

... **Coleção UAB–UFSCar**

..... **Engenharia Ambiental**

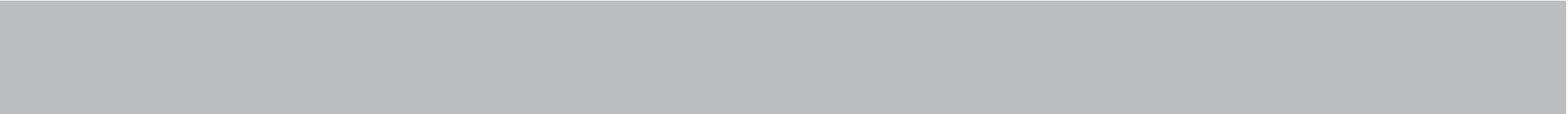
..... **Termodinâmica aplicada**

: **Paulo Waldir Tardioli**

: **Termodinâmica
para Engenharia**

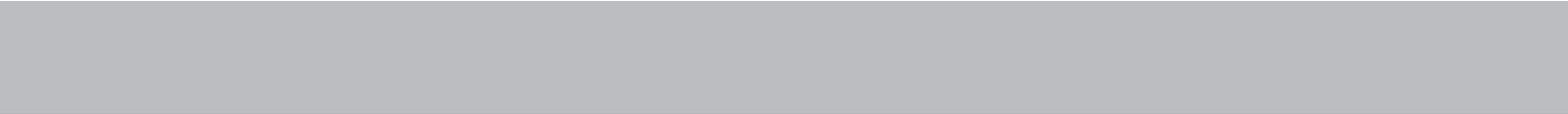
: **um curso introdutório**





Termodinâmica para Engenharia

um curso introdutório





Reitor

Targino de Araújo Filho

Vice-Reitor

Adilson J. A. de Oliveira

Pró-Reitora de Graduação

Claudia Raimundo Reyes



Secretária de Educação a Distância - SEaD

Aline M. de M. R. Reali

Coordenação SEaD-UFSCar

Daniel Mill

Denise Abreu-e-Lima

Glauber Lúcio Alves Santiago

Joice Otsuka

Marcia Rozenfeld G. de Oliveira

Sandra Abib

Vânia Paula de Almeida Neris

Coordenação UAB-UFSCar

Daniel Mill

Denise Abreu-e-Lima

Coordenador do Curso de Engenharia Ambiental

Luiz Márcio Poiani

UAB-UFSCar

Universidade Federal de São Carlos

Rodovia Washington Luís, km 235

13565-905 - São Carlos, SP, Brasil

Telefax (16) 3351-8420

www.uab.ufscar.br

uab@ufscar.br

Paulo Waldir Tardioli

Termodinâmica para Engenharia

um curso introdutório

São Carlos
2013

© 2011, Paulo Waldir Tardioli

Concepção Pedagógica

Daniel Mill

Supervisão

Douglas Henrique Perez Pino

Equipe de Revisão Linguística

Clarissa Galvão Bengtson

Daniel William Ferreira de Camargo

Gabriela Aniceto

Letícia Moreira Clares

Sara Naime Vidal Vital

Equipe de Editoração Eletrônica

Izís Cavalcanti

Equipe de Ilustração

Maria Julia Barbieri Mantoanelli

Capa e Projeto Gráfico

Luís Gustavo Sousa Sguissardi

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	11
UNIDADE 1: Conceitos e Definições	
1.1 Primeiras palavras.....	15
1.2 Problematizando o tema	15
1.3 Sistema Termodinâmico e Volume de Controle	15
1.4 Estado e Propriedades de uma Substância	17
1.5 Equilíbrio, Processos e Ciclos	18
1.6 Unidades	19
1.7 Energia.....	22
1.7.1 Energia Cinética.....	22
1.7.2 Energia Potencial.....	23
1.8 Pressão	24
1.9 Temperatura	26
1.9.1 Escalas de Temperatura Relativa: Escala Celsius e Escala Fahrenheit . . .	26
1.9.2 Escalas de Temperatura Absoluta: Escala Kelvin e Escala Rankine	27
1.10 Considerações finais.....	28
1.11 Estudos complementares	28

UNIDADE 2: Propriedades de Substâncias Puras

2.1	Primeiras palavras.....	31
2.2	Problematizando o tema	31
2.3	Superfície p-v-T.....	32
2.4	Projeções da Superfície p-v-T	33
2.5	Mudanças de Fase de uma Substância Pura.....	34
2.6	Regra das Fases de Gibbs	37
2.7	Estimativa de Pressões de Vapor.....	37
2.8	Cálculo de Propriedades na Região Bifásica	38
2.9	Tabelas de Propriedades Termodinâmica.....	39
2.10	Equações de Estado (Relação p-v-T)	40
2.10.1	Equação de Estado do Gás Ideal.....	40
2.10.2	Equação do Virial	41
2.10.3	Equações de Estado Cúbicas	42
2.10.4	Equações de Estado para Líquidos Puros.....	46
2.11	Considerações finais.....	48
2.12	Estudos complementares	48

UNIDADE 3: Leis da Termodinâmica e suas Aplicações

3.1	Primeiras palavras.....	53
3.2	Problematizando o tema	53

3.3	Calor e Trabalho	53
3.3.1	Calor	54
3.3.2	Trabalho.....	54
3.4	Primeira Lei da Termodinâmica	57
3.4.1	Balço de Energia para Sistemas Fechados.....	58
3.4.2	Definição de Entalpia	60
3.4.3	Balço de Energia para Sistemas Abertos	62
3.4.4	Processos a Volume Constante e Pressão Constante	65
3.4.5	Capacidades Caloríficas e o Cálculo de Δu e Δh	66
3.4.6	Processos envolvendo Gases Ideais	69
3.4.7	Calores Latentes de Substâncias Puras.....	71
3.4.8	Aplicações.....	73
3.5	Considerações finais.....	78
3.6	Estudos complementares	78

UNIDADE 4: Entropia

4.1	Primeiras palavras.....	81
4.2	Problematizando o tema	82
4.3	Enunciados da Segunda Lei da Termodinâmica.....	82
4.3.1	Enunciado de Clausius da Segunda Lei	83
4.3.2	Enunciado de Kelvin-Planck da Segunda Lei	83
4.3.3	Enunciado da Entropia da Segunda Lei	84
4.4	Máquinas Térmicas	85
4.5	Refrigeradores ou Bombas de Calor	87
4.6	Máquina de Carnot	89

4.7	Escala Termodinâmica de Temperatura	92
4.8	Entropia	97
4.8.1	Entropia para Processos que Percorrem um Ciclo	98
4.8.1.1	Processos Reversíveis Isotérmicos de Transferência de Calor	100
4.8.1.2	Processos Adiabáticos Reversíveis	101
4.8.1.3	Variação de Entropia de Substâncias Puras	103
4.8.1.4	Variação de Entropia de Líquidos, Sólidos e Gases Ideais	104
4.8.2	Balço de Entropia	107
4.8.2.1	Balço de Entropia para Sistemas Fechados	108
4.8.2.2	Balço de Entropia para Volumes de Controle	108
4.9	Considerações finais	110
4.10	Estudos complementares	110

UNIDADE 5: Termodinâmica do Equilíbrio de Fases

5.1	Primeiras palavras	113
5.2	Problematizando o tema	113
5.3	Misturas e Soluções	114
5.3.1	Unidades de Concentração	114
5.3.2	Equações de Estado (EDE) para sistemas multicomponentes	115
5.3.2.1	Regras de mistura	115
5.3.2.2	Regras de misturas baseadas em propriedades pseudocríticas	116
5.3.2.3	Diagramas generalizados para misturas	117
5.3.3	Estimativa do volume específico de mistura de líquido (v_m)	117
5.3.4	Solução ideal e mistura de gases ideais	120
5.3.5	Propriedades parciais molares	121
5.3.5.1	Volume parcial molar	122
5.3.5.2	Definição geral de propriedades parciais molares	124

5.3.6	Potencial Químico	126
5.3.7	Fugacidade	128
5.4	Critérios de Equilíbrio de Fases	134
5.5	Equilíbrio líquido-vapor para espécies puras	137
5.6	Fugacidade e coeficiente de fugacidade para espécies em solução	140
5.7	Misturas líquidas reais	151
5.8	Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)	160
5.9	Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)	166
5.10	Líquidos e gases em equilíbrio com sólidos	169
5.11	Considerações finais	172
5.12	Estudos complementares	173

UNIDADE 6: Equilíbrio Químico

6.1	Primeiras palavras	177
6.2	Problematizando o tema	177
6.3	Coordenada de Reação	178
6.4	Critérios de Equilíbrio Termodinâmico em um Sistema Reacional	181
6.5	Aplicação dos Critérios de Equilíbrio usando o Conceito de Grau de Avanço, ξ	183
6.6	Determinação de ΔG°	185

6.7	Relação entre as Constantes de Equilíbrio e a Composição	189
6.7.1	Reações em Fase Gasosa	189
6.7.2	Reações em Fase Líquida	191
6.8	Considerações finais.....	192
6.9	Estudos complementares	193
REFERÊNCIAS	195
APÊNDICES	199

APRESENTAÇÃO

A Termodinâmica é a ciência que estuda o calor, o trabalho e as propriedades das substâncias relacionadas ao calor e ao trabalho.

A Termodinâmica nasceu com a necessidade de descrever a operação das máquinas a vapor e de avaliar o limite do seu desempenho. Os princípios observados para estas máquinas foram generalizados em postulados, conhecidos como 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica. A base da Termodinâmica é a observação experimental, seus postulados não têm prova do ponto de vista matemático (SMITH, VAN NESS & ABBOTT, 2000).

Neste livro, inicialmente aprenderemos o vocabulário aplicado à Termodinâmica e os conceitos básicos, necessários ao desenvolvimento de seus princípios fundamentais. A seguir, estudaremos as propriedades de substâncias puras que mudam de fase, e como obter essas propriedades a partir de tabelas e equações; revisaremos a equação de estado para gás ideal e apresentaremos as equações de estado para gases não ideais. Em grande parte estaremos concentrados nas Leis da Termodinâmica – a Primeira Lei da Termodinâmica e a Segunda Lei da Termodinâmica. A Primeira Lei da Termodinâmica estuda as diferentes formas de energia (cinética, potencial, interna) e é aplicada no cálculo das necessidades de calor e trabalho para processos físicos e químicos. A Segunda Lei da Termodinâmica diz respeito à possibilidade de ocorrência de um determinado fenômeno, ou seja, ela mostra se uma transformação é possível ou não de ocorrer. Outros cálculos importantes em Engenharia, como a determinação das condições de equilíbrio para reações químicas, da transferência de espécies químicas entre fases, etc., se baseiam na aplicação das duas Leis Fundamentais.

Veremos os principais conceitos envolvidos no equilíbrio de fases – equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido, sólido-líquido. Importantes processos industriais requerem a separação de componentes de misturas fluidas a partir de operações unitárias. Por exemplo, a destilação, cujo objetivo é separar componentes de uma mistura líquida por diferenças em suas volatilidades; a absorção, que objetiva extrair um componente de uma mistura gasosa o dissolvendo em líquido; a extração, cujo objetivo é retirar um componente de uma mistura líquida, transferindo-o para outro líquido; e a lixiviação, onde se extrai um componente de uma mistura sólida por meio de um solvente líquido.

Estudaremos ainda o equilíbrio das reações químicas com o objetivo de obter ferramentas adequadas ao cálculo de conversões de equilíbrio. Em um processo químico industrial, estamos interessados em obter, a partir de matérias-primas, um produto desejado com um valor agregado. A Termodinâmica dá-nos

informação a respeito do calor de reação e da conversão máxima possível, ou seja, a conversão de equilíbrio. Se a análise Termodinâmica indicar um alto rendimento no equilíbrio, pode ser economicamente viável estudar-se o processo, escolhendo apropriadamente o tipo de reator, as condições de operação, etc.

Em cada unidade serão apresentados exemplos que auxiliarão o leitor na fixação dos conceitos abordados. A grande maioria desses exemplos foi retirada – e algumas vezes adaptada – de excelentes obras de Termodinâmica, listadas no final deste livro.

UNIDADE 1

Conceitos e Definições

1.1 Primeiras palavras

Nesta unidade serão apresentados alguns conceitos fundamentais e definições que serão utilizados ao longo deste livro. O objetivo é familiarizar o leitor com o vocabulário frequentemente utilizado no estudo da Termodinâmica. Será realizada uma breve revisão de sistemas de unidades (métrico e inglês), pressão e temperatura.

1.2 Problematizando o tema

O princípio da conservação de energia, uma das leis fundamentais da natureza, é responsável pela contabilização da energia total do universo. De acordo com essa lei, na ausência de efeitos relativísticos, a energia total do universo é constante, não pode ser criada ou destruída, apenas convertida de uma forma a outra (na verdade, rigorosamente é o total massa-energia que se conserva – Einstein demonstrou a equivalência massa-energia em sua famosa equação $E = mc^2$; mas esses efeitos só são significativos em processos envolvendo altíssimas energias, e serão desprezados neste livro de Termodinâmica Clássica). Assim, se, por exemplo, um automóvel em alta velocidade colide contra um muro de contenção numa rodovia, e para repentinamente, sua energia cinética será convertida em outra forma de energia. Você saberia responder que forma de energia é esta? O estudante de Engenharia deve estar familiarizado com as diferentes formas de energia que uma determinada substância pode adquirir durante um dado processo e como a energia pode ser convertida de uma forma a outra. Por exemplo, como a energia da queima de um combustível, fornecida à água numa caldeira, pode ser transformada em energia elétrica?

Um telejornal noticia: “Os termômetros da cidade de São Paulo registraram nesta última madrugada 27°F (graus Fahrenheit)”. Você saberia dizer se estamos no verão ou no inverno? Atualmente, há dois sistemas de unidades em uso, sistema internacional de unidades (SI) ou métrico e o sistema inglês. Frequentemente o estudante de Engenharia se deparará com estes sistemas de unidade e, na resolução de um dado problema, é necessário que todas as grandezas físicas estejam expressas no mesmo sistema. Assim, o estudante deve estar familiarizado com a conversão de unidades.

1.3 Sistema Termodinâmico e Volume de Controle

Um *sistema termodinâmico* é uma porção fixa de matéria, sobre a qual nossa atenção é dirigida. Toda matéria e o espaço externo ao sistema são

chamados de *vizinhança*. O sistema é separado da vizinhança pelas *fronteiras do sistema*, as quais podem ser fixas ou móveis.

A Figura 1.1 mostra o exemplo de um sistema (gás contido em um conjunto cilindro-pistão). A fronteira deste sistema (linha pontilhada) é móvel, pois se retirarmos o peso, o pistão se deslocará para cima, aumentando o volume ocupado pelo gás.

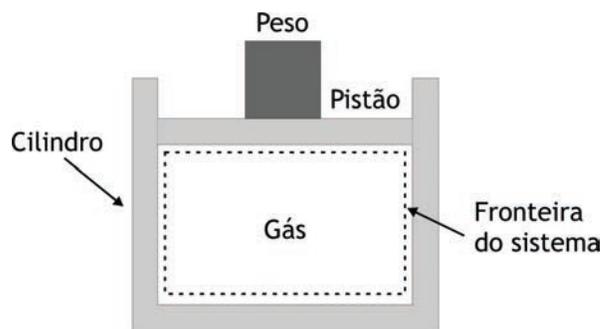


Figura 1.1 Exemplo de um sistema – gás contido em um cilindro.

A Termodinâmica estuda as interações de um sistema com suas vizinhanças. Estas interações podem ocorrer por meio de transferência de energia (calor e trabalho) e/ou matéria. Se a fronteira do sistema permitir somente a transferência de calor e/ou trabalho, o sistema é dito fechado; se a fronteira não permitir nenhum tipo de transferência (energia e matéria), o sistema é dito isolado; e, se através do sistema houver escoamento (para fora ou para dentro) de matéria (massa), este é dito aberto.

Um *volume de controle* é um volume no espaço para o qual ou do qual uma substância escoar. O volume de controle pode ser um equipamento que apresenta um escoamento, como por exemplo, uma turbina, uma bomba, um compressor de ar, etc. A superfície do volume de controle é chamada *superfície de controle*, e esta permite fluxos de energia (calor e trabalho) e massa.

A Figura 1.2 mostra o exemplo de um volume de controle (turbina). A superfície de controle é representada pela linha pontilhada. Observe que há fluxo de massa (vapor d' água) através do equipamento, bem como saída de energia (trabalho de eixo).

Deve-se observar que *sistema* é definido quando se trata de uma quantidade fixa de massa e *volume de controle* quando a análise envolve fluxos de massa. Assim, os termos *sistema fechado* e *sistema aberto* são usados de forma equivalente aos termos *sistema* (massa fixa) e *volume de controle* (envolvendo fluxos de massa).

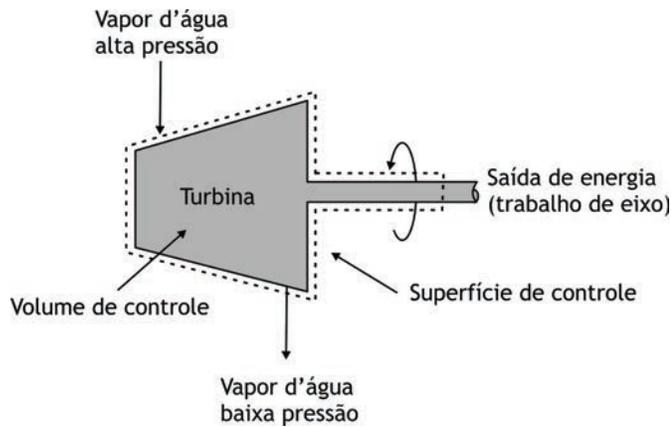


Figura 1.2 Exemplo de um volume de controle – turbina.

1.4 Estado e Propriedades de uma Substância

Uma substância qualquer (água, por exemplo) pode existir sob várias formas (fases): sólida, líquida ou gasosa.

Fase é uma quantidade de matéria totalmente homogênea, ou seja, tem a mesma composição e as mesmas propriedades físico-químicas em toda a sua extensão.

Uma substância pura pode existir em mais de uma fase (por exemplo, gelo, água líquida e vapor). Quando várias fases coexistem, estas se separam por meio das *fronteiras das fases*.

Em cada fase a substância pode existir em vários *estados*, por exemplo, a várias pressões e temperaturas. *Estado*, portanto, pode ser descrito por um conjunto de *propriedades* (qualquer grandeza físico-química) assumidas pela substância em um dado instante.

Uma *propriedade termodinâmica* é uma característica macroscópica de um sistema, como massa, volume, temperatura e pressão, para as quais um valor numérico é atribuído em um dado tempo sem o conhecimento do comportamento prévio (história) do sistema. Algumas propriedades são diretamente mensuráveis, tais como, *temperatura*, *pressão* e *volume*. Outras são obtidas indiretamente e serão estudadas nas próximas unidades, como exemplo, *energia interna*, *entalpia* e *entropia*.

As propriedades termodinâmicas podem ser divididas em *extensivas* e *intensivas*. Uma propriedade intensiva é aquela que independe da massa do sistema, como por exemplo, temperatura, pressão e densidade. Uma propriedade extensiva é aquela que depende da massa do sistema, como por exemplo, *massa* e *volume total*.

As propriedades extensivas por unidade massa são *propriedades intensivas*. Quando dividimos uma propriedade extensiva pela massa, o resultado será uma *propriedade específica*. Por exemplo, temos o volume específico, definido por:

$$v = \frac{\text{Volume}}{\text{massa}} \quad (1.1)$$

Uma propriedade extensiva será representada por uma letra maiúscula (exceção: massa, m) e uma propriedade intensiva por uma letra minúscula.

1.5 Equilíbrio, Processos e Ciclos

Equilíbrio termodinâmico caracteriza-se pela invariabilidade das propriedades do sistema com a posição e com o tempo. Para um sistema estar em *equilíbrio termodinâmico* deve existir equilíbrio mecânico, térmico, de fases e químico.

Quando o sistema muda de um estado de equilíbrio para outro, o sistema passa por um conjunto de estados chamado *processo*. Se na passagem de um estado a outro o desvio do equilíbrio é infinitesimal, ocorre um processo de *quase equilíbrio*, e cada estado do processo pode ser idealizado como um estado de equilíbrio. Classificar o processo como de *quase equilíbrio* ou de *não equilíbrio* depende de como o processo é realizado. Por exemplo, na Figura 1.3 se todas as massas m sobre o pistão são retiradas subitamente, o êmbolo se eleva rapidamente, ocorrendo um processo de *não equilíbrio* no gás (sistema). Entretanto, se retirarmos as diminutas massas uma de cada vez, o processo pode ser considerado como de *quase equilíbrio*.

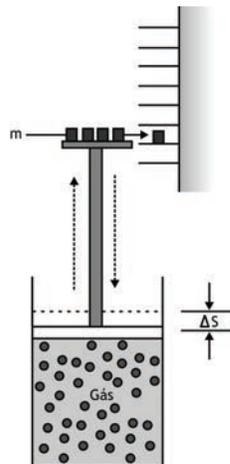


Figura 1.3 Expansão de um gás em um conjunto cilindro-pistão. Δs refere-se a uma pequena variação na posição do pistão (Adaptação de SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000).

Se durante um processo qualquer, uma dada propriedade termodinâmica se mantiver constante, o processo é denominado como:

- *Isotérmico*: a temperatura mantém-se constante.
- *Isobárico*: a pressão mantém-se constante.
- *Isocórico* ou *isométrico*: o volume mantém-se constante.

Quando um sistema, em dado estado inicial, passa por uma série de processos e retorna ao seu estado inicial, diz-se que ele percorreu um *ciclo*. As propriedades termodinâmicas do sistema, ao fim do ciclo, têm os mesmos valores que tinham no início (ver a Figura 1.4).

1.6 Unidades

Neste livro de Termodinâmica adotaremos o sistema de unidades chamado SI, abreviação para Sistema Internacional de Unidades. Neste sistema, massa, comprimento e tempo são considerados dimensões primárias e força secundária.

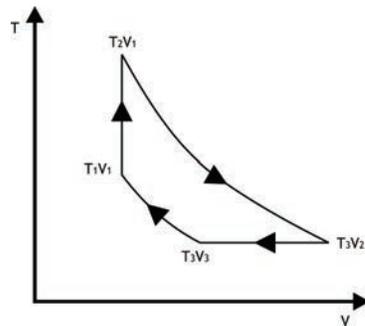


Figura 1.4 Ciclo termodinâmico.

As unidades básicas do SI para massa, comprimento e tempo são, respectivamente, *quilograma* (kg), *metro* (m) e *segundo* (s). A unidade SI de força é o *Newton* ($N = \text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2$). De acordo com a segunda lei do movimento de Newton,

$$F = ma \tag{1.2}$$

Em que F = força, m = massa e a = aceleração.

O Newton, N, é a força necessária para acelerar uma massa de 1 quilograma a uma taxa de 1 metro por segundo ao quadrado.

Embora as unidades SI sejam um padrão mundial, muitos dos dados coletados nos Estados Unidos (e em outros países) ainda estão em unidades inglesas.

A Tabela 1.1 lista as unidades das principais grandezas termodinâmicas no sistema SI e inglês, bem como os fatores de conversão entre as unidades.

Tabela 1.1 Fatores de Conversão de Unidades (f).

Grandeza	Símbolo	Unidade SI	Unidade inglesa	⁽¹⁾ f
Comprimento	L	m	ft ou in	0,3048 ou 0,0254
Massa	M	kg	lbm ou slug	0,4536 ou 14,59
Tempo	t	s	s	1
Área	A	m ²	ft ²	0,09290
Volume	V	m ³	ft ³	0,02832
Velocidade	V	m/s	ft/s	0,3048
Aceleração	a	m/s ²	ft/s ²	0,3048
Força, peso	F, W	N	lbf	4,4482
Densidade	→	kg/m ³	lbm/ft ³	16,02
Peso Específico	→	N/m ³	lbf/ft ³	157,1
Pressão	p	kPa	lbf/ft ² ou lbf/in ²	0,04788 ou 6,895
Temperatura	T	K	°R	0,5556
Trabalho, energia	W, E	J ou N.m	lbf.ft	1,356
Energia interna, entalpia, calor	U, H	J ou N.m	BTU	1055
Entropia	S	J/K	BTU/°R	1899
Potência	\dot{m}	W	lbf.ft/s ou HP	1,356 ou 745,7
Fluxo de calor	\dot{m}	W ou J/s	BTU/s	1055
Fluxo de massa	\dot{m}	kg/s	lbm/s	0,4536
Vazão volumétrica	Q _v	m ³ /s	ft ³ /s	0,02832
Calor específico	c	kJ/kg.K	BTU/lbm.°R	4,187
Entalpia específica	h	kJ/kg	BTU/lbm	2,326
Entropia específica	s	kJ/kg.K	BTU/lbm.°R	4,187
Volume específico	v	m ³ /kg	ft ³ /lbm	0,06242

⁽¹⁾Unidade SI = f x Unidade Inglesa

Fonte: Adaptação de Potter, M. C.; Scott, E. P. *Termodinâmica*, São Paulo: Thomson Learning, 2006.

No sistema inglês de unidades, a unidade de tempo é o *segundo* (s); a unidade básica de comprimento é o *pé* (ft) e a unidade de massa é a *libra-massa* (lbm). A *polegada* (in) é definida em termos de pé por: 12 in = 1 ft.

No sistema de unidades inglês de engenharia, *força* é tratada como uma dimensão independente adicional em conjunto com comprimento, tempo e massa. A *libra-força* (lbf) é definida como a força necessária para acelerar 1 libra-massa em 32,1740 ft/s². Neste caso, deve-se incluir na Lei de Newton uma constante dimensional de proporcionalidade de modo a torná-la consistente com a seguinte definição:

$$F = \frac{ma}{g_c} \quad (1.3)$$

$$\text{Então, } 1(\text{lbf}) = \frac{1}{g_c} \times 1(\text{lbm}) \times 32,1740(\text{ft})(\text{s})^{-2}$$

$$\text{e } g_c = 32,1740(\text{lbm})(\text{ft})(\text{lbf})^{-1}(\text{s})^{-2}$$

Como força e massa são conceitos diferentes, 1 libra-força e 1 libra-massa são grandezas diferentes, e suas unidades não se cancelam mutuamente. Quando uma equação possui as duas unidades, *lbf* e *lbm*, a constante dimensional g_c deve também aparecer na equação para torná-la dimensionalmente correta.

Exemplo 1.1 Determine o peso de um automóvel popular cuja massa é de 2300 lbm em um local onde a aceleração da gravidade é de 32,0 ft/s².

Solução:

Inserindo os valores na Equação (1.3) e usando a constante dimensional g_c , obtemos:

$$F = \frac{mg}{g_c} = \frac{2300(\text{lbm}) \times 32,0(\text{ft}/\text{s}^2)}{32,1740 \frac{\text{lbm.ft}/\text{s}^2}{\text{lbf}}} = 2.287,56 \text{ lbf}$$

Exemplo 1.2 Um astronauta pesa 133,5 N na Lua, onde a aceleração da gravidade é $g = 1,632 \text{ m/s}^2$. Qual é a massa do astronauta?

Solução:

Fazendo-se $a = g$ na Equação (1.3) e isolando-se a massa “m”, tem-se:

$$m = \frac{F}{g} = \frac{133,5 \text{ N}}{1,632 \text{ m/s}^2} = 81,80 \text{ Nm}^{-1}\text{s}^2$$

Lembre-se que no sistema de Unidades SI g_c é igual à unidade.

Sabendo-se que $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$, então, $m = 81,80 \text{ kg}$

1.7 Energia

Em Termodinâmica os sistemas podem ser estudados sob o ponto de vista *macroscópico* ou *microscópico*.

A abordagem macroscópica (adotada neste livro) trata do comportamento global do sistema, sem se preocupar com modelos de estrutura molecular, atômica ou subatômica. Essa abordagem é chamada de *Termodinâmica Clássica*.

A abordagem microscópica leva em consideração a estrutura da matéria, caracterizando por meios estatísticos o comportamento médio das partículas e relacionando-o com o comportamento macroscópico. Essa abordagem é chamada *Termodinâmica Estatística*.

Embora o termo energia seja de uso corriqueiro e seu significado nos seja familiar, a definição correta de energia requer uma análise do sistema do ponto de vista microscópico. A energia acumulada num sistema é uma combinação de três formas de energia:

- *Energia potencial intermolecular*: associada às forças entre as moléculas;
- *Energia cinética molecular*: associada à velocidade de translação das moléculas;
- *Energia intramolecular*: associada com a estrutura molecular e atômica de cada molécula.

Do ponto de vista macroscópico, interessa-nos quanto da energia acumulada num sistema é transferida para outro, por exemplo, na forma de calor, e quais as mudanças nas propriedades do sistema foram ocasionadas por essa transferência.

1.7.1 Energia Cinética

Supondo propriedades uniformes em todo o sistema, a energia cinética (E_C) é dada por:

$$E_C = \frac{1}{2} m \mathbf{V}^2 \quad (1.4)$$

Em que \mathbf{V} é a *velocidade* de cada elemento de massa da substância, admitida constante em todo o sistema.

1.7.2 Energia Potencial

É a energia gravitacional que um sistema possui em decorrência da altura “z” acima de um ponto de referência escolhido arbitrariamente. Ela é determinada pela equação:

$$E_p = mgz \quad (1.5)$$

A energia associada à translação, à rotação e à vibração de moléculas, elétrons, prótons e nêutrons, e a energia química de ligação entre átomos e partículas subatômicas é chamada de *energia interna*, representada pela letra “U”.

A energia interna, assim como pressão e temperatura, é uma propriedade de fundamental importância. Uma substância tem sempre energia interna, entretanto, não nos interessa seu valor absoluto, mas sim, a variação desta energia em função de um dado processo.

Uma lei de grande importância, usada no estudo de sistemas isolados, é a *lei da conservação de energia*, que afirma que a energia não pode ser criada ou destruída, somente convertida de uma forma em outra:

$$E_C + E_P + U = \text{constante} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{2} mV^2 + mgz + U = \text{constante} \quad (1.6)$$

Exemplo 1.3 Um automóvel A de 1.043 kg viajando a 110 km/h colide com a traseira de um automóvel B de 1.000 kg viajando a 90 km/h. Após a colisão, as velocidades dos automóveis A e B são 80 km/h e 100 km/h, respectivamente. Qual foi o aumento de energia interna, tomando os dois veículos como sistema?

Solução:

A energia cinética antes da colisão é:

$$\begin{aligned} E_{C1} &= \frac{1}{2} m_A V_A^2 + \frac{1}{2} m_B V_B^2 \\ &= \frac{1}{2} \times 1.043 \times 30,56^2 + \frac{1}{2} \times 1.000 \times 25^2 = 799.535,94 \text{ J} \end{aligned}$$

A energia cinética após a colisão é:

$$E_{C2} = \frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2$$

$$= \frac{1}{2} \times 1.043 \times 23,61^2 + \frac{1}{2} \times 1.000 \times 27,78^2 = 676.565,04 \text{ J}$$

Como os automóveis estão no mesmo referencial ($z = 0$), ΔE_p é nula, assim, pela conservação de energia,

$$\Delta E_c + \Delta U = 0 \Rightarrow \Delta U = E_{C1} - E_{C2} = 799.535,94 - 676.565,04$$

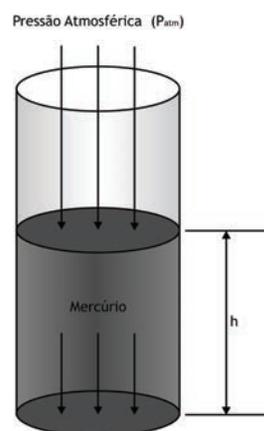
$$= 122.970,9 \text{ J ou } 123 \text{ kJ}$$

1.8 Pressão

A pressão “p” exercida por um fluido sobre uma superfície é definida como a força normal (perpendicular) exercida pelo fluido por unidade de área da superfície (ver Figura 1.5):

$$p = \lim_{\delta A \rightarrow \delta A'} \frac{\delta F_n}{\delta A} \quad (1.7)$$

Em que δA é uma área pequena; $\delta A'$ a menor área sobre a qual o fluido possa ser considerado como um meio contínuo; δF_n a componente normal da força sobre δA .



Pressão é exercida sobre o topo da coluna de mercúrio pela atmosfera e sobre o fundo da própria coluna pelo peso do mercúrio e pela atmosfera. A pressão exercida sobre a placa no fundo da coluna estática (sem movimento) de mercúrio é:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{Ah\rho g}{A} = \rho gh + p_{atm}$$

Em que p é a pressão no fundo da coluna, A é a área da seção reta da coluna, ρ é a densidade do fluido, g a aceleração da gravidade e h a altura da coluna de fluido.

Figura 1.5 Definição de pressão.

A unidade de pressão no SI é o *Pascal* ($\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$). A *atmosfera padrão* (atm) é igual a 101.325 Pa, ligeiramente maior que o *bar* (1 bar = 10^5 Pa).

No sistema inglês, a unidade de pressão é a lbf/in^2 , comumente abreviada como psi.

Nas medidas de pressão, usualmente utiliza-se manômetros tipo tubos em U (ver Figura 1.6). O princípio destes instrumentos baseia-se no fato de que uma coluna vertical de fluido, sob ação da gravidade, exerce uma pressão na sua base diretamente proporcional à sua altura.

