto, particularmente em sistemas ternários e de n componentes, os erros experimentais podem ser muito grandes, e por isso tem interesse desenvolver métodos que permitam analisar os dados experimentais e corrigir os afastamentos que possivelmente se observem. Para este fim foram propostas muitas equações baseadas na equação de Gibbs-Duhem, algumas das quais se apresentam a seguir. Convém, no entanto, notar que muitas destas equações, como as de van Laar, Margules e Scatchard e Hamer, são apenas aproximadas e, por isso, ao fazer uso delas, pode dar-se o caso de os desvios observados serem resultantes não de erros experimentais, mas da insuficiente validade das equações. Além disto, a obediência dos dados experimentais a estas equações não é uma condição suficiente para que estes dados estejam correctos. Com efeito, os dados podem ser incorrectos e verificarem ocasionalmente as equações. Por outro lado, se não verificarem a relação de Gibbs-Duhem, não podem representar correctamente o equilíbrio.

Encontram-se na literatura muitos exemplos de aplicação destas equações. Para cada caso particular haverá uma equação que dará os melhores resultados. Nos casos em que se pretende maior precisão é conveniente usar as equações rigorosas de Ibl e Dodge e de van Ness e aplicar a correcção para a densidade do líquido e para os desvios do vapor em relação à lei dos gases perfeitos.

Na ausência de dados experimentais sobre as composições de equilíbrio e nos casos em que a sua determinação é muito laboriosa, como para os sistemas ternários, tem interesse desenvolver métodos que permitam a previsão do equilíbrio líquido-vapor. Estes métodos baseiam-se na equação Gibbs-Duhem e, para sistemas binários, podem utilizar dados relativos às pressões totais ou pontos de ebulição dos sistemas em função da composição, referentes à mistura azeotrópica e a solubilidades. Para sistemas ternários os métodos com maior interesse na previsão do equilíbrio líquido-vapor são

Apresentam-se as equações termodinâmicas que servem de base ao estudo do equilíbrio num sistema com duas fases, uma líquida e outra vapor. Faz-se uma revisão dos métodos que permitem correlacionar e prever os dados sobre o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e ternários, com referência aos casos em que os sistemas são parcialmente miscíveis e a fase vapor se não comporta como uma mistura gasosa perfeita.

os que utilizam o conhecimento do equilíbrio dos 3 sistemas binários que se podem formar com os 3 constituintes do sistema ternário.

O objectivo deste trabalho é apresentar as equações termodinâmicas que estão na base dos processos de correlação das composições de equilíbrio e uma revisão dos métodos que permitem verificar a consistência dos dados experimentais relativos ao equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias e ternárias não ideais. Apresenta-se ainda uma revisão dos processos que permitem prever o equilíbrio líquido-vapor destes mesmos sistemas no caso de ausência de resultados experimentais.

2 — SISTEMAS BINÁRIOS

2.1 — A EQUAÇÃO DE GIBBS-DUHEM

As variações simultâneas da temperatura, da pressão e dos potenciais químicos de um sistema monofásico com vários componentes estão relacionadas pela equação de Gibbs-Duhem [ver, por exemplo, DENBIGH (14)]:

$$-S dT + V dP - \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (1)$$

em que S e V são a entropia e o volume totais da fase. Nos estudos de equilíbrio-vapor esta equação aplica-se geralmente à fase líquida e, assim, para um sistema de dois componentes, pode transformar-se em (14), (30):

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (2)$$

Introduzindo a noção de actividade definida por LEWIS e RANDALL (30):

$$a_1 = f_1/f_1^o \quad \text{e} \quad a_2 = f_2/f_2^o \quad (3)$$

a equação 2 pode escrever-se ainda

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (4)$$

Esta equação aplica-se apenas para temperatura e pressão constantes. No entanto, isto não constitui uma restrição importante à sua utilidade nos problemas de destilação, porque, embora os dados sobre equilíbrio líquido-vapor sejam em geral obtidos apenas a pressão constante, as actividades, definidas pelas equações 3, não variam

apreciavelmente com a temperatura e podem tomar-se como constantes, sobretudo se os componentes não têm pontos de ebulição nitidamente afastados. Mais adiante apresentaremos as formas da equação de Gibbs-Duhem aplicáveis a temperatura constante ou a pressão constante.

Consideremos agora um sistema binário constituído por um líquido em equilíbrio com o respectivo vapor, a temperatura constante. Se esta temperatura for tal que a fase vapor se comporte como uma mistura gasosa perfeita e a pressão total P for bastante inferior à pressão crítica, a equação 1 aplicada à fase líquida pode escrever-se com boa aproximação (14):

$$x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln p_2 = 0 \quad (5)$$

Esta relação torna-se, no entanto, exacta se, por um lado, substituirmos as pressões parciais por fugacidades e, por outro lado, mantivermos a pressão total P constante por adição à fase gasosa de um outro componente que seja insolúvel na fase líquida. Tornando explícito o facto de as variações das pressões parciais serem devidas à variação de composição a temperatura constante, a equação 5 pode escrever-se finalmente (14):

$$\frac{x_1}{p_1} \left(\frac{\partial p_1}{\partial x_1} \right)_T = \frac{x_2}{p_2} \left(\frac{\partial p_2}{\partial x_2} \right)_T \quad (6)$$

Esta equação, conhecida por equação de Duhem-Margules, implica a existência de uma relação entre os gradientes das curvas representativas da tensão de vapor em função da fracção molar. Por isso, elas podem ser usadas para verificar a validade de dados experimentais. ADAM e GUGGENHEIM (1) e BEATTY e CALINGAERT (3) dão-nos aplicações deste método.

Os desvios a esta equação resultantes de não ser válida a lei das misturas gasosas perfeitas não excedem em geral uma pequena percentagem, excepto para pressões superiores à atmosférica ou quando há associação na fase vapor, como ocorre nos casos dos ácidos fórmico e acético. SCATCHARD e RAYMOND (47) descrevem um processo para aplicar a equação de Duhem-Margules tendo em conta os desvios à lei dos gases perfeitos.

Se tanto a fase líquida como a fase vapor se comportam idealmente, a aplicação das leis de Raoult e de Dalton, juntamente com o conhecimento da variação das pressões de vapor dos componentes puros com a temperatura, permite-nos construir o diagrama de equilíbrio x - y - t a pressão constante (19).

No entanto, as soluções líquidas ideais representam uma hipótese limite que apenas se verifica num número bastante restrito de casos (62). Por isso, no caso mais geral em que a solução não é ideal, introduz-se o conceito de coeficiente de actividade, γ_i , definido por:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{f_i^0 x_i} \quad (7)$$

Se o vapor se comportar como um gás perfeito, o que acontece a baixas pressões, $f_i = p_i = y_i P$, e, além disto, f_i^0 , embora não seja igual a p_i^0 , pode, sem grande erro, ser, em geral, substituído por f_i^0 (1).

Então

$$\gamma_i = \frac{p_i}{p_i^0 x_i} = \frac{P y_i}{p_i^0 x_i} \quad (8)$$

A equação de Gibbs-Duhem sob a forma da equação 2 pode agora com maior conveniência ser expressa em termos dos coeficientes de actividade. Notando que f_1^0 e f_2^0 são constantes se a temperatura e a pressão não variarem, obtém-se

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (9)$$

equação que mostra que os coeficientes de actividade não são independentes.