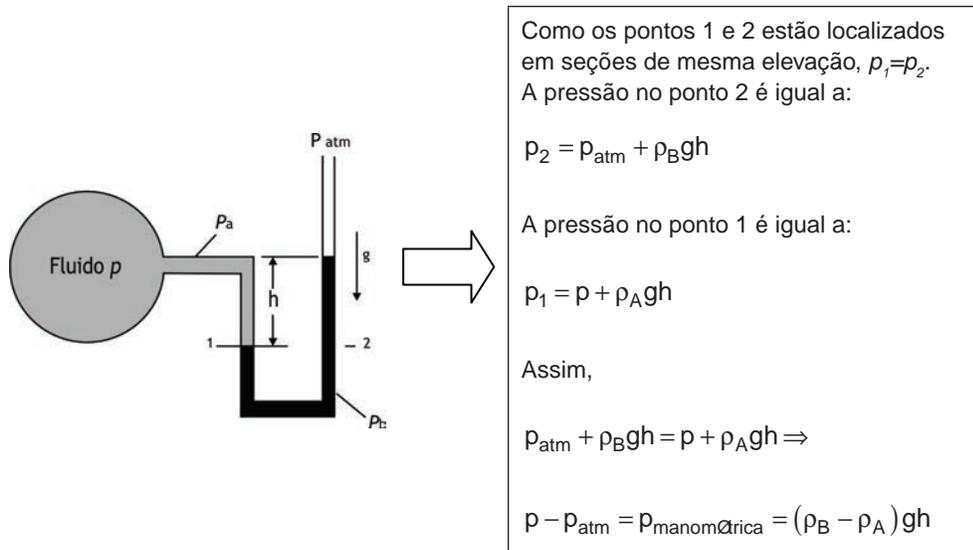


Figura 1.6 Manômetro tipo U para medição de pressão.

Esses medidores de pressão indicam a diferença entre a pressão absoluta e a atmosférica, chamada *pressão manométrica*. As pressões manométricas são facilmente convertidas em pressões absolutas pela simples adição da pressão atmosférica (ou barométrica): Pressão manométrica ($p_{\text{manométrica}}$) + pressão barométrica (p_{atm}) = pressão absoluta (p). Pressões absolutas devem ser sempre utilizadas nos cálculos termodinâmicos.

Exemplo 1.4 Um tanque esférico de raio igual a 6 m é utilizado para armazenar etanol a 25 °C ($\rho = 783 \text{ kg}/\text{m}^3$). Sabendo-se que a pressão na superfície livre do fluido é 101 kPa, qual a pressão no fundo do tanque?

Solução:

A pressão no fundo do tanque é igual à soma da pressão no topo do tanque e a pressão devido à coluna de etanol:

$$p = p_{\text{topo}} + \rho gh$$

$$= 101 \times 10^3 + 783 \times 9,8 \times 12 = 193081 \text{ Pa} = 193,1 \text{ kPa}$$

1.9 Temperatura

Temperatura pode ser definida como uma medida da agitação molecular de um sistema e exprime o seu potencial de transferência de energia na forma de calor. Entretanto, essa definição não nos transmite a intuição que temos de temperatura, ou seja, a sensação de “quente” ou “frio” quando tocamos um objeto ou quando ouvimos num telejornal que a temperatura prevista para o final de semana é de 30 °C ou 2 °C negativos.

Ao invés de nos preocuparmos com a definição de temperatura, vamos fazer uma discussão sobre igualdade de temperaturas.

Se dois objetos (um quente e um frio), isolados da vizinhança, são colocados em contato, suas propriedades (por exemplo, resistência elétrica) sofrerão mudanças até que se estabeleça um estado de equilíbrio entre os objetos, o equilíbrio térmico. Neste estado, não ocorrerá mais nenhuma mudança em suas propriedades e, postula-se que as temperaturas dos dois objetos são iguais.

Neste ponto, podemos introduzir a *Lei Zero da Termodinâmica*, que constitui a base para a medição de temperatura. Esta Lei postula que quando dois sistemas têm igualdade de temperatura com um terceiro sistema, suas temperaturas serão iguais entre si.

A temperatura de um sistema é usualmente medida com termômetros de bulbo de vidro, no interior do qual um líquido (mercúrio, álcool, etc.) se expande quando aquecido. Assim, o grau de aquecimento é indicado pelo comprimento da coluna de fluido. Valores numéricos são especificados para vários graus de aquecimento por meio de definições arbitrárias (escalas).

Para estabelecer uma escala de temperatura, atribui-se valores numéricos para os pontos de gelo (ponto de congelamento da água saturada com ar na pressão de 1 atm) e vapor da água (ponto de ebulição da água pura a 1 atm) e entre esses dois pontos escolhe-se um número de subdivisões, chamados graus.

1.9.1 Escalas de Temperatura Relativa: Escala Celsius e Escala Fahrenheit

Na escala Celsius atribui-se ao ponto de gelo o valor ZERO e ao ponto de vapor o valor 100. Divide-se este intervalo em 100 espaços iguais, chamados graus.

Na escala Fahrenheit atribui-se o valor 32 ao ponto de gelo e o valor 212 ao ponto de vapor. Divide-se o intervalo em 180 espaços iguais, também chamados graus.

A relação entre as escalas Fahrenheit e Celsius é:

$$t(^{\circ}\text{F}) = 1,8 t(^{\circ}\text{C}) + 32$$

Em que $^{\circ}\text{F}$ é graus Fahrenheit e $^{\circ}\text{C}$ é graus Celsius.

1.9.2 Escalas de Temperatura Absoluta: Escala Kelvin e Escala Rankine

As escalas absolutas de temperatura atribuem o valor ZERO à menor temperatura que se acredita poder existir. Esse valor mínimo de temperatura está relacionado às leis da Termodinâmica e ao comportamento do gás ideal (temas que serão abordados ao longo deste livro).

A escala absoluta, cuja unidade tem o mesmo tamanho de 1 grau da escala Celsius, é chamada Kelvin (unidade representada pela letra K), e a escala absoluta, cuja unidade tem o mesmo tamanho de 1 grau da escala Fahrenheit, é chamada Rankine (unidade representada pela letra R). A Figura 1.7 ilustra as relações entre temperaturas absolutas e relativas.

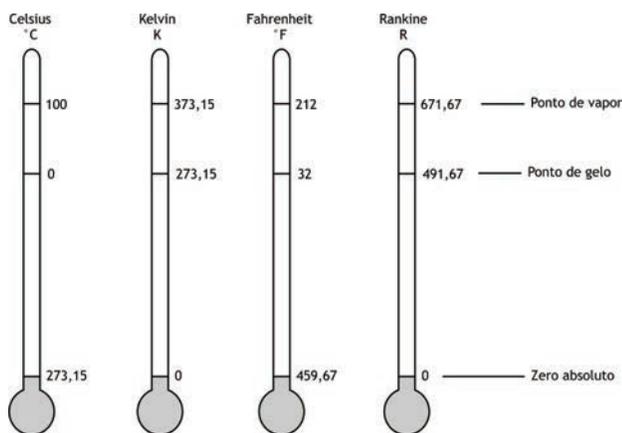


Figura 1.7 Relações entre escalas de temperatura

Fonte: Adaptação de SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000).

As relações entre as temperaturas são:

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

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

$$t(^{\circ}\text{F}) = 1,8 t(^{\circ}\text{C}) + 32$$

$$T(^{\circ}\text{R}) = 1,8 T(\text{K})$$

1.10 Considerações finais

Nesta unidade apresentamos termos correntemente utilizados em Termodinâmica. Vimos que uma porção de matéria, objeto de estudo, é chamada de *sistema*. Este pode interagir com as *vizinhanças* (tudo que é externo ao sistema), trocando matéria e/ou energia (nas formas de calor e trabalho). Se não houver transferência de massa, o sistema é dito *fechado*; se, ao contrário, houver transferência de massa, o sistema é dito *aberto*. Quando um sistema passa por um *processo*, mudando de um *estado* para outro, a energia pode apresentar-se sob diferentes formas (cinética, potencial e/ou interna), entretanto, a energia total do universo (sistema e vizinhanças) permanecerá sempre constante. Uma substância pura pode existir nas formas sólida, líquida ou gasosa, ou podem coexistir em *equilíbrio* com duas ou mais fases. Em cada fase, uma substância pura pode existir em vários *estados*, caracterizados por um conjunto de *propriedades termodinâmicas*, tais como temperatura e pressão. As unidades de temperatura no SI são o grau *Celsius* (escala relativa) ou o *Kelvin* (escala absoluta), e no sistema inglês são o grau *Fahrenheit* (escala relativa) ou o *Rankine* (escala absoluta). Pressão é definida como o quociente entre uma força normal ao objeto e a área superficial de contato. No SI a unidade de pressão é o *Pascal* (Pa) e no sistema inglês *libra-força* por *polegada* quadrada (lbf/in^2). Os medidores de pressão registram *pressões manométricas*, ou seja, diferenças entre *pressão absoluta* e *pressão atmosférica*. O instrumento utilizado para medição de pressão atmosférica é chamado *barômetro*.

1.11 Estudos complementares

Para um estudo mais detalhado sobre temperatura e pressão (definição, medição e manometria), o leitor poderá consultar:

BENEDICT, R. P. *Fundamentals of Temperature, Pressure, and Flow Measurements*, 3. ed., New York: Wiley, 1984.

SISSON, L. E.; PITTS, D. R. *Fenômenos de Transporte*, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.

BENNETT, C. O.; MYERS, J. E. *Fenômenos de Transporte: Quantidade de Movimento, Calor e Massa*, São Paulo: McGraw-Hill, 1978.

MUNSON, B. R.; YOUNG, D. F.; OKIISHI, T. H. *Fundamentos da Mecânica dos Fluidos*, São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

A internet também é uma fonte muito rica em informações. No site *KDB – Korea Thermophysical Properties Data Bank* (<http://infosys.korea.ac.kr/kdb/index.html>), o leitor poderá realizar conversões de unidades de uma forma muito rápida e simples.

UNIDADE 2

Propriedades de Substâncias Puras

2.1 Primeiras palavras

O conhecimento do comportamento das substâncias, através de suas propriedades, é essencial na análise de processos e sistemas termodinâmicos. O dimensionamento, ou a escolha, de equipamentos como turbinas, bombas, trocadores de calor, dentre outros, requer o conhecimento das propriedades do fluido de trabalho.

Propriedades termodinâmicas como *energia interna* (U), *entalpia* (H), *entropia* (S), e *energia livre de Gibbs* (G) podem ser calculadas a partir de propriedades diretamente mensuráveis (volume, pressão e temperatura). Dados experimentais de volume específico (v), temperatura (T) e pressão (p) relacionam-se por meio de expressões matemáticas conhecidas como *equações de estado* (relações p - v - T).

Nesta unidade, apresentaremos inicialmente a natureza geral do comportamento p - v - T de substâncias puras e na sequência apresentaremos algumas equações de estado que descrevem quantitativamente o comportamento de fluidos ideais e reais.

Veremos ainda como fazer estimativas de *pressões de vapor* e como obter propriedades termodinâmicas de substâncias puras a partir de tabelas de propriedades, a exemplo, a partir de tabelas de *vapor d'água saturado e superaquecido*.

2.2 Problematizando o tema

Façamos um experimento bem simples: coloquemos água da torneira em uma chaleira e deixemos um termômetro de mercúrio mergulhado na água. Levemos a chaleira ao fogo e visualizemos a temperatura da água durante o seu aquecimento. Observaremos que a temperatura irá subir até atingir 100 °C. A esta temperatura haverá a formação de bolhas – a água está fervendo. A partir desse ponto, a temperatura permanecerá constante até que toda água evapore. Qual a explicação para esse fenômeno? Sabe-se que ao nível do mar, a água, numa panela aberta, ferve a 100 °C, enquanto que numa panela de pressão ferve a 130 °C. E ainda, no topo de uma montanha de 6.000 m de altura, a água, numa panela aberta, ferveria a 80 °C. Tente explicar esse comportamento! Durante alguns processos de engenharia, a água circula através de equipamentos, assumindo as formas líquida e/ou gasosa. A água nestas diferentes formas (ou fases) apresenta propriedades termodinâmicas distintas e, o Engenheiro deve saber determinar, ou pelo menos estimar, o valor destas propriedades. A questão é como fazermos isso. Propriedades como temperatura, pressão e volume específico podem ser medidas diretamente usando-se instrumentos apropriados.

Entretanto, propriedades como entalpia, energia interna e outras, não podem ser medidas diretamente, pela falta de instrumentos para isso. Assim, devemos saber como calcular estas propriedades de forma indireta, usando dados de volume, temperatura e pressão, as quais se correlacionam entre si por meio de equações relativamente simples na maioria dos casos.

2.3 Superfície p-v-T

Dados experimentais de pressão, volume específico e temperatura (p-v-T), coletados para uma substância pura, podem ser representados como uma superfície tridimensional com $p = p(v, T)$, conforme mostra as Figuras 2.1 e 2.2.

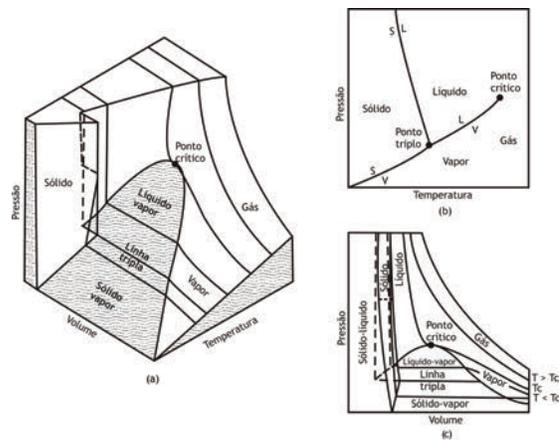


Figura 2.1 Superfície p-v-T e projeções para uma substância que se expande durante a solidificação - água, por exemplo. (a) Vista tridimensional. (b) Diagrama de fases. (c) Diagrama p-v (Adaptação de SONNTAG, R. E.; BORGNACKE, C.; VAN WYLEN, G. J. *Fundamentos da Termodinâmica*. São Paulo: Blucher, 2003).

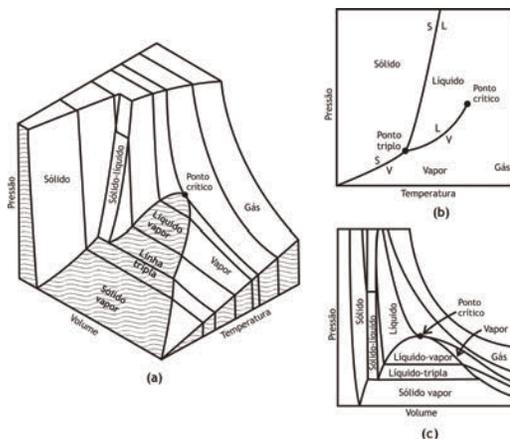


Figura 2.2 Superfície p-v-T e projeções para uma substância que se contrai durante a solidificação – maioria das substâncias. (a) Vista tridimensional. (b) Diagrama de fases. (c) Diagrama p-v (Adaptação de SONNTAG, R. E.; BORGNACKE, C.; VAN WYLEN, G. J. *Fundamentos da Termodinâmica*. São Paulo: Blucher, 2003).

As Figuras 2.1 e 2.2 apresentam regiões monofásicas nas superfícies p-v-T denominadas sólido, líquido e vapor. Entre as regiões monofásicas estão as regiões bifásicas (duas fases coexistindo em equilíbrio): sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor. As regiões bifásicas surgem quando há uma mudança de fase, tais como, *sublimação*, *fusão* e *vaporização*. Três fases podem coexistir em equilíbrio. Esse equilíbrio ocorre ao longo da *linha tripla*.

O estado no qual uma mudança de fase começa ou termina é denominado *estado de saturação*. A região em formato de sino tem seu ponto máximo no *ponto crítico*. A esquerda do ponto crítico tem-se a linha de *líquido saturado* e a direita a linha de *vapor saturado*. As coordenadas do ponto crítico são chamadas *temperatura crítica* (T_c) e *pressão crítica* (p_c). A temperatura crítica de uma substância pura é a maior temperatura na qual líquido e vapor coexistem em equilíbrio. Valores das propriedades no ponto crítico para várias substâncias são listados na Tabela B.1 do apêndice B.

2.4 Projeções da Superfície p-v-T

As Figuras 2.1 e 2.2 mostram também projeções bidimensionais das superfícies p-v-T no plano p-T (Figuras 2.1-b e 2.2-b) e no plano p-v (Figuras 2.1-c e 2.2-c).

A projeção no plano p-T gera um diagrama de propriedades conhecido como *diagrama de fases*. Neste diagrama, as regiões bifásicas são representadas por linhas contínuas e a linha tripla se resume a um ponto, denominado *ponto triplo*. Para a água, as coordenadas deste ponto são 273,16 K e 0,6113 kPa (SONNTAG, BORGNAKKE & VAN WYLEN, 2003).

A linha que representa a região bifásica sólido-líquido no diagrama de fases se inclina para a esquerda para substâncias que se expandem durante a solidificação e para a direita para substâncias que se contraem.

Nos diagramas p-v estão representadas três linhas contínuas de temperatura constante (isotermas): $T > T_c$, T_c e $T < T_c$. Para temperaturas inferiores a T_c a pressão se mantém constante ao longo de uma mudança de fase líquido-vapor e diminui continuamente com o aumento do volume específico. Para temperaturas maiores que T_c a pressão sofre uma redução contínua com o aumento do volume específico, não passando pela região bifásica. A isoterma crítica passa por um ponto de inflexão com inclinação nula no ponto crítico.

Outra projeção bidimensional não mostrada nas Figuras 2.1 e 2.2 é a projeção da superfície p-v-T no plano T-v, da qual se obtém um diagrama T-v (ver Figura 2.3).

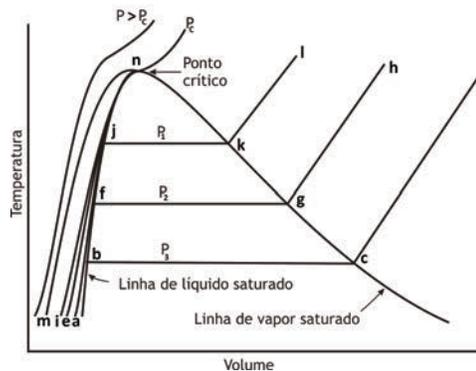


Figura 2.3 Diagrama T-v para a água mostrando as fases líquida e vapor (Adaptação de SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C.; VAN WYLEN, G. J. *Fundamentos da Termodinâmica*. São Paulo: Blucher, 2003).

Observando as linhas de pressão constante (isóbaras) nota-se que para pressões inferiores à pressão crítica (p_1 , p_2 e p_3) a pressão se mantém constante na região bifásica. Nas regiões monofásicas, para uma dada pressão, a temperatura aumenta continuamente com o volume específico. Para pressões superiores ou iguais à pressão crítica (p_c) a temperatura aumenta continuamente com o aumento do volume específico a uma dada pressão, não passando pela região bifásica líquido-vapor.

2.5 Mudanças de Fase de uma Substância Pura

Recordando, substância pura é aquela que apresenta composição química homogênea em cada uma das fases que ela pode existir: sólida, líquida ou gasosa. Um exemplo é a água pura, que pode existir nas fases sólida, líquida e gasosa, tendo as várias combinações destas fases a mesma composição química.

Consideremos um experimento onde a água inicialmente no estado sólido (gelo) esteja contida num conjunto cilindro-pistão. O cilindro é aquecido até que toda água vaporize (Figura 2.4). Durante todo experimento a pressão é mantida constante pelo deslocamento do pistão.

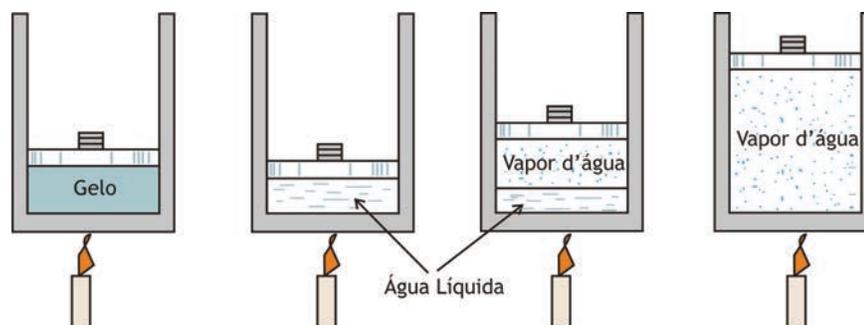


Figura 2.4 Mudança sólido-líquido-vapor para água pura a pressão constante.

Se partirmos com a água inicialmente a, por exemplo, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $0,1\text{ MPa}$, com o fornecimento constante de calor observam-se os seguintes fenômenos:

- elevação da temperatura até o início do derretimento do gelo ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- mudança da fase sólida para a fase líquida (fusão), com pressão e temperatura constantes e ligeira redução do volume específico (o volume específico da maioria das substâncias cresce durante o processo de fusão, mas a água é uma exceção);
- aumento da temperatura até o início da formação de vapor ($T = 99,6\text{ }^{\circ}\text{C}$), alcançando o estado de líquido saturado (pontos b, f e j na Figura 2.3);
- mudança de fase de líquido para vapor (vaporização), com pressão e temperatura constantes, e aumento significativo do volume específico. Quando todo líquido é vaporizado se atinge o estado de vapor saturado (pontos c, g e k na Figura 2.3);
- aumento adicional da temperatura e do volume específico, alcançando o estado de vapor superaquecido.

A temperatura e pressão na qual ocorre a vaporização da substância pura são chamadas *temperatura de saturação* e *pressão de saturação*. Para a água, a pressão de saturação (também chamada pressão de vapor) a $99,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ é $0,1\text{ MPa}$.

Os estados de líquido ao longo dos segmentos a-b, e-f e i-j (Figura 2.3) são chamados *líquido sub-resfriado* (o líquido está a uma temperatura menor que a da temperatura de saturação na pressão especificada) ou *líquido comprimido* (a pressão é superior à pressão de saturação na temperatura correspondente).

As misturas bifásicas líquido-vapor (pontos ao longo dos segmentos b-c, f-g, j-k, da Figura 2.3) podem ser distinguidas entre si pelo título (x), uma propriedade intensiva, definida como a razão entre a massa de vapor presente e a massa total da mistura:

$$x = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{líquido}} + m_{\text{vapor}}} \quad (2.1)$$

Para estados de líquido saturado, $x = 0$, e para estados de vapor saturado, $x = 1$.

Se uma substância existe como vapor na temperatura de saturação, ela é chamada de vapor saturado (seu título é 100%). Quando o vapor está a uma temperatura maior que a temperatura de saturação, é chamado vapor superaquecido. Gases são vapores superaquecidos.

Se a pressão inicial do gelo a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ for $0,260\text{ kPa}$, a transferência de calor ao gelo resulta em um aumento da temperatura até se atingir $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Neste ponto, o gelo passa diretamente para a fase vapor, em um processo chamado *sublimação* (BORGNAKKE, SONNTAG & VAN WYLEN, 2003).

Se a pressão inicial do gelo a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ for $0,6113$, fornecimento de calor fará com que a temperatura se eleve até $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir deste ponto (o ponto triplo), qualquer fornecimento adicional de calor resultará numa parte do gelo passando a líquido e outra passando a vapor. É possível, portanto, neste ponto a coexistência das três fases em equilíbrio (BORGNAKKE, SONNTAG & VAN WYLEN, 2003).

A discussão anterior é bem resumida pelo diagrama de fases (Figura 2.5), que mostra como as fases sólida, líquida e vapor podem coexistir em equilíbrio.

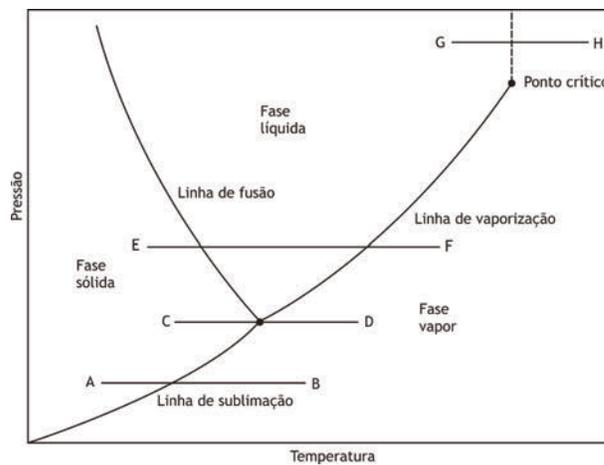


Figura 2.5 Diagrama p-T para uma substância com comportamento semelhante ao da água (Adaptação de SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C.; VAN WYLEN, G. J. *Fundamentos da Termodinâmica*. São Paulo: Blucher, 2003).

Ao longo das linhas de saturação há duas fases em equilíbrio, a saber:

- sublimação: sólida e vapor;
- fusão: sólida e líquida;
- vaporização: líquida e vapor.

A linha de vaporização termina no ponto crítico (T_c e p_c).

Se um processo à pressão constante é realizado a uma pressão abaixo do ponto triplo (A-B na Figura 2.5) a fase sólida passa diretamente para vapor. Ao longo da linha de pressão constante E-F, a substância primeiramente se liquefaz a uma temperatura e depois se vaporiza a uma temperatura mais alta. A linha de pressão constante C-D passa pelo ponto triplo e é somente neste ponto que as três fases coexistem em equilíbrio. Por último, a linha de pressão constante G-H

não cruza nenhuma fronteira de fases. Esta trajetória representa uma transição gradual da região de líquido para gás, ou seja, não inclui a etapa de vaporização, em que há uma variação brusca das propriedades termodinâmicas.

2.6 Regra das Fases de Gibbs

Quando duas fases são colocadas em contato, as espécies podem evaporar, condensar, dissolver ou precipitar, até que seja atingido um estado de equilíbrio, no qual a temperatura e a pressão das duas fases são iguais e a composição de cada fase é invariante com o tempo.

A *regra das fases de Gibbs* estabelece o número de propriedades termodinâmicas (variáveis intensivas) que devem ser especificadas para se estabelecer o estado intensivo de um sistema em equilíbrio. Ela é representada pela relação:

$$F = 2 - \pi + N \quad (2.2)$$

Em que F é o grau de liberdade do sistema, π é o número de fases e N é o número de espécies químicas.

Uma substância pura na região monofásica ($N = 1$ e $\pi = 1$) tem grau de liberdade igual a 2. Isso significa que se duas variáveis intensivas são especificadas, o estado do sistema estará caracterizado.

Uma substância pura na região bifásica ($N = 1$ e $\pi = 2$) tem grau de liberdade igual a 1. Portanto, o estado termodinâmico de um sistema estará caracterizado fixando-se uma variável intensiva. Considerando os estados de líquido saturado e vapor saturado de uma substância pura, vemos que a temperatura e a pressão de ambos os estados são iguais. Assim, no estado de saturação, pressão e temperatura não são variáveis independentes. Não há como alterar uma destas variáveis, mantendo-se constante a outra, e o sistema permanecer no estado saturado.

No ponto triplo o grau de liberdade é zero ($N = 1$ e $\pi = 3$). Nenhuma informação adicional acerca do sistema pode ser especificada e todas as variáveis intensivas estão fixadas. As três fases (sólida, líquida e gasosa) somente podem coexistir em equilíbrio a uma dada temperatura e pressão.

2.7 Estimativa de Pressões de Vapor

A *pressão de vapor* (p^{vap}) ou *pressão de saturação* (p^{sat}) de uma espécie é uma medida da sua volatilidade, ou seja, o grau no qual a espécie tende a se

transferir de um estado líquido (ou sólido) para um estado vapor. Quanto maior a pressão de vapor a uma dada temperatura, maior a volatilidade da espécie. O conhecimento de pressões de vapor é de fundamental importância quando se projeta ou analisa processos de separação (por exemplo, destilação).

Nem sempre pressões de vapor para uma dada substância a uma temperatura de interesse estão listadas em manuais, livros de propriedades físicas ou em sites da internet. Faz-se, portanto, necessário sua estimativa usando uma correlação empírica ($p^{\text{vap}} = f(T)$).

Uma correlação empírica relativamente simples que correlaciona muito bem dados de pressão de vapor-temperatura é a equação de Antoine:

$$\log_{10} p^{\text{vap}} = A - \frac{B}{T + C} \quad \text{ou} \quad \ln p^{\text{vap}} = A - \frac{B}{T + C} \quad (2.3)$$

Valores das constantes A, B e C para várias substâncias podem ser obtidos na Tabela C.1 do Apêndice C.

Exemplo 2.1 Determine a pressão de vapor da água a 100 °C, usando a equação de Antoine.

Solução: A partir da Tabela C.1 do Apêndice C obtém-se:

$$A = 16,3872; B = 3885,70; C = 230,170$$

Substituindo os valores na Equação (2.3), obtém-se:

$$\ln p^{\text{vap}} = 16,3872 - \frac{3885,70}{100 + 230,170} = 4,6184 \rightarrow p^{\text{vap}} = 101,33 \text{ kPa}$$

Note a precisão obtida usando essa equação!

2.8 Cálculo de Propriedades na Região Bifásica

Quando um sistema é constituído por líquido saturado e vapor saturado coexistindo em equilíbrio, o valor total de qualquer propriedade intensiva do sistema bifásico é igual à soma das propriedades totais da fase:

$$m = x_l m_l + x_v m_v \rightarrow m = (1 - x_v) m_l + x_v m_v \quad (2.4)$$

Em que x_l e x_v representam as frações do líquido e do vapor, m_l e m_v o valor de uma propriedade qualquer no estado de líquido saturado e vapor saturado, respectivamente, e m representa qualquer propriedade termodinâmica intensiva do sistema (v , u , h , s , etc.).

2.9 Tabelas de Propriedades Termodinâmicas

Propriedades termodinâmicas de muitas substâncias podem ser obtidas a partir de tabelas.

Propriedades termodinâmicas tabeladas para o vapor d'água saturado desde o ponto normal de congelamento até o ponto crítico e para vapor d'água superaquecido abrangendo uma ampla faixa de pressões são encontradas na literatura especializada.

Os valores das propriedades termodinâmicas temperatura (T), pressão (p), volume específico (v), energia interna (u), entalpia (h) e entropia (s) são fornecidos em intervalos pequenos, de modo que uma interpolação linear é suficiente quando necessitarmos das propriedades numa pressão ou temperatura não fornecidas diretamente nas tabelas.

Exemplo 2.2 Determine a temperatura e o título para a água nos seguintes casos: (a) volume específico e pressão iguais a $500 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $304,7 \text{ kPa}$; (b) volume específico e pressão iguais a $1.000 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $304,7 \text{ kPa}$.

Solução:

(a) A partir de uma tabela de vapor d'água saturado observa-se que a $304,7 \text{ kPa}$ o volume específico dado ($500 \text{ cm}^3/\text{g}$) é maior que o volume do líquido saturado ($v_l = 1,074 \text{ cm}^3/\text{g}$) e menor que do vapor saturado ($v_v = 598 \text{ cm}^3/\text{g}$). Assim, a água encontra-se a uma temperatura de $134 \text{ }^\circ\text{C}$ (lida diretamente da tabela) e no estado de vapor saturado (vapor úmido). Para calcular seu título (x_v), usamos a equação (2.4):

$$v = (1 - x_v)v_l + x_v v_v \Rightarrow 500 = (1 - x_v) \times 1,074 + x_v \times 598$$

$$x_v = 0,8358$$

Ou seja, 83,58% da mistura é vapor.

(b) A partir de uma tabela de vapor d'água saturado observa-se que a $304,7 \text{ kPa}$ o volume específico dado ($1.000 \text{ cm}^3/\text{g}$) é maior que o volume do vapor saturado ($v_v = 598 \text{ cm}^3/\text{g}$). Portanto, a água encontra-se no estado de vapor

superaquecido. Assim, o título não é aplicável nesta condição. A temperatura é calculada a partir de informações contidas na tabela de vapor d'água superaquecido, por meio de uma interpolação linear:

$$\frac{\Delta T}{\Delta v} = \frac{400 - 350}{1031,4 - 953,52} = 0,6420 \Rightarrow \frac{T - 350}{1000 - 953,52} = 0,6420$$
$$T = 379,84^{\circ}\text{C}$$

2.10 Equações de Estado (Relação p-v-T)

As equações de estado têm ampla utilização na Termodinâmica, pois correlacionam três propriedades diretamente mensuráveis: pressão, volume e temperatura.

Equações de estado que representem bem dados experimentais são usadas para se obter propriedades termodinâmicas derivadas, tais como, energia interna, entalpia e entropia. Daí a necessidade destas equações representarem de forma precisa os valores experimentais, caso contrário, os erros serão propagados, comprometendo o projeto final de equipamentos e processos.

As relações p-v-T tentam representar, de forma analítica, as superfícies p-v-T (Figuras 2.1 e 2.2). Devido à complexidade destas superfícies não existe uma equação que represente bem toda a superfície para todas as substâncias. A maioria das equações geralmente representa bem os trechos da superfície p-v-T para substâncias de fórmula molecular semelhante. O que o engenheiro deve saber, então, é qual equação p-v-T utilizar em uma determinada situação real. Veremos, a seguir, as equações mais amplamente utilizadas nos cálculos de engenharia.

2.10.1 Equação de Estado do Gás Ideal

A equação mais largamente utilizada que relaciona p, v e T para um gás é a lei dos gases ideais:

$$pv = RT \tag{2.5}$$

Em que p é a pressão, v é o volume molar, T é a temperatura absoluta e R é a constante universal do gás. No apêndice A encontram-se valores desta constante em diversas unidades.

A equação para gás ideal supõe que as forças intermoleculares (forças atrativas entre as moléculas) são inexistentes e que o volume próprio das moléculas é desprezível.