Se se conhecerem as pressões de vapor dos líquidos puros em função da temperatura, os pontos de ebulição das soluções e as composições da fase vapor, podemos construir as curvas representativas da dependência entre os coeficientes de actividade e a composição da fase líquida. Estas curvas têm o aspecto da fig. 1. A partir delas a equação de Gibbs-Duhem sob a forma diferencial 9 permite verificar a validade dos dados experimentais, dentro das mesmas restrições já feitas ao uso da equação 4 pelo facto de ela ser válida para temperatura e pressão constantes. Como, no entanto, esta verificação é bastante trabalhosa, usam-se na prática expressões matemáticas empíricas ou semiempíricas, relacionando o coeficiente de actividade com a composição do líquido, que sejam soluções da equação de Gibbs-Duhem. As expressões deste tipo que maior utilidade têm mostrado são as equações de van Laar, de Margules e de Scatchard e Hamer.

2.2 — DEPENDÊNCIA ENTRE OS COEFICIENTES DE ACTIVIDADE E A COMPOSIÇÃO

2.2.1 — Entalpia livre de uma solução não ideal

As equações que exprimem a dependência entre os coeficientes de actividade e a composição da solução, em particular as equações de VAN LAAR (54), de MARGULES (33) e de SCATCHARD e HAMER (46), podem ser estabelecidas a partir de uma expressão que relacione a diferença, ΔG^E , entre a entalpia livre da solução e a entalpia livre de uma solução ideal com a mesma composição e à temperatura e pressão da mistura.

Ora a entalpia livre total, G , de uma mistura homogênea é

$$G = \sum n_i G_i^0 + \mathbf{R} T \sum n_i \ln x_i + \mathbf{R} T \sum n_i \ln \gamma_i, \quad (10)$$

em que G_i^0 é a entalpia livre de uma molécula-grama do componente i puro à temperatura e pressão da mistura. Se a solução fosse ideal, o último termo seria zero, e por isso

$$\Delta G^E = \mathbf{R} T \sum n_i \ln \gamma_i \quad (11)$$

A temperatura e pressão constantes, a equação de Gibbs-Duhem permite-nos escrever (14):

$$\left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_j} = \mathbf{R} T \ln \gamma_i \quad (12)$$

Como se vê, se uma determinada teoria molecular das soluções permitir exprimir ΔG^E em função da composição, os coeficientes de actividade podem ser obtidos

(1) f_i^0 é a fugacidade do líquido puro à temperatura e pressão do sistema, que é praticamente igual à fugacidade do líquido puro à temperatura do sistema e sob a sua própria pressão de vapor a esta temperatura. Isto resulta de a variação da fugacidade com a pressão ser dada por

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j} = \frac{\bar{V}_i}{\mathbf{R} T},$$

e do volume molar e volume parcial molar \bar{V}_i de um componente líquido serem pequenos comparados com $\mathbf{R} T/P$ a baixas pressões. Deste modo, a influência da pressão sobre a fugacidade dos líquidos é muito pequena. Além disto, se aquela pressão de vapor não é muito elevada, ela é igual à fugacidade do líquido puro f_i^0 .

por diferenciação de ΔG^E em relação aos números de moles. As relações que se obtêm por este processo, que foi utilizado a primeira vez por SCATCHARD (45), satisfazem automaticamente à equação de Gibbs-Duhem.

2.2.2. — Equações de van Laar

Uma das soluções da equação de Gibbs-Duhem que maior utilidade têm mostrado foi proposta por VAN LAAR (54) como resultado de uma teoria baseada na equação de estado de van der Waals. Mais tarde, CARLSON e COLBURN (8) apresentaram esta solução sob uma forma simétrica mais conveniente:

$$\log \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{A x_1}{B x_2}\right)^2} \quad (13)$$

$$\log \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{B x_2}{A x_1}\right)^2} \quad (14)$$

sendo

$$A = \log \gamma_1 \left(1 + \frac{x_2 \log \gamma_2}{x_1 \log \gamma_1}\right)^2 \quad (15)$$

$$B = \log \gamma_2 \left(1 + \frac{x_1 \log \gamma_1}{x_2 \log \gamma_2}\right)^2 \quad (16)$$

A representação de $\log \gamma$ em função de x tem a vantagem de nos permitir tirar algumas conclusões sobre validade dos dados experimentais. Se para uma determinada composição o coeficiente angular da curva para um dos componentes é zero, correspondendo a um máximo do coeficiente de actividade, o coeficiente angular da curva para o outro componente deve ser zero para a mesma composição. A equação de Gibbs-Duhem indica-nos, além disto, que os coeficientes angulares das duas curvas devem ter sinais contrários para uma dada composição x .

Na sua forma original (17), (22), as equações de van Laar apresentam explicitamente a temperatura como variável, o que pode ter vantagem para descrever sistemas cujos constituintes tenham pontos de ebulição nitidamente afastados.

2.2.3 — Equações de Margules

Exprimindo $\log \gamma$ sob a forma de uma série, MARGULES (33) integrou a equação de Gibbs-Duhem, limi-

tando-se aos dois primeiros termos e utilizando as constantes de uma das séries para a determinação das constantes da outra série por intermédio da equação 9. CARLSON e COLBURN (8) apresentaram a solução sobre a seguinte forma mais conveniente:

$$\log \gamma_1 = (2B - A) x_2^2 + 2(A - B) x_2 \quad (17)$$

$$\log \gamma_2 = (2A - B) x_1^2 + 2(B - A) x_1 \quad (18)$$

sendo

$$A = \frac{(x_2 - x_1)}{x_2^2} \log \gamma_1 + \frac{2 \log \gamma_2}{x_1} \quad (19)$$

e

$$B = \frac{(x_1 - x_2)}{x_1^2} \log \gamma_2 + \frac{2 \log \gamma_1}{x_2} \quad (20)$$

Estas equações são semelhantes em muitos aspectos às equações de van Laar e, com efeito, tornam-se idênticas quando em ambas $A = B$. No entanto, à medida que os sistemas se tornam assimétricos as equações começam a representar curvas diferentes.

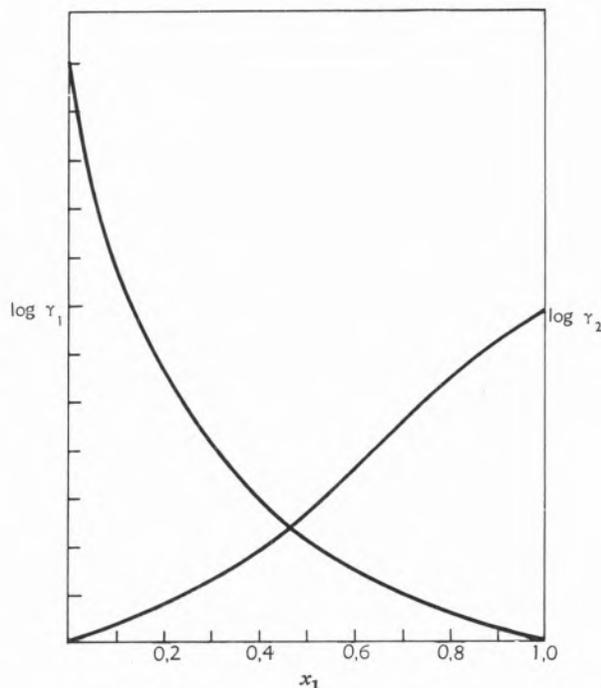


Fig. 1 — Dependência entre os coeficientes de actividade e a composição da fase líquida

As equações de van Laar não são apropriadas para descrever sistemas cujos constituintes apresentam coeficientes de actividade que possam passar por um máximo

ou mínimo, ou mudar de sinal, para uma determinada composição. No entanto, há casos, como o do sistema clorofórmio-álcool etílico, em que isto acontece (8), (47). Supõe-se que estes máximos e mínimos ocorrem quando existe grande dissimetria, isto é, quando A/B é muito diferente da unidade. Os sistemas deste tipo podem, contudo, ser descritos pelas equações de Margules. Por outro lado, as equações de van Laar constituem uma solução melhor para os casos normais em que A/B tem um valor da ordem de 2 (60).