O comportamento de gases a baixas pressões ou altas temperaturas (superiores à temperatura crítica) é bem representado pela Equação (2.5).

2.10.2 Equação do Virial

Para uma isoterma, na região do vapor, pressão varia inversamente com temperatura, assim, $p v \approx \text{Constante}$. O produto “ $p v$ ” pode ser representado por uma expansão em série de potências explícitas em “ v ” ou em “ p ”:

Série p (explícita em v):

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \quad (2.6)$$

$$\text{Série } v \text{ (explícita em } p\text{): } Z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (2.7)$$

Os coeficientes B , C , D , ... são funções somente da temperatura para um determinado gás e são chamados *coeficientes do virial*. Seus valores são estimados a partir de dados experimentais.

O coeficiente B considera as interações entre pares de moléculas, o coeficiente C as interações entre três moléculas, e assim sucessivamente. Como choques entre pares de moléculas são mais prováveis de ocorrerem do que choques envolvendo três moléculas, que por sua vez são mais prováveis de acontecerem do que choques entre quatro moléculas, e assim por diante, as *Equações do Virial* podem ser truncadas no segundo ou no terceiro termo, dependendo da faixa de pressão que se encontra o gás:

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} = 1 + B'p = 1 + \frac{Bp}{RT} \quad (p \leq 15 \text{ bar})$$

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \quad (15 < p \leq 50 \text{ bar}) \quad (2.8)$$

Se não houver interações intermoleculares, $B = C = D = \dots = 0$ e, portanto, $Z = 1$, e as equações (2.8) recaem na equação do gás ideal (equação (2.5)).

O parâmetro Z é chamado *fator de compressibilidade* e indica o afastamento do comportamento de gás ideal. O afastamento de Z em relação à unidade é uma medida do desvio de comportamento do gás real em relação ao previsto pela equação de estado do gás ideal.

2.10.3 Equações de Estado Cúbicas

Uma boa equação de estado não deve ser complexa em termos de dificuldades numéricas ou analíticas e deve representar o comportamento p - v - T de fluidos ao longo de grandes faixas de temperatura e pressão.

Equações de estado cúbicas em “ v ” são gerais, simples e adequadas a muitas aplicações. Estas equações podem representar tanto o comportamento de líquidos quanto de gases. Entretanto, para líquidos há equações de estado apropriadas que dão resultados mais precisos.

Equação de Van der Waals: a equação de estado de Van der Waals é dada pela equação (2.9):

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.9)$$

O parâmetro “ a ” leva em consideração o efeito de forças intermoleculares e o parâmetro “ b ” corrige o volume próprio das moléculas.

Equação de Redlich-Kwong: esta equação de estado é dada pela equação (2.10):

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v + b)} \quad (2.10)$$

Na ausência de forças intermoleculares e desprezando o volume próprio das moléculas, ambas, Equações (2.9) e (2.10), tem $a = b = 0$, reduzindo-se à Equação de Estado do Gás Ideal. De modo geral, uma boa equação de estado deve sempre se reduzir à equação do gás ideal.

A equação de van der Waals tem como vantagem a simplicidade matemática, entretanto, é mais utilizada para estimativas rápidas, sem grande precisão. A equação de Redlich-Kwong prevê com boa precisão o comportamento p - v - T de substâncias apolares.

Na literatura especializada pode-se encontrar um grande número de Equações de Estado, cada qual com sua região de validade. Deve-se sempre eleger a

equação de estado apropriada para o fluido em questão e a precisão desejada.

Os parâmetros “a” e “b” das equações de Van der Waals e Redlich-Kwong podem ser avaliados por meio de um ajuste aos dados p-v-T disponíveis ou, na ausência destes, estimados a partir de propriedades críticas (T_c e p_c):

Van der Waals:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c} \quad e \quad b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (2.11)$$

Redlich-Kwong:

$$a = \frac{0,42748R^2T_c^{2,5}}{p_c} \quad e \quad b = \frac{0,08664RT_c}{p_c} \quad (2.12)$$

Equações de estado com maior precisão são necessariamente mais complexas, como por exemplo, a equação de Benedict/Webb/Rubin:

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{B_0RT - A_0 - C_0T^{-2}}{v^2} + \frac{bRT - a}{v^3} + \frac{a\alpha}{v^6} + \frac{c}{v^3T^2} \left(1 + \frac{\gamma\alpha}{v^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{v^2} \right) \quad (2.13)$$

Em que A_0 , B_0 , C_0 , a , b , c , α e γ são constantes para um determinado fluido e são obtidos experimentalmente a partir de dados p-v-T.

Exemplo 2.3 Calcule Z e v para o etileno a 25 °C e 12 bar com as seguintes equações:

- Equação do gás ideal;
- Equação do Virial truncada no 2º termo, com $B = -140 \text{ cm}^3/\text{mol}$;
- Equação de Van der Waals;
- Equação de Redlich-Kwong.

Solução:

A partir dos Apêndices A e B obtemos:

$$R = 83,14 \text{ cm}^3\text{bar/mol K}; T_c = 282,3 \text{ K}; p_c = 50,4 \text{ bar}$$

a) Pela equação de gás ideal, $Z = 1$ e, portanto,

$$pv = RT \Rightarrow v = \frac{RT}{p} = \frac{(83,14)(298,15)}{12} \Rightarrow v = 2065,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

b) Os valores de Z e v são calculados usando a Equação (2.8):

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT} = 1 + \frac{(-140)(12)}{(83,14)(298,15)} = 0,9322$$

$$Z = \frac{pv}{RT} \Rightarrow v = 0,9322 \frac{RT}{p} = 0,9322 \frac{(83,14)(298,15)}{(12)}$$

$$v = 1925,63 \text{ m}^3/\text{mol}$$

c) Com os valores de T_c e p_c , calculamos os parâmetros a e b :

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} = \frac{27(83,14)^2(282,3)^2}{64(50,4)} = 4,61 \times 10^6 \text{ cm}^6\text{bar}/\text{mol}^2$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{(83,14)(282,3)}{8(50,4)} = 58,21 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Multiplicando a Equação de van der Waals por $\frac{v-b}{p}$ e rearranjando, obtemos:

$$v = b + \frac{RT}{p} - \frac{a(v-b)}{pv^2}$$

Substituindo os valores conhecidos,

$$v = 58,21 + \frac{83,14 \times 298,15}{12} - \frac{4,61 \times 10^6 (v - 58,21)}{12v^2}$$

$$= 2123,89 - \frac{4,61 \times 10^6 (v - 58,21)}{12v^2}$$

ou

$$v_{i+1} = 2123,89 - \frac{4,61 \times 10^6 (v_i - 58,21)}{12v_i^2}$$

O valor do volume molar será calculado por um processo iterativo. Atribuímos inicialmente a v_0 o valor de 2065,68 cm³/mol (volume calculado pela equação do gás ideal) e calculamos o valor de v_1 . Comparamos v_0 e v_1 . Se $v_0 = v_1$ houve convergência e o valor do volume molar é v_1 . Se $v_0 \neq v_1$, calcula-se v_2 e compara-se v_1 com v_2 . Faça isso até que $v_{i+1} = v_i$.

Cálculo de v :

i	v_i	v_{i+1}
0	2065,68	1943,12
1	1943,12	1932,06
2	1932,06	1931,00
3	1931,00	1930,90
4	1930,90	1930,89
5	1930,89	1930,89

Portanto, o valor do volume molar é $v = 1930,89$ cm³/mol e o valor de $Z = 0,9347$.

d) Com os valores de T_c e p_c , calculamos os parâmetros a e b :

$$a = \frac{0,42748R^2T_c^{2,5}}{pc} = \frac{0,42748(83,14)^2(282,3)^{2,5}}{(50,4)}$$

$$= 7,85 \times 10^7 \text{ cm}^6\text{bar/mol}^2$$

$$b = \frac{0,08664RT_c}{pc} = \frac{0,08664(83,14)(282,3)}{(50,4)} = 40,35 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Multiplicando a equação de Redlich-Kwong por $\frac{v-b}{p}$ e rearranjando, obtemos:

$$v = b + \frac{RT}{p} - \frac{a(v-b)}{\sqrt{Tp}v(v+b)}$$

Substituindo os valores conhecidos,

$$v = 40,35 + \frac{83,14 \times 298,15}{12} - \frac{7,85 \times 10^7 (v - 40,35)}{\sqrt{298,15} (12) v (v + b)}$$

$$= 2106,03 - \frac{7,85 \times 10^7 (v - 40,35)}{207,2(v)(v + 40,35)}$$

ou

$$v_{i+1} = 2106,03 - \frac{7,85 \times 10^7 (v_i - 40,35)}{207,2v_i (v_i + 40,35)}$$

Por processo iterativo, semelhante ao usado no item (c), obtemos após 5 iterações, $v = 1916,50 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e o valor de Z é igual a 0,9278.

2.10.4 Equações de Estado para Líquidos Puros

Para a estimativa do volume de líquido saturado uma equação muito utilizada é a equação de *Rackett*:

$$v^{\text{sat}} = v_c Z_c^{(1-T_r)^{0,2857}} \quad (2.14)$$

Em que T_r é chamada temperatura reduzida, e é definida como $T_r = \frac{T}{T_c}$. As constantes críticas T_c , v_c e Z_c são dadas no Apêndice B para algumas substâncias puras.

Uma modificação da equação de *Rackett*, feita por *Spencer e Danner*, e que dá bons resultados para líquidos puros é:

$$v = \frac{RT_c}{p_c} (Z_{ra})^\tau \quad (2.15)$$

Em que $\tau = 1,00 + [1,00 - T_r]^{0,2857}$, se $T_r < 0,75$

$\tau = 1,60 + [6,93 \times 10^{-3} (T_r - 0,655)]$, se $T_r \geq 0,75$

Z_{ra} é uma constante característica da substância, podendo ser estimada pela equação (2.16):

$$Z_{ra} = 0,29056 - 0,08775\omega \quad (2.16)$$

Em que ω é chamado fator acêntrico (característico da estrutura molecular e da simetria da molécula), e pode ser encontrado para algumas substâncias puras no Apêndice B.

Exemplo 2.4 Estime a densidade do etanol líquido a 180 °C e 200 bar.

Solução:

Primeiramente, buscamos as propriedades críticas no Apêndice B:

$$\omega = 0,645; T_c = 513,9 \text{ K}; P_c = 61,48 \text{ bar}; Z_c = 0,24; V_c = 167,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Usando a equação de Spencer e Danner:

$$Z_{ra} = 0,29056 - 0,08775(0,645) = 0,23396$$

Como:

$$T_r = \frac{453,15}{513,9} = 0,88 \quad \Rightarrow \quad \tau = 1,60 + 6,93 \times 10^{-3} (0,88 - 0,655) = 1,6$$

Portanto:

$$v = \frac{RT_c}{\rho_c} (Z_{ra})^\tau = \frac{(83,14)(513,9)}{61,48} (0,23396)^{1,6}$$

$$v = 67,85 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

Dividindo-se a massa molecular do etanol (46,069 g/mol) pelo volume molar ($v = 67,85 \text{ cm}^3/\text{mol}$), tem-se o valor da densidade (ρ):

$$\rho = \frac{46,069}{67,85} = 0,68 \text{ g/cm}^3$$

2.11 Considerações finais

Nesta unidade vimos que uma substância pura pode existir nas fases *sólida*, *líquida* ou *vapor*, ou também uma combinação em equilíbrio destas. Estas três fases, mostradas num diagrama p-T (diagrama de fases), são separadas entre si por linhas contínuas, chamadas *linhas de saturação*, as quais representam condições de equilíbrio entre duas fases. A curva de saturação que separa as fases *líquida* e *vapor* (curva de vaporização ou condensação) termina no *ponto crítico*, cujas coordenadas são temperatura e pressão críticas (T_c , p_c). As três fases de uma substância pura coexistem em equilíbrio no *ponto triplo*. Durante o processo de ebulição, vapor e líquido coexistem em equilíbrio, sendo denominados *vapor saturado* e *líquido saturado*. Para uma dada pressão, a temperatura na qual ocorre a mudança de fase recebe o nome de *temperatura de saturação*. Para uma temperatura fixa, a pressão na qual ocorre a mudança de fase é chamada de *pressão de saturação*. Vimos nesta unidade várias correlações utilizadas para estimativas de pressão de saturação, sendo muito empregada a *Equação de Antoine*.

O comportamento p-v-T de substâncias puras pode ser representado, dentro de certos limites, pelas *equações de estado*. A equação de estado mais simples que tenta representar o comportamento de substâncias puras na fase gás é a *equação do gás ideal*. Gases reais a altas temperaturas e baixas pressões podem ser bem representados por esta equação. Entretanto, desvios da idealidade são comuns, e estes desvios são mensurados calculando o *fator de compressibilidade* (Z). O comportamento p-v-T de substâncias puras pode ser representado por equações que incorporam parâmetros que levam em conta desvios da idealidade, tais como Van der Waals e Redlich-Kwong.

2.12 Estudos complementares

Constante universal dos gases, propriedades críticas de substâncias puras e correlações para estimativa de pressão de vapor podem ser obtidas no site *KDB – Korea Thermophysical Properties Data Bank* (<<http://infosys.korea.ac.kr/kdb/index.html>>).

Propriedades termodinâmicas para vapor d'água saturado e superaquecido podem ser obtidas nos sites *Spirax/Sarco* (<<http://www.spiraxsarco.com/br/navigation/applications.asp>>) e *Thermodynamic Tables: properties of solid and liquids, ideal gases, compressibility charts, psychrometric chart, phase-change* (<<http://www.fing.edu.uy/if/mirror/TEST/testhome/Test/solve/basics/tables/tables.html>>).

Propriedades termodinâmicas de um grande número de substâncias puras podem ser obtidas em inúmeras publicações, tais como:

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Chemical engineers' handbook*, 7. ed. New York: McGraw-Hill Book Co., 1997.

POLING, B.; PRAUSNITZ, J.; O'CONNELL, J. *The properties of gases and liquids*, 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

Tabelas de propriedades termodinâmicas da água (vapor, líquido e sólido) podem ser obtidas em KEENAN, J. H.; KEYS, F. G.; HILL, P. G.; MOORE, J. G. *Steam tables: thermodynamic properties of water, including vapor, liquid, and solid phases*, New York: Wiley-Interscience Publication, 1978.

Para obter uma lista de publicações e provedores que disponibilizam propriedades de substâncias, consulte TERRON, L. R. *Termodinâmica Química Aplicada*, Barueri: Manole, 2009.

UNIDADE 3

Leis da Termodinâmica e suas Aplicações

3.1 Primeiras palavras

Abordaremos nesta unidade os balanços de energia (Primeira Lei da Termodinâmica) para sistemas fechados e abertos, discutindo todos os tipos de energia que neles são incluídos. Veremos como estes sistemas interagem com as vizinhanças, trocando energia nas formas de calor e trabalho. Serão ainda apresentadas simplificações dos balanços de energia para processos com uma variável termodinâmica constante (p , v ou T) e processos que ocorrem com gases ideais. Apresentaremos também correlações para o cálculo de capacidades caloríficas e calores latentes de vaporização, e também como usá-las nos cálculos de variação de entalpia.

3.2 Problematizando o tema

Energia é um termo com o qual todos nós estamos familiarizados. Sabemos que energia não surge do nada. Se, por exemplo, queremos aquecer um copo de leite, temos de alguma forma que fornecer energia ao leite. Podemos fazer isso de várias formas. Por exemplo, podemos acrescentar calor levando o copo de leite ao fogo. Durante o processo de aquecimento do leite, o fogo, proveniente da combustão do gás de cozinha, fornece energia (na forma de calor) ao leite, e este se aquece, aumentando sua energia interna (energia associada às moléculas que compõem o leite). Como contabilizamos esse aumento da energia interna? Numa outra situação, qual a quantidade de calor que temos que acrescentar à água a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ de modo a levá-la até a fervura? Uma usina termoeletrica queima carvão para produzir vapor de água a alta pressão em uma caldeira. Este vapor alimenta uma turbina, onde sofre uma expansão (redução da pressão), movimentando um conjunto de pás, fazendo acionar um eixo, gerando energia elétrica. Se desejarmos calcular a quantidade de trabalho mecânico gerado na turbina, como deveremos proceder? Todas estas questões podem ser respondidas por meio da Primeira Lei da Termodinâmica ou do Balanço de Energia.

3.3 Calor e Trabalho

Em Termodinâmica, calor (Q) e trabalho (W) têm definições diferentes da interpretação trivial dos termos. Calor e trabalho são formas de energia em trânsito, em que um sistema interage com outro sistema ou com suas vizinhanças. Calor e trabalho nunca são armazenados pelo sistema, são apenas quantidades transferidas de/para um sistema.

Como trabalho e calor são formas de energia, no SI suas unidades são o Joule (J), igual a $1\text{ N} \times \text{m}$.

As quantidades de calor ou trabalho transferidas do/para o sistema em um dado intervalo de tempo são definidas como \dot{m} ou \dot{m} , respectivamente; e as quantidades de calor ou trabalho expressas por unidade de massa do sistema são aqui definidas como q ou w , respectivamente.

A grandeza \dot{m} , denominada potência e definida como $\dot{W} = \frac{\delta W}{dt}$, tem no SI a unidade Watt (W), que é igual a 1 J/s.

3.3.1 Calor

Calor é definido como a energia transferida de um sistema para outro em decorrência da diferença de temperatura entre eles. Isto é, calor é transferido do sistema de maior temperatura para o sistema de menor temperatura e a transferência de calor ocorre unicamente devido à diferença de temperatura entre os dois sistemas. Se não há diferença de temperatura, não há taxa líquida de transferência de calor.

Embora não seja escopo deste livro, vale comentar que as formas de transferência de calor são:

- *condução*: transferência de energia térmica devido ao movimento molecular causado por um gradiente de temperatura;
- *convecção*: transferência de calor devido ao movimento macroscópico de um fluido;
- *radiação*: transferência de energia devido à radiação eletromagnética.

Por convenção, o calor recebido pelo sistema é positivo, e o calor cedido pelo sistema é negativo (Figura 3.1).



Figura 3.1 Convenção de sinais para o calor (Q).

3.3.2 Trabalho

O trabalho (W) mecânico é definido como uma força F atuando ao longo de um deslocamento s :

$$dW = F ds \Rightarrow W = \int_1^2 F ds \quad (3.1)$$

Por convenção, trabalho é positivo quando o deslocamento ocorre no mesmo sentido da força aplicada e negativo quando eles estão em sentidos opostos.

Em Termodinâmica, trabalho é uma forma de transferência de energia. Trabalho pode ser realizado ou recebido pelo sistema sob as seguintes formas: trabalho de eixo (W_s), trabalho de movimento de uma fronteira (W_{pv}) e trabalho de escoamento (W_E). Este último ocorre somente em sistemas abertos.

(i) Trabalho de Eixo (W_s)

Trabalho de eixo é o trabalho realizado sobre ou pelo sistema por um eixo rotativo. Por exemplo, trabalho pode ser adicionado ao sistema por meio de um agitador mecânico, sem alterar o volume do sistema. Em outra situação, o escoamento de um fluido dentro de um equipamento pode movimentar um sistema de pás acionando um eixo rotativo (a exemplo do que ocorre em uma turbina).

Neste livro adotaremos como positivo o trabalho realizado sobre o sistema e como negativo o trabalho realizado pelo sistema (Figura 3.2).

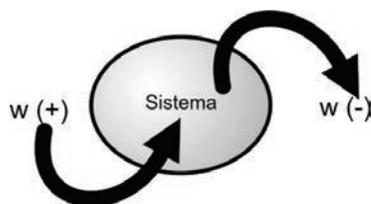


Figura 3.2 Convenção de sinais para o trabalho (W).

(ii) Trabalho de Movimento de uma Fronteira (W_{pv})

Trabalho devido ao movimento de uma fronteira é aquele que acompanha uma mudança de volume de um fluido devido a sua expansão ou compressão em um conjunto cilindro-pistão (Figura 3.3).

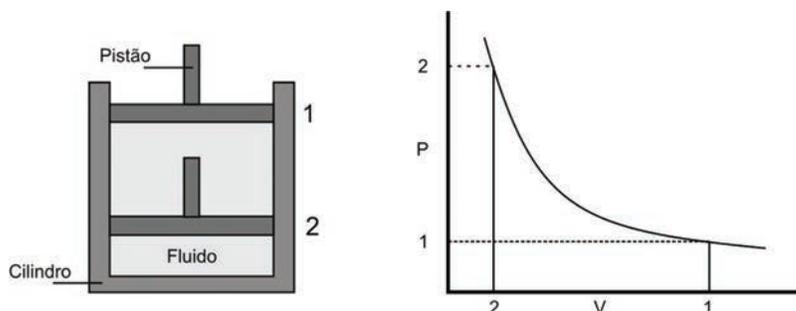


Figura 3.3 Trabalho efetuado pelo movimento da fronteira de um sistema.

A força (F) exercida pelo pistão sobre o fluido é igual ao produto entre a área da seção transversal do pistão (A) e a pressão do fluido (p). O deslocamento do pistão (s) é igual à variação de volume do fluido (V) dividida pela área do pistão. Então:

$$\delta W_{pV} = F ds = -p A d\frac{V}{A} \underset{\text{rea Constante}}{\Rightarrow} \delta W_{pV} = -p dV \quad (3.2)$$

Conhecendo a relação entre p e V durante um processo, podemos integrar a Equação (3.2), obtendo-se:

$$W_{pV12} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (3.3)$$

O sinal de menos é incluído nas equações para tornar compatível o trabalho com a convenção de sinais adotada. Na compressão, dV é negativo e o trabalho torna-se, portanto, positivo (energia entrando no sistema). Na expansão, dV é positivo e o trabalho torna-se, portanto, negativo (energia saindo do sistema).

Exemplo 3.1 – Gás carbônico, contido em um conjunto cilindro-pistão, está a uma pressão de 1.000 kPa e ocupa um volume de 0,04 m³. O pistão é mantido imóvel por vários pesos colocados sobre o pistão. O conjunto cilindro-pistão é aquecido de modo que o volume ocupado pelo gás seja de 0,1 m³. Calcule o trabalho realizado pelo sistema (gás no interior do cilindro) durante esse processo.

Solução

Hipótese: gás carbônico está em um sistema fechado: trabalho (W_{pV}) é realizado somente na fronteira móvel → expansão → trabalho realizado pelo sistema.

$$W_{pV} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \underset{\text{Como } p \text{ } \varnothing \text{ constante}}{\Rightarrow} W_{pV} = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = -p(V_2 - V_1)$$

$$W_{pV} = - \left(1.000.000 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right) (0,1 - 0,04 \text{ m}^3) = -60.000 \text{ Nm} = -60,0 \text{ kJ}$$

O sinal negativo indica que trabalho foi realizado pelo sistema sobre as vizinhanças.

(iii) Trabalho de Escoamento (W_E)

Trabalho de escoamento é o trabalho associado ao escoamento de um fluido através de um volume de controle.

Por exemplo, quando um fluido escoar através de um duto, o ambiente empurra uma unidade de massa (m) do fluido na seção de entrada, com certa velocidade ($V = ds/dt$) e contra uma pressão local (p). Neste caso, o ambiente realiza uma taxa de trabalho no processo. Assim:

$$\begin{aligned}\dot{W}_E &= \text{Força} \times \text{Velocidade} = F \frac{ds}{dt} = p A \frac{ds}{dt} = p \left(A \frac{ds}{dt} \right) = p \frac{dV}{dt} \\ &= p v \frac{dm^E}{dt} \Rightarrow \dot{W}_E = p v \dot{m}^E\end{aligned}$$

Na seção de saída, o volume de controle precisa empurrar o ambiente e, neste caso, realiza trabalho. Desta forma:

$$\begin{aligned}\dot{W}_E &= \text{Força} \times \text{Velocidade} = -F \frac{ds}{dt} = -p A \frac{ds}{dt} = -p \left(A \frac{ds}{dt} \right) = -p \frac{dV}{dt} \\ &= -p v \frac{dm^S}{dt} \Rightarrow \dot{W}_E = -p v \dot{m}^S\end{aligned}$$

Em que \dot{m} é a vazão mássica e \dot{W}_E é taxa de trabalho de escoamento.

3.4 Primeira Lei da Termodinâmica

No século XVIII, J.P. Joule realizou experimentos com os quais foi possível demonstrar que existe uma relação quantitativa entre calor e trabalho e, portanto, calor é uma forma de energia.

Em seus experimentos, Joule agitou mecanicamente quantidades conhecidas de água contida em um recipiente isolado. Ele descobriu que para elevar em um grau a temperatura de uma unidade de massa de água era necessária uma quantidade fixa de trabalho e que a água podia retornar a sua temperatura inicial colando o recipiente em contato com um corpo mais frio. Entre os instantes - inicial e final - do processo a energia está contida na água sob a forma de energia interna, ou seja, a energia das moléculas que compõem a água.

A Primeira Lei da Termodinâmica refere-se ao Princípio da Conservação de Energia, o qual pode ser enunciado da seguinte forma:

“Embora a energia assuma várias formas (interna, cinética, potencial, calor e trabalho), a quantidade total de energia é constante e, quando energia em

uma forma desaparece, ela reaparece simultaneamente em outras formas (Smith, Van Ness e Abbott, 2000)”.

A Primeira Lei da Termodinâmica aplica-se conjuntamente ao sistema e às vizinhanças, assumindo a seguinte forma:

$$\Delta(\text{Energia do sistema}) + \Delta(\text{Energia das vizinhanças}) = 0 \quad (3.4)$$

Em que Δ representa variações finitas das quantidades entre parênteses.

3.4.1 Balanço de Energia para Sistemas Fechados

Um sistema fechado é aquele no qual não há fluxo de massa através das fronteiras do sistema, portanto, massa é constante, conforme mostra a Figura 3.4.

A energia contida em um sistema pode alterar mediante variação da sua energia interna (U), cinética (E_c) e potencial (E_p). Como o sistema é fechado, energia somente pode atravessar as fronteiras do sistema na forma de calor (Q), trabalho de eixo (W_s) e trabalho de expansão ou contração (W_{PV}).

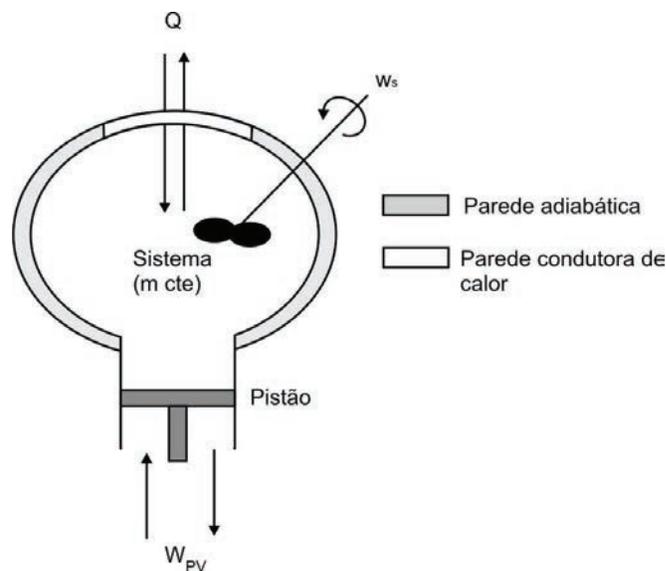


Figura 3.4 Diagrama esquemático de um sistema fechado para a análise da equação da Primeira Lei da Termodinâmica.

O balanço de energia para um sistema fechado, em palavras, é:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Acúmulo de energia} \\ \text{dentro do sistema} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Calor transferido} \\ \text{para dentro do sistema} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Trabalho realizado} \\ \text{sobre o sistema} \end{array} \right)$$

Assim, a equação do Balanço de Energia (Primeira Lei da Termodinâmica) para sistemas fechados é:

$$d\left(U + \frac{1}{2}m\mathbf{V}^2 + mgz\right) = \delta Q + \delta W_S + \delta W_{pV} \quad (3.5)$$

A Equação (3.5) indica que a variação da energia total de um sistema com massa constante é igual ao saldo de energia transportada para dentro do sistema sob forma de calor (Q) e de trabalho líquido ($W = W_S + W_{pV}$).

Como a massa do sistema fechado é constante, podemos dividir a Equação (3.5) por “m” e fazermos a integração termo a termo. Assim, o balanço de energia para variações finitas assume a seguinte forma:

$$\Delta\left(u + \frac{1}{2}\mathbf{V}^2 + gz\right) = q + w_S + w_{pV} \quad (3.6)$$

Podemos ainda expressar o balanço de energia em termos de taxas de variação:

$$\frac{d}{dt}\left(u + \frac{1}{2}\mathbf{V}^2 + gz\right) = \dot{q} + \dot{w}_S + \dot{w}_{pV} \quad (3.7)$$

$$\text{Em que } \dot{q} = \frac{\delta q}{dt}; \quad \dot{w}_S = \frac{\delta w_S}{dt}; \quad \dot{w}_{pV} = \frac{\delta w_{pV}}{dt}$$

Sistemas fechados frequentemente sofrem variações que não interferem em sua energia cinética e potencial. Assim, o Balanço de Energia escrito para variações infinitesimais se reduz a:

$$dU = \delta Q + \delta W_S + \delta W_{pV} \quad (3.8)$$

O cálculo das necessidades de calor e trabalho em equipamentos como trocadores de calor, evaporadores, turbinas, compressores, máquinas térmicas, etc., é realizado por meio do cálculo da variação da energia interna. A vantagem em se utilizar a energia interna é que esta é uma função de estado. Como tal, seus valores podem ser medidos e tabelados em função da temperatura e da pressão para uma dada substância de interesse. Esses valores são utilizados então no cálculo das quantidades necessárias de calor e trabalho para um dado processo, quantidades estas que seriam impossíveis de serem tabeladas para todos os processos possíveis.

As unidades utilizadas nas Equações (3.5) a (3.8) devem ser as mesmas para todos os termos. No sistema SI, a unidade de energia é o Joule (J), entretanto, outras unidades ainda estão em uso, tais como a Caloria (cal), o pé x libra-força (ft x lbf) e o British Thermal Unit (Btu).

3.4.2 Definição de Entalpia

Ao se analisar alguns processos, particularmente processos com escoamento, surgem combinações de propriedades termodinâmicas que são, portanto, propriedades da substância que sofre a mudança de estado.

Uma combinação muito utilizada envolve a energia interna e o produto “pV”. Esta combinação recebe o nome de *entalpia* (H) e é matematicamente expressa como:

$$H = U + pV \text{ ou por unidade de massa, } h = u + pv \quad (3.9)$$

Interpretação: A energia de um objeto de volume V é a soma da sua energia interna e da energia que lhe é creditada devido ao trabalho para vencer as vizinhanças, ocupando o seu lugar. Se a pressão sobre o objeto for constante, o trabalho requerido para o objeto ocupar um lugar nas vizinhanças é:

$$W = \int_0^V p dV = pV$$

Como u, p e v são todas funções de estado, h deve também ser uma função de estado. A Equação (3.9) pode ser escrita na forma diferencial:

$$dh = du + d(pv) \quad (3.10)$$

A integração desta equação fornece:

$$\Delta h = \Delta u + \Delta(pv) \quad (3.11)$$

Exemplo 3.2 Calcule ΔU e ΔH para vaporização de um 1 kg de água à temperatura constante de 100 °C e sob uma pressão de 101,33 kPa. A energia consumida (fornecida na forma de calor) na vaporização total da água é de 2.256,9 kJ.

Solução:

Considere a água dentro de um cilindro provido de um pistão sem atrito, que exerce uma pressão de 101,33 kPa. À medida que calor é adicionado, a água evapora, deslocando o pistão para cima.

Considerando o sistema (1 kg de água) fechado, variações de energia cinética e potencial desprezíveis, e pressão constante, tem-se:

$$\Delta\left(u + \frac{1}{2}V^2 + gz\right) = q + w_S + w_{pV} \Rightarrow \Delta u = q + w_{pV} = q - p\Delta v$$

A partir da Tabela de vapor d' água saturado encontramos que os volumes específicos da água líquida e da água vapor são 0,001044 e 1,673 m³/kg. Assim:

$$p\Delta v = 101,33 \text{ kPa} (1,673 - 0,001044) \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$= 169,42 \frac{\text{kN}}{\text{m}^2} \times \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} = 169,2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Logo:

$$\Delta u = q - p\Delta v = 2.256,9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 169,42 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 2.087,48 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Como $h = u + pv$ e p é constante:

$$\Delta u + p\Delta v = \Delta h = q = 2.256,9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Exemplo 3.3 Um recipiente de paredes rígidas, fechado, contém 0,17 m³ de vapor d'água inicialmente a uma pressão de 2.800 kPa e a uma temperatura de 250 °C. Estime a temperatura final se 850 kJ são adicionados na forma de calor.

Solução:

A Primeira Lei da Termodinâmica, com $\Delta E_c = 0$ e $\Delta E_p = 0$, é:

$$\Delta u = q + w_S + w_{pV}$$

Para um recipiente de paredes rígidas, o trabalho w_{pV} é zero. Também não existe trabalho de eixo w_S . Então:

$$q = \Delta u = (u_2 - u_1)$$

Nas tabelas de vapor d'água superaquecido encontramos $u_1 = 2.650,9$ kJ/kg e $v_1 = 76,437$ cm³/g ou $0,076437$ m³/kg.

A massa de vapor d'água é:

$$m = \frac{V}{v_1} = \frac{0,17 \text{ m}^3}{0,076437 \text{ m}^3/\text{kg}} = 2,22 \text{ kg}$$

Como o calor total fornecido é 850 kJ:

$$850 \text{ kJ} = 2,22 \text{ kg}(u_2 - 2.650,9) \text{ kJ/kg} \rightarrow u_2 = 3.033,8 \text{ kJ/kg}$$

Como o volume específico é constante, devemos a partir de uma tabela de vapor d'água superaquecido encontrar o valor da temperatura para $v_2 = 76,437$ cm³/g e $u_2 = 3.033,8$ kJ/kg.