2.2.4 — Equações de Scatchard e Hamer

Empregando um método semelhante ao de VAN LAAR, SCATCHARD e HAMER (46) obtiveram equações exprimindo a dependência entre os coeficientes de actividade e a composição, que mais tarde CARLSON e COLBURN (8) apresentaram sob a forma:

$$\log \gamma_1 = A \left(\frac{2B V_1}{A V_2} - 1 \right) z_2^2 - 2A \left(\frac{B V_1}{A V_2} - 1 \right) z_2^3 \quad (21)$$

$$\log \gamma_2 = B \left(\frac{2A V_2}{B V_1} - 1 \right) z_1^2 - 2B \left(\frac{A V_2}{B V_1} - 1 \right) z_1^3 \quad (22)$$

em que

$z_1, z_2 =$ volumes relativos dos componentes 1 e 2

$V_1, V_2 =$ volumes molares dos componentes 1 e 2

Reordenando:

$$A = \frac{z_2 - z_1}{z_2^2} \log \gamma_1 + \frac{V_1}{V_2} \frac{2 \log \gamma_2}{z_1} \quad (23)$$

$$B = \frac{z_1 - z_2}{z_1^2} \log \gamma_2 + \frac{V_2}{V_1} \frac{2 \log \gamma_1}{z_2} \quad (24)$$

Como $z_1 = V_1 x_1 / (V_1 x_1 + V_2 x_2)$, é fácil notar que:

(i) Quando os volumes molares são iguais, as equações 21 e 22 reduzem-se às equações de Margules 17 e 18, e as equações 23 e 24 às equações 19 e 20.

(ii) Quando a razão A/B é igual a V_1/V_2 , as equações 21 e 22 reduzem-se às equações de van Laar 13 e 14.

Quando AV_2/BV_1 está compreendido entre A/B e 1,

os valores de $\log \gamma$ situam-se entre os dados pelas equações de van Laar e Margules.

A introdução de uma nova constante, V_1/V_2 , torna a equação de Scatchard e Hamer mais flexível e aplicável aos casos de existência de máximos e mínimos do coeficiente de actividade. Embora, a maior parte das vezes, as equações de van Laar sejam suficientemente precisas para correlacionar os resultados experimentais, WOHL (60) apresenta outras equações com maior número de constantes, vantajosas para certos casos particulares.

2.2.5 — Equações de Redlich e Kister

A partir da definição geral de SCATCHARD de entalpia livre de uma solução não ideal, REDLICH e KISTER (44) estabeleceram a equação

$$\int_0^1 \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = 0 \quad (25)$$

Esta equação fornece-nos um meio de analisar os dados experimentais, pois, representando $\log \gamma_1/\gamma_2$ em função de x , as áreas acima e abaixo da linha $\log \gamma_1/\gamma_2 = 0$ devem ser iguais. AMICK *et al.* (2) derivaram a mesma equação a partir de equações de Gibbs-Duhem sob a forma da expressão 9.

REDLICH e KISTER propuseram também uma expressão para representar ΔG^E em função da composição, a partir da qual obtiveram para um sistema binário

$$\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = B(1-2x) + C[6x(1-x) - 1] + D(1-2x)[1-8x(1-x)] + \dots \quad (26)$$

em que B, C e D são constantes.

Para obter as composições de equilíbrio a partir do quociente dos coeficientes de actividade, introduz-se a volatilidade relativa

$$\alpha_{12} = \frac{y_1 x_2}{x_1 y_2} \quad (27)$$

Com efeito, combinando esta equação com a equação 8, tem-se

$$\alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^0}{\gamma_2 P_2^0} \quad (28)$$

Este método pode ser estendido a sistemas de n componentes. Mais adiante apresentam-se as equações que se obtêm para sistemas ternários.

2.2.6 — As equações de Benedict, White e Li-Coull

BENEDICT *et al.* (4) exprimiram também ΔG^E em termos das fracções molares sob a forma de uma série, donde obtiveram equações estabelecendo a dependência entre os coeficientes de actividade e a composição das soluções. Para sistemas ternários estas equações envolvem constantes que podem ser determinadas a partir do conhecimento do equilíbrio líquido-vapor de cada um dos 3 sistemas binários respectivos, permitindo, nos casos mais simples, a previsão completa do equilíbrio ternário. Quando se pretende maior rigor, é necessário considerar nestas equações outras constantes que têm de ser calculadas a partir de algumas determinações experimentais referentes ao equilíbrio ternário.

Modificando o processo pelo qual VAN LAAR obteve originalmente as suas equações, WHITE (59) derivou equações relacionando o coeficiente de actividade e a composição da solução, susceptíveis de uma representação linear. Para sistemas binários têm a forma:

$$(T \log \gamma_1)^{-0,5} = \left(\frac{b_1^{1,5}}{a_{21}} \right) \frac{x_1}{x_2} + \left(\frac{b_1^{1,5}}{a_{21}} \right) \frac{b_2}{b_1} \quad (29)$$

$$(T \log \gamma_2)^{-0,5} = \left(\frac{b_2^{1,5}}{a_{12}} \right) \frac{x_2}{x_1} + \left(\frac{b_2^{1,5}}{a_{12}} \right) \frac{b_1}{b_2}, \quad (30)$$

em que a_{12} , a_{21} , b_1 e b_2 são constantes. Como estas constantes estão ligadas pelas relações

$$a_{21} = -a_{12}; \quad \left(\frac{a_{21}}{b_1^{1,5}} \right) = - \left(\frac{a_{12}}{b_2^{1,5}} \right) \left(\frac{b_2}{b_1} \right)^{1,5} \quad (31)$$

há apenas duas constantes independentes, que podem determinar-se representando os valores de $(T \log \gamma_i)^{-0,5}$ em função da razão das fracções molares (x_i/x_j).

SMITH e BONNER (48) empregaram as equações de van Laar 17 e 54 sob forma análoga às equações de White 29 e 30 para correlacionar os dados sobre o equilíbrio líquido-vapor do sistema n -butanol—água. É fácil ver, por comparação, que entre as constantes de van Laar e White existem as relações:

$$A = \frac{a_{12}^2}{T b_1 b_2^2}; \quad B = \frac{a_{12}^2}{T b_1^2 b_2} \quad (32)$$

WHITE propôs também equações semelhantes para sistemas ternários, em que todas as constantes podem ser determinadas a partir dos equilíbrios binários. No entanto, estas equações apresentam uma certa ambiguidade (60).