A partir de tabelas de vapor d'água superaquecido:

- com $p = 4.300$ kPa e $v_2 = 76,437$ cm³/kg \rightarrow
 $u = 3.042,36$ kJ/kg e $T = 469,1$ °C
- com $p = 4.200$ kPa e $v_2 = 76,437$ cm³/kg \rightarrow
 $u = 3.016,0$ kJ/kg e $T = 453,7$ °C
- Por interpolação linear encontra-se a temperatura para $u_2 = 3.033,8$ kJ/kg, ou seja, $T = 462,6$ °C.

3.4.3 Balanço de Energia para Sistemas Abertos

O escoamento de um fluido através de um volume de controle (Figura 3.5) transporta para dentro e para fora energia nas formas interna, cinética e potencial, a uma taxa dada por:

$$\left(u + \frac{1}{2} \mathbf{V}^2 + gz \right) \dot{m} \quad (3.11)$$

O volume de controle pode ainda interagir com as vizinhanças trocando calor (Q) e trabalho, nas formas de eixo (W_s), de contração/expansão da superfície de controle (W_{pV}) e de escoamento (pV).

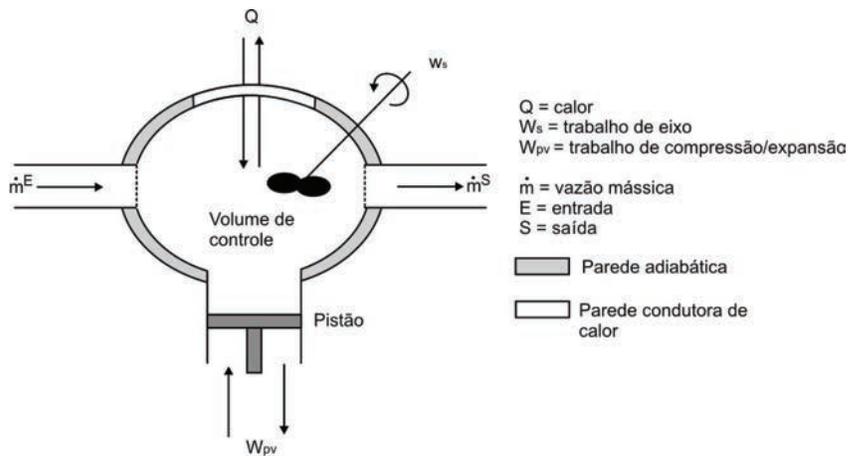


Figura 3.5 Diagrama esquemático de um volume de controle com uma entrada e uma saída para a análise do balanço de energia para processos com escoamento.

O balanço de energia para um sistema aberto em termos de palavras é:

$$\begin{aligned}
 \left(\begin{array}{l} \text{Taxa de acúmulo de} \\ \text{energia dentro do} \\ \text{volume de controle} \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{l} \text{Energia por unidade} \\ \text{de massa na entrada} \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \text{Vazão mássica} \\ \text{na entrada} \end{array} \right) \\
 &\quad - \left(\begin{array}{l} \text{Energia por unidade} \\ \text{de massa na saída} \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \text{Vazão mássica} \\ \text{na saída} \end{array} \right) \\
 &\quad + \left(\begin{array}{l} \text{Taxa de fluxo de} \\ \text{calor para dentro do} \\ \text{volume de controle} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Taxa de realização} \\ \text{de trabalho sobre o} \\ \text{volume de controle} \end{array} \right)
 \end{aligned}$$

Assim, a equação geral do balanço de energia aplicável tanto para sistemas abertos como sistemas fechados é:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \left[m \left(u + \frac{1}{2} V^2 + gz \right) \right]_{vc} &= \sum_{\text{Entradas}} \left(u + \frac{1}{2} V^2 + gz \right) \dot{m}^E - \sum_{\text{Saídas}} \left(u + \frac{1}{2} V^2 + gz \right) \dot{m}^S \\
 &\quad + \dot{Q} + \dot{W}_s + \dot{W}_{pv} + \sum_{\text{Entradas}} (pv) \dot{m}^E - \sum_{\text{Saídas}} (pv) \dot{m}^S \quad (3.12)
 \end{aligned}$$

O sinal Σ é inserido no balanço de energia para considerar todas as entradas e todas as saídas do volume de controle. A vazão mássica é definida como $\dot{m} = \mathbf{V}A\rho$, em que \mathbf{V} é a velocidade, A é a área da seção transversal do duto e ρ é a densidade específica ou molar do fluido. O subscrito "vc" é usado para designar volume de controle.

Considerando que o centro de massa do volume de controle esteja estacionário, as variações de energia cinética e potencial do fluido no interior do volume de controle são nulas. Com esta consideração e rearranjando a Equação (3.12) temos:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(m u)_{vc} &= \sum_{\text{Entradas}} \left(u + pv + \frac{1}{2} V^2 + gz \right) \dot{m}^E - \sum_{\text{Saídas}} \left(u + pv + \frac{1}{2} V^2 + gz \right) \dot{m}^S \\ &+ \dot{Q} + \dot{W}_S + \dot{W}_{pV} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Usando a Equação (3.9), o Balanço Geral de Energia torna-se:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(m u)_{vc} &= \sum_{\text{Entradas}} \left(h + \frac{1}{2} V^2 + gz \right) \dot{m}^E - \sum_{\text{Saídas}} \left(h + \frac{1}{2} V^2 + gz \right) \dot{m}^S \\ &+ \dot{Q} + \dot{W}_S + \dot{W}_{pV} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Podemos particularizar o balanço global de energia para o caso de processos com escoamento em estado estacionário, ou seja, processos nos quais as propriedades termodinâmicas do fluido no interior do volume de controle, bem como nas correntes de entrada e saída, não variam com o tempo. Além disso, a massa do volume de controle é constante, o que implica que as vazões mássicas das entradas são iguais às vazões mássicas das saídas ($\dot{m} = \dot{m}^E = \dot{m}^S$). Sob essas condições, o volume de controle não pode se expandir ou se contrair, assim, o trabalho W_{pV} é nulo. A equação do balanço geral de energia torna-se:

$$0 = \sum_{\text{Entradas}} \left(h + \frac{1}{2} V^2 + gz \right) \dot{m} - \sum_{\text{Saídas}} \left(h + \frac{1}{2} V^2 + gz \right) \dot{m} + \dot{Q} + \dot{W}_S + 0 \quad (3.15)$$

ou

$$\sum_{\text{Saídas}} \left(h + \frac{1}{2} V^2 + gz \right) \dot{m} - \sum_{\text{Entradas}} \left(h + \frac{1}{2} V^2 + gz \right) \dot{m} = \dot{Q} + \dot{W}_S \quad (3.16)$$

Para volumes de controle, com uma única entrada e saída, o balanço de energia torna-se:

$$\Delta \left(h + \frac{1}{2} V^2 + gz \right) \dot{m} = \dot{Q} + \dot{W}_S \quad (3.17)$$

Dividindo a equação (3.17) pela vazão mássica, \dot{m} , temos:

$$\Delta\left(h + \frac{1}{2}V^2 + gz\right) = q + w_s \quad \text{ou} \quad \Delta h + \frac{\Delta V^2}{2} + g\Delta z = q + w_s \quad (3.18)$$

A Equação (3.18) representa o Balanço de Energia para processos em estado estacionário com uma entrada e uma saída.

3.4.4 Processos a Volume Constante e Pressão Constante

Consideremos um fluido homogêneo contido em um sistema fechado. Se há troca de energia com as vizinhanças somente na forma de calor e trabalho de movimento da fronteira, o balanço de energia torna-se:

$$\Delta U = Q - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (3.19)$$

Se o processo ocorre a volume constante, $V_1 = V_2$ e, portanto:

$$\delta q = 0 \quad (3.20)$$

Ou seja, o calor transferido é igual à variação da energia interna.

Para um processo a pressão constante, podemos rearranjar o balanço de energia da seguinte forma:

$$Q = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta(U + pV) \quad (3.21)$$

Como por definição $H = U + pV$, temos:

$$\delta q = 0 \quad (3.22)$$

Portanto, o calor transferido é igual à variação de entalpia do sistema.

3.4.5 Capacidades Caloríficas e o Cálculo de Δu e Δh

Capacidade calorífica é definida como $C = \frac{\delta Q}{dT}$. Quanto menor a variação de temperatura do sistema, em virtude da transferência de calor, maior sua capacidade calorífica. A dificuldade de se trabalhar com esta definição está relacionada ao fato de que assim como o calor, C é uma quantidade dependente do processo. Entretanto, podemos definir capacidade calorífica em termos de propriedades termodinâmicas que não dependem do processo, tais como, entalpia e energia interna.

Se um sistema é formado por uma substância pura, monofásica, pela Regra das Fases de Gibbs, podemos expressar a energia interna “ u ” e a entalpia “ h ” do sistema em termos de duas propriedades intensivas facilmente mensuráveis.

Por exemplo, podemos expressar $u = u(T, v)$ e $h = h(T, p)$. Aplicando a diferencial total a estas funções, obtemos:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \quad (3.23)$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp \quad (3.24)$$

A propriedade $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ é conhecida como capacidade calorífica específica a volume constante, à qual se atribui a notação C_v , e a propriedade $\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$ é conhecida como capacidade calorífica específica a pressão constante, e recebe a notação C_p . As unidades das capacidades caloríficas, no SI de unidades, são kJ/(kg K).

Em termos de capacidades caloríficas, as Equações (3.23) e (3.24) podem ser escritas como:

$$du = C_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \quad (3.25)$$

$$dh = C_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp \quad (3.26)$$

Para um grande número de aplicações práticas, os termos $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ e $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ são relativamente pequenos, podendo ser desprezados. Assim:

$$du = C_v dT \quad (3.27)$$

$$dh = C_p dT \quad (3.28)$$

Isso é particularmente verdadeiro para um gás ideal, pois $u = u(T)$ e, por conseguinte, $h = h(T)$. Lembre-se que $h = u + pv$ e, para um gás ideal, $h(T) = u(T) + RT$. A dependência com a pressão não existe porque para gás ideal as forças intermoleculares são nulas.

Integrando as Equações (3.27) e (3.28), obtemos:

$$\Delta u = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (3.29)$$

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (3.30)$$

Como visto na Seção 3.4.4, para processos a volume constante $Q = \Delta U$. Se V é constante, pela Equação (3.25) $dU = C_v dT$. Então, para processos que ocorrem a volume constante:

$$Q = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (3.31)$$

Para processos a pressão constante, $Q = \Delta H$ e, pela Equação (3.26) $dH = C_p dT$. Assim:

$$Q = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (3.32)$$

Observação: As Equações (3.29) e (3.30) podem ser usadas para a estimativa das propriedades termodinâmicas u e h , respectivamente, independente do processo ocorrer ou não a volume e pressão constante, basta que $V_1 = V_2$ e $p_1 = p_2$. Isso é verdade porque u , h , C_v , C_p e T são todas funções de estado, não dependendo, portanto, da trajetória.

Entretanto, as Equações (3.31) e (3.32) somente podem ser utilizadas no cálculo do calor se o processo realmente ocorrer a V e p constantes, respectivamente.

Para processos em que os termos $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ e $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ não são desprezíveis (por exemplo, gases a altas pressões), estes são expressos em termos de p , v e T e, avaliados por uma equação de estado (relação p - v - T) apropriada.

Usando ferramentas apropriadas, pode-se mostrar que as Equações (3.25) e (3.26) podem ser escritas como:

$$du = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad (3.33)$$

$$dh = C_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (3.34)$$

Nestas equações, as derivadas $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ e $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ são avaliadas usando-se uma equação de estado apropriada, tal como, van der Waals, Redlich-Kwong, Virial, dentre muitas outras.

A avaliação das integrais nas Equações (3.30) e (3.32) requer o conhecimento da dependência de C_p com a temperatura. Uma das dependências mais simples é dada pela equação empírica:

$$\frac{C_p}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (3.35)$$

Em que T é a temperatura absoluta e R é a constante universal dos gases. A relação C_p/R é adimensional e, portanto, as unidades de C_p são governadas pela escolha do R . Valores para as constantes A , B , C e D para um grande número de substâncias puras são apresentados no Apêndice D.

O afastamento da idealidade dos gases reais é raramente significativo a pressões abaixo de vários bars. Por isso, para gases utiliza-se capacidade calorífica de gás no estado ideal (C_p^{gi}), pois nesta condição C_p^{gi} é uma função somente da temperatura.

3.4.6 Processos envolvendo Gases Ideais

O gás ideal é um modelo de fluido descrito por relações simples, que usualmente são boas aproximações para gases reais. Em muitos processos, gases à baixa ou moderada pressão podem ser considerados ideais, utilizando-se assim nos cálculos equações simples.

Vimos na Unidade 2 que a equação de estado para um gás ideal é $pV = RT$. Assim, as derivadas das Equações (3.33) e (3.34) são:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \quad (3.36)$$

Substituindo essas derivadas e a equação de estado de gás ideal nas Equações (3.33) e (3.34) temos:

$$du = C_v^{gi}dT + \left[T\frac{R}{v} - \frac{RT}{v}\right]dv \Rightarrow du = C_v^{gi}dT \quad \text{ou} \quad \Delta u = \int_{T_1}^{T_2} C_v^{gi}dT \quad (3.37)$$

$$dh = C_p^{gi}dT + \left[\frac{RT}{p} - T\frac{R}{p}\right]dp \Rightarrow dh = C_p^{gi}dT \quad \text{ou} \quad \Delta h = \int_{T_1}^{T_2} C_p^{gi}dT \quad (3.38)$$

Pode-se observar que a Equação (3.37) é igual à Equação (3.29) e que a Equação (3.38) é igual à Equação (3.30). Portanto, estas equações são utilizadas nos cálculos das variações de energia interna e entalpia qualquer que seja o processo envolvendo um gás ideal.

Para gases ideais, uma relação bastante simples entre C_p e C_v surge da aplicação da diferencial total na definição de entalpia:

$$h = u + pv = u + RT$$

$$dh = du + RdT \Rightarrow C_p dT = C_v dT + RdT \Rightarrow C_p = C_v + R$$

A seguir, veremos relações para o cálculo de calor e trabalho em processos sem escoamento, mecanicamente reversíveis, envolvendo gases ideais.

(i) Processos a Volume Constante (Isocórico)

Para processos a volume constante aplicam-se as Equações (3.20), (3.37) e (3.38). Assim, o cálculo do calor é dado por:

$$q = \Delta u = \int C_v dT \quad (3.39)$$

Como o volume é constante, $w_{pV} = -\int p dv = 0$

(ii) Processos a Pressão Constante (Isobárico)

Para processos a pressão constante aplica-se as Equações (3.22), (3.37) e (3.38). Assim, os cálculos do calor e do trabalho são dados por:

$$q = \Delta h = \int C_p dT \quad (3.40)$$

$$w_{pV} = -\int p dv = -p \int dv = -p(v_2 - v_1) = -R(T_2 - T_1) \quad (3.41)$$

(iii) Processos a Temperatura Constante (Isotérmico)

A partir das Equações (3.37) e (3.38), vemos que para um processo isotérmico:

$$\Delta u = \Delta h = 0 \quad \text{e}$$

$$q = -w_{pV} = \int p dv = \int \frac{RT}{v} dv = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (3.42)$$

(iv) Processos Adiabáticos

Para um processo adiabático, $\delta q = 0$. Assim, o balanço de energia para sistemas fechados resume-se a:

$$du = \delta w_{pV} = -p dv$$

Usando a Equação (3.37) e substituindo p por RT/v , tem-se:

$$C_v dT = -RT \frac{dv}{v} \quad \Rightarrow \quad C_v \frac{dT}{T} = -R \frac{dv}{v}$$

A integração, com C_v constante, fornece:

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{v_2}{v_1} \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{C_v/R} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{C_v/R} \quad (3.43)$$

Usando a relação $pv = RT$, pode-se obter a partir da Equação (3.43) duas outras equações relacionando as variações p , v e T :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{R/C_p} \quad (3.44)$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{C_p/C_v} \quad (3.44)$$

Para gases ideais, o trabalho em qualquer processo adiabático, em sistema fechado, é dado por:

$$\delta w_{pV} = du = C_v dT \Rightarrow w_{pV} = \int C_v dT \quad (3.45)$$

Se C_v é constante:

$$w_{pV} = C_v (T_2 - T_1) \quad (3.46)$$

3.4.7 Calores Latentes de Substâncias Puras

Calor latente é o calor necessário para a mudança de fase de uma substância pura sem qualquer variação em sua temperatura. Quando uma substância pura sofre liquefação, o calor transferido durante este processo é chamado *calor de fusão* ($\Delta h_{\text{fusão}}$) e, quando uma substância pura sofre vaporização, o calor transferido durante este processo é chamado *calor de vaporização* (Δh_v). O *calor de sublimação* é a variação de entalpia associada à transição da fase sólida diretamente para a fase vapor.

Nas referências indicadas no final do texto pode-se encontrar Δh_v para substâncias puras na temperatura normal de ebulição, T_n (temperatura na qual a substância pura entra em ebulição a uma pressão de 1 atmosfera padrão, definida como 101,33 kPa).

Podemos, todavia, na falta de valores tabelados, estimar Δh_v a partir de correlações empíricas, apresentadas a seguir.

(i) Equação de Clapeyron

$$\frac{dp^{\text{vap}}}{dT} = \frac{\Delta h_v}{T(v_v - v_l)} \quad (3.47)$$

Em que

p^{vap} = pressão de vapor

T = temperatura absoluta

Δh_v = calor molar de vaporização à temperatura T

v_v = volume molar do vapor

v_l = volume molar do líquido

Com as hipóteses de que $v_v \gg v_l$ e que a lei dos gases ideais se aplica à fase vapor, ou seja, $v_v = \frac{RT}{p^{\text{vap}}}$, teremos:

$$\frac{dp^{\text{vap}}}{p^{\text{vap}}} = \frac{\Delta h_v}{RT^2} dT \quad (3.48)$$

Se Δh_v puder ser considerado constante em uma faixa estreita de temperatura de interesse, podemos integrar a equação (3.48) obtendo-se a Equação Clausius-Clapeyron:

$$\log_{10} \frac{p_1^{\text{vap}}}{p_2^{\text{vap}}} = \frac{\Delta h_v}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.49)$$

(ii) Equação de Chen

Esta equação fornece valores de Δh_v (em kJ/mol) com erros menores que 5%.

$$\Delta h_v = RT_n \left(\frac{3,978(T_n / T_c) - 3,938 + 1,555 \ln p_c}{1,07 - (T_n / T_c)} \right) \quad (3.50)$$

Em que

T_n = temperatura normal de ebulição, em K;

T_c = temperatura crítica, em K;

p_c = pressão crítica, em atm.

(iii) Equação de Riedel

$$\Delta h_v = 1,093RT_c \left(\frac{T_n (\ln p_c - 1)}{T_c (0,930 - (T_n / T_c))} \right) \quad (3.51)$$

(iv) Equação de Watson

A Equação de Watson permite a estimativa do calor de vaporização de um líquido puro a qualquer temperatura, conhecendo-se seu valor a uma determinada temperatura:

$$\Delta h_{v2} = \Delta h_{v1} \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^{0,38} \quad (3.52)$$

Em que T_r é a temperatura reduzida, $T_r = T/T_c$.

3.4.8 Aplicações

Veremos a seguir alguns exemplos de aplicações dos balanços de energia.

Exemplo 3.4 Qual é o valor da variação da energia interna quando 10 kgmol de ar são resfriados de 60 °C para 30 °C em um processo a volume constante?

Solução:

Como o volume é constante, usamos a Equação (3.27) para estimar a variação da energia interna. Precisamos, para isso, do valor de C_v .

Vamos considerar que o ar se comporta como um gás ideal com capacidades caloríficas constantes, $C_v = (5/2)R$ e $C_p = (7/2)R$.

Para $R = 8,314 \text{ J/mol K}$, temos:

$$C_v = \frac{5}{2}(8,314) = 20,785 \text{ J/mol K}$$

Portanto:

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = 10.000 \text{ mol} \times 20,785 \text{ J/mol K} \times (30 - 60) \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta U = -6,24 \times 10^6 \text{ J}$$

Exemplo 3.5 Qual é o valor da variação de entalpia quando 10 kgmol de ar são resfriados de 60 °C para 30 °C em um processo a pressão constante?

Solução:

Como a pressão é constante, usamos a Equação (3.28) na estimativa da variação de entalpia para esse processo. Como no exemplo anterior, considerando o ar um gás ideal:

$$C_p = \frac{7}{2}R = \frac{7}{2}8,314 = 29,099 \text{ J/mol K}$$

Portanto:

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = 10.000 \text{ mol} \times 29,099 \text{ J/mol K} \times (30 - 60) \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta H = -8,73 \times 10^6 \text{ J}$$

Exemplo 3.6 Vapor d'água entra em uma turbina a 4.000 kPa e 500 °C e sai como mostrado na Figura 3.6. Para uma velocidade de entrada de 200 m/s, calcule a potência de saída da turbina. Considere desprezível qualquer transferência de calor, variação de energia cinética e potencial.

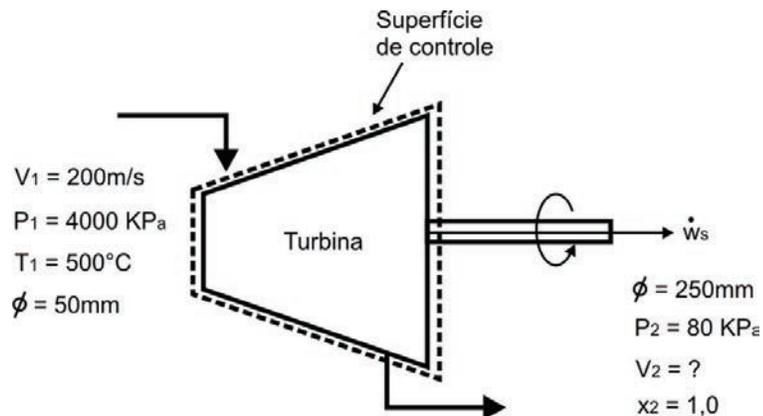


Figura 3.6 Turbina operando com vapor d'água.

Solução:

Aplicando o balanço de energia para sistema aberto, no estado estacionário, Equação (3.18), com q , $g\Delta z$ e $\frac{1}{2} \Delta V_2$ iguais a zero, temos:

$$\Delta h = w_s \Rightarrow \dot{W}_s = \dot{m}(h_2 - h_1)$$

A partir das tabelas de vapor d'água superaquecido, com $p_1 = 4.000 \text{ kPa}$ e $T_1 = 500 \text{ °C}$, encontramos que $h_1 = 3.445,0 \text{ kJ/kg}$ e $v_1 = 86,341 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Na saída da turbina, o título do vapor é igual à unidade ($x_v = 1$), portanto, o vapor encontra-se no estado saturado. A partir das tabelas de vapor d'água saturado, com $p_2 = 80 \text{ kPa}$, encontramos por interpolação linear que $h_2 = 2.665,8 \text{ kJ/kg}$.

A vazão mássica é dada por:

$$\dot{m} = \rho_1 V_1 A_1 = \frac{V_1 A_1}{v_1} = \frac{(200 \text{ m/s})(1,96 \times 10^{-3} \text{ m}^2)}{0,086341 \text{ m}^3/\text{kg}} = 4,54 \text{ kg/s}$$

$$\text{Portanto: } \dot{W}_s = 4,54 \text{ kg/s} (2.665,8 - 3.445,0) \text{ kJ/kg} \Rightarrow \dot{W}_s = -3.537,57 \text{ kJ/s}$$

Exemplo 3.7 Estime o calor de vaporização Δh_v da água na temperatura normal de ebulição usando a equação de Riedel.

Solução:

A temperatura normal de ebulição da água pura é $T_n = 100 \text{ °C} = 373,15 \text{ K}$. A partir dos Apêndices A e B obtemos:

$$R = 8,314 \text{ J/mol K}; T_c = 647,1 \text{ K}; p_c = 220,55 \text{ bar} = 217,7 \text{ atm.}$$

$$\begin{aligned} \Delta h_v &= 1,093 (8,314) (647,1) \left(\frac{373,15 (\ln 217,7 - 1)}{647,1 (0,930 - (373,15/647,1))} \right) \\ &= 4,2 \times 10^4 \text{ J/mol} = 2.336,82 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

Comparando com o valor da tabela de vapor d'água ($2.256,9 \text{ kJ/kg}$), o uso da equação de Riedel fornece um resultado com apenas 3,5% de erro.

Exemplo 3.8 Amônia líquida a 100 kg/s entra em um trocador de calor a 450 °C e sai a 350 °C . Água entra a 5.000 kPa e 20 °C . Determine a vazão mássica mínima da água, de modo que esta apenas evapore. Desconsidere a queda de pressão através do trocador de calor.

Solução:

Aplicamos o balanço de energia para sistemas abertos, $\Delta h + \frac{\Delta V^2}{2} + g\Delta z = q + w_s$ (Equação (3.18)). Como não há trabalho de eixo e desprezando as variações de energia cinética e potencial, temos, $\Delta h = q$

Em um trocador de calor, o calor liberado pela amônia (a) é transferido para a água (w) de refrigeração, assim, $q_a = -q_w$. Portanto:

$$\dot{m}_a(h_{a2} - h_{a1}) = -\dot{m}_w(h_{w2} - h_{w1}) \rightarrow \dot{m}_a C_p dT = -\dot{m}_w(h_{w2} - h_{w1})$$

A partir da Tabela D.2 do Apêndice D, encontramos que para a amônia:

$$\frac{C_p}{R} = 22,626 - 100,75 \times 10^{-3} T + 192,71 \times 10^{-6} T^2$$

Assim:

$$\dot{m}_a R \int_{723,15K}^{623,15K} (22,626 - 100,75 \times 10^{-3} T + 192,71 \times 10^{-6} T^2) dT = -\dot{m}_w(h_{w2} - h_{w1})$$

$$\dot{m}_a R \left(22,626T - 100,75 \times 10^{-3} \frac{T^2}{2} + 192,71 \times 10^{-6} \frac{T^3}{3} \right)_{723,15}^{623,15} = -\dot{m}_w(h_{w2} - h_{w1})$$

$$(100.000 \text{ g/s}) \left(\frac{8,314 \text{ J/mol K}}{17,031 \text{ g/mol}} \right) (-4228,86 \text{ K}) = -\dot{m}_w(h_{w2} - h_{w1})$$

$$\Rightarrow \dot{m}_w = \frac{2,06 \times 10^5 \text{ kJ/s}}{(h_{w2} - h_{w1})}$$

Os valores de entalpia para a água nas condições abaixo foram encontradas usando o site indicado na Unidade 2 (*Spirax/Sarco*):

Líquido comprimido (água sub saturada) a 20 °C e 5.000 kPa

$$\rightarrow h_{w1} = 88,56 \text{ kJ/kg}$$

Vapor saturado a 100 °C e 5.000 kPa $\rightarrow h_{w2} = 2.793,77 \text{ kJ/kg}$

Com esses valores, encontramos que a vazão máxima de água é:

$$\dot{m}_w = \frac{2,06 \times 10^5 \text{ kJ/s}}{(2.793,77 - 88,56)\text{kJ/kg}} = 76,15 \text{ kg/s}$$

Exemplo 3.9 A conversão de resíduos sólidos em gases inócuos pode ser obtida em incineradores projetados de forma ambientalmente aceitável. No entanto, os gases quentes de exaustão devem ser frequentemente resfriados ou diluídos com ar. Um estudo de viabilidade econômica indica que resíduos sólidos municipais podem ser queimados nesse processo de forma a gerar um gás com a seguinte composição (em base seca):

$$\text{CO}_2 = 9,2\%; \text{CO} = 1,5\%; \text{O}_2 = 7,3\%; \text{N}_2 = 82,0$$

Qual a variação de entalpia por libra-mol (lbmol) desse gás entre a base e o topo da chaminé, sabendo-se que a temperatura no fundo da chaminé atinge 550 °F enquanto no topo é de 200 °F? Ignore o vapor d'água no gás. Despreze também qual o efeito de energia associado à mistura dos componentes gasosos.

Solução:

Tomemos como base 1 lbmol de gás. As equações de capacidade calorífica são dadas a seguir, em que T está em °F e C_p em Btu/(lbmol °F).

$$\text{N}_2: C_p = 6,895 + 0,7624 \times 10^{-3} T - 0,7009 \times 10^{-7} T^2$$

$$\text{O}_2: C_p = 7,104 + 0,7851 \times 10^{-3} T - 0,5528 \times 10^{-7} T^2$$

$$\text{CO}_2: C_p = 8,448 + 5,757 \times 10^{-3} T - 21,59 \times 10^{-7} T^2 \\ + 3,059 \times 10^{-10} T^3$$

$$\text{CO}: C_p = 6,865 + 0,8024 \times 10^{-3} T - 0,7367 \times 10^{-7} T^2$$

Vamos multiplicar cada equação de C_p pela respectiva fração molar e somar todas as equações resultantes, obtendo-se um valor de C_p médio:

$$\text{N}_2: C_p = 0,82(6,895 + 0,7624 \times 10^{-3} T - 0,7009 \times 10^{-7} T^2)$$

$$\text{O}_2: C_p = 0,073(7,104 + 0,7851 \times 10^{-3} T - 0,5528 \times 10^{-7} T^2)$$

$$\text{CO}_2: C_p = 0,092(8,448 + 5,757 \times 10^{-3} T - 21,59 \times 10^{-7} T^2 \\ + 3,059 \times 10^{-10} T^3)$$

$$\text{CO}: C_p = 0,015(6,865 + 0,8024 \times 10^{-3} T - 0,7367 \times 10^{-7} T^2)$$

$$C_{pm} = 7,053 + 1,2242 \times 10^{-3} T - 2,6124 \times 10^{-7} T^2 + 0,2814 \times 10^{-10} T^3$$

$$\Delta h = \int_{550}^{200} (7,053 + 1,2242 \times 10^{-3} T - 2,6124 \times 10^{-7} T^2 + 0,2814 \times 10^{-10} T^3) dT$$

$$\Delta h = - 2.616,07 \text{ Btu/lbmol de gás.}$$

3.5 Considerações finais

Nesta unidade aprendemos que o balanço geral de energia pode ser utilizado para analisar diversos problemas, seja o sistema *aberto* ou *fechado*, em estado *estacionário* ou *transiente*. Propriedades termodinâmicas como u e h são funções de estado, ou seja, são independentes do caminho (trajetória que o sistema percorre ao longo de um processo), enquanto que calor e trabalho são fortemente dependentes do caminho. As formas mais comuns de trabalho contabilizadas no balanço de energia são trabalho de expansão/contração, trabalho de eixo e trabalho de escoamento. Entretanto, outras formas de trabalho podem ser importantes na contabilização da energia, tais como, trabalho elétrico, químico, magnético, de tensão superficial, etc.

3.6 Estudos complementares

Nesta unidade aprendemos como avaliar variações de energia interna e de entalpia em processos envolvendo vapor de água ou substâncias puras que se comportavam como gases ideais. Para estas situações dispúnhamos de equações simples para o cálculo de Δh , ou este podia ser realizado fazendo uso das tabelas de vapor de água. Cálculos de variações de propriedades termodinâmicas em processos que não permitem idealização são mais complexos. O leitor interessado poderá consultar, por exemplo:

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 5. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

UNIDADE 4

Entropia

4.1 Primeiras palavras

A Primeira Lei da Termodinâmica estabelece a conservação de energia, não impondo restrições quanto à direção dos fluxos de calor e trabalho em uma dada transformação. O fato de uma dada transformação não violar a Primeira Lei da Termodinâmica, não assegura que essa transformação possa ocorrer. É a Segunda Lei da Termodinâmica que estabelece a direção de um determinado processo.

Por exemplo, considere o sistema e as vizinhanças ilustrados na Figura 4.1.

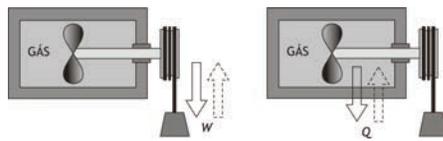


Figura 4.1 Sistema percorrendo um ciclo que envolve calor e trabalho (Adaptação de Sonntag, R. E.; Borgnakke, C.; Van Wylen, G. J. *Fundamentos da Termodinâmica*. São Paulo: Blucher, 2003).

À medida que o peso cai, as pás do agitador giram transferindo energia para o sistema na forma de trabalho (W). O gás (sistema) aquece-se e o ciclo é completado com a transferência de calor (Q) do sistema para as vizinhanças, voltando à sua condição inicial. O ciclo inverso, representado pelas flechas pontilhadas, não é possível, mesmo não contrariando a Primeira Lei da Termodinâmica. O fornecimento de calor ao gás não fará as pás do agitador girar fazendo que o peso se eleve novamente para sua posição inicial. O único efeito da transferência de calor ao gás é o aumento de sua temperatura.

Enquanto a Primeira Lei contabiliza a energia contida em uma determinada substância – no bagaço de cana, no óleo diesel, no vapor d'água, etc. – a Segunda Lei aborda a questão da eficiência com que uma forma de energia pode ser convertida em outra.