Seguindo também um processo análogo ao de VAN LAAR, LI e COULL (31) obtiveram relações semelhantes às de WHITE. Para sistemas binários têm a forma:

$$(T \log \gamma_1)^{-0,5} = \frac{b_1}{b_2} \left(\frac{b_2}{k_{12}} \right)^{0,5} \frac{x_1}{x_2} + \left(\frac{b_2}{k_{12}} \right)^{0,5} \quad (33)$$

$$(T \log \gamma_2)^{-0,5} = \frac{b_2}{b_1} \left(\frac{b_1}{k_{12}} \right)^{0,5} \frac{x_2}{x_1} + \left(\frac{b_1}{k_{12}} \right)^{0,5} \quad (34)$$

em que b_1 e b_2 são os volumes parciais molares dos componentes 1 e 2, e k_{12} uma constante. Como há apenas duas constantes independentes, elas podem determinar-se a partir da representação gráfica de $(T \log \gamma_i)^{-0,5}$ em função de (x_i/x_j) . Convém notar que estas equações não se podem utilizar quando o vapor se desvia apreciavelmente do caso ideal, como no caso do sistema ácido acético—água, em que as moléculas do ácido estão associadas.

LI e COULL generalizaram o seu processo aplicando-o a sistemas ternários. As equações que obtiveram são apresentadas mais adiante.

As equações de Li e Coull, tal como as de White, têm explicitamente em conta o efeito de variação de temperatura, o que pode ter vantagens, sobretudo na caracterização do equilíbrio líquido-vapor de sistemas não ideais cujos componentes têm pontos de ebulição nitidamente afastados. Outras equações que também pertencem a este grupo são as equações de YU e COULL (61).

Para completar, devemos mencionar ainda as equações de NORRISH e TWIGG (36), as equações de NORD (35) e a modificação das equações de van Laar apresentada por BLACK (6) e aplicável à correlação do equilíbrio líquido-vapor nos casos em que há associação de moléculas.

2.3 — REPRESENTAÇÃO DIRECTA DA DEPENDÊNCIA ENTRE AS COMPOSIÇÕES DE EQUILÍBRIO DO VAPOR E DO LÍQUIDO

CLARK (10), (11) propôs um método empírico para prever e representar o equilíbrio líquido-vapor de sis-

temas binários utilizando as equações:

$$Y = aX + b \quad (35)$$

$$Y' = a'X' + b' \quad (36)$$

em que

$$Y = 1/Y' = y_1/y_2 \quad \text{e} \quad X = 1/X' = x_1/x_2 \quad (37)$$

estando as constantes a , b , a' e b' relacionadas pela equação

$$(a.a')^{0,5} \pm (b.b')^{0,5} = 1 \quad (38)$$

A equação 35 aplica-se para valores elevados de x_1 e a equação 36 para valores pequenos de x_1 .

De uma maneira geral, estas equações representam bem o comportamento dos sistemas binários e têm a vantagem de ser simples e de não necessitarem o conhecimento das pressões de vapor dos constituintes puros. No entanto, não nos caracterizam completamente o equilíbrio, pois não nos dão informação sobre as variações da temperatura e da pressão com a composição. Para exprimir a dependência entre as composições de equilíbrio, PRAHL (43) propôs a seguinte equação empírica:

$$y = \frac{Cx(A-x)}{Cx(A-x) + (1-x)(B+x)} \quad (39)$$

em que A , B e C são constantes que se determinam a partir da representação de $x - x_1/\alpha - \alpha_1$ em função de x . α é a volatilidade relativa e x_1 , y_1 e α_1 são os valores de x , y e α num determinado ponto pelo qual passa a curva de equilíbrio.

Do mesmo tipo das equações de Clark, existem ainda as equações propostas por KRETSCHMER e WIEBE (28), SPINNER, LU e GRAYDON (49), MAYO e LEWIS (34), e WALL (57). HALA *et al.* (19) mostraram que todas estas equações podem ser derivadas de uma relação mais geral.

HIRATA (23), (24) apresentou um método empírico para integrar a equação de Gibbs-Duhem, bastante semelhante ao de CLARK (10), (11), e mostrou que para muitos sistemas binários a relação entre os valores de $X = x_1/x_2$ e $Y = y_1/y_2$ pode ser representada em papel logarítmico por três linhas rectas.

GILMONT *et al.* (18) apresentam um método para correlacionar os dados sobre equilíbrio líquido-vapor, deter-

minando directamente os coeficientes de actividade a partir das volatilidades relativas, sem necessidade de conhecer a variação da pressão total a temperatura constante (ou dos pontos de ebulição a pressão constante) com a composição.

EDWARDS *et al.* (15) tentaram estender este método a sistemas ternários e de n componentes, partindo da hipótese de que para a caracterização destes sistemas era suficiente o conhecimento dos equilíbrios binários. Este método nem sempre conduziu a resultados satisfatórios.

OTHMER, RICCIARDI e THAKAR (40) propuseram um método termodinâmico para correlacionar, por meio de uma representação logarítmica, os dados sobre equilíbrio líquido-vapor a pressão constante de sistemas binários e ternários. Este método, que pode também ser usado para a previsão de equilíbrios binários, requer dados sobre as pressões de vapor, pontos de ebulição e calores latentes de vaporização. O método de Othmer (37) permite obter de uma maneira simples as pressões de vapor e os calores latentes de vaporização das misturas.

Dentro deste grupo de equações podem colocar-se ainda as propostas por OTHMER e GILMONT (38), (39). HERINGTON (20), REDLICH e KISTER (44) e THIJSEN (53) apresentaram também métodos para correlacionar dados sobre equilíbrio líquido-vapor.

2.4 — CASO DE SISTEMAS PARCIALMENTE MISCÍVEIS

HERINGTON (21) mostrou que as equações 9 e 11 são aplicáveis aos casos em que existe mais de uma fase líquida, desde que o coeficiente de actividade de um determinado componente seja calculado com base na fracção molar total desse componente. Isto indica que não há descontinuidade na representação de $\log \gamma$ em função da fracção molar total de um dos componentes nas fases líquidas.

Quando coexistem duas fases líquidas, a temperatura e a composição dos vapores são fixas e correspondem à do ponto azeotrópico, o que implica que a pressão de vapor de cada componente seja constante. Por isso, o coeficiente de actividade do componente 1, baseado nas composições totais do líquido e do condensado, é dado por

$$\gamma_1 = \frac{P y_1}{p_1^0 x_1} = \frac{K_1}{x_1}, \quad (40)$$

em que K_1 é uma constante que depende da composição da mistura azeotrópica, da pressão de vapor do com-

ponente puro à temperatura de ebulição desta mistura e da pressão total.

Para correlacionar os dados experimentais sobre o equilíbrio líquido-vapor nas regiões em que existe apenas uma fase líquida, a experiência mostra que não é suficiente utilizar um único par de equações de van Laar, sendo conveniente empregar um par de equações para cada uma das regiões miscíveis (16), (41). Obtêm-se ainda melhores resultados utilizando para esta correlação equações mais complexas, como as propostas por WOHL (60).

2.5 — EFEITO DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO SOBRE O COEFICIENTE DE ACTIVIDADE

Como já se fez notar, a equação de Gibbs-Duhem sob a forma das expressões 2, 4 e 9 é apenas aplicável quando a temperatura e a pressão são constantes. No entanto, um sistema binário com uma fase líquida e uma fase vapor não pode existir a temperatura e pressão constantes e composição variável.

IBL e DODGE (26) derivaram as formas exactas da equação de Gibbs-Duhem em termos das fugacidades e dos coeficientes de actividade para sistemas binários em equilíbrio a (a) temperatura constante e (b) pressão constante.

Em termos dos coeficientes de actividade e a temperatura constante a equação tem a forma

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{d x_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{d x_1} = \frac{\Delta V}{RT} \frac{d P}{d x_1} \quad (41)$$

em que ΔV é a variação de volume que acompanha a formação de uma molécula-grama de mistura.

A pressão constante tem-se

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{d x_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{d x_1} = - \frac{\Delta H}{RT^2} \frac{d T}{d x_1} \quad (42)$$

em que ΔH é o calor molar de mistura.

Estas equações mostram que o calor de mistura e a variação de volume que acompanha a formação da mistura são em parte responsáveis pelo efeito da temperatura e da pressão sobre os coeficientes de actividade. Isto pode ver-se mais claramente pelas equações seguintes, que estabelecem a variação da actividade e do

coeficiente de actividade do componente i em solução, com a pressão e a temperatura (19):

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i - V_i^o}{RT} \quad (43)$$

e

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P,x} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x} = - \frac{\bar{H}_i - H_i^o}{RT^2} \quad (44)$$

Na prática pode usar-se a equação 9 para correlacionar os dados sobre o equilíbrio líquido-vapor a temperatura constante, porque ΔV é a maior parte das vezes muito pequeno. A pressão constante o erro que resulta da utilização da equação 9 pode ser importante, sobretudo se o calor de mistura da solução for apreciável e os constituintes tiverem pontos de ebulição muito afastados. CHAO (9) apresentou uma modificação da equação de Redlich e Kister (equação 26) aplicável a este caso.

VAN NESS (55) generalizou a equação de Gibbs-Duhem de modo a aplicá-la a uma fase líquida ou a uma fase de vapor em equilíbrio ou não com outra fase, e sem qualquer restrição quanto ao número de componentes e constância da temperatura ou pressão. Como caso particular, VAN NESS (55) obteve a seguinte equação relacionando a pressão, a temperatura e os coeficientes de actividade para uma fase líquida ou para uma fase vapor:

$$\frac{\Delta V}{RT} d P - \frac{\Delta H}{RT^2} d T = \sum x_i d \ln \gamma_i \quad (45)$$

Deve notar-se que nesta equação os valores de ΔV , ΔH e γ_i são tomados em relação aos componentes puros à temperatura, pressão e estado físico da solução (tomados aqui como estados de referência).

No caso do equilíbrio líquido-vapor a equação 45 é escrita, em geral, para a fase líquida. Como as propriedades dos líquidos são muito pouco afectadas por variações de pressão, podem usar-se nesta equação sem introduzir erro apreciável, às pressões de equilíbrio respectivas, valores de ΔV e ΔH medidos a pressões suficientemente altas para que todos os componentes se encontrem no estado líquido.

Com base na equação 45, VAN NESS (56) estabeleceu métodos termodinamicamente exactos para analisar os dados experimentais sobre equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários, para pressão constante e para tem-

peratura constante. Estes métodos partem da representação de $\Delta G^E/RT$ ou de $\Delta G^E/x_1x_2 RT$ a temperatura constante ou a pressão constante em função de x_1 .

2.6 — PREVISÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS BINÁRIOS

O método de OTHMER, RICCIARDI e THAKAR (40) permite a previsão de equilíbrios binários a partir do conhecimento das pressões de vapor e dos calores latentes de vaporização. TAO (52) desenvolveu um método numérico baseado em considerações termodinâmicas, para determinar as composições de equilíbrio em sistemas binários, a partir do conhecimento das actividades da fase vapor e de ΔH ou ΔV . LJUNGLIN e VAN NESS (32) apresentaram um método baseado em equações termodinamicamente rigorosas para calcular o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários a partir do conhecimento da pressão total exercida pela fase líquida. Recentemente, SWEENEY e ROSE (51), em continuação do trabalho de PIROTTI *et al.* (42), investigaram a previsão do equilíbrio líquido-vapor de alguns sistemas binários baseando-se numa teoria das soluções.

Existem outros métodos para prever o equilíbrio líquido-vapor, sem necessidade de determinar experimentalmente as composições de equilíbrio, nos casos em que se presume serem válidas as equações de van Laar ou Margules. Estes métodos têm por fim o cálculo das constantes A e B e partem do conhecimento dos dados da mistura azeotrópica, dos pontos de ebulição e de solubilidades.

A partir dos dados da mistura azeotrópica. Se se conhecerem o ponto de ebulição e a composição da mistura azeotrópica a uma determinada pressão, a equação 8 permite-nos escrever

$$\gamma_1 = P/p_1^0 \quad \text{e} \quad \gamma_2 = P/p_2^0 \quad (46)$$

pois no ponto azeotrópico as composições do líquido e do vapor são idênticas. Por intermédio das equações 15 e 16, ou 19 e 20, podemos determinar as constantes das equações de van Laar ou de Margules e calcular a seguir qualquer valor do coeficiente de actividade e, conseqüentemente, a curva x - y . Este método é mais preciso quando a mistura azeotrópica se situa num ponto médio do intervalo de concentrações ($0,25 < x < 0,75$)⁽¹⁾.

A partir dos pontos de ebulição e das pressões totais. CARLSON e COLBURN (8) propuseram um método para calcular as constantes A e B baseado no facto de o coeficiente de actividade de um constituinte tender para a unidade quando a sua fracção molar se aproxima de 1,0. Pela equação 8 e de acordo com a lei de Dalton

$$\gamma_1 = \frac{P - \gamma_2 p_2^0 x_2}{p_1^0 x_1} \quad \text{e} \quad \gamma_2 = \frac{P - \gamma_1 p_1^0 x_1}{p_2^0 x_2} \quad (47)$$

Supondo que $\gamma_2 = 1,0$, podemos calcular um coeficiente de actividade aproximado para o componente 1 e, análogamente, para o componente 2. Representando estes coeficientes de actividade aparentes em papel semilogarítmico, podemos, por extrapolação, determinar os valores limites dos coeficientes de actividade, cujos logaritmos são as constantes das equações de van Laar ou Margules.

Para a utilização deste método, que se baseia na hipótese de que os coeficientes de actividade não variam com a temperatura, pode partir-se do conhecimento da variação da pressão total com a composição a temperatura constante, ou de conhecimento da dependência entre o ponto de ebulição da mistura e a composição a pressão constante.

HALA *et al.* (19), baseados no trabalho de REDLICH e KISTER (44), mostraram que é possível calcular os valores limites da volatilidade relativa para $x = 1$ e $x = 0$ (que estão relacionados com as constantes A e B) a partir da curva isobárica t - x e da dependência entre a pressão de vapor dos componentes puros e a temperatura. Eles mostraram ainda que é possível usar um processo semelhante para o cálculo das constantes A e B a partir da curva isotérmica P - x . Este processo é essencialmente igual ao que foi proposto por ZAWIDSKI (62) e empregado por LEVY (29).