A Segunda Lei da Termodinâmica afirma que a quantidade de trabalho útil que se pode obter a partir da energia do universo está constantemente diminuindo. Se houver uma diferença de temperatura entre dois corpos, pode-se obter trabalho dessa situação, e menor trabalho será obtido quanto menor for a diferença de temperatura. De acordo com a Segunda Lei, há sempre uma tendência para as áreas quentes se resfriarem e as áreas frias se aquecerem, assim, cada vez menos trabalho poderá ser obtido. Quando finalmente tudo estiver em uma mesma temperatura, nenhum trabalho poderá mais ser obtido.

A Segunda Lei da Termodinâmica pode ainda ser vista do ponto de vista da “desordem do universo”. Tudo se deteriora – máquinas, objetos, seres vivos.

Nesta unidade veremos inicialmente algumas observações experimentais que servirão para enunciar a Segunda Lei da Termodinâmica, os enunciados de *Clausius* e *Kelvin-Planck*. A seguir, daremos o princípio de funcionamento das máquinas térmicas e dos refrigeradores; falaremos um pouco sobre máquinas ideais e a representação dos ciclos de potência e de refrigeração num diagrama p-v. A escala termodinâmica de temperatura é vista rapidamente, com o objetivo de se definir *rendimento* de máquinas térmicas ideais e *coeficiente de desempenho* de refrigerados ideais em termos de temperaturas absolutas. Na sequência, apresentaremos a definição formal de *entropia* e como calcular variações desta propriedade termodinâmica em diferentes processos. Finalmente, mostraremos a representação formal de Balanços de Entropia para sistemas fechados e sistemas abertos.

4.2 Problematizando o tema

Se colocar uma xícara de café quente sobre a mesa de uma sala fria, acontecerá que o café esfria espontaneamente. O contrário é possível? Ou seja, é possível o café aquecer-se numa sala fria? Sabemos da experiência que não. A variável termodinâmica entropia é a ferramenta matemática que descreve a direção de um determinado processo.

4.3 Enunciados da Segunda Lei da Termodinâmica

Observações experimentais mostram que determinados fenômenos nunca podem ocorrer; calor não se transfere de um corpo de menor temperatura (frio) para um corpo de maior temperatura (quente); calor não é integralmente transformado em trabalho por uma máquina térmica, pelo menos não pela máquina mais eficiente até hoje construída. Essas observações são tão significativas que servem para enunciar a Segunda Lei da Termodinâmica.

Três enunciados da Segunda Lei da Termodinâmica são dados nesta seção, enunciado (1) de Clausius, (2) de Kelvin-Planck e (3) da Entropia.

4.3.1 Enunciado de Clausius da Segunda Lei

O enunciado de Clausius da Segunda Lei afirma que:

É impossível para qualquer sistema operar de tal maneira que o único resultado seja a transferência de energia sob a forma de calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente.

De acordo com este enunciado, pode haver transferência de calor de uma fonte fria para uma fonte quente (é o que ocorre nos refrigerados domésticos, por exemplo), mas, deve haver outro efeito no sistema e/ou nas vizinhanças realizando a transferência de calor.

O enunciado de Clausius está relacionado com o *refrigerador* ou *bomba de calor*, e estabelece que é impossível construir um refrigerador que opere sem receber trabalho (Figura 4.2). Isto significa que o coeficiente de desempenho de um refrigerador é sempre menor que 100%.

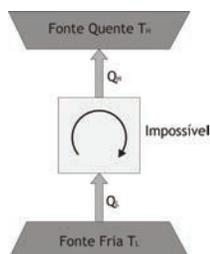


Figura 4.2 Enunciado de Clausius da Segunda Lei da Termodinâmica.

4.3.2 Enunciado de Kelvin-Planck da Segunda Lei

O enunciado de Kelvin-Planck da Segunda Lei afirma que:

Nenhum processo cíclico converte completamente calor absorvido pelo sistema em trabalho realizado pelo sistema.

A Segunda Lei não proíbe a produção de trabalho a partir de calor, mas estabelece um limite na fração de calor que pode ser convertida em trabalho em qualquer processo cíclico.

O enunciado de Kelvin-Planck está relacionado com as máquinas térmicas, e estabelece que é impossível construir um motor térmico que opere segundo um ciclo em que receba determinada quantidade de calor de um corpo a alta temperatura (T_H) e produza igual quantidade de trabalho (Figura 4.3). Isso significa que é impossível construir uma máquina térmica (motor térmico) que tenha uma eficiência de 100%.

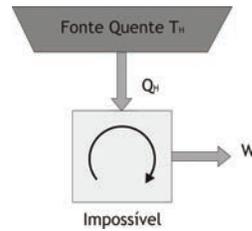


Figura 4.3 Enunciado de Kelvin-Planck da Segunda Lei da Termodinâmica.

4.3.3 Enunciado da Entropia da Segunda Lei

A entropia (S), assim como massa e energia, é uma propriedade extensiva importante, e pode ser contabilizada no Balanço de Entropia:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Variação da quantidade de} \\ \text{entropia num sistema duran -} \\ \text{te um dado intervalo de tempo} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{quantidade líquida de entro -} \\ \text{pia transferida para dentro} \\ \text{do sistema num certo inter -} \\ \text{valo de tempo} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{quantidade de entropia} \\ \text{produzida no interior do} \\ \text{sistema durante um inter -} \\ \text{valo de tempo} \end{array} \right] \quad (4.1)$$

Assim como massa e energia, entropia pode ser transferida através das fronteiras de um sistema. Para sistemas fechados, a transferência de entropia acompanha a transferência de calor. Para volumes de controle, a entropia é transferida para dentro e para fora através dos fluxos de matéria.

Matematicamente, o Balanço de Entropia (Equação (4.1)) fica:

Para sistemas fechados

$$\frac{dS_{\text{sis}}}{dt} = \sum \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{\text{ger}} \quad (4.2)$$

(i) Para sistemas abertos

A Equação (4.2) pode ser generalizada para sistemas abertos; basta incluir as quantidades de entropia transportadas para dentro e para fora do volume de controle devido aos fluxos de matéria através do volume de controle. Dessa forma temos:

$$\frac{dS_{\text{v.c}}}{dt} = \sum \dot{m}_{\text{en}} s_{\text{en}} - \sum \dot{m}_{\text{sai}} s_{\text{sai}} + \sum \frac{\dot{Q}_{\text{v.c}}}{T} + \dot{S}_{\text{ger}} \quad (4.3)$$

Entropia, diferentemente de massa e energia, não é conservada. Sempre que há *irreversibilidades* (devido a atrito, por exemplo), entropia é gerada no interior do sistema. Assim, pode-se enunciar a Segunda Lei com base na entropia da seguinte forma:

É impossível para qualquer sistema operar de uma forma que a entropia seja destruída.

De acordo com este enunciado, o termo de produção de entropia da Equação (4.1) deve ser positivo ou nulo, mas nunca negativo. Assim, a produção de entropia indica se um processo é possível ou impossível de ocorrer. Se $S_{ger} = 0$, o processo é reversível; se $S_{ger} > 0$, o processo é irreversível; e se $S_{ger} < 0$, o processo não é possível. Nas Equações (4.2) e (4.3), T é a temperatura absoluta do sistema.

4.4 Máquinas Térmicas

São máquinas que produzem trabalho a partir de calor em um processo cíclico. Um exemplo é uma planta de potência a vapor, na qual o fluido de trabalho (vapor d'água) retorna periodicamente ao seu estado original. Em tal planta de potência, o ciclo (em uma forma simplificada) é constituído pelas seguintes etapas:

1. Água líquida, a aproximadamente à temperatura ambiente, é bombeada para o interior de uma caldeira a alta pressão;
2. Calor de um combustível (calor de combustão de um combustível fóssil ou calor de uma reação nuclear) é transferido para a água na caldeira, convertendo-a em vapor d'água a uma alta temperatura, na pressão da caldeira;
3. Energia é transferida, como trabalho no eixo, do vapor d'água para as vizinhanças por um dispositivo, tal como uma turbina, na qual o vapor se expande reduzindo a sua pressão e a sua temperatura;
4. Vapor ao sair da turbina é condensado, em uma baixa pressão e temperatura, através da transferência de calor para uma água de resfriamento, completando então o ciclo.

A Figura 4.4 mostra um esquema simplificado de uma central térmica.

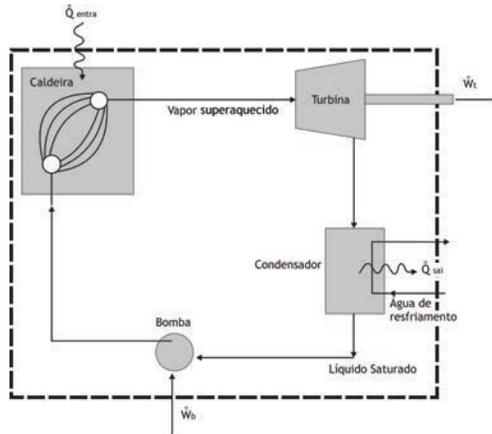


Figura 4.4 Ciclo de Potência a Vapor. Os quatro componentes da central térmica (caldeira, turbina, condensador e bomba) são percorridos por uma vazão de água (líquida ou vapor) que entra e sai de cada equipamento e, por isso, devem ser considerados sistemas abertos.

Todos os ciclos de máquinas térmicas têm as seguintes características em comum:

- a) absorção de calor a altas temperaturas de um reservatório quente (fornalhas, reatores nucleares, coletores de energia solar, etc.);
- b) conversão de parte do calor absorvido em trabalho de eixo;
- c) rejeição de calor a baixas temperaturas para um reservatório frio (atmosfera, rios, lagos, oceanos, etc.).

Reservatório térmico (quente ou frio) são corpos supostamente capazes de absorver ou rejeitar uma quantidade infinita de calor sem variação de sua temperatura.

O trabalho útil de uma central térmica (trabalho líquido) é simplesmente a diferença entre o trabalho fornecido pelo vapor (na turbina) e o trabalho recebido pela água (ao ser comprimido na bomba).

$$W_{liq} = W_t - W_b \quad (4.4)$$

O trabalho líquido (W_{liq}) pode ser determinado a partir das trocas de calor. Na central térmica, o fluido de trabalho absorve calor Q_Q de um reservatório quente, produz uma quantidade líquida de trabalho (W_{liq}) e descarta calor Q_F para um reservatório frio, retornando ao seu estado inicial. Assim, a Primeira Lei da Termodinâmica reduz-se a:

$$W_{\text{liq}} = Q_Q - Q_F \quad (4.5)$$

Na Equação (4.5), Q_Q e Q_F representam valores absolutos das quantidades de calor absorvido e rejeitado pelo fluido de trabalho, respectivamente. Q_F nunca é zero, ou seja, $W_{\text{liq}} < Q_Q$ (somente parte do calor absorvido pelo fluido de trabalho é convertido em trabalho útil).

A eficiência térmica da máquina é definida como:

$$\eta = \frac{W(\text{energia pretendida})}{Q_Q(\text{energia gasta})} = \frac{Q_Q - Q_F}{Q_Q} = 1 - \frac{Q_F}{Q_Q} \quad (4.6)$$

Para uma máquina térmica possuir 100% de eficiência térmica ($\eta = 1$) Q_F teria que ser zero; mas, até hoje nenhuma máquina que se aproxime desse resultado foi construída. Nas máquinas de grande porte (máquinas a vapor, turbinas a gás, etc.) a eficiência térmica é em torno de 35% a 50%; nas máquinas de médio porte (motores a gasolina e a diesel, por exemplo) a eficiência térmica é de 30% a 40%; e nas máquinas de pequeno porte (motores utilizados para acionar ferramentas manuais) a eficiência térmica é próxima de 20% (Sonntag, Borgnakke e Van Wylen, 2003).

4.5 Refrigeradores ou Bombas de Calor

Refrigerados ou bombas de calor são dispositivos construídos para se transferir calor de uma fonte à baixa temperatura para uma fonte a alta temperatura, a custos de energia transferida ao ciclo na forma de trabalho.

Um refrigerador ou uma bomba de calor pode ser utilizado com os seguintes objetivos:

- (a) Retirar Q_F , o calor transferido do espaço refrigerado para o fluido refrigerante (tradicionalmente denominado refrigerador);
- (b) Fornecer Q_Q , o calor transferido do fluido refrigerante ao corpo a alta temperatura, que é o espaço a ser aquecido (tradicionalmente denominado bomba de calor).

O calor Q_F neste último caso é transferido ao fluido refrigerante pelo solo, ar atmosférico ou pela água de poço.

A Figura 4.5 esquematiza um ciclo de refrigeração por compressão de vapor. O fluido de trabalho é um refrigerante (amônia, diclorodifluormetano – R12, clorodifluormetano – R22, tetrafluormetano - R-134a, etc.) que percorre um ciclo termodinâmico, constituído das seguintes etapas:

- 1. Transferência de calor ao refrigerante no evaporador a baixa temperatura e pressão. Nesta etapa, o líquido evapora-se por absorção de calor a uma temperatura baixa constante;
- 2. Transferência de trabalho no compressor. Nesta etapa, o vapor produzido no evaporador é comprimido para uma pressão mais alta;
- 3. Transferência de calor às vizinhanças no condensador, a alta temperatura e pressão. Nesta etapa, vapor é resfriado e condensado com a rejeição de calor em um nível de temperatura superior;

4. Queda de pressão provocada no fluido através de um processo de expansão (escoamento do fluido através de uma válvula de expansão ou tubo capilar). A queda de pressão nesse processo irreversível é resultante do atrito do fluido na válvula. Nesta expansão, parte do líquido vaporiza-se instantaneamente, provocando uma redução brusca da temperatura.

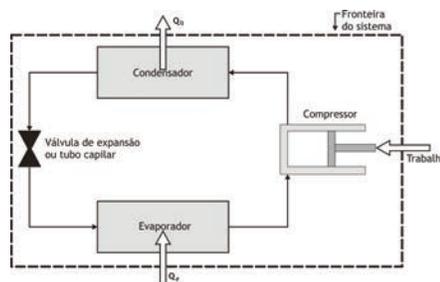


Figura 4.5 Ciclo de refrigeração com compressão de vapor.

A eficiência de um refrigerador é expressa por seu coeficiente de desempenho ω , definido como:

$$\omega = \frac{Q_F \text{ (energia pretendida)}}{W \text{ (energia gasta)}} = \frac{Q_F}{Q_Q - Q_F} = \frac{1}{\frac{Q_Q}{Q_F} - 1} \quad (4.7)$$

O coeficiente de desempenho de uma bomba de calor ω' é dado por:

$$\omega' = \frac{Q_Q \text{ (energia pretendida)}}{W \text{ (energia gasta)}} = \frac{Q_Q}{Q_Q - Q_F} = \frac{1}{1 - \frac{Q_F}{Q_Q}} \quad (4.8)$$

4.6 Máquina de Carnot

Vimos que é impossível construir uma máquina térmica cuja eficiência seja 100%. Então, qual é a eficiência máxima possível para uma máquina térmica? O que impede a obtenção de uma eficiência de 100%?

A eficiência térmica de uma máquina depende do nível de reversibilidade de suas operações, e uma máquina operando de forma completamente reversível é chamada Máquina de Carnot.

Um processo é dito reversível quando puder ser invertido sem provocar mudanças na energia total do Universo ($S_{\text{ger}} = 0$). Tal processo é uma idealização, pois sempre haverá *irreversibilidades* associadas aos processos reais.

Alguns fatores que causam irreversibilidade nos processos são:

Atrito: forma de irreversibilidade associada a corpos em movimento. Quando há movimento relativo entre dois corpos em contato (movimento de um pistão em um cilindro, por exemplo), desenvolve-se na interface entre estes dois corpos uma força de atrito na direção contrária ao movimento, sendo necessário algum trabalho para superar esta força de atrito. A energia fornecida na forma de trabalho é, finalmente, convertida em calor durante o processo, sendo transferida para os corpos em contato, conforme fica evidenciado pela elevação da temperatura na interface.

Expansão não resistida de um gás: Considere um gás contido em uma seção de um tanque, separado por uma membrana de uma seção sob vácuo (Figura 4.6). Se a membrana se rompe, o gás se expande ocupando todo o volume do tanque. Para restaurar o sistema ao estado inicial, o gás deverá ser comprimido até o seu volume inicial e, ao mesmo tempo, calor deverá ser retirado do sistema para restabelecer a temperatura inicial.

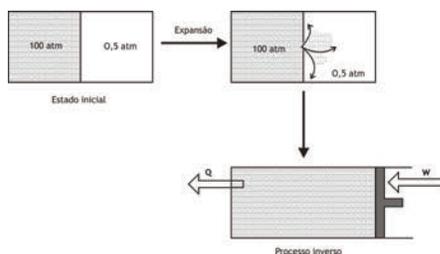


Figura 4.6 Expansão não resistida.

Transferência de calor com diferença finita de temperatura: Se colocarmos uma lata de refrigerante gelado em uma sala quente haverá transferência de calor do ar da sala, que está mais quente, para o refrigerante, que ao contrário está mais frio. A restauração da temperatura do refrigerante somente será

possível por meio de refrigeração, a qual requer trabalho das vizinhanças. O processo inverso também irá transferir calor às vizinhanças, a qual não retornará ao seu estado inicial, tendo-se, portanto, um processo irreversível. Para a transferência de calor ser considerada reversível, a diferença de temperatura entre dois corpos deverá ser infinitesimal (dT), o que é impraticável no mundo real, pois tal processo exige área de troca térmica infinita ou tempo infinito de transferência de calor.

Mistura de duas substâncias diferentes: Considere dois gases (H_2 e N_2 , por exemplo) contidos em um tanque separados por uma membrana. Ao romper-se a membrana, teremos uma mistura homogênea dos dois gases ocupando todo o volume do tanque. A separação desses gases requer determinada quantidade de trabalho. Portanto, a mistura de duas substâncias diferentes é um processo irreversível.

Podemos agora voltar à descrição da máquina que tem todas as suas operações reversíveis – a Máquina de Carnot. Esta máquina hipoteticamente ideal opera no ciclo reversível de Carnot, composto por quatro processos reversíveis – dois isotérmicos e dois adiabáticos. Os quatro processos reversíveis que formam o *Ciclo de Carnot* (Figura 4.7) são:

(1→2) *Processo isotérmico reversível*, no qual calor é transferido para/ou do reservatório a alta temperatura (T_Q);

(2→3) *Processo adiabático reversível*, no qual a temperatura do fluido de trabalho diminui desde a do reservatório a alta temperatura (T_Q) até a do reservatório a baixa temperatura (T_F);

(3→4) *Processo isotérmico reversível*, no qual calor é transferido para/ou do reservatório a baixa temperatura (T_F);

(4→1) *Processo adiabático reversível*, no qual a temperatura do fluido de trabalho aumenta desde a do reservatório de baixa temperatura até a do reservatório a alta temperatura.

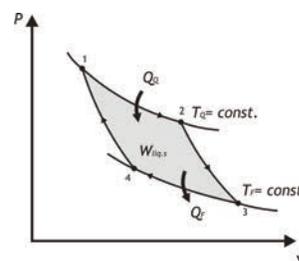


Figura 4.7 Diagrama p-v do Ciclo de Carnot. A área compreendida pelas curvas do ciclo (área 1-2-3-4-1) representa o trabalho líquido realizado durante o ciclo (Adaptação de Çengel & Boles, 2006).

Uma Máquina de Carnot opera entre dois reservatórios de calor, de tal forma que todo o calor absorvido é transferido na temperatura constante do reservatório quente, e todo calor descartado é transferido na temperatura constante do reservatório frio. Qualquer máquina reversível operando entre dois reservatórios de calor é uma Máquina de Carnot; uma máquina operando em um ciclo diferente deve necessariamente transferir calor através de diferenças de temperaturas não-nulas e finitas e, conseqüentemente, não pode ser reversível.

O ciclo da Máquina Térmica de Carnot descrito acima é um ciclo totalmente reversível. Portanto, todos os processos que o formam podem ser invertidos, e neste caso ele se torna o Ciclo de Carnot de Refrigeração (Figura 4.8). O ciclo é exatamente o mesmo, exceto pelas direções dos fluxos de calor e trabalho, que são invertidas: uma quantidade de calor Q_F é removida do reservatório a baixa temperatura, uma quantidade de calor Q_Q é rejeitada para um reservatório a alta temperatura e trabalho líquido W_{liq} é necessário para realizar o ciclo.

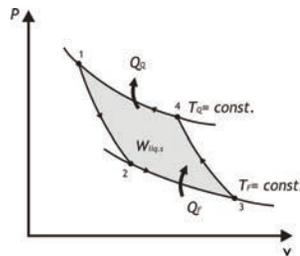


Figura 4.8 Diagrama p-v do Ciclo de Carnot de Refrigeração. A área compreendida pelas curvas do ciclo (área 1-2-3-4-1) representa o trabalho líquido necessário para realizar o ciclo (Adaptação de Çengel & Boles, 2006).

Existem dois teoremas importantes relativos ao rendimento térmico do Ciclo de Carnot, os quais serão aqui apresentados sem demonstração.

Teorema 1. É impossível construir uma máquina que opere entre dois reservatórios de calor e que seja mais eficiente que uma máquina de Carnot operando entre os dois reservatórios.

Teorema 2. Todas as máquinas de Carnot operando entre dois reservatórios de calor com as mesmas temperaturas têm a mesma eficiência térmica.

De acordo com o Teorema 2, a eficiência térmica de uma Máquina de Carnot depende somente dos níveis de temperatura e não da substância de trabalho utilizada na máquina.

4.7 Escala Termodinâmica de Temperatura

Uma escala de temperatura, independente das propriedades das substâncias usadas para medir a temperatura, é chamada *Escala Termodinâmica de Temperatura*.

Como vimos na seção anterior, a eficiência de um Ciclo de Carnot é independente da substância de trabalho e depende somente das temperaturas dos reservatórios térmicos. Esse fato estabelece a base para a Escala Termodinâmica de Temperatura.

Consideremos três reservatórios de calor e três máquinas que operam segundo Ciclos de Carnot (Figura 4.9). T_1 é a temperatura mais alta, T_2 é a temperatura intermediária e T_3 é a temperatura mais baixa. As máquinas funcionam do modo indicado entre os reservatórios. Q_1 é o mesmo para as máquinas A e C e, como se trata de ciclos reversíveis, Q_3 é o mesmo para as máquinas B e C.

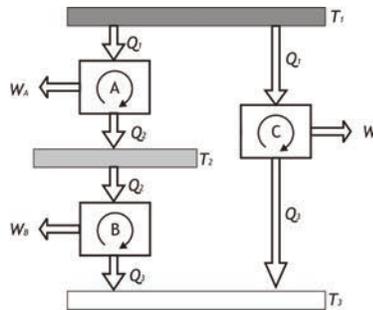


Figura 4.9 Combinação de máquinas térmicas para demonstrar a escala termodinâmica de temperatura (Adaptação de Sonntag, R. E.; Borgnakke, C.; Van Wylen, G. J. *Fundamentos da Termodinâmica*. São Paulo: Blucher, 2003).

Como o rendimento térmico do Ciclo de Carnot é função somente da temperatura, podemos escrever:

$$\eta = 1 - \frac{Q_F}{Q_Q} = 1 - g(T_F, T_Q) \quad (4.9)$$

Em que “g” indica uma relação funcional.

Aplicando esta equação aos três ciclos de Carnot da Figura 4.9 temos:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = g(T_1, T_2) \quad \frac{Q_2}{Q_3} = g(T_2, T_3) \quad \frac{Q_1}{Q_3} = g(T_1, T_3)$$

Como:

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \frac{Q_1 Q_2}{Q_2 Q_3}$$

Temos que:

$$g(T_1, T_3) = g(T_1, T_2) \cdot g(T_2, T_3) \quad (4.10)$$

Note que o primeiro membro é função de T1 e T3 e, portanto, o segundo membro dessa equação também deve ser função de T1 e T3. Dessa equação, concluímos que a forma da função g deve ser tal que:

$$g(T_1, T_2) = \frac{f(T_1)}{f(T_2)} \quad g(T_2, T_3) = \frac{f(T_2)}{f(T_3)}$$

Pois, desse modo, f(T2) se cancelará no produto $g(T_1, T_2) \cdot g(T_2, T_3)$. Portanto, concluímos que:

$$\frac{Q_1}{Q_3} = g(T_1, T_3) = \frac{f(T_1)}{f(T_3)} \quad (4.11)$$

Generalizando:

$$\frac{Q_Q}{Q_F} = \frac{f(T_Q)}{f(T_F)} \quad (4.12)$$

Existem diversas relações funcionais que satisfazem a Equação (4.12). Lord Kelvin escolheu a seguinte relação para a Escala Termodinâmica de Temperatura (Sonntag, Borgnakke e Van Wylen, 2003; Çengel & Boles, 2006):

$$\frac{Q_Q}{Q_F} = \frac{T_Q}{T_F} \quad (4.13)$$

Assim, utilizando a Equação (4.13), a eficiência térmica de um Ciclo de Carnot pode ser expressa em função das temperaturas absolutas dos reservatórios de calor:

$$\eta = 1 - \frac{Q_F}{Q_Q} = 1 - \frac{T_F}{T_Q} \quad (4.14)$$

A Equação (4.14) mostra que nas máquinas térmicas reversíveis, a razão entre as quantidades de calor pode ser substituída pela razão das temperaturas absolutas dos dois reservatórios de calor.

A eficiência dada pela Equação (4.14) é a mais alta eficiência que pode possuir uma máquina térmica operando entre dois reservatórios de calor nas temperaturas T_F e T_Q . Todas as máquinas térmicas irreversíveis (ou seja, reais) que operam entre estes limites de temperatura (T_F e T_Q) têm eficiência menor. Uma máquina térmica real não atinge esse valor máximo de eficiência teórica porque é impossível eliminar completamente todas as irreversibilidades relacionadas ao ciclo real.

A eficiência máxima de uma usina de potência a vapor operando entre $T_Q = 1.000 \text{ K}$ e $T_F = 300 \text{ K}$ (Figura 4.10) é de 70%, determinada pela Equação (4.14). A maioria das máquinas térmicas em operação hoje em dia tem eficiência abaixo de 40% (Çengel & Boles, 2006).

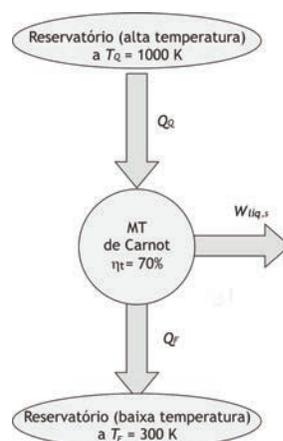


Figura 4.10 A Máquina Térmica de Carnot é a mais eficiente de todas as máquinas que operam entre os mesmos reservatórios a alta e baixa temperatura (Adaptação de Çengel, Y. A.; Boles, M. A. *Termodinâmica*, 5. Ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2006).

Exemplo 4.1 Uma Máquina de Carnot recebe 500 kJ de calor por ciclo de uma fonte à temperatura de 652 °C e rejeita calor para um sumidouro à temperatura de 30 °C. Determine (a) a eficiência térmica dessa máquina de Carnot e (b) a quantidade calor rejeitado para o sumidouro por ciclo.

Solução:

(a) Para calcularmos a eficiência da Máquina de Carnot usamos a Equação (4.14). Assim:

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_Q} = 1 - \frac{(30 + 273,15)K}{(652 + 273,15)K} = 0,672$$

Ou seja, essa Máquina Térmica de Carnot converte em trabalho 67,2% do calor que recebe.

(b) A quantidade de calor rejeitada, Q_F , por essa máquina térmica reversível é calculada pela Equação (4.14):

$$\eta = 1 - \frac{Q_F}{Q_Q} \Rightarrow 0,672 = 1 - \frac{Q_F}{500kJ} \Rightarrow Q_F = 164 \text{ kJ}$$

Exemplo 4.2 Uma planta que gera potência, com capacidade nominal de 800.000 kW, produz vapor d'água a 585 K e descarrega calor para um rio a 295 K. Se a eficiência térmica da planta é 70% do valor máximo possível, que quantidade de calor é descarregada para o rio na operação com a capacidade nominal?

Solução:

A eficiência térmica máxima possível é dada pela Equação (4.14):

$$\eta_{m\grave{a}x} = 1 - \frac{T_F}{T_Q} = 1 - \frac{295}{585} = 0,4957 \Rightarrow \eta = (0,7)(0,4957) = 0,3470$$

Em que $\eta_{m\grave{a}x}$ é a eficiência da Máquina de Carnot e η é a eficiência térmica real.

Combinando as Equações (4.5) e (4.6), temos:

$$Q_F = \left(\frac{1-\eta}{\eta} \right) W_{liq} = \left(\frac{1-0,3470}{0,3470} \right) 800.000 = 1.505.500 \text{ kW}$$

Essa taxa de calor de 1.505.500 kJ/s causaria uma elevação de temperatura de alguns graus Celsius em um rio de pequeno tamanho.

O coeficiente de desempenho de um refrigerador e de uma bomba de calor operando segundo um Ciclo de Carnot reverso é dado por, respectivamente:

$$\omega = \frac{1}{\frac{T_Q}{T_F} - 1} = \frac{T_F}{T_Q - T_F} \quad (4.15)$$

$$\omega' = \frac{1}{1 - \frac{T_F}{T_Q}} = \frac{T_Q}{T_Q - T_F} \quad (4.16)$$

Exemplo 4.3 O compartimento de alimentos de um refrigerador é mantido a 4 °C por meio da remoção de calor a uma taxa de 360 kJ/min. Se a energia necessária for fornecida ao refrigerador a uma taxa de 2 kW, determine (a) o coeficiente de desempenho do refrigerador e (b) a taxa com a qual o calor é rejeitado na sala em que está instalado o refrigerador.

Solução:

(a) O coeficiente de desempenho do refrigerador é de:

$$\omega = \frac{\dot{Q}_F}{\dot{W}_{liq}} = \frac{360 \text{ kJ/min}}{2 \text{ kW}} \left(\frac{1 \text{ kW}}{60 \text{ kJ/min}} \right) = 3$$

Ou seja, 3 kJ de calor são removidos do espaço refrigerado para cada kJ de trabalho fornecido.

(b) A Primeira Lei da Termodinâmica aplicada ao sistema fornece:

$$\dot{Q}_Q = \dot{Q}_F + \dot{W}_{liq} = 360 \text{ kJ/min} + (2 \text{ kW}) \left(\frac{60 \text{ kJ/min}}{1 \text{ kW}} \right) = 480 \text{ kJ/min}$$

Exemplo 4.4 Um ar condicionado deve ser utilizado para manter um ambiente a 24 °C. A carga térmica a ser removida deste ambiente é igual a 4 kW. Sabendo que o ambiente externo está a 35 °C, estime a potência necessária para acionar o equipamento.

Solução:

A potência mínima de acionamento do ar condicionado pode ser calculada admitindo que o equipamento seja um refrigerador que opera segundo um Ciclo de Carnot. Deste modo, o coeficiente de desempenho é dado por:

$$\omega = \frac{T_F}{T_Q - T_F} = \frac{24 + 273,15}{35 - 24} = 27$$

A potência de acionamento do ar condicionado é:

$$\dot{W} = \frac{\dot{Q}_F}{\omega} = \frac{4}{27} = 0,15 \text{ kW}$$

4.8 Entropia

A Segunda Lei da Termodinâmica leva à definição de uma nova propriedade chamada *entropia*. A entropia é uma propriedade um tanto abstrata, sendo difícil descrevê-la fisicamente sem levar em conta o estado microscópico do sistema.

A entropia pode ser vista como uma medida da desordem molecular ou da aleatoriedade molecular. Quanto mais desordenado o sistema, menos previsíveis serão as posições moleculares, assim, a entropia aumenta. Desta forma, a entropia de sólidos é mais baixa que a entropia dos gases. As posições das moléculas que compõem os sólidos podem ser determinadas com relativa precisão, ao contrário das posições das moléculas que compõem os gases, que se movem aleatoriamente, colidem entre si, e mudam de direção, tornando extremamente difícil prever de maneira precisa o estado microscópico do sistema em determinado instante.

O fato de não sermos capazes de descrever totalmente a entropia não tira sua utilidade. Essa propriedade é muito útil e serve como uma ferramenta valiosa na análise da Segunda Lei da Termodinâmica aplicada aos processos mais comuns da engenharia.

4.8.1 Entropia para Processos que Percorrem um Ciclo

Uma desigualdade importante para a Termodinâmica é a desigualdade de *Clausius*, expressa por:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (4.17)$$

Em que o símbolo \oint é utilizado para indicar que a integração deve ser realizada ao longo de todo o ciclo.

Para a demonstração desta desigualdade, consideremos o sistema representado na Figura 4.11, o qual se encontra conectado a um reservatório térmico à temperatura T_R constante através de uma máquina cíclica reversível.

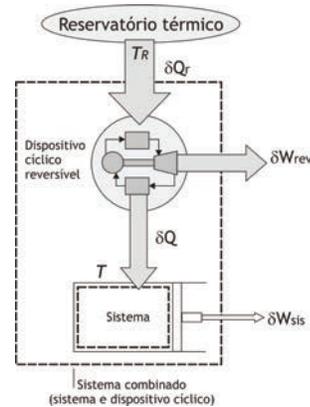


Figura 4.11 Sistema considerado na demonstração da desigualdade de Clausius (Adaptação de Çengel, Y. A.; Boles, M. A. *Termodinâmica*, 5. Ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2006).