A partir do conhecimento de solubilidades. SCATCHARD e HAMER (46) mostraram que se uma mistura líquida binária forma duas fases em equilíbrio e os coeficientes de actividade podem ser expressos por equações com duas constantes, estas constantes podem ser determinadas a partir do conhecimento das solubilidades mútuas dos componentes. Isto resulta de a actividade de

(1) Uma compilação bastante extensa de dados sobre misturas azeotrópicas foi apresentada por LECAT, M., *Tables Azéotropiques*, t. 1^{er}, Azéotropes Binaires Orthobares, 2^e ed. chez l'auteur, Uccle-Bruxelles (1949), e por HORSLEY, L. H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 19, 508 (1947); 21, 831 (1949).

cada componente ser a mesma em ambas as fases líquidas; então:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_1'} = \frac{x_1'}{x_1} \quad \text{e} \quad \frac{\gamma_2}{\gamma_2'} = \frac{x_2'}{x_2} \quad (48)$$

em que x_1 , x_1' e x_2 , x_2' são, respectivamente, as fracções molares dos componentes 1 e 2 em cada uma das fases. CARLSON e COLBURN (8) apresentaram as soluções nos casos em que os coeficientes de actividade obedecem às equações de Scatchard e Hamer e de van Laar. Para este último caso as soluções são as seguintes:

$$\frac{A}{B} = \frac{\left(\frac{x_1}{x_2} + \frac{x_1'}{x_2'}\right) \left(\frac{\log(x_1'/x_1)}{\log(x_2'/x_2)}\right) - 2}{\frac{x_1}{x_2} + \frac{x_1'}{x_2'} - \frac{2 x_1 x_1' \log(x_1'/x_1)}{x_2 x_2' \log(x_2'/x_2)}} \quad (49)$$

$$A = \frac{\log(x_1'/x_1)}{\frac{1}{\left(1 + \frac{A}{B} \frac{x_1}{x_2}\right)^2} - \frac{1}{\left(1 + \frac{A}{B} \frac{x_1'}{x_2'}\right)^2}} \quad (50)$$

COLBURN e SCHOENBORN (13) apresentaram uma solução gráfica destas equações que simplifica consideravelmente o trabalho de determinação das constantes A e B .

Este método tem o inconveniente de utilizar geralmente dados sobre solubilidades a baixas temperaturas, enquanto as composições de equilíbrio líquido-vapor se referem a temperaturas muito mais elevadas. No entanto, como A/B é relativamente independente da temperatura, o erro que se comete não é, em geral, apreciável.

Convém observar que a determinação das composições do líquido e do vapor a partir do conhecimento dos coeficientes de actividade requer, evidentemente, a existência de dados precisos sobre os pontos de ebulição das misturas e sobre as pressões de vapor dos componentes puros. Deve notar-se, no entanto, que, para que os valores previstos sejam consistentes, eles devem obedecer à relação

$$P = \gamma_1 x_1 p_1^0 + \gamma_2 x_2 p_2^0 \quad (51)$$

o que vem complicar a previsão do equilíbrio líquido-vapor.

2.7 — CASO EM QUE A FASE VAPOR SE NÃO COM- PORTA COMO UMA MISTURA GASOSA PERFEITA

Os coeficientes de actividade expressos pela equação 8 representam uma primeira aproximação para baixas pressões, e a equação 9 é válida a temperatura e pressão constantes. Por isso, estas equações podem aplicar-se directamente, quando não se deseja uma precisão elevada, a pressões inferiores à pressão atmosférica e dentro dum pequeno intervalo de temperaturas. No entanto, a verificação rigorosa dos dados sobre equilíbrio líquido-vapor requer uma correcção para a densidade do líquido e para os desvios do vapor em relação à lei dos gases perfeitos. Esta correcção é apreciável quando os componentes têm pontos de ebulição nitidamente diferentes. BENEDICT *et al.* (4) exprimiram esta correcção por meio de um coeficiente Z_i a aplicar ao coeficiente de actividade, do seguinte modo:

$$\gamma_i = \frac{Z_i P y_i}{p_i^0 x_i} \quad (52)$$

Admitamos que a mistura isotérmica dos componentes líquidos e gasosos se dá sem variação de volume e que a equação de estado dos componentes gasosos é da forma

$$V_i'' = RT/P + \beta_i \quad (53)$$

em que V_i'' é o volume molar do componente i puro na fase gasosa e β_i o segundo coeficiente virial do componente i . Nestas condições o factor correctivo Z_i é dado por

$$Z_i = e^{\left(\frac{(p_i^0 - P)(V_i' - \beta_i)}{RT}\right)} \quad (54)$$

onde V_i' é o volume molar do componente i na fase líquida.

Na ausência de valores experimentais para o segundo coeficiente virial, este pode calcular-se pela equação de KEYES *et al.* (27):

$$\beta \frac{P_c}{T_c} = 11,5 - \frac{24,78}{T_r \times 10^{0,1930/T_r^2}} \quad (55)$$

ou pela equação de Berthelot (44):

$$\beta = \frac{9}{128} \frac{RT_c}{P_c} [1 - 6 (T_c/T)^2] \quad (56)$$

Os volumes molares podem ser determinados a qualquer temperatura por aplicação do método de WATSON (58). BLACK (5) apresentou uma revisão dos métodos para descrever os desvios à lei dos gases perfeitos e propôs, para o mesmo fim, uma nova equação semiempírica.

3 — SISTEMAS TERNÁRIOS

3.1 — DEPENDÊNCIA ENTRE OS COEFICIENTES DE ACTIVIDADE E A COMPOSIÇÃO

Como para os sistemas ternários a determinação experimental das composições de equilíbrio do vapor e do líquido é difícil e muito trabalhosa, tem bastante interesse estabelecer para estes sistemas equações que permitam calcular os coeficientes de actividade em função dos valores das constantes A e B dos três sistemas binários correspondentes.

WOHL (60) apresentou um grande número de equações cuja escolha depende do grau de afastamento do sistema em relação ao caso ideal.

No entanto, na maior parte dos casos em que existe apenas uma única fase líquida, a generalização das equações de Margules e de van Laar aplicáveis a sistemas ternários são suficientemente apropriadas para correlacionar os dados experimentais. Para o componente 1 as equações de Margules dão:

$$\log \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2 x_1 (A_{21} - A_{12})] + x_3^2 [A_{13} + 2 x_1 (A_{31} - A_{13})] + x_2 x_3 [A_{21} + A_{13} - A_{32} + 2 x_1 (A_{31} - A_{13}) + 2 x_3 (A_{32} - A_{23}) - C (1 - 2 x_1)] \quad (57)$$

Por permutação cíclica dos índices obtêm-se as equações para os componentes 2 e 3.

O grande interesse destas equações reside no facto de A_{12} e A_{21} serem, respectivamente, as constantes A e B do sistema binário 1-2, etc. A constante C determina-se a partir de dados ternários. Se não se dispuser destes dados esta constante pode calcular-se pela relação

$$C = \frac{1}{2} (A_{21} - A_{12} + A_{31} - A_{13} + A_{32} - A_{23}) \quad (58)$$

proposta por COLBURN e WOHL (12).

Como já fizemos notar, o método de REDLICH e KISTER

(44) pode ser aplicado à correlação do equilíbrio ternário, obtendo-se:

$$\log (\gamma_2/\gamma_1) = B_{12} (x_1 - x_2) + \frac{C_{12} [3 (x_1 - x_2)^2 - (x_1 + x_2)^2]}{2} + D_{12} (x_1 - x_2) [(x_1 - x_2)^2 - 4 x_1 x_2] + x_3 (B_{23} - B_{31}) + C_{23} (2 x_2 - x_3) + C_{31} (2 x_1 - x_3) + D_{23} (3 x_2^2 - 4 x_2 x_3 + x_3^2) - D_{31} (3 x_1^2 - 4 x_1 x_3 + x_3^2) + C (x_1 - x_2) + D_1 (-x_3 x_1 + 2 x_1 x_2 + x_2 x_3 - x_2^2) + D_2 (x_3 x_1 + 2 x_1 x_2 - x_2 x_3 - x_1^2) + \dots \quad (59)$$

As constantes B_{ij} , C_{ij} e D_{ij} determinam-se a partir de dados binários e as constantes C , D_1 e D_2 a partir de dados ternários. Na prática o cálculo de $\log (\gamma_2/\gamma_1)$ é simples, pois os últimos termos são sempre pequenos e muitas vezes desprezáveis. Por permutação cíclica dos índices obtêm-se as expressões de $\log (\gamma_3/\gamma_2)$ e de $\log (\gamma_1/\gamma_3)$.

As equações de LI e COULL (31) aplicáveis a sistemas ternários têm a forma:

$$\Gamma \log \gamma_1 = \frac{\left(\frac{k_{12}}{b_1}\right) \left(\frac{b_2}{b_1}\right) x_2^2 + \left(\frac{k_{13}}{b_1}\right) \left(\frac{b_3}{b_1}\right) x_3^2}{\left[x_1 + \left(\frac{b_2}{b_1}\right) x_2 + \left(\frac{b_3}{b_1}\right) x_3\right]^2} + \frac{\left[\left(\frac{k_{12}}{b_1}\right) \left(\frac{b_3}{b_1}\right) + \left(\frac{k_{13}}{b_1}\right) \left(\frac{b_2}{b_1}\right) - \left(\frac{k_{23}}{b_1}\right)\right] x_2 x_3}{\left[x_1 + \left(\frac{b_2}{b_1}\right) x_2 + \left(\frac{b_3}{b_1}\right) x_3\right]^2} \quad (60)$$

$$T \log \gamma_2 = \frac{\left(\frac{k_{12}}{b_2}\right) \left(\frac{b_1}{b_2}\right) x_1^2 + \left(\frac{k_{23}}{b_2}\right) \left(\frac{b_3}{b_2}\right) x_3^2}{\left[x_2 + \left(\frac{b_1}{b_2}\right) x_1 + \left(\frac{b_3}{b_2}\right) x_3\right]^2} + \frac{\left[\left(\frac{k_{12}}{b_2}\right) \left(\frac{b_3}{b_2}\right) + \left(\frac{k_{23}}{b_2}\right) \left(\frac{b_1}{b_2}\right) - \left(\frac{k_{13}}{b_2}\right)\right] x_1 x_3}{\left[x_2 + \left(\frac{b_1}{b_2}\right) x_1 + \left(\frac{b_3}{b_2}\right) x_3\right]^2} \quad (61)$$

$$T \log \gamma_3 = \frac{\left(\frac{k_{13}}{b_3}\right) \left(\frac{b_1}{b_3}\right) x_1^2 + \left(\frac{k_{23}}{b_3}\right) \left(\frac{b_2}{b_3}\right) x_2^2}{\left[x_3 + \left(\frac{b_1}{b_3}\right) x_1 + \left(\frac{b_2}{b_3}\right) x_2\right]^2} +$$

$$+ \frac{\left[\left(\frac{k_{13}}{b_3}\right) \left(\frac{b_2}{b_3}\right) + \left(\frac{k_{23}}{b_3}\right) \left(\frac{b_1}{b_3}\right) - \left(\frac{k_{12}}{b_3}\right)\right] x_1 x_2}{\left[x_3 + \left(\frac{b_1}{b_3}\right) x_1 + \left(\frac{b_2}{b_3}\right) x_2\right]^2} \quad (62)$$

Supondo que k_{12} , k_{13} e k_{23} têm valores idênticos tanto num sistema binário como num sistema ternário, todas as constantes destas equações podem ser determinadas a partir dos dados sobre o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários.

Para prever o equilíbrio ternário a pressão constante parte-se da relação

$$P = p_1^0 x_1 \gamma_1 + p_2^0 x_2 \gamma_2 + p_3^0 x_3 \gamma_3 \quad (63)$$

juntamente com as equações 60, 61 e 62, utilizando um processo de aproximações sucessivas.

STEINHAUSER e WHITE (50) propuseram um método para correlacionar os dados sobre equilíbrio líquido-vapor de sistemas ternários com base na equação de Gibbs-Duhem.

HIRATA (25) apresentou um método para determinar a composição dos vapores de um sistema ternário a partir de dados relacionando o ponto de ebulição com a composição do sistema. Este método é uma extensão do que foi proposto por OTHMER, RICCIARDI e THAKAR (40) e pode ser também usado para correlacionar dados experimentais sobre sistemas ternários.

As equações de SPINTER, LU e GRAYDON (49) para correlacionar os dados sobre sistemas binários podem também ser usadas para a previsão do equilíbrio líquido-vapor em sistemas ternários.

BLACK (6) apresentou uma modificação das equações de van Laar, que mais tarde utilizou para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas ternários e de outros sistemas de n componentes, partindo apenas de dados sobre os componentes puros e as misturas binárias respectivas (7).

3.2 — SISTEMAS PARCIALMENTE MISCÍVEIS

Se o sistema ternário for parcialmente miscível, os melhores resultados na previsão do equilíbrio líquido-vapor obtêm-se por meio das equações que correlacionem satisfatoriamente o equilíbrio dos sistemas binários parcialmente miscíveis, ou seja, as que melhor se aproximem da curva $\gamma = K/x$ válida para a região em que o sistema apresenta duas fases líquidas. Para calcular os valores numéricos das constantes destas equações parte-se de dados sobre o equilíbrio líquido-vapor e os pontos de ebulição referentes às regiões em que os componentes dos sistemas binários respectivos e do sistema ternário sejam completamente miscíveis.

SIMBOLOGIA

A	constante das equações de van Laar, Margules, Scatchard e Hamer, e Prahl.
a	actividade.
a_{ij}	constante das equações de White e Li-Coull.
a, a'	constantes da equação de Clark.
B	constante das equações de van Laar, Margules, Scatchard e Hamer, Redlich e Kister, e Prahl.
b_i	constante das equações de White e Li-Coull.
b, b'	constantes da equação de Clark.
C	constante as equações de Redlich e Kister, Prahl e Margules.
D	constante da equação de Redlich e Kister.
f_i	fugacidade do componente i .
f_i^0	fugacidade do componente i puro à pressão e temperatura do sistema.
G	entalpia livre.
ΔG^E	diferença entre a entalpia livre da solução e a entalpia livre de uma solução ideal com a mesma composição e à mesma temperatura e pressão.
\bar{H}_i	entalpia parcial molar do componente i em solução.
H_i^0	entalpia molar do componente i puro no estado de referência.
ΔH	calor molar de mistura.
K	constante.
k_{ij}	constante das equações de White e Li-Coull.