A máquina térmica recebe calor δQ_R do reservatório à temperatura T_R e transfere calor δQ ao sistema à temperatura T , enquanto realiza trabalho δW_{rev} . Fazendo um balanço de energia no sistema combinado, representado pela linha pontilhada, tem-se:

$$dE_C = \delta Q_R + \delta W_{sis} + \delta W_{rev} \quad (4.18)$$

Para a máquina cíclica reversível (Máquina de Carnot) a Equação (4.13) permite-nos escrever:

$$\frac{\delta Q_R}{T_R} = \frac{\delta Q}{T} \quad (4.19)$$

Eliminando δQ_R das duas equações anteriores:

$$dE_C = T_R \frac{\delta Q}{T} + \delta W_{\text{sis}} + \delta W_{\text{rev}} \quad (4.20)$$

Se o sistema executa um ciclo, enquanto a máquina térmica completa um número de ciclos, temos que dE_C é nula. Assim:

$$-(W_{\text{sis}} + W_{\text{rev}}) = T_R \oint \frac{\delta Q}{T} \quad (4.21)$$

Observem que o sistema combinado recebe calor de um único reservatório e, de acordo com o enunciado de Kelvin-Planck para a Segunda Lei da Termodinâmica, este sistema não pode produzir trabalho líquido. Assim, W_{sis} e W_{rev} não podem ser trabalhos realizados pelo sistema e, portanto, devem ser quantidades positivas. Como T_R é positiva (temperatura absoluta), a Equação (4.21) pode ser escrita como:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (4.22)$$

A Equação (4.22) é conhecida como *desigualdade de Clausius*, válida para ciclos reversíveis ou irreversíveis, em que a igualdade é assumida quando todas as etapas do ciclo são internamente reversíveis.

Com base no exposto acima, Clausius definiu uma nova propriedade termodinâmica, que a chamou de entropia, designada por “S” e definida por

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (4.23)$$

Em que o subscrito “rev” é usado para indicar que o ciclo é reversível.

A variação de entropia de um sistema durante um processo pode ser determinada pela integração da Equação (4.23) entre os estados inicial (1) e final (2):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (4.24)$$

Em que a unidade de entropia total (S) no Sistema Internacional é kJ/K e a unidade de entropia específica (s) é kJ/kg.K.

A Equação (4.24) somente fornece a variação da entropia quando a integração é realizada ao longo de uma trajetória reversível entre os dois estados. Para os processos irreversíveis, a integração deve ser realizada ao longo de uma trajetória reversível imaginária convenientemente escolhida entre os estados especificados.

Mesmo ao longo de uma trajetória reversível, a integração da Equação (4.24) requer o conhecimento da relação entre Q e T durante o processo, o que nem sempre é disponível. Na maioria dos casos, utilizam-se valores tabelados de entropia, como por exemplo, os valores tabelados para o vapor d’água saturado e superaquecido.

Vimos que a entropia é uma propriedade termodinâmica e vejamos agora o seu significado em vários processos.

4.8.1.1 Processos Reversíveis Isotérmicos de Transferência de Calor

A variação de entropia de um sistema durante um processo de transferência de calor isotérmico e reversível é dado pela integração da Equação (4.24), deduzida na seção anterior:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T_0} \int_1^2 \delta Q_{\text{rev}} = \frac{Q}{T_0} \quad (4.25)$$

Em que T₀ é a temperatura constante do sistema e Q é a quantidade de calor transferida durante o processo reversível.

A Equação (4.25) permite-nos determinar as variações de entropia de reservatórios de calor, os quais podem absorver ou ceder calor indefinidamente a temperaturas constantes. Quando o sistema recebe calor, Q>0 e, portanto,

$\Delta S > 0$. Assim, a entropia do sistema aumenta. Quando o sistema cede calor, $Q < 0$ e, portanto, $\Delta S < 0$. Logo, a entropia do sistema diminui.

A Segunda Lei da Termodinâmica afirma que entropia não pode ser destruída, mas, essa afirmação se refere à entropia do *Universo*. Assim, a variação de entropia de um sistema pode ser negativa, contanto que a variação total de entropia (sistema + vizinhanças) seja nula (para processos reversíveis) ou positiva (para processos irreversíveis), $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} \geq 0$.

4.8.1.2 Processos Adiabáticos Reversíveis

Para um processo reversível adiabático ($Q = 0$) a entropia permanece constante e é chamado *processo isentrópico*, caracterizado por:

$$\Delta S = 0 \quad \text{ou} \quad S_2 = S_1 \quad (4.26)$$

A operação de muitos equipamentos de engenharia, tais como bombas, turbinas, bocais e difusores, é essencialmente adiabática; e estes equipamentos têm melhor desempenho quando as irreversibilidades (atrito por exemplo) são minimizadas. Assim, um processo isentrópico pode servir de modelo para os processos reais, permitindo definir suas eficiências.

Exemplo 4.5 Vapor d'água entra em um turbina a 5.000 kPa e 450 °C e sai a uma pressão de 1.400 kPa. Determine o trabalho produzido pela turbina por unidade de massa de vapor d'água se o processo for reversível.

Solução:

Hipóteses: (1) A turbina é adiabática, portanto, não há transferência de calor; (2) O processo de escoamento está em regime permanente; (3) O processo é reversível; (4) A energia cinética e potencial é desprezível;

O balanço de energia por unidade de massa para um volume de controle, em estado estacionário e com as hipóteses assumidas, fica:

$$w_s = \Delta h = (h_2 - h_1)$$

Com as condições de entrada ($P_1 = 5.000 \text{ kPa}$ e $T_1 = 450 \text{ }^\circ\text{C}$), obtemos a partir das tabelas de vapor superaquecido:

$$h_1 = 3.317,5 \text{ kJ/kg}$$

$$s_1 = 6,8217 \text{ kJ/kg.K}$$

Como o processo é reversível e adiabático, ele é isentrópico. Portanto, $s_2 = s_1$. Assim, na saída da turbina temos vapor com as seguintes propriedades:

$$P_2 = 1.400 \text{ kPa}$$

$$s_2 = s_1 = 6,8217 \text{ kJ/kg.K}$$

Com as condições de saída encontramos, por interpolação, a partir das tabelas de vapor d'água superaquecido que $h_2 = 2.967,2 \text{ kJ/kg}$.

Portanto:

$$w_s = (h_2 - h_1) = 2.967,2 - 3.317,5 = -350,3 \text{ kJ/kg}$$

Em que o sinal negativo indica que o trabalho é produzido pela turbina (considerada como sistema).

Um processo isentrópico é facilmente reconhecido num diagrama T-s, o qual é representado por um segmento de reta vertical. Diagramas T-s são ferramentas valiosas na visualização de aspectos da Segunda Lei da Termodinâmica relacionados a processos e ciclos, sendo, portanto, muito utilizados em Termodinâmica.

O processo de expansão reversível e adiabático (isentrópico) de vapor d'água em uma turbina é apresentado na Figura 4.12 com os dados do Exemplo 4.5.

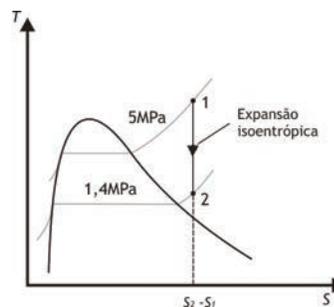


Figura 4.12 Diagrama T-s do Exemplo 4.5.

O segmento de reta 1-2 representa a expansão do vapor d'água na turbina de forma reversível e adiabática. Neste processo, ocorre uma queda de pressão desde a pressão da caldeira (5 MPa) até a pressão do condensador (1,4 MPa).

A curva em forma de sino é a curva de saturação e as curvas que cruzam a linha de saturação são isóbaras – linhas de pressão constante.

Os quatro processos reversíveis que formam o Ciclo de Carnot podem ser representados num diagrama T-s (Figura 4.13). A etapa 1→2 é o processo de vaporização na caldeira, no qual água líquida saturada absorve calor a uma temperatura constante T_Q e produz vapor saturado. A etapa 2→3 é o processo de expansão adiabática e reversível do vapor saturado na região bifásica para produzir uma mistura de líquido e vapor saturados a T_F . Essa expansão é isentrópica e é representada por um segmento vertical de reta. A etapa 3→4 é um processo de condensação parcial no qual calor é rejeitado a T_F . A etapa 4→1 traz o ciclo de novo à sua origem, produzindo água líquida saturada no ponto 1.

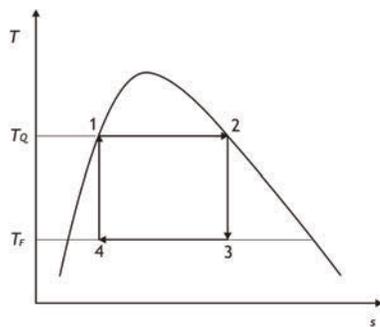


Figura 4.13 Ciclo de Carnot em um diagrama T-s.

4.8.1.3 Variação de Entropia de Substâncias Puras

A entropia é uma propriedade termodinâmica, seu valor é fixo uma vez estabelecido o estado do sistema. A especificação de duas propriedades intensivas independentes determina o estado de um sistema compressível simples e o valor da entropia, bem como os valores de outras propriedades daquele estado. A variação de entropia pode ser expressa em termos de propriedades mensuráveis, tais como volume específico, temperatura e pressão. Pode-se mostrar que a variação de entropia em função da temperatura e pressão do sistema é dada pela equação:

$$ds = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad (4.27)$$

Em que a derivada $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ é avaliada usando as equações de estado para um fluido puro.

Entropias de substâncias puras também podem ser obtidas a partir de tabelas, as quais usam um estado de referência arbitrário. Nas tabelas de vapor d'água, a entropia do líquido saturado a 0,01 °C recebe o valor zero.

O valor de entropia em um dado estado é determinado assim como qualquer outra propriedade (v , h e u). Nas regiões de líquido comprimido e vapor superaquecido, esse valor pode ser obtido diretamente das tabelas para aquele estado. Nas regiões de mistura saturada, ele é determinado a partir da relação:

$$s = (1 - x_v) s_l + x_v s_v \quad (4.28)$$

Em que x_v é o título do vapor e os valores s_l e s_v são as entropias do líquido saturado e do vapor saturado, respectivamente, obtidos diretamente nas tabelas.

A entropia de líquidos comprimidos, assim como outras propriedades termodinâmicas (v , u e h), é principalmente uma função da temperatura e não são muito diferentes das propriedades do líquido saturado à mesma temperatura. Assim, na ausência de dados para o líquido comprimido, a entropia pode ser aproximada pela entropia do líquido saturado na mesma temperatura, $s(T, p) = s_l(T)$.

4.8.1.4 Variação de Entropia de Líquidos, Sólidos e Gases Ideais

Antes de apresentarmos as equações para cálculo das variações de entropia de sólidos, líquidos e gases ideais, vamos apresentar duas relações termodinâmicas muito importantes, úteis para avaliar a integral da Equação (4.24), quando a relação entre δQ e T é necessária.

Para um sistema fechado contendo uma substância compressível simples, o balanço de energia pode ser escrito como:

$$du = \delta Q_{rev} + \delta W_{s,rev} \quad (4.29)$$

Mas $\delta Q_{rev} = Tds$ e $\delta W_{s,rev} = -pdv$. Assim, a Equação (4.29) assume a seguinte forma:

$$du = Tds - pdv \quad \text{ou} \quad Tds = du + pdv \quad (4.30)$$

Usando a definição de entalpia, $h = u + pv$, podemos eliminar du da Equação (4.30). Como $dh = du + pdv + vdp$, temos:

$$Tds = dh - pdv - vdp + pdv \Rightarrow Tds = dh - vdp \quad (4.31)$$

Relações explícitas para as variações de entropia na forma diferencial (ds) podem ser obtidas a partir das Equações (4.30) e (4.31):

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv \quad (4.32)$$

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T} dp \quad (4.33)$$

Estas equações podem ser integradas para se determinar a variação de entropia de um determinado processo. Basta conhecermos as relações entre “ u ” ou “ h ” e a temperatura (por exemplo, $du = c_v dT$ e $dh = c_p dT$, para um gás ideal) e a equação de estado da substância (por exemplo, $pv = RT$ para um gás ideal).

Líquidos e sólidos podem ser considerados incompressíveis, uma vez que seus volumes específicos praticamente permanecem constantes durante o processo. Para substâncias incompressíveis, $c_p = c_v = c$ e $du = c dT$. Como $dv \approx 0$ para líquidos e sólidos, a Equação (4.32) se reduz a:

$$ds = \frac{du}{T} = \frac{cdT}{T} \Rightarrow \Delta s = (s_2 - s_1) = \int_1^2 \frac{c(T)}{T} dT \cong c_{\text{médio}} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (4.34)$$

Em que $c_{\text{médio}}$ é o calor específico médio da substância no intervalo de temperatura considerado.

A Equação (4.34) pode ser usada para determinar as variações de entropia de líquidos e sólidos com relativa precisão.

Expressões para a variação de entropia de um gás ideal são obtidas a partir das Equações (4.32) e (4.33), substituindo $du = c_v dT$ e $dh = c_p dT$ e usando a equação de estado $pv = RT$:

$$ds = \frac{c_v^{gi} dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad (4.35)$$

$$ds = \frac{c_p^{gi} dT}{T} - R \frac{dp}{p} \quad (4.36)$$

A integração destas equações entre os estados iniciais (1) e finais (2) conduz a:

$$\Delta s = \int_1^2 c_v^{gi}(T) \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (4.37)$$

$$\Delta s = \int_1^2 c_p^{gi}(T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (4.38)$$

Relações de c_p^{gi} são obtidas no Apêndice D para algumas substâncias puras. Em muitas aplicações se podem assumir calores específicos constantes, fazendo com que as integrações sejam facilmente realizadas.

Exemplo 4.6 Ar é comprimido a partir de um estado inicial de 100 kPa e 17 °C até um estado final de 600 kPa e 57 °C. Determine a variação de entropia do ar durante esse processo de compressão.

Solução:

Vamos assumir que o ar se comporta como gás ideal e que possamos utilizar o valor médio para sua capacidade calorífica.

A temperatura média do processo é 37 °C. Assim, a partir da Tabela D.1, obtemos que:

$$\begin{aligned} c_{p,m\varnothing}^{gi} &= R(3,355 + 0,575 \times 10^{-3} T - 0,016 \times 10^{-5} T^{-2}) \\ &= (8,314 \text{ J/mol.K})[3,355 + 0,575 \times 10^{-3}(310,15\text{K}) \\ &\quad - 0,016 \times 10^{-5}(310,15\text{K})^{-2}] \\ c_{p,m\varnothing}^{gi} &= 29,18 \text{ J/mol K} / 28,97 \text{ g/mol} = 1,007 \text{ J/g K} = 1,007 \text{ kJ/kgK} \end{aligned}$$

Assim:

$$\Delta s = c_{p,m\varnothing}^{gi} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta s = 1,007 \text{ kJ/kg K} \times \ln \frac{(57 + 273,15)}{(17 + 273,15)} - \frac{8,314 \text{ kJ/kmol K}}{28,97 \text{ kg/kmol}} \ln \frac{600}{100}$$

$$\Delta s = -0,3842 \text{ kJ/kg K}$$

4.8.2 Balanço de Entropia

A Segunda Lei da Termodinâmica estabelece que a entropia pode ser gerada, mas não destruída. O princípio do aumento de entropia pode ser expresso para qualquer sistema como:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Entrada} \\ \text{total de} \\ \text{entropia} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Saída} \\ \text{total de} \\ \text{entropia} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Entropia} \\ \text{total} \\ \text{gerada} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Variação da} \\ \text{entropia total} \\ \text{do sistema} \end{array} \right)$$

$$S_e - S_s + S_{ger} = \Delta S_{sis} \quad (4.39)$$

Ou termos de fluxo:

$$\dot{S}_e - \dot{S}_s + \dot{S}_{ger} = \frac{dS_{sis}}{dt} \quad (4.40)$$

A Equação (4.39) é chamada balanço de entropia e é aplicável a todo sistema que passa por um processo.

Variações de entropia de um sistema se devem somente à transferência de calor e massa. Interações de energia na forma de trabalho não provocam variações de entropia no sistema.

A quantidade Q/T representa a transferência de entropia resultante da transferência de calor, identificada na fronteira do sistema. Se T não for constante ao longo de toda a fronteira do sistema, a transferência de entropia durante um dado processo é dada por $\sum \frac{Q_i}{T_i}$.

Correntes de matéria, de entrada e/ou saída, transportam tanto energia como entropia. A quantidade de entropia transportada por um fluxo de massa é dada por $\dot{S} = m\dot{s}$.

Irreversibilidades (atrito, transferência de calor, reação química, mistura, etc.) aumentam a entropia de um sistema e a geração de entropia (S_{ger}) é uma medida da entropia criada por tais efeitos durante um processo.

4.8.2.1 Balanço de Entropia para Sistemas Fechados

Um sistema fechado não envolve fluxo de massa através da fronteira e a variação de entropia se deve à transferência de entropia, que acompanha a transferência de calor e à geração de entropia dentro do sistema devido às irreversibilidades. Assim, o balanço de energia assume a forma:

$$\Delta S_{\text{sis}} = \sum \frac{Q_j}{T_j} + S_{\text{ger}} \quad (4.41)$$

Se o sistema for adiabático ($Q = 0$):

$$\Delta S_{\text{sis}} = S_{\text{ger}} \quad (4.42)$$

Um balanço de entropia para o Universo (sistema + vizinhanças) pode ser escrito como:

$$\Delta S_{\text{total}} = S_{\text{ger}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}} \quad (4.43)$$

Em que ΔS_{total} nunca é negativo. Assim, um processo só é possível ocorrer se $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$.

4.8.2.2 Balanço de Entropia para Volumes de Controle

Os balanços de entropia para volumes de controle (sistemas abertos) possuem os termos referente ao transporte de entropia por fluxos de massa. Assim, assumem as formas:

$$\Delta S_{\text{vc}} = \sum \frac{Q_j}{T_j} + \sum m_e s_e - \sum m_s s_s + S_{\text{ger}} \quad (4.44)$$

$$\frac{dS_{\text{vc}}}{dt} = \sum \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s + \dot{S}_{\text{ger}} \quad (4.45)$$

Para um processo em regime permanente ocorrendo em um sistema contendo uma única entrada e saída, a Equação (4.45) reduz-se a :

$$\dot{S}_{\text{ger}} = \dot{m}(s_s - s_e) - \sum \frac{\dot{Q}_j}{T_j} \quad (4.46)$$

Se o escoamento através de um dispositivo qualquer for reversível e adiabático, $s_s = s_e$, independente das variações das outras propriedades.

Exemplo 4.7 Vapor d'água a 7 MPa e 450 °C é estrangulado em uma válvula até uma pressão de 3 MPa durante um processo em regime permanente. Determine a entropia gerada durante este processo e verifique se o princípio do aumento de entropia foi atendido.

Solução:

Definimos a válvula como volume de controle e aplicamos os balanços de energia e de entropia com as devidas simplificações:

Como há apenas uma entrada e uma saída, $\dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m}$;

como o regime é permanente, $\frac{du_{vc}}{dt} = 0$ e $\frac{ds_{vc}}{dt} = 0$.

A transferência de calor através da válvula é desprezível, pois o escoamento é muito rápido. Assim, $\dot{Q} = 0$.

As variações de energia cinética e potencial são desprezíveis;

energia na forma de trabalho não entra e nem sai da válvula, portanto, $\dot{w}_s = 0$.

Com estas simplificações, os balanços de energia e entropia assumem as seguintes formas:

Balanço de energia: $\dot{m}(h_s - h_e) = 0 \Rightarrow h_s = h_e$ (processo isentálpico).

Balanço de entropia: $\dot{S}_{\text{ger}} = \dot{m}(s_s - s_e)$.

Com as condições de entrada ($T_e = 450$ °C e $p_e = 7$ MPa) encontramos a partir das tabelas de vapor d'água superaquecido:

$$h_e = 3.289,1 \text{ kJ/kg}; s_e = 6,6368 \text{ kJ/kg.K}$$

Como o processo é isentálpico, $h_e = h_s = 3.289,1$ kJ/kg. Assim, com as condições de saída ($p_s = 3$ MPa e $h_s = 3.289,1$ kJ/kg) encontramos a partir das tabelas de vapor superaquecido, por interpolação linear que:

$$s_s = 7,0073 \text{ kJ/kg.K}$$

Assim:

$$S_{\text{ger}} = \dot{m}(s_s - s_e), \text{ ou, dividindo pela vazão mássica, } S_{\text{ger}} = s_s - s_e:$$

$$S_{\text{ger}} = 7,0073 - 6,6368 = 0,3705 \text{ kJ/kg.K}$$

Essa é a quantidade de entropia gerada por unidade de massa de vapor d'água à medida que é estrangulado do estado inicial de entrada até a pressão final, sendo causada pela expansão não resistida. Como $S_{\text{ger}} > 0$, o princípio do aumento de entropia foi atendido.

4.9 Considerações finais

Nesta unidade vimos que fenômenos na natureza ocorrem espontaneamente em uma dada direção e a variável termodinâmica usada para se prever esse comportamento observado na natureza é a *entropia*. Nos balanços de entropia, seja para *sistemas abertos* ou para *sistemas fechados*, a entropia, diferentemente da energia, não é conservada. Um processo só é possível de ocorrer se a variação de entropia total (sistema + vizinhanças) for igual ou maior a zero. Qualquer processo real tem a ele associado *irreversibilidades* e são estas irreversibilidades responsáveis pela *geração de entropia*. Assim, tudo que conhecemos ocorre com aumento de entropia ($\Delta S > 0$).

4.10 Estudos complementares

Nesta unidade nos limitamos a resolver problemas nos quais a variação de entropia podia ser calculada por meio de valores tabelados (no caso do vapor d'água como fluido de trabalho) ou a partir de equações simples, quando a substância podia ser considerada um gás ideal. Para saber como trabalhar com propriedades de substâncias reais, inclusive como obtê-las a partir de diagramas termodinâmicos, recomenda-se ao leitor interessado consultar as referências:

WINNICK, J. *Chemical Engineering Thermodynamics*, New York: John Wiley & Sons 1997.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 5. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. *Termodinâmica*, 5. Ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2006.

TERRON, L. R. *Termodinâmica Química Aplicada*, Barueri: Manole, 2009.

UNIDADE 5

Termodinâmica do Equilíbrio de Fases

5.1 Primeiras palavras

Sistemas ambientais são complexos e envolvem várias fases, as quais contêm vários componentes. Naturalmente, quando duas ou mais fases estão em contato, elas interagem entre si trocando matéria e/ou energia até que um estado de equilíbrio seja atingido. Nesta unidade serão definidos conceitos básicos necessários ao cálculo de composições no equilíbrio. Dentre esses conceitos, podemos citar *fugacidade* e *atividade*. Esses conceitos servem para descrevermos sistemas heterogêneos multicomponentes com diferentes graus de não idealidade. O conhecimento do comportamento de sistemas multicomponentes é essencial no projeto de processos de separação na área ambiental. A propriedade *potencial químico*, introduzida na Unidade 5, é uma abstração matemática apropriada na solução de problemas físicos. Como essa propriedade somente pode ser medida indiretamente, relacionaremos a mesma à variável fugacidade.

5.2 Problematizando o tema

Quando duas fases (líquido/vapor, líquido/sólido ou gás/sólido) ou dois líquidos são postos em contato, haverá a transferência de massa de uma fase para outra até que o equilíbrio seja atingido. O quão rápido esse processo ocorre é tema da área dos Fenômenos de Transporte. Em Termodinâmica estamos interessados em prever as concentrações das diferentes espécies químicas em ambas as fases quando o equilíbrio é atingido. A existência de *força motriz* para a transferência de massa (sistema em não equilíbrio) é a base para processos de separação, nos quais se deseja, por exemplo:

- (i) Isolar contaminantes de uma corrente gasosa ou líquida;
- (ii) Separar espécies químicas de interesse de uma mistura multicomponente, a exemplo do que ocorre na destilação do petróleo;
- (iii) Remover compostos orgânicos da água ou correntes efluentes por adsorção em um sólido, tal como o carvão ativado;
- (iv) Recuperar uma espécie química de interesse a partir de uma corrente efluente para reciclo e reuso, etc.

5.3 Misturas e Soluções

Mistura é qualquer sistema formado por dois ou mais componentes puros. Podem ser homogêneas (por exemplo, sal de cozinha dissolvido em água) ou heterogêneas (por exemplo, mistura de água e óleo).

Uma mistura homogênea é também chamada *solução*.

A nomenclatura que utilizaremos no tratamento de misturas e soluções é a seguinte:

m_m = propriedade molar da mistura ($u_m, v_m, h_m, g_m, \dots$);

\bar{m}_i = propriedade parcial molar de "i" na mistura ($\bar{v}_i, \bar{u}_i, \bar{h}_i, \dots$);

m_i = propriedade molar de "i" puro na temperatura e pressão da mistura (v_i, u_i, h_i, \dots).

$m_i \neq \bar{m}_i$, pois os componentes na solução estão intimamente misturados devido às interações intermoleculares.

Subcritos i, j, k,.... representam espécies químicas na mistura.

5.3.1 Unidades de Concentração

Concentrações são expressas por uma variedade de unidades, tais como, *partes por milhão* (ppm), *partes por bilhão* (ppb), *molaridade*, *molalidade* e *fração molar*. A fração molar para uma espécie "i" (x_i) é definida como a razão entre os mols de uma espécie "i" (n_i) e os mols totais de todas as espécies (N):

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad \left\{ \begin{array}{l} n = \sum_{i=1}^N n_i \\ \sum_{i=1}^N x_i = 1 \end{array} \right. \quad (5.1)$$

Para misturas de gases usa-se o símbolo y:

$$y_i = \frac{n_i}{n} \quad (5.2)$$

5.3.2 Equações de Estado (EDE) para sistemas multicomponentes

Assim como para substâncias puras, EDE para sistemas multicomponentes devem ser simples, terem o menor número possível de parâmetros empíricos e considerarem a influência da composição da mistura, relacionando as constantes da EDE com as frações molares dos componentes na mistura.

5.3.2.1 Regras de mistura

As EDE para substâncias puras, vistas na Unidade 2, são adaptadas por regras chamadas *regras de mistura*. As mais utilizadas são as regras de mistura de van der Waals:

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j a_{ij} \quad (5.3)$$

Em que:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$$

$$a_{ii} = a_i$$

$$b_{cm} = \sum_{i=1}^N y_i b_{ci}$$

O coeficiente binário a_{ij} pode ser corrigido pela Equação:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - c_{ij}) \quad (5.4)$$

Em que c_{ij} é um coeficiente empírico de interação binária.

Para moléculas químicas semelhantes, tais como numa mistura de hidrocarbonetos, $c_{ij} = 0$, entretanto, para compostos polares, moléculas de tamanhos diferentes, componentes incondensáveis, c_{ij} pode ter um valor alto.

O coeficiente c_{ij} é calculado a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas binárias.

5.3.2.2 Regras de misturas baseadas em propriedades pseudocríticas

O cálculo de coeficientes binários é baseado nas propriedades críticas dos componentes puros e aplicado na EDE de Redlich-Kwong, adaptada para misturas:

$$p = \frac{RT}{v_m - b_{cm}} - \frac{a_m}{T^{0,5} v_m (v_m + b_{cm})} \quad (5.5)$$

Em que:

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij}$$

$$b_m = \sum_i y_i b_{ci}$$

$$a_{ii} = \Omega_{ai} \frac{R^2 T_{ci}^{2,5}}{p_{ci}}$$

$$a_{ij} = \left(\frac{\Omega_{ai} + \Omega_{aj}}{2} \right) \frac{R^2 T_{cij}^{2,5}}{p_{cij}}$$

$$b_{ci} = \Omega_{bi} \frac{RT_{ci}}{p_{ci}}$$

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}} (1 - k_{ij})$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}$$

$$p_{cij} = \frac{Z_{cij} RT_{cij}}{v_{cij}}$$

$$Z_{cij} = 0,291 - 0,08\omega_{ij}$$

$$v_{cij} = \left[\frac{v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3}}{2} \right]^3$$

Ω_{ai} e Ω_{bi} são constantes, tabeladas para algumas substâncias.

5.3.2.3 Diagramas generalizados para misturas

Diagramas generalizados para misturas são os mesmos utilizados para fluidos puros, entretanto, utilizam-se parâmetros pseudocríticos:

$$\left. \begin{aligned} T_{cm} &= \sum_i y_i T_{ci} \\ p_{cm} &= \sum_i y_i p_{ci} \\ \omega_m &= \sum_i y_i \omega_i \end{aligned} \right\} \text{Regra de Kay} \quad (5.6)$$

$$T_r = \frac{T}{T_{cm}} ; \quad p_r = \frac{p}{p_{cm}}$$

5.3.3 Estimativa do volume específico de mistura de líquidos (v_m)

Se os componentes da mistura forem semelhantes entre si, a pressão for moderada e as temperaturas não forem muito superiores a temperatura normal de ebulição (T_n) dos componentes puros, usa-se a Lei de Amagat:

$$v_{m,ls} = \sum x_i v_{i,ls} \quad (5.7)$$

Em que o subscrito “/s” significa líquido saturado.

Para melhores resultados, usa-se a equação de Rackett modificada por Spencer e Danner:

$$v_{m,ls} = R \left(\sum_i \frac{x_i T_{ci}}{p_{ci}} \right) Z_{RAm}^\phi \quad (5.8)$$

Em que:

$$Z_{RAm} = \sum_i x_i Z_{RA_i}$$

$$\phi = 1 + (1 - T_{rm})^{2/7}$$

$$T_{rm} = \frac{T}{T_{cm}}$$

$$T_{cm} = \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j T_{cij}; \quad \phi_i = \frac{x_i v_{ci}}{\sum_i x_i v_{ci}}; \quad \phi_j = \frac{x_j v_{cj}}{\sum_j x_j v_{cj}}$$

$$T_{cij} = (1 - k_{ij})(T_{ci} T_{cj})^{1/2}; \quad (1 - k_{ij}) = \frac{8(v_{ci} v_{cj})^{1/2}}{(v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3})^3}$$

Exemplo 5.1 Uma mistura gasosa a 25 °C e 120 atm contém 3% de Hélio, 40% de argônio e 57% de etileno, em base molar. Calcule o volume molar da mistura usando:

Lei de Gás Ideal;

EDE van der Waals baseadas em constantes médias.

Solução:

Considerando $c_{ij} = 0$, os parâmetros da EDE de van der Waals ficam:

$$a_m = \left[\sum_i y_i a_i^{1/2} \right]^2$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i$$

Dados:

Componente	a_i	b_i
Hélio	$0,0341 \times 10^6$	23,7
Argônio	$1,350 \times 10^6$	32,3
Etileno	$4,480 \times 10^6$	57,2

$$a_m = \left[(0,03)(0,0341 \times 10^6)^{1/2} + (0,40)(1,350 \times 10^6)^{0,5} + (0,57)(4,48 \times 10^6)^{1/2} \right]^2$$

$$a_m = 2,81 \cdot 10^6$$

$$b_m = \left[(0,03)(23,7) + (0,40)(32,3) + (0,57)(57,2) \right] = 46,23$$

$$(a) v_m = \frac{RT}{p} = 82,05 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \frac{298\text{K}}{120\text{atm}} = 203,8 \text{cm}^3 / \text{mol}$$

$$(b) p = \frac{RT}{v_m - b_m} - \frac{a_m}{v_m^2}$$

$$v_m^3 - \left(b_m + \frac{RT}{p} \right) v_m^2 + a_m \frac{v_m}{p} - \frac{a_m b_m}{p} = 0$$

$$v_m^3 - \left(46,23 + \frac{(82,05)(298)}{120} \right) v_m^2 + \frac{2,81 \times 10^6}{120} v_m - \frac{(2,81 \times 10^6)(46,23)}{120} = 0$$

$$v_m = 137 \text{cm}^3 / \text{mol}$$

5.3.4 Solução ideal e mistura de gases ideais

Uma solução é considerada ideal quando:

- (i) as forças de interação entre as diferentes moléculas que compõem a solução são semelhantes às forças de interação entre as moléculas dos componentes separados;
- (ii) o processo de mistura não libera ou absorve calor do meio ambiente;
- (iii) o volume da mistura é a soma dos volumes individuais dos componentes puros, ou seja:

$$V_m = \sum_i n_i v_i \quad \text{ou} \quad \frac{V_m}{n} = v_m = \sum_i \left(\frac{n_i}{n} \right) v_i \quad (5.9)$$

$$v_m = \sum_i x_i v_i \quad (5.10)$$

Se w_{pv} e Q forem desprezíveis, a energia interna da mistura é simplesmente a soma das energias internas dos componentes puros:

$$u_m = \sum_i x_i u_i \quad (5.11)$$

Igualmente para a entalpia, se a mistura ocorre à pressão constante e não há variação do volume do sistema:

$$h_m = \sum_i x_i h_i \quad (5.12)$$

E ainda, para as capacidades caloríficas tem-se:

$$c_{vm} = \sum_i x_i c_{vi} \quad \text{e} \quad c_{pm} = \sum_i x_i c_{pi} \quad (5.13)$$

As propriedades de mistura dadas pelas Equações (5.10), (5.11) e (5.12) são aplicadas tanto a mistura de gases ideais como a soluções ideais de líquidos e sólidos.

Para misturas gasosas, a pressão total é a soma das pressões parciais dos componentes individuais (Lei de Dalton) e, assim, pressão total e composição estão intimamente relacionadas:

$$\sum_i p_i = \left(\sum_i y_i \right) p \quad (5.14)$$

Em que p_i é a pressão parcial do componente “i” (pressão que seria exercida por n_i mols de “i” sozinhos em um volume igual ao da mistura na mesma temperatura e pressão) e y_i é a fração molar do componente “i” na mistura.

Em misturas de substâncias ideais, ocorrendo isotérmica e isobaricamente, todas as propriedades termodinâmicas permanecem inalteradas, com exceção da entropia. Assim:

$$\begin{aligned} \Delta v_m &= 0 \\ \Delta u_m &= 0 \\ \Delta h_m &= 0 \end{aligned}$$

A mistura de dois ou mais componentes é um processo irreversível, havendo, portanto, variação de entropia:

$$\Delta s_m = -R \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (5.15)$$

A Equação (5.15) é aplicável a gases ideais e soluções ideais de líquidos e sólidos.

5.3.5 Propriedades parciais molares

Quando há variação na concentração de espécies químicas que compõem uma mistura, suas propriedades termodinâmicas (v_m , u_m , h_m , s_m , etc) também variam. Assim, as funções termodinâmicas devem incorporar termos que descrevam a variação da composição. A adição desses termos às novas funções pode ser resolvida pela introdução de uma propriedade *parcial molar*, definida por Lewis em 1907.

Para entendermos o significado desta propriedade vamos analisar o que acontece com o volume de uma solução quando misturamos água e álcool.

5.3.5.1 Volume parcial molar

Quando misturamos volumes iguais de água pura ($V_{\text{Água}}^0$) e álcool puro ($V_{\text{Álcool}}^0$) para formar uma solução homogênea de volume V_m , observamos que:

$$V_m \neq V_{\text{Água}}^0 + V_{\text{Álcool}}^0 \quad (5.16)$$

Isso ocorre porque os volumes ocupados pela água e pelo álcool na solução não são os mesmos ocupados quando as substâncias puras estão isoladas. As forças de interação entre as moléculas de água e álcool são diferentes das forças de interação água-água e álcool-álcool. Assim, os volumes ocupados pelas substâncias puras quando misturadas são:

$$V_{\text{Água}} \neq V_{\text{Água}}^0 \quad (5.17)$$

$$V_{\text{Álcool}} \neq V_{\text{Álcool}}^0$$

A divisão dos volumes pelo número de mols das substâncias na mistura fornece:

$$\bar{v}_{\text{Água}} = \frac{V_{\text{Água}}}{n_{\text{Água}}} \quad (5.18)$$

$$\bar{v}_{\text{Álcool}} = \frac{V_{\text{Álcool}}}{n_{\text{Álcool}}}$$

Em que $\bar{v}_{\text{Água}}$ e $\bar{v}_{\text{Álcool}}$ são os *volumes parciais molares* da água e do álcool na mistura, respectivamente.

Com essa nova propriedade (volume parcial molar) o volume total da solução fica:

$$V_m = n_{\text{Água}} \bar{v}_{\text{Água}} + n_{\text{Álcool}} \bar{v}_{\text{Álcool}} \quad (5.19)$$

Generalizando, para uma mistura de N componentes puros, o volume total da solução é:

$$V_m = \sum_{i=1}^N n_i \bar{v}_i \quad (5.20)$$

Em que \bar{v}_i é o *volume parcial molar* da espécie “i” na mistura, e corresponde à variação do volume da solução em relação ao número de mols da espécie “i” adicionado à mistura, com T, p e $n_j \neq i$ constantes ou:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V_m}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (5.21)$$

Diferenciando a Equação (5.20) com T e p constantes:

$$dV_m = \sum_{i=1}^N \bar{v}_i dn_i + \sum_{i=1}^N n_i d\bar{v}_i \quad (5.22)$$

Se todas as concentrações forem constantes, exceto para o componente “1”:

$$dn_1 \neq 0, \quad dn_2 = dn_3 = \dots dn_i = \dots dn_n = 0$$

$$(dV_m)_{n_j} = \bar{v}_1 (dn_1)_{n_j} + \sum_{i=1}^N n_i (d\bar{v}_i)_{n_j} \quad (5.23)$$

Derivando em relação à n_1 :

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial n_1} \right)_{n_j, T, P} = \bar{v}_1 + \sum n_i \left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_j} \quad (5.24)$$

$$\text{Mas: } \bar{v}_1 = \left(\frac{\partial V_m}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_j} \quad (5.25)$$

$$\text{Assim: } \sum n_i \left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_j} = 0 \quad (5.26)$$

Logo, comparando (5.26) e (5.22):

$$\sum_{i=1}^N n_i d\bar{v}_i = 0 \quad (5.27)$$

A Equação (5.27) é uma das formas da Equação de Gibbs–Duhem.

5.3.5.2 Definição geral de propriedades parciais molares

Para sistemas abertos ou fechados que sofrem variações em sua composição por qualquer motivo, define-se propriedade parcial molar como:

$$\bar{m}_i \equiv \left[\frac{\partial (nm_m)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (5.28)$$

Para uma mistura composta por N componentes:

$$m_m = f(T, p, x_1, x_2, \dots, x_N),$$

$$M_m = nm_m = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_N) = g(T, p, x_1, x_2, \dots, x_N).$$

A diferencial total de $M_m = nm_m$ é:

$$d(nm_m) = n \left(\frac{\partial m_m}{\partial T} \right)_{p,x} dT + n \left(\frac{\partial m_m}{\partial p} \right)_{T,x} dp + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial (nm_m)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_{j \neq i}} dn_i \quad (5.29)$$

A partir de (5.28):

$$d(nm_m) = n \left(\frac{\partial m_m}{\partial T} \right)_{p,x} dT + n \left(\frac{\partial m_m}{\partial p} \right)_{T,x} dp + \sum_{i=1}^N \bar{m}_i dn_i \quad (5.30)$$

$$\text{Mas: } d(nm_m) = ndm_m + m_m dn \quad (5.31)$$

$$dn_i = d(x_i n) = x_i dn + n dx_i \quad (5.32)$$

Combinando (5.31) e (5.32) com (5.28) e reunindo os termos semelhantes:

$$\left[dm_m - \left(\frac{\partial m_m}{\partial T} \right)_{p,x} dT - \left(\frac{\partial m_m}{\partial p} \right)_{T,x} dp - \sum_i \bar{m}_i dx_i \right]_n + \left[m_m - \sum_i \bar{m}_i x_i \right] dn = 0 \quad (5.33)$$

Para que a Equação (5.33) se anule:

$$dm_m = \left(\frac{\partial m_m}{\partial T} \right)_{p,x} dT + \left(\frac{\partial m_m}{\partial p} \right)_{T,x} dp + \sum_i \bar{m}_i dx_i \quad (5.34)$$

Portanto:

$$m_m = \sum_i \bar{m}_i x_i \quad (5.35)$$

A Equação (5.35) é conhecida como equação da *somabilidade*, e permite o cálculo de propriedades da mistura a partir de propriedades parciais de seus componentes.

A Equação de Gibbs-Duhem é obtida a partir da diferenciação da Equação (5.35):

$$dm_m = \sum_i x_i d\bar{m}_i + \sum_i \bar{m}_i dx_i \quad (5.36)$$

Comparando (5.36) e (5.34), tem-se:

$$\left(\frac{\partial m_m}{\partial T} \right)_{p,x} dT + \left(\frac{\partial m_m}{\partial p} \right)_{T,x} dp - \sum_i x_i d\bar{m}_i = 0 \quad (5.37)$$

A equação de *Gibbs-Duhem* (Equação (5.37)) impõe a condição de que a *propriedade parcial molar* de qualquer fase pode variar com T, p e xi.

Se T e p são constantes:

$$\sum_i x_i d\bar{m}_i = 0 \quad (5.38)$$

A título de exemplo, façamos $m_m = h_m$. As Equações (5.34), (5.35) e (5.37) tornam-se:

$$dh_m = \left(\frac{\partial h_m}{\partial T} \right)_{p,x} dT + \left(\frac{\partial h_m}{\partial p} \right)_{T,x} dp + \sum_i \bar{h}_i dx_i \quad (5.39)$$

$$dh_m = c_{pm} dT + \left[v_m - T \left(\frac{\partial v_m}{\partial T} \right)_{p,x} \right] dp + \sum_i \bar{h}_i dx_i \quad (5.40)$$

$$h_m = \sum_i x_i \bar{h}_i \quad (5.41)$$

$$c_{pm} dT + \left[v_m - T \left(\frac{\partial v_m}{\partial T} \right)_{p,x} \right] dp - \sum_i x_i d\bar{h}_i = 0 \quad (5.42)$$

O cálculo de propriedades parciais molares pode ser feito por métodos analíticos ou gráficos (especificamente para misturas binárias). Para uma revisão desses métodos o leitor poderá consultar SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 5ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

A variação de entalpia de uma solução (Δh_m) é chamada *calor de solução*, o qual representa o efeito térmico observado quando dissolvemos uma substância pura em um solvente – sal de cozinha em água, por exemplo.

Dados térmicos de soluções podem ser obtidos a partir de tabelas apresentadas na literatura sob a forma de calor de solução a 25°C e pressão ambiente.

5.3.6 Potencial Químico

Para um sistema monofásico e aberto, matéria pode entrar e sair do sistema e a *energia livre de Gibbs* total, G_m , torna-se uma função da temperatura, pressão e composição das espécies químicas (n_i) presentes:

$$G_m = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) \quad (5.43)$$

A diferencial total de G_m fica:

$$dG_m = \left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G_m}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} dn_i \quad (5.44)$$

Por definição, o *potencial químico* da espécie “i” na mistura é:

$$\bar{g}_i \equiv \mu_i = \left(\frac{\partial G_m}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (5.45)$$

O potencial químico representa a taxa de variação da energia livre de Gibbs da mistura com modificação do número de mols do componente “i”, mantendo-se fixa temperatura, pressão e número de mols dos outros componentes da mistura.

O potencial químico também é definido por meio da energia interna como a taxa de variação de U_m com a adição de “n” mols de “i”, mantendo-se a entropia e o volume constantes:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U_m}{\partial n_i} \right)_{S_m, V_m, n_{j \neq i}} \quad (5.46)$$

Se $U_m = f(S_m, V_m, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$ tem-se:

$$dU_m = \left(\frac{\partial U_m}{\partial S_m} \right)_{V_m, n} dS_m + \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_{S_m, n} dV_m + \sum_i \left(\frac{\partial U_m}{\partial n_i} \right)_{S_m, V_m, n_{j \neq i}} dn_i \quad (5.47)$$

$$dU_m = TdS_m - pdV_m + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5.48)$$

Como $H_m = U_m + pV_m \rightarrow dH_m = dU_m + pdV_m + V_m dp$
(5.49)

Substituindo (5.48) em (5.49), tem-se:

$$\begin{aligned} dH_m &= TdS_m - pdV_m + \sum_i \mu_i dn_i + pdV_m + V_m dp \\ dH_m &= TdS_m + V_m dp + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (5.50)$$

Então: $\mu_i = \left(\frac{\partial H_m}{\partial n_i} \right)_{S_m, p, n_{j \neq i}} \quad (5.51)$

$$\text{Resumindo: } \mu_i = \left(\frac{\partial G_m}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial n_i} \right)_{S_m, V_m, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial n_i} \right)_{S_m, p, n_{j \neq i}}$$

Potencial químico de substâncias puras comportando-se como gás ideal

A Equação (5.48) para substância pura torna-se:

$$dG = -SdT + Vdp$$

Se T é constante:

$$dG = Vdp$$

Integrando de p_1 a p_2 , tem-se:

$$G(p_2) - G(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} Vdp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp$$

$$G(p_2) = G(p_1) + nRT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

Fazendo $p_2 = p$ e $p_1 = p^0$ (1 atm) e definindo $G(p)/n = \mu$ e $G(p^0)/n = \mu^0$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(p) \tag{5.52}$$

A Equação (5.52) fornece o potencial químico para uma substância pura na condição de gás ideal.

5.3.7 Fugacidade

Fugacidade é uma propriedade termodinâmica que caracteriza a fuga da idealidade no cálculo da energia livre de Gibbs.

A energia de Gibbs, e conseqüentemente μ , é definida em relação a U e S, para as quais valores absolutos são desconhecidos. Além disso, $\mu \rightarrow -\infty$ quando $p \rightarrow 0$.

A fugacidade é uma grandeza definida em Termodinâmica para facilitar operações matemáticas e proporcionar modelagem fenômenos estudados.

Antes de conceituarmos fugacidade, vamos analisar a energia livre de Gibbs de uma mistura de gases ideais.

Teorema de Gibbs para uma mistura gasosa ideal

O Teorema de Gibbs nos diz que para uma mistura gasosa ideal as propriedades parciais molares, com exceção do volume, são iguais às propriedades molares do gás puro ideal na sua pressão parcial na mistura e à temperatura T.

Matematicamente, para uma propriedade parcial molar genérica no estado de gás ideal, \bar{m}_i^{gi} :

$$\bar{m}_i^{gi}(T,p) = \bar{m}_i^{gi}(T,p_i) \quad \bar{m}_i^{gi} \neq \bar{v}_i^{gi} \quad (5.53)$$

Para propriedades de gás ideal, independentes da pressão (u, h, c_p), a relação anterior torna-se:

$$\bar{m}_i^{gi}(T,p) = \bar{m}_i^{gi}(T,p_i) \quad m \neq v \quad (5.54)$$

No caso da entalpia, tem-se:

$$\bar{h}_i^{gi}(T,p) = \bar{h}_i^{gi}(T,p_i)$$

$$h_m^{gi} = \sum_i y_i \bar{h}_i^{gi} \quad \text{ou} \quad h_m^{gi} - \sum_i y_i \bar{h}_i^{gi} = 0 \quad (5.55)$$

A Equação (5.55) mostra que a variação da entalpia de mistura é zero (a T constante). Equações análogas aplicam-se a u_m^{gi} .

A entropia de um gás ideal depende da pressão:

$$ds_i^{gi} = -R \ln(p) \quad (T \text{ constante})$$

Integrando de p_i a p:

$$s_i^{gi}(T,p) - s_i^{gi}(T,p_i) = -R \ln \frac{p}{p_i} = -R \ln \frac{p}{y_i p}$$

Ou:

$$s_i^{gi}(T, p_i) = s_i^{gi}(T, p) - R \ln y_i \quad (5.56)$$

Substituindo a Equação (5.56) na Equação (5.54), escrita para a entropia, tem-se:

$$\bar{s}_i^{-gi}(T, p) = s_i^{gi}(T, p) - R \ln y_i$$

Na forma da Equação (5.35), $m_m = \sum_i \bar{m}_i x_i$ ou $m_m = \sum_i \bar{m}_i y_i$

$$s_m^{gi} = \sum_i y_i s_i^{gi} - R \sum_i y_i \ln y_i$$

$$s_m^{gi} - \sum_i y_i s_i^{gi} = -R \sum_i y_i \ln y_i > 0 \quad (5.57)$$

↓
Variação da entropia da
mistura de gases ideais. O
processo de misturar é
irreversível.

Para energia de Gibbs de uma mistura de gases ideais:

$$g_i^{gi} = h_i^{gi} - T s_i^{gi}$$

Para propriedades parciais:

$$\bar{g}_i^{-gi} = \bar{h}_i^{-gi} - T \bar{s}_i^{-gi}$$

Então:

$$\bar{g}_i^{-gi} = h_i^{gi} - T s_i^{gi} + RT \ln(y_i)$$

Por definição, a energia livre de Gibbs parcial molar é o potencial químico:

$$\mu_i^{gi} \equiv \bar{g}_i^{-gi} = g_i^{gi} + RT \ln(y_i) \quad (5.58)$$

Para uma espécie pura “i” a temperatura constante:

$$dg_i^{gi} = v_i^{gi} dp = \frac{RT}{p} dp = RT \ln(p)$$

A integração fornece:

$$g_i^{gi} = C_i(T) + RT \ln(p) \quad (5.59)$$

Em que $C_i(T)$ é uma constante de integração, função apenas da temperatura.

Substituindo g_i^{gi} na Equação (5.58):

$$\mu_i^{gi} = C_i(T) + RT \ln(y_i p) \quad (5.60)$$

Assim, usando a Equação (5.35), a energia livre de Gibbs para uma mistura de gases ideais é:

$$g_m^{gi} = \sum_i y_i C_i(T) + RT \sum_i y_i \ln(y_i p) \quad (5.61)$$

Fugacidade e coeficiente de fugacidade de espécies puras

Fugacidade de uma espécie pura é definida em termos da energia livre de Gibbs molar como:

$$g_i = C_i(T) + RT \ln(f_i) \quad (5.62)$$

Comparando com a Equação (5.59), vê-se que:

$$f_i^{gi} = p$$

Subtraindo as Equações (5.59) e (5.62), tem-se:

$$g_i - g_i^{gi} = RT \ln \left(\frac{f_i}{p} \right) \quad (5.63)$$

Em que:

$$g_i - g_i^{gi} = g_i^R$$

Fazendo $\frac{f_i}{p} = \phi_i$ (*coeficiente de fugacidade*), tem-se:

$$g_i^R = RT \ln \phi_i \quad (5.64)$$

A Equação (5.64) aplica-se a qualquer fase sob qualquer condição. Particularmente para gases ideais:

$$g_i^R = 0 \Rightarrow \phi_i = 1 \quad (f_i^{gi} = p)$$

Os coeficientes de fugacidade de gases puros podem ser avaliados pela Equação (5.65):

$$\frac{g_i^R}{RT} = \ln \phi_i = \int_0^p (Z_i - 1) \frac{dp}{p} \quad (T \text{ constante}) \quad (5.65)$$

A integral da Equação (5.65) pode ser avaliada a partir de dados p-v-T ou a partir de uma EDE (consultar p. 406-407 de TERRON, L. R. Termodinâmica Química Aplicada. Barueri: Manole, 2009).

Exemplo 5.2 Estime a fugacidade do vapor d'água a 600 °C e 180 bar.

Solução

Usando a EDE de Virial truncada no 2º termo:

$$Z_i - 1 = \frac{Bp}{RT}$$

Para a água, $T_c = 647,1 \text{ K}$; $p_c = 220,55 \text{ bar}$ e $\omega = 0,345$

$$\frac{Bp_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1$$

$$\text{Em que } B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} \quad \text{e} \quad B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}}$$

$$T_r = \frac{873,15}{647,1} = 1,35 \quad \text{e} \quad p_r = \frac{180}{220,55} = 0,82$$

$$B^0 = -0,178 \quad \text{e} \quad B^1 = 0,090$$

Logo,

$$B = \frac{RT_c}{p_c} (B^0 + \omega B^1) = \frac{(82,05)(647,1)}{220,55} [-0,178 + (0,345)(0,090)]$$

$$B = -35,38 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\ln \phi_i = \int_0^p (Z_i - 1) \frac{dp}{p} = \int_0^p \frac{Bp}{RT} \frac{dp}{p} = \int_0^p \frac{B}{RT} dp$$

$$\ln \phi_i = \frac{Bp}{RT} = \frac{(-35,38 \text{ cm}^3/\text{mol})(180 \text{ bar})}{82,05 \frac{\text{cm}^3 \text{ bar}}{\text{mol.K}} (873,15 \text{ K})} = -0,0889$$

$$\phi_i = 0,9149 \rightarrow \phi_i p = (0,9149)(180) = 164,68 \text{ bar}$$

Exemplo 5.3 Estime a fugacidade do etileno a 50 °C e 50 atm.

Solução

$$T_c = 282,3 \text{ K}$$

$$p_c = 50,40 \text{ bar} = 49,74 \text{ atm}$$

$$\omega = 0,087$$

$$\text{Assim: } T_r = 1,145; \quad p_r = 1,005$$

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{(1,145)^{1,6}} = -0,257 \quad B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{(1,145)^{4,2}} = 0,042$$

$$B = \frac{RT_c}{p_c} (B^0 + \omega B^1) = \frac{(82,05)(283,3)}{50,40} [-0,257 + (0,087)(0,042)]$$

$$B = -116,84 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\ln \phi_i = \frac{Bp}{RT} = \frac{(-116,84 \text{ cm}^3/\text{mol})(50,66 \text{ bar})}{82,05 \frac{\text{cm}^3\text{bar}}{\text{mol.K}} (323,15\text{K})} = -0,2232$$

$$\phi_i = 0,80$$

$$f_i = (0,80)(50) = 40,03 \text{ atm}$$

5.4 Critérios de Equilíbrio de Fases

Para um sistema fechado (massa fixa), sujeito apenas a trabalho mecanicamente reversível, o balanço de energia fica:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - pdV \quad (5.66)$$

E a variação de entropia é:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + S_{\text{ger}} \quad (5.67)$$

$$\text{Assim: } \delta Q = TdS - TS_{\text{ger}} \quad (5.68)$$

Combinando as Equações (5.66) e (5.68):

$$dU = TdS - TS_{\text{ger}} - pdV$$

Sabendo-se que um processo só é possível de ocorrer se $S_{\text{ger}} \geq 0$, tem-se:

$$dU + pdV - TdS \leq 0 \quad (5.69)$$

Por definição, $G = H - TS = U + pV - TS$ e a diferencial total fica:

$$dG = dU + pdV + VdP - TdS - SdT$$

A T e p constantes :

$$dG = dU + pdV - TdS \quad (5.70)$$

Comparando a Equação (5.70) com (5.69):

$$dG \leq 0 \quad (5.71)$$

A Equação (5.71) diz que para processos reais ocorrerem espontaneamente, quando o sistema está a T e p constantes, a energia livre de Gibbs tem que diminuir.

Para processos reversíveis e sistemas reacionais que atingiram o equilíbrio, tem-se:

$$dG_{T,p} = 0 \quad (5.72)$$

Vamos expressar o critério de equilíbrio em termos de potencial químico (μ). Para isso, consideremos duas fases (α e β) da mesma substância em equilíbrio a T e p constantes.

Se o sistema for perturbado, retornará ao equilíbrio buscando um valor mínimo possível de G:

$$dG^\alpha + dG^\beta \leq 0 \quad (5.73)$$

A diferencial total de G (T, p, n_i), com massa variável é:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} dn_i$$

Ou

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5.74)$$

$$\text{Em que } \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (5.75)$$

Escrevendo a Equação (5.74) para as fases α e β :

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dp + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dp + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

No equilíbrio a T e p constantes:

$$dG^\alpha + dG^\beta = 0$$

Ou

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0$$

Do balanço de massa, $dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0$ e $\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0$, o que resulta:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (5.76)$$

A Equação (5.76) representa o critério fundamental para o equilíbrio. Generalizando, no equilíbrio de fases, para sistemas multicomponentes:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.77)$$

A Equação (5.77) aplicada a problemas de equilíbrio de fases requer o uso de modelos que expressem G e μ_i como funções de T, p, n_i . A Equação (5.77) é a base para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor (ELV) multicomponente. É essencial no projeto de todos os processos de separação líquido-vapor, tais como, destilação, absorção, etc.

5.5 Equilíbrio líquido-vapor para espécies puras

A Equação (5.62), $g_i = C_i(T) + RT \ln f_i$, pode ser escrita para uma espécie pura “i” como vapor e líquido saturado, na mesma temperatura, como:

$$g_i^v = C_i(T) + RT \ln f_i^v \quad \text{e} \quad g_i^l = C_i(T) + RT \ln f_i^l \quad (5.78)$$

Fazendo a diferença $g_i^l = C_i(T) + RT \ln f_i^l$ tem-se:

$$g_i^v - g_i^l = RT \ln \left(\frac{f_i^v}{f_i^l} \right) \quad (5.79)$$

Mas no mesmo equilíbrio, $g_i^v - g_i^l = 0$, portanto:

$$f_i^v = f_i^l = f_i^{\text{sat}} \quad (5.80)$$

Em que f_i^{sat} indica a fugacidade da espécie “i” pura no estado de líquido ou vapor saturado.

A Equação (5.80), em termos de coeficiente de fugacidade, torna-se:

$$\phi_i^{\text{sat}} = \frac{f_i^{\text{sat}}}{p_i^{\text{sat}}} \Rightarrow \phi_i^v = \phi_i^l = \phi_i^{\text{sat}} \quad (5.81)$$

Fugacidade de líquido Puro

A fugacidade da espécie “i” pura como líquido comprimido pode ser calculada como:

$$f_i^l(p) = \underbrace{\frac{f_i^v(p_i^{\text{sat}})}{p_i^{\text{sat}}}}_{\phi_i^{\text{sat}}} \cdot \underbrace{\frac{f_i^l(p_i^{\text{sat}})}{f_i^v(p_i^{\text{sat}})}}_1 \cdot \underbrace{\frac{f_i^l(p)}{f_i^l(p_i^{\text{sat}})}}_A p_i^{\text{sat}} \quad (5.82)$$

Pela Equação (5.65), tem-se que:

$$\ln \phi_i^{\text{sat}} = \int_0^{p_i^{\text{sat}}} (Z_i - 1) \frac{dp}{p} \quad (T \text{ constante})$$

A razão A reflete o efeito da pressão na fugacidade do líquido puro "i". A base para o seu cálculo é a Equação (5.74), a qual para líquido puro e temperatura constante fica:

$$dg = v^l dp$$

Integrando de p_i^{sat} a p , tem-se:

$$g_i - g_i^{\text{sat}} = \int_{p_i^{\text{sat}}}^p v_i^l dp \quad (5.83)$$

Mas, pela Equação (5.79): $g_i - g_i^{\text{sat}} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{\text{sat}}}$

$$\text{Então: } \ln \frac{f_i}{f_i^{\text{sat}}} = \frac{1}{RT} \int_{p_i^{\text{sat}}}^p v_i^l dp$$

A razão A é então:

$$\frac{f_i^l(p)}{f_i^l(p_i^{\text{sat}})} = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^{\text{sat}}}^p v_i^l dp \right]$$

Substituindo na Equação (5.82), tem-se:

$$f_i^l = \phi_i^{\text{sat}} p_i^{\text{sat}} \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^{\text{sat}}}^p v_i^l dp \right]$$

Considerando v_i^l constante:

$$f_i^l = \phi_i^{\text{sat}} p_i^{\text{sat}} \exp \left[\frac{v_i^l (p - p_i^{\text{sat}})}{RT} \right] \quad (5.84)$$

O termo exponencial é chamado *Fator de Poyting*. Quando a pressão acima do líquido é maior que a pressão de vapor, por causa de uma atmosfera inerte, por exemplo, o líquido é sub-resfriado e sua fugacidade é corrigida pelo Fator de Poyting.

Dados necessários para utilização da Equação (5.84):

- (i) valores de Z_i para calcular ϕ_i^{sat} podem vir de uma EDE, experimentos ou correções generalizadas;
- (ii) v_i^l normalmente é igual ao valor do líquido saturado;
- (iii) p_i^{sat} pode ser calculada a partir da Equação de Antoine.

Exemplo 5.4 Calcule a fugacidade da acetona pura a 1 atm e 25 °C.

Solução:

Cálculo de ϕ_i^{sat}

Para acetona: $T_c = 508,2$ k; $p_c = 47,01$ bar; $\omega = 0,307$

Sistema: 1 atm = 1,013 bar; 25 °C = 298,15 K

$$T_r = 298,15 / 508,2 = 0,587$$

$$p_r = 1,013 / 47,01 = 0,022$$

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{(0,587)^{1,6}} = -0,9067$$

$$B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{(0,587)^{4,2}} = -1,4726$$

$$B = \frac{RT_c}{p_c} (B^0 + \omega B^1) \Rightarrow B = -1205,24 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Cálculo da p^{sat} usando a Equação de Antoine:

$$\log_{10} p^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T + C} \quad T \text{ em } ^\circ\text{C} \text{ e } p^{\text{sat}} \text{ em mmHg}$$

Para a acetona: $A = 7,11714$; $B = 1210,595$; $C = 229,664$

$$\log_{10} p^{\text{sat}} = 2,3634 \Rightarrow p^{\text{sat}} = 230,91 \text{ mmHg ou } p^{\text{sat}} = 0,308 \text{ bar}$$

Então:

$$\ln \phi_i^{\text{sat}} = \int_0^{0,308} (Z-1) \frac{dp}{p} = \frac{Bp}{RT} \Big|_0^{0,308} = -0,0152$$

$$\phi_i^{\text{sat}} = 0,9849$$

Cálculo v^l usando a Equação de Rackett:

$$v_c = 209 \text{ cm}^3/\text{mol} \text{ e } Z_c = 0,233$$

$$v^l = v_c Z_c^{(1-T_r)^{0,2857}}$$

$$v^l = (0,209)(0,233)^{(1-0,587)^{0,2857}} = 67,41 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Portanto:

$$f_i^l = \phi_i^{\text{sat}} p_i^{\text{sat}} \exp \frac{v^l (p - p_i^{\text{sat}})}{RT}$$

$$f_i^l = (0,9849)(0,308) \exp \left[\frac{67,41(1,013 - 0,308)}{(82,05)(298,15)} \right]$$

$$f_i^l = (0,3033)(1,0019) = 0,3035 \text{ bar} \approx 0,3 \text{ atm}$$

5.6 Fugacidade e coeficiente de fugacidade para espécies em solução

A definição de fugacidade de uma substância em uma mistura ou solução é derivada da Equação (5.60), adaptada para misturas não ideais substituindo a pressão parcial ($y_i p$) por uma grandeza chamada *fugacidade de uma espécie "i" na mistura* e simbolizada por f_i . Tem-se, então:

$$\mu_i = C_i(T) + RT \ln(f_i) \quad (5.85)$$

Subtraindo da Equação (5.60) a Equação (5.85), tem-se:

$$\mu_i - \mu_i^{gi} = RT \ln\left(\frac{f_i}{y_i p}\right) \quad (5.86)$$

Analogamente à definição de energia livre de Gibbs residual, pode-se definir a energia de Gibbs parcial molar residual (Equação (5.58)):

$$\bar{g}_i^{-R} \equiv \bar{g}_i - \bar{g}_i^{-gi} = \mu_i - \mu_i^{gi}$$

Então:

$$\bar{g}_i^{-R} = RT \ln\left(\frac{f_i}{y_i p}\right) \quad (5.87)$$

Definindo o coeficiente de fugacidade de um componente na mistura por

$$\phi_i = \frac{f_i}{y_i p}, \text{ tem-se:}$$

$$\bar{g}_i^{-R} = RT \ln \phi_i \quad (5.88)$$

Tratando-se de líquidos, $\phi_i = \frac{f_i}{x_i p}$.

Para uma mistura de gases ideais, tem-se:

$$f_i^{gi} = y_i p \left\{ \begin{array}{l} \bar{g}_i^{-R} = 1 \\ \phi_i = 1 \end{array} \right.$$

Os valores de ϕ_i podem ser obtidos a partir de EDE. Os parâmetros das equações para mistura são obtidos por regras de mistura. Métodos generalizados também se aplicam a ϕ_i e ϕ_i .

Equação geral para cálculo de ϕ_i a partir de dados de Z

O coeficiente de fugacidade de uma espécie “i” em solução pode ser calculado a partir da Equação (5.89):

$$\ln \phi_i = \int_0^p (\bar{Z}_i - 1) \frac{dp}{p} \quad (5.89)$$

Em que \bar{Z}_i é o fator de compressibilidade parcial molar, definido por:

$$\bar{Z}_i = \frac{p\bar{v}_i}{RT}$$

A Equação (5.89) pode ser usada quando estão disponíveis dados da mistura, como volume molar (v_m) ou fator de compressibilidade (Z_m), com os quais podem ser calculadas as grandezas parciais molares \bar{v}_i ou \bar{Z}_i .

Na Tabela 7.12 de Terron, L. R. *Termodinâmica Química Aplicada*. Barueri: Manole, 2009, encontra-se várias EDEs para o cálculo da fugacidade de um componente na mistura.

Correlações generalizadas para o coeficiente de fugacidade para gases puros

A Equação (5.65):

$$\ln \phi_i = \int_0^p (Z_i - 1) \frac{dp}{p}$$

É colocada na forma generalizada por meio da substituição das relações:

$$p = p_c p_r ; dp = p_c dp_r$$

Assim:

$$\ln \phi_i = \int_0^{p_r} (Z_i - 1) \frac{dp_r}{p_r}$$

Substituindo Z_i por $Z^0 + \omega Z^1$ e escrevendo a equação resultante em uma forma alternativa, tem-se:

$$\ln \phi_i = \ln \phi_i^0 + \omega \ln \phi_i^1 \quad (5.90)$$

Em que:

$$\ln \phi_i^0 = \int_0^{p_r} (Z_i^0 - 1) \frac{dp_r}{p_r} \quad \text{e} \quad \ln \phi_i^1 = \int_0^{p_r} (Z_i^1) \frac{dp_r}{p_r}$$

Exponencializando a Equação (5.90), tem-se:

$$\phi_i = (\phi_i^0) (\phi_i^1)^\omega \quad (5.91)$$

Valores para ϕ_i^0 e ϕ_i^1 como funções de T_r e p_r podem ser obtidos nas Tabelas E.13 a E.16 de Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 5ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

Exemplo 5.5 Estime a fugacidade do isobutileno como um gás a 280 °C e 20 bar.

Solução

Para o isobutileno, $T_c = 417,9$ K; $p_c = 40$ bar e $\omega = 0,194$

Daí: $T_r = 553,15/417,9 = 1,32$

$p_r = 20/40 = 0,5$

Usando as Tabelas E.13 e E.14 de Smith *et al.* (2000), obtém, por interpolação:

$$\begin{aligned} \phi_i^0 = 0,9312 & \quad \phi_i = (0,9312)(1,034)^{0,194} = 0,9373 \\ \phi_i^1 = 1,034 & \quad f_i = \phi_i p = (0,9373)(20) = 18,74 \text{ bar} \end{aligned}$$

Exemplo 5.6 Estime a fugacidade do ciclopentano a 110 °C e 275 bar. A 110 °C, a pressão de vapor do ciclopentano é 5,267 bar.