\ln	logaritmo natural.
\log	logaritmo decimal.
n_i	número de moles do componente i .
P	pressão total sobre o sistema.
P_c	pressão crítica.
p	pressão parcial.
p_i^0	pressão de vapor do componente i puro à temperatura e pressão total do sistema.
R	constante dos gases perfeitos, $1,987 \text{ cal.mol}^{-1} (\text{°K})^{-1}$.
S	entropia de uma fase ou sistema.
T	temperatura absoluta.
T_c	temperatura crítica.
T_r	temperatura reduzida.
t	temperatura centígrada.
V	volume de uma fase ou sistema.
\bar{V}	volume molar.
\bar{V}_i	volume parcial molar do componente i em solução.
V_i^0	volume molar do componente i puro no estado de referência.
ΔV	variação de volume que acompanha a formação de uma molécula-grama de mistura.
X, X'	variáveis da equação de CLARK.
x_i	fracção molar do componente i na fase líquida.
Y, Y'	variáveis da equação de CLARK.
y_i	fracção molar do componente i na fase vapor.
Z_i	factor correctivo do coeficiente de actividade que tem em conta a densidade do líquido e os desvios à lei dos gases perfeitos.
z_i	volume relativo do componente i .
α	volatilidade relativa.
β	segundo coeficiente virial.
γ_i	coeficiente de actividade do componente i .
μ_i	potencial químico do componente i .
i, j	designação dos constituintes.
i, n	designação das fases.

BIBLIOGRAFIA

- Adam, N. K. e Guggenheim, E. A., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A139**, 218 (1933).
- Amick Jr., E. H., Weiss, M. A. e Kirshenbaum, M. S., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 969 (1951).
- Beatty, H. A. e Calingaert, G., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 504 (1934).
Beatty, H. A. e Calingaert, G., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 904 (1934).
- Benedict, M., Johnson, C. A., Solomon, E. e Rubin, L. C., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **41**, 371 (1945).
- Black, C., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 391 (1958).
- Black, C., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 403 (1958).
- Black, C., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 211 (1959).
- Carlson, C. H. e Colburn, A. P., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 581 (1942).
- Chao, K. C., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 93 (1958).
- Clark, A. M., *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 718 (1945).
- Clark, A. M., *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 742 (1946).
- Colburn, A. P., «Chemical Engineer's Handbook», McGraw-Hill, New York, 1950, p. 529.
- Colburn, A. P. e Schoenborn, E. M., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **41**, 421 (1945).
- Denbigh, K. G., «The Principles of Chemical Equilibrium», Cambridge University Press, 1961.
- Edwards, B. S., Hashmall, F., Gilmont, R. e Othmer, D. F., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 194 (1954).
- Ellis, S. R. M. e Garbett, R. D., *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 385 (1960).
- Gilliland, E. R., «Elements of Fractional Distillation», McGraw-Hill, New York, 1950.
- Gilmont, R., Weinman, E. A., Miller, E., Hashmall, F. e Othmer, D. F., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 120 (1950).
- Hála, E., Pick, J., Fried, V. e Vilím, O., «Vapour-Liquid Equilibrium», Pergamon Press, London, 1958.
- Herington, E. F. G., *J. Inst. Petroleum*, **37**, 457 (1951).
- Herington, E. F. G., *J. Appl. Chem. (London)*, **2**, 19 (1952).
- Hipkin, H. e Myers, H. S., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2524 (1954).
- Hirata, M., *Chem. Eng. (Japan)*, **13**, 138 (1949).
- Hirata, M., *Japan Sci. Rev., Ser. I*, **2**, 265 (1952).
- Hirata, M., *A. I. Ch. E. Journal*, **1**, 354 (1955).
- Ibl, N. V. e Dodge, B. F., *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 120 (1953).
- Keyes, F. G., Smith, L. B. e Gerry, H. T., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **70**, 319 (1936).
- Kretschmer, C. B. e Wiebe, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1793 (1949).
- Levy, R. M., *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 928 (1941).
- Lewis, G. N. e Randall, M., «Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances», McGraw-Hill, New York, 1923.
- Li, Y.-M. e Coull, J., *J. Inst. Petroleum*, **34**, 692 (1948).
- Ljunglin, J. J. e Van Ness, H. C., *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 531 (1962).
- Margules, M., *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. Kl., Abt. II*, **104**, 1243 (1895).
- Mayo, F. R. e Lewis, F. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1949).
- Nord, M., *Chem. Eng. Progr., Symposium Ser.*, **48**, 55 (1952).
- Norrish, R. S. e Twigg, G. H., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 201 (1954).
- Othmer, D. F., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 841 (1940).
- Othmer, D. F. e Gilmont, R., *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 858 (1944).

39. Othmer, D. F. e Gilmont, R., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2118 (1948).
40. Othmer, D. F., Ricciardi, L. G. e Thakar, M. S., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1815 (1953).
41. Pearce, E. J. e Gerster, J. A., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1418 (1950).
42. Pierotti, G. J., Deal, C. H. e Derr, E. L., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 95 (1959).
43. Prahl, W. H., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1767 (1951).
44. Redlich, O. e Kister, A. T., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 341 (1948).
Redlich, O. e Kister, A. T., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345 (1948).
45. Scatchard, G., *Chem. Rev.*, **8**, 321 (1931).
46. Scatchard, G. e Hamer, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1805 (1935).
47. Scatchard, G. e Raymond, C. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1278 (1938).
48. Smith, T. E. e Bonner, R. F., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2867 (1949).
49. Spinner, I. H., Lu, B. C. Y. e Graydon, W. F., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 147 (1956).
50. Steinhauser, H. H. e White, R. R., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 2912 (1949).
51. Sweeney, R. F. e Rose, A., *A. I. Ch. E. Journal*, **9**, 390 (1963).
52. Tao, L. C., *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 307 (1961).
53. Thijssen, H. A. C., *Chem. Eng. Sci.*, **4**, 75 (1955).
54. Van Laar, J. J., *Z. Physik. Chem.*, **72**, 723 (1910).
Van Laar, J. J., *Z. Physik. Chem.*, **83**, 599 (1913).
55. Van Ness, H. C., *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 225 (1959).
56. Van Ness, H. C., *Chem. Eng. Sci.*, **11**, 118 (1959).
57. Wall, F. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 2050 (1944).
58. Watson, K. M., *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 398 (1943).
59. White, R. R., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **41**, 564 (1945).
60. Wohl, K., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **42**, 215 (1946).
61. Yu, K. T. e Coull, J., *Chem. Eng. Progr., Symposium Ser.*, **48**, 38 (1952).
62. Zawidski, J., *Z. Physik. Chem.*, **35**, 129 (1900).

SUMMARY

The basic thermodynamic relationships expressing mathematically the equilibrium between the liquid and vapour phase of a system are presented. The methods for the correlation and prediction of both binary and ternary data are reviewed. Reference is made to the treatment required for partially miscible systems and to nonideal vapour phase.