Solução

Para o ciclopentano, $T_c = 511,8$ K; $p_c = 45,02$ bar; $\omega = 0,196$

Então, na $p^{\text{sat}} = 5,267$ bar:

$T_r = 383/511,8 = 0,75$

$p_r = 5,267/45,02 = 0,12$

Usando as Tabelas E.13 e E.14 de Smith *et al.* (2000), tem-se:

$$\begin{aligned} \phi_i^0 &= 0,8816 & \rightarrow & \phi_i^{\text{sat}} = (0,8816)(0,7888)^{0,196} = 0,8415 \\ \phi_i^1 &= 0,7888 \end{aligned}$$

Usando a Equação de Rackett:

$$v^l = v_c Z_c^{(1-T_r)^{0,2857}}$$

$$v^l = 258 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} (0,273)^{(1-0,75)^{0,2857}} \Rightarrow v^l = 107,69 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$f^l = \phi_i^{\text{sat}} p_i^{\text{sat}} \exp\left(\frac{v^l (p - p_i^{\text{sat}})}{RT}\right) = (0,8415)(5,267) \exp\left[\frac{107,69(275 - 5,267)}{8,314 \cdot 383}\right]$$

$$f^l = 4,43 \cdot 2,49 \Rightarrow f^l = 11,03 \text{ bar}$$

Correlações generalizadas para cálculo dos coeficientes de fugacidade, ϕ_i , de espécies em mistura de gases

Para uma mistura gasosa, a baixas e moderadas pressões, a Equação do Virial é escrita para uma espécie como:

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT} \tag{5.92}$$

Em que $B = B(T, n_i)$:

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \tag{5.93}$$

Em que y são as frações molares na mistura gasosa, i e j indicam as espécies presentes na mistura e B_{ij} caracteriza as interações bimoleculares entre as moléculas i e j .

Para uma mistura binária:

$$B = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_i y_j B_{ij}$$

$$B = y_1 y_1 B_{11} + y_1 y_2 B_{12} + y_2 y_1 B_{21} + y_2 y_2 B_{22}$$

$$\text{Ou } B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (5.94)$$

Em que:

B_{11} e B_{22} são coeficientes do Virial de uma espécie pura.

B_{12} é uma propriedade de mistura – coeficiente cruzado.

A Equação do Virial escrita para “n” moles da mistura gasosa, torna-se:

$$nZ = n + nBp/RT$$

Derivando em relação a n_1 :

$$\bar{Z}_1 = \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_1} \right]_{T,p,n_2} = 1 + \frac{p}{RT} \left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1} \right]_{T,p,n_2}$$

$$\text{Pela equação (5.89), } \ln \phi_1 = \int_0^p (\bar{Z}_1 - 1) \frac{dp}{p}:$$

$$\ln \phi_1 = \frac{1}{RT} \int_0^p \left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1} \right]_{T,n_2} dp = \frac{p}{RT} \left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1} \right]_{T,n_2} \quad (5.95)$$

O segundo coeficiente do Virial pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} B &= y_1(1-y_2)B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2(1-y_1)B_{22} \\ &= y_1B_{11} - y_1y_2B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2B_{22} - y_1y_2B_{22} \\ &= y_1B_{11} + y_2B_{22} + y_1y_2\delta_{12} \end{aligned}$$

$$\text{Em que } \delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}.$$

$$\text{Como } y_i = n_i/n$$

$$nB = n_1B_{11} + n_2B_{22} + \frac{n_1n_2}{n} \delta_{12}$$

Derivando em relação a n_1 :

$$\begin{aligned}\frac{\partial(nB)}{\partial n_1} &= B_{11} + \left[\frac{1}{n} - \frac{n_1}{n^2} \right] n_2 \delta_{12} = B_{11} + \frac{n_2^2 \delta_{12}}{n^2} \\ &= B_{11} + (1-y_1)y_2 \delta_{12} = B_{11} + y_2^2 \delta_{12}\end{aligned}\quad (5.96)$$

Conseqüentemente:

$$\ln \phi_1 = \frac{p}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \quad (5.97)$$

$$\ln \phi_2 = \frac{p}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \quad (5.98)$$

Para misturas multicomponentes:

$$\ln \phi_k = \frac{p}{RT} \left[B_{kk} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j y_i y_j (2\delta_{ik} - \delta_{ij}) \right] \quad (5.99)$$

$$\begin{aligned}\text{Em que } \delta_{ik} &= 2B_{ik} - B_{ii} - B_{kk} \\ \delta_{ij} &= 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}\end{aligned}\quad (5.100)$$

Com $\delta_{ii} = \delta_{kk} = 0$ e $\delta_{ij} = \delta_{ji}$:

$$B_{ij} = \frac{RT_{cij}}{p_{cij}} (B^0 + \omega_j B^1) \quad (5.101)$$

Em que:

$$\begin{aligned}\omega_{ij} &= \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \\ T_{cij} &= (T_{ci} T_{cj})^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \\ p_{cij} &= \frac{Z_{cij} RT_{cij}}{v_{cij}} \\ Z_{cij} &= \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \\ v_{cij} &= \left[\frac{v_{ci}^{\frac{1}{3}} + v_{cj}^{\frac{1}{3}}}{2} \right]^3\end{aligned}$$

B^0 e B^1 apresentam a mesma funcionalidade dada de Tr :

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{Tr^{1,6}}; \quad B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{Tr^{4,2}}$$

k_{ij} é um parâmetro de interação empírico para um par de moléculas i - j . Para $i = j$ e para espécies químicas similares, $k_{ij} = 0$.

k_{ij} é determinado a partir de dados p - v - T ou considerado zero, pois é um número pequeno e positivo.

Outras correlações mais precisas são mais complexas.

Exemplo 5.7 Estime ϕ_1 e ϕ_2 para uma mistura equimolar de metil-etil-cetona (1)/tolueno (2), a 50 °C e 25 kPa. Faça todos os $k_{ij} = 0$.

Solução

$$T_{c1} = 535,5 \text{ K} \quad p_{c1} = 41,50 \text{ bar} \quad Z_{c1} = 0,249$$

$$T_{c2} = 591,8 \text{ K} \quad p_{c2} = 41,06 \text{ bar} \quad Z_{c2} = 0,264$$

$$\omega_1 = 0,323 \quad v_{c1} = 267 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\omega_2 = 0,262 \quad v_{c2} = 316 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

ij	T_{cij} , K	p_{cij} , bar	V_{cij} , cm^3/mol	$Z_{c_{ij}}$	ω_{ij}
11	535,5	41,5	267	0,249	0,323
12	563,0	41,3	291	0,256	0,293
22	591,8	41,1	316	0,264	0,262

$$Tr_{ij} = T/T_{c_{ij}}$$

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{Tr^{1,6}}; \quad B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{Tr^{4,2}}$$

$$B_{ij} = \frac{RT_{cij}}{p_{cij}} (B^0 + \omega_{ij} B^1)$$

ij	T_{ij}	B^0	B^1	B_{ij} , cm ³ /mol
11	0,603	-0,865	-1,300	-1387
12	0,574	-0,943	-1,632	-1611
22	0,546	-1,028	-2,045	-1860

Calculando δ_{12} de acordo com sua definição:

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

$$\delta_{12} = 2(-1611) - (-1387) - (-1860) = 25 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\ln \phi_1 = \frac{p}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) = \frac{25}{(8314)(323,15)} [-1387 + (0,5)^2 (25)]$$

$$\ln \phi_1 = -0,0128 \Rightarrow \phi_1 = 0,987$$

$$\ln \phi_2 = \frac{p}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) = \frac{25}{(8314)(323,15)} [-1860 + (0,5)^2 (25)]$$

$$\ln \phi_2 = -0,0172 \Rightarrow \phi_2 = 0,983$$

Fugacidade de uma espécie química em soluções ideais e regra de Lewis-Randall

O modelo de solução ideal requer que as moléculas que a compõem interajam entre si igualmente, ou seja, as forças intermoleculares solvente-solvente, solvente-soluto e soluto-soluto são todas equivalentes.

Soluções compostas por substâncias com moléculas de tamanho não muito diferente e de mesma natureza química se comportam como soluções ideais.

A formalização desses modelos compreende o equacionamento da fugacidade de um componente na mistura para soluções ideais e as leis que a regem: *Regra de Lewis e Randall*, a *Lei de Raoult* e a *Lei de Henry*.

Partindo da Equação (5.58), $\bar{g}_i^{gi} = g_i^{gi} + RT \ln(y_i)$, se substituirmos \bar{g}_i^{gi} (energia livre de Gibbs molar para uma substância "i" no estado de gás ideal) por g_i (energia livre de Gibbs molar de uma substância "i", que faz parte de uma mistura, considerando que esteja nas mesmas condições de T e p e estado de agregação da mistura) podemos aplicá-la para soluções reais – líquidas, sólidas ou gasosas.

A solução ideal é definida, então, como aquela para a qual se pode escrever:

$$\bar{g}_i^{-id} = g_i + RT \ln(x_i) \quad (5.102)$$

Em que o sobrescrito “id” indica propriedade de solução ideal.

Todas as outras propriedades termodinâmicas de uma solução ideal podem ser obtidas a partir da Equação (5.102).

Derivando a Equação (5.102) em relação a T, mantendo p e x_i constantes:

$$\left(\frac{\partial \bar{g}_i^{-id}}{\partial T} \right)_{p, x_i} = \left(\frac{\partial g_i}{\partial T} \right)_{p, x_i} + R \ln(x_i)$$

$$-\bar{s}_i^{-id} = -s_i + R \ln(x_i)$$

$$\bar{s}_i^{-id} = s_i - R \ln(x_i) \quad (5.103)$$

Derivando (5.102) em relação a p com T e x_i constantes:

$$\left(\frac{\partial \bar{g}_i^{-id}}{\partial p} \right)_{T, x_i} = \left(\frac{\partial g_i}{\partial p} \right)_{T, x_i} + 0$$

$$\bar{v}_i^{-id} = v_i \quad (5.104)$$

Sendo $\bar{h}_i^{-id} = \bar{g}_i^{-id} + T\bar{s}_i^{-id}$:

$$\bar{h}_i^{-id} = g_i + RT \ln(x_i) + T[s_i - R \ln(x_i)]$$

$$\bar{h}_i^{-id} = h_i \quad (5.105)$$

A equação de somabilidade (Equação (5.35), $m = \sum x_i \bar{m}_i$) aplicada às Equações (5.102) a (5.105) resulta:

$$g^{id} = \sum_i x_i g_i + RT \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (5.106)$$

$$s^{id} = \sum_i x_i s_i - R \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (5.107)$$

$$v^{id} = \sum_i x_i v_i \quad (5.108)$$

$$h^{id} = \sum_i x_i h_i \quad (5.109)$$

Escrevendo novamente a Equação (5.85) para o caso especial de uma espécie química “i” uma solução ideal, tem-se:

$$\bar{g}_i^{-id} \equiv \mu_i^{id} = C_i(T) + RT \ln(f_i^{id}) \quad (5.110)$$

Combinando as Equações (5.110) e (5.62) com a Equação (5.102), tem-se:

$$C_i(T) + RT \ln(f_i^{id}) = C_i(T) + RT \ln(f_i) + RT \ln(x_i)$$

Simplificando a equação acima, tem-se:

$$\ln f_i^{id} = \ln(x_i f_i)$$

Exponencializando ambos os membros da equação acima, tem-se:

$$f_i^{id} = x_i f_i \quad (5.111)$$

A Equação (5.111) é conhecida como *Regra de Lewis e Randall*:

“A fugacidade de cada espécie “i” na solução ideal é proporcional a sua fração molar, onde a constante de proporcionalidade é a fugacidade da espécie “i” pura no mesmo estado físico da solução e nas mesmas condições de temperatura e pressão”.

Dividindo ambos os lados da Equação (5.111) por $x_i p$ resulta:

$$\frac{f_i^{\text{id}}}{x_i p} = \frac{f_i}{p} \rightarrow \phi_i^{\text{id}} = \phi_i \quad (5.112)$$

“O coeficiente de fugacidade de um componente “i” em uma solução ideal é igual ao coeficiente do componente “i” puro no mesmo estado físico da solução e nas mesmas condições de temperatura e pressão”.

Exemplo 5.8 Tem-se uma mistura equimolar de n-pentano e n-heptano a 101,32 kPa e 25 °C. Calcule a fugacidade de cada componente na mistura.

Solução

Como as espécies são quimicamente semelhantes, podemos considerar a solução ideal, assim, a Regra de Lewis-Randall é aplicável. Portanto, tem-se:

$$f_i^{\text{id}} = x_i f_i$$

Se a pressão é baixa, o cálculo de f_i pode ser aproximado por:

$$f_i = p_i^{\text{sat}} \left. \begin{array}{l} \text{Despreza-se o fator de Poyting} \\ \phi_i^{\text{sat}} \approx 1 \text{ (gás ideal).} \end{array} \right\}$$

Então, para baixas pressões:

$$f_i^{\text{id}} = x_i p_i^{\text{sat}}$$

5.7 Misturas líquidas reais

A não idealidade da fase líquida é geralmente mais importante nos cálculos de equilíbrio de fases do que a não idealidade da fase vapor. Isto é especialmente verdadeiro a baixas pressões.

Misturas líquidas reais a baixas pressões: o coeficiente de atividade

Para gases reais, a fuga do comportamento ideal é quantificada por propriedades residuais ($m^R = m^i - m^{ig}$).

Uma abordagem um pouco diferente é feita para não idealidade de líquidos. Aqui, um fator de correção é adicionado às propriedades da solução ideal. Esse fator de correção é chamado *coeficiente de atividade*, γ , o qual deve, em geral, ser determinado experimentalmente.

Propriedades de excesso

Propriedades de excesso quantificam divergências entre o comportamento de uma *solução real* e o comportamento desta mesma solução se fosse *ideal*, nas mesmas condições de T , p e composição.

Se (m) representa qualquer propriedade termodinâmica extensiva em unidades mássicas ou molares, tais como, v , h , u , s , g , etc., então uma propriedade de excesso (m^E) é definida como a diferença entre o valor da propriedade de uma solução real (m_m) e o valor que teria como solução ideal (m^{id}) nas mesmas T , p e composição, ou seja:

$$m^E = m_m - m^{id} \quad (5.113)$$

Analogamente à Equação (5.113), pode-se escrever para uma propriedade parcial molar:

$$\bar{m}^E = \bar{m}_m - \bar{m}^{id} \quad (5.114)$$

Em que \bar{m}^E é a *Propriedade Molar de Excesso*.

A energia livre parcial molar de Gibbs de excesso é uma propriedade de interesse particular e a ela será dado um enfoque mais específico.

A Equação (5.85), $\mu_i = C_i(T) + RT \ln(f_i)$, pode ser escrita como:

$$\bar{g}_i = C_i(T) + RT \ln(f_i) \quad (5.115)$$

De acordo com a Equação (5.111), $f_i^{id} = x_i f$. Portanto, para uma solução ideal a Equação (5.115) fica:

$$\bar{g}_i^{\text{id}} = C_i(T) + RT \ln(x_i f_i) \quad (5.116)$$

E por diferença:

$$\bar{g}_i - \bar{g}_i^{\text{id}} = \bar{g}_i^{\text{E}} = RT \ln \left[\frac{f_i}{x_i f_i} \right] \quad (5.117)$$

A relação adimensional $\frac{f_i}{x_i f_i}$ é chamada de *coeficiente de atividade* da espécie “i” na solução e é representada pelo símbolo γ . Assim, por definição:

$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_i} \quad (5.118)$$

Em termos dessa nova variável, a Equação (5.117) fica:

$$\bar{g}_i^{\text{E}} = RT \ln \gamma_i \quad (5.119)$$

Para uma solução ideal, $\bar{g}_i^{\text{E}} = 0 \Rightarrow \gamma_i = 1$.

Outra forma de definir γ_i é a partir da definição de atividade (a_i). A atividade é definida como a relação entre a fugacidade de uma espécie na mistura (f_i), a uma temperatura T, e a fugacidade desse mesmo componente em um estado padrão selecionado, f_i^0 , na mesma temperatura T, ou seja:

$$\left[a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \right]_T \quad (5.120)$$

Em suma, a atividade é um parâmetro adimensional cujo valor depende de um estado padrão definido e é muito útil, pois pode ser relacionada a um parâmetro que define composição, tal como fração molar, concentração e pressão parcial. Assim, o coeficiente de atividade é definido pela relação

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{x_i f_i^0} \quad (5.121)$$

Para muitas soluções de não eletrólitos, os coeficientes de atividade são baseados em um estado padrão onde, para todas as espécies “i”, f_i^0 é a fugacidade do líquido puro “i” (f_i^l) a T e p do sistema.

Neste caso, $\gamma_i \rightarrow 1$ quando $x \rightarrow 1$.

A solução para a qual $f_i = x_i f_i^l$ é chamada de solução ideal de Lewis-Randall ($\gamma_i = 1, \forall x_i$).

Relação Fundamental de Propriedades de Excesso

Pode-se mostrar que:

$$d\left(\frac{ng^E}{RT}\right) = \frac{nv^E}{RT} dp - \frac{nh^E}{RT^2} dT + \sum \frac{\bar{g}_i^E}{RT} dn_i \quad (5.122)$$

Uma forma alternativa para a Equação (5.122) é obtida introduzindo o coeficiente da atividade dado pela Equação (5.119):

$$d\left(\frac{ng^E}{RT}\right) = \frac{nv^E}{RT} dp - \frac{nh^E}{RT^2} dT + \sum \ln \gamma_i dn_i \quad (5.123)$$

Da Equação (5.123), tem-se:

$$\left[\frac{\partial (ng^E/RT)}{\partial p} \right]_{T,x} = \frac{v^E}{RT} \quad (5.124)$$

$$-T \left[\frac{\partial (ng^E/RT)}{\partial T} \right]_{p,x} = \frac{h^E}{RT} \quad (5.125)$$

$$\left[\frac{\partial (ng^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j} = \ln \gamma_i \quad (5.126)$$

A Equação (5.126) mostra que $\ln \gamma_i$ é uma propriedade parcial em relação a g^E/RT .

As relações com propriedades parciais análogas às Equações (5.124) e (5.125) são:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T,x} = \frac{v_i^E}{RT} \quad (5.127)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p,x} = -\frac{h_i^E}{RT^2} \quad (5.128)$$

Como $\ln \gamma_i$ é uma propriedade parcial em relação a g^E/RT , podemos escrever a relação de soma e a Equação de Gibbs-Duhem como:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (5.129)$$

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (T, p \text{ constante}) \quad (5.130)$$

O formalismo das propriedades em excesso é útil porque v^E, h^E e γ_i são acessíveis experimentalmente.

Os coeficientes de atividade, γ_i , são obtidos a partir de dados de ELV, v^E e h^E a partir de experimentos de mistura.

Maiores detalhes podem ser obtidos em *Comportamento das Propriedades em Excesso de Mistura Líquidas* (Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000, p. 320-324).

Propriedades de Mistura

A partir da definição de propriedade de excesso ($m^E = m_m - m^{id}$) e suas expressões para g^{id}, s^{id}, v^{id} e h^{id} (Equações (5.106) a (5.109)), tem-se:

$$g^E = g_m - \sum_i x_i g_i + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (5.131)$$

$$s^E = s_m - \sum_i x_i s_i + R \sum_i x_i \ln x_i \quad (5.132)$$

$$v^E = v_m - \sum_i x_i v_i \quad (5.133)$$

$$h^E = h_m - \sum_i x_i h_i \quad (5.134)$$

As Equações anteriores são da forma:

$$\Delta m = m_m - \sum_i x_i m_i$$

Em que Δm é a variação da propriedade com o processo de mistura, m_m é uma propriedade molar da solução e m_i são propriedades molares de espécies puras, todas nas mesmas temperatura e pressão.

Assim, as Equações (5.131) e (5.134) ficam:

$$g^E = \Delta g - RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (5.135)$$

$$s^E = \Delta s - R \sum_i x_i \ln x_i \quad (5.136)$$

$$v^E = \Delta v \quad (5.137)$$

$$h^E = \Delta h \quad (6.138)$$

Em que Δg , Δs , Δv e Δh são energia de Gibbs de mistura, entropia de mistura, volume de mistura e entalpia de mistura, respectivamente.

Para solução ideal, $m^E = 0$ e:

$$\Delta g^{id} = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (5.139)$$

$$\Delta s^{id} = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (5.140)$$

$$\Delta v^{id} = 0 \quad (5.141)$$

$$\Delta h^{id} = 0 \quad (5.142)$$

Resultados estes já mostrados anteriormente (ver Equações (5.55) e (5.57), por exemplo).

As Equações (5.135) a (5.138) mostram que as propriedades em excesso e as propriedades de mistura são facilmente calculadas uma a partir da outra.

As propriedades de mistura de maior interesse, em razão da possibilidade de medida direta, são Δv e Δh e estas duas propriedades são idênticas às propriedades em excesso correspondentes.

Para uma mistura binária, Δh pode ser calculado pela Equação:

$$\Delta h = \frac{Q}{n_1 + n_2}$$

Em função de sua associação com Q , Δh é chamado calor de mistura (ou entalpia em excesso, h^E).

Maiores detalhes sobre efeitos térmicos em processos de mistura podem ser obtidos em SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 5. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

Modelos para representação de soluções e misturas líquidas

Serão apresentados modelos mais bem sucedidos para representar e estimar propriedades em excesso, mais precisamente a energia livre de Gibbs em excesso molar g^E e o coeficiente de atividade para misturas.

A energia livre de Gibbs em excesso molar, g^E , é particularmente de grande importância por sua dependência de variáveis diretamente mensuráveis (T , p e composição) e, conhecendo-se g^E calcula-se v^E (Equação (5.124)), h^E (Equação (5.125)) e $\ln \gamma_i$ (Equação (5.126)).

$$\frac{v^E}{RT} = \left[\frac{\partial g^E / RT}{\partial p} \right]_{T,x}$$

é normalmente pequeno para misturas, assim, a dependência de g^E com a pressão pode ser desprezada. Logo:

$$g^E = f(T, \text{composição})$$

Para sistemas binários isotérmicos, tem-se $g^E = f(x_i)$, podendo ser representada por uma série de potências em x_i :

$$\frac{g^E}{x_1 x_2 RT} = a + bx_1 + cx_1^2 + \dots \quad (T \text{ constante}) \quad (5.143)$$

Outra série de potências em x_i equivalente é chamada expansão de *Redlich-Kister*:

$$\frac{g^E}{x_1 x_2 RT} = B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots \quad (5.144)$$

A Equação (5.144) é truncada de acordo com a conveniência e, partindo da Equação (5.126), têm-se as respectivas equações para $\ln \gamma_i$.

Caso 1: Todos os parâmetros da Equação (5.144) são nulos:

$$\frac{g^E}{x_1 x_2 RT} = 0 \Rightarrow \frac{g^E}{RT} = 0 \Rightarrow \text{solução ideal; } \ln \gamma_1 = \ln \gamma_2 = 0 \text{ e } \gamma_1 = \gamma_2 = 1.$$

Caso 2: $C = D = \dots = 0$, então:

$$\frac{g^E}{x_1 x_2 RT} = B \quad (5.145)$$

Em que B é uma constante a uma dada temperatura.

A partir da Equação (5.126) obtêm-se, por derivação:

$$\ln \gamma_1 = Bx_2^2 \quad (125) \text{ e } \ln \gamma_2 = Bx_1^2 \quad (5.146)$$

A constante B pode ser obtida a partir dos coeficientes de atividade à diluição infinita (γ_i^∞):

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \gamma_2^\infty = B \quad (5.147)$$

Caso 3: $D = \dots = 0$, e lembrando que $x_1 + x_2 = 1$, tem-se:

$$\frac{g^E}{x_1 x_2 RT} = B + C(x_1 + x_2) = B + C(2x_1 - 1) \quad (5.148)$$

$$\text{Ou } \frac{g^E}{x_1 x_2 RT} = 2Cx_1 + (B - C) \quad (5.149)$$

Nesse caso, $\frac{g^E}{x_1 x_2 RT}$ é linear em x_1 . Com a substituição de $(B + C) = A_{21}$ e

$(B - C) = A_{12}$ na Equação (5.149) obtém-se a *Equação de Margules*:

$$\frac{g^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21} x_1 + A_{12} x_2 \quad (5.150)$$

Relações para cálculo de γ_1 e γ_2 são obtidas aplicando-se a Equação (5.126) à Equação (5.150). Com o cálculo de derivadas parciais e simplificações obtém-se:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad (5.151)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \quad (6.152)$$

Invetendo-se $\frac{g^E}{x_1 x_2 RT}$ e expressando $\frac{x_1 x_2 RT}{g^E}$ como uma função linear de

x_1 obtém-se, após manipulações algébricas e substituições convenientes, as *Equações de van Laar*:

$$\ln \gamma_1 = A'_{12} \left[1 + \frac{A'_{12} x_1}{A'_{21} x_2} \right]^{-2} \quad (5.153)$$

$$\ln \gamma_2 = A'_{21} \left[1 + \frac{A'_{21} x_2}{A'_{12} x_1} \right]^{-2} \quad (5.154)$$

Quando $x_1 = 0$, $\ln \gamma_1^\infty = A'_{12}$

Quando $x_2 = 0$, $\ln \gamma_2^\infty = A'_{21}$

A expansão de Redlich/Kister e as Equações de Margules e van Laar são casos particulares de modelos racionais para g^E . Esses modelos ajustam bem dados de ELV para misturas binárias, não podendo seu uso ser estendido a sistemas multicomponentes.

Alguns parâmetros de interação binária para as Equações de Margules, van Laar e outros modelos podem ser obtidos em Terron, L. R. *Termodinâmica Química Aplicada*. Barueri: Manole, 2009.

Outras modelos para estimativa de coeficientes de atividade (Equação de Wilson, NRTL, UNIQUAC e método UNIFAC) podem ser encontrados em SMITH, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

5.8 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

Neste tópico reuniremos todas as informações vistas anteriormente para uma maior compreensão da aplicação dos *critérios de equilíbrio* aos cálculos de *equilíbrio líquido-vapor* (ELV).

Vimos a partir da energia livre de Gibbs que:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5.74)$$

Sabendo-se que no equilíbrio $dG = 0$, tem-se a T e p constantes:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.77)$$

A Equação (5.77) é a base para o cálculo do ELV multicomponente. Sua aplicação é essencial, por exemplo, no projeto de processos de separação L-V, tais como destilação e absorção.

Potencial químico e fugacidade relacionam-se pela equação:

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln \left(\frac{f_i}{p^*} \right) \quad (5.155)$$

Em que p^* é a pressão em um estado padrão (1 atm, 1 bar, etc.) e μ_i^* é o potencial químico avaliado em p^* .

Assim, no equilíbrio:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (5.156)$$

Para ELV de misturas binárias ou multicomponentes, tem-se:

$$f_i^V = f_i^L \quad (5.157)$$

Fugacidade na fase vapor: Gases Ideais

Para uma espécie "i" em uma mistura de gases ideais:

$$f_i^{gi} = p_i = y_i p \quad (5.158)$$

E para uma espécie pura “i” na condição de gás ideal:

$$f_i^{gi} = p \quad (5.159)$$

Relembrando, um modelo de gás ideal considera ausência de interações entre as moléculas e despreza o volume próprio das moléculas.

Nem sempre o modelo de gás ideal é seguido. Nesses casos, para gases reais é feita uma correção por meio do coeficiente de fugacidade:

$$\phi_i = \frac{f_i}{p_i} = \frac{f_i}{y_i p} \quad (5.160)$$

ϕ_i e ϕ_i são estimados a partir de EDEs (Virial, Redlich-Kwong, Peng-Robson, etc.) ou correlações generalizadas.

Fugacidade na fase líquida

Para misturas ideais de líquidos (solução ideal), podemos utilizar a Regra de Lewis-Randall:

$$f_i^{id} = Kx_i \quad (5.161)$$

Lembre-se que uma solução ideal é composta por moléculas de tamanho similares e de mesma natureza química (benzeno/tolueno, por exemplo). As forças intermoleculares solvente-solvente, soluto-solvente e soluto-soluto são equivalentes.

Constante de proporcionalidade K

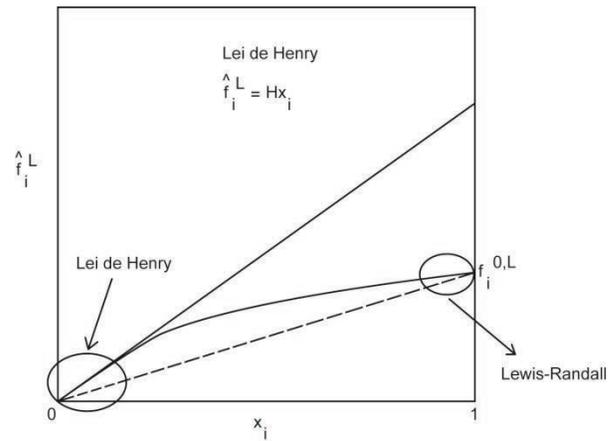


Figura 5.1 Representação ELV.

Na Figura 5.1, a reta pontilhada representa o comportamento da fugacidade com a composição em uma solução ideal (Equação (5.161)). Pode-se observar que a inclinação dessa reta é dada por:

$$K = \frac{f_i^{0,L} - 0}{1 - 0} = f_i^{0,L}$$

$$\text{Assim: } f_i^{\text{id}} = x_i f_i^{0,L} \quad (5.162)$$

Fugacidade de líquido puro, $f_i^{0,L}$

Considerem um líquido puro em equilíbrio com seu vapor, (Figura 5.2):

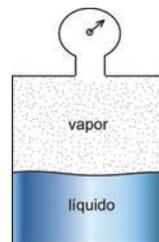


Figura 5.2 Representação de um líquido puro em equilíbrio com seu vapor

No equilíbrio:

$$f_i^v = f_i^l$$

$$\phi_i y_i p = p_i^{\text{sat}} = f_i^{0,L}$$

As simplificações feitas na equação acima foram: $y_i=1$ (componente puro) e $\phi_i = 1$ (fase gasosa ideal).

Portanto:

$$f_i^{id} = x_i p_i^{sat} \quad (5.163)$$

ELV - Componentes condensáveis

$$\begin{aligned} f_i^V &= f_i^L && \rightarrow \text{(Lei de Raout)} \\ y_i p &= x_i p_i^{sat} \end{aligned} \quad (5.164)$$

A Lei de Raout é válida quando a fase gasosa é ideal e a fase líquida é a solução ideal.

A razão $\frac{p}{p_i^{sat}}$ é chamada solubilidade ideal, para misturas gás-líquido.

ELV - componentes incondensáveis

Na região diluída $f_i^L \propto x_i \neq x_i f_i^{0,L}$.

A constante de proporcionalidade na região diluída é chamada constante de Henry, H_i ($H_i = f(T, \text{sistema})$). Nestes casos:

$$f_i^L = x_i H_i \quad (5.165)$$

A Lei de Henry é especialmente aplicável para gases moderadamente solúveis, por exemplo, O_2 em água, CO_2 em água, etc.

H_i é fortemente dependente da temperatura. Quando maior o valor de T , maior será o valor de H_i . Portanto, menor será a solubilidade da espécie "i" (x_i).

H_i é determinada experimentalmente. Algumas constantes de Henry podem ser obtidas na literatura.

A não idealidade da fase líquida é geralmente mais importante nos cálculos de ELV do que a não idealidade da fase vapor (especialmente verdadeiro

para baixas pressões). A correção da não idealidade da fase líquida é feita com o coeficiente de atividade γ_i (determinado experimentalmente a partir de dados ELV ou estimados a partir de modelos para g^E/RT).

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{f_i^0}$$

$$\text{Assim: } f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (5.166)$$

O caso mais geral do ELV ocorre quando se tem fases vapor e líquida não ideal. Neste caso, com aplicação do critério de equilíbrio tem-se:

$$f_i^V = f_i^L$$

$$\phi_i y_i p = \gamma_i x_i p_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^{\text{sat}})}{RT} \right] \quad (5.167)$$

Para baixas pressões, podemos considerar a fase vapor ideal. Entretanto, podemos levar em consideração a não idealidade da fase líquida. Assim, a Equação (5.167) fica:

$$y_i p = \gamma_i x_i p_i^{\text{sat}} \quad (\text{Lei de Raoult modificada}) \quad (5.168)$$

Se a fase líquida também for ideal, poderemos representar o ELV por:

$$y_i p = x_i p_i^{\text{sat}} \quad (\text{Lei de Raoult})$$

$$y_i p = x_i H_i \quad (\text{Lei de Henry – soluções diluídas})$$

Exemplo 5.9 Deseja-se recuperar etano de uma corrente gasosa contendo etano e nitrogênio, através de uma coluna de absorção, utilizando como solvente um óleo não volátil. Como subsídio para o projeto da coluna, calcule a volatilidade relativa

$$\alpha_{N_2, C_2H_6} = \frac{y_{N_2} / x_{N_2}}{y_{C_2H_6} / x_{C_2H_6}}$$

do nitrogênio em relação ao etano a 50 °C e 50 bar, para uma solução gasosa contendo 2 mol% de etano e 98 mol% de nitrogênio em equilíbrio com o óleo. Sabe-se que, na solução gasosa, nas condições anteriores, os coeficientes de fugacidade do etano e do nitrogênio são iguais a 0,841 e 0,997, respectivamente. O valor da constante de Henry do etano, em óleo, é igual a 100 bar, e do nitrogênio, em óleo, é igual a 1000 bar.

Solução

Da condição do equilíbrio de fases:

$$f_{N_2}^V = f_{N_2}^L \quad e \quad f_{C_2H_6}^V = f_{C_2H_6}^L$$

Admitindo que a fugacidade de cada componente na fase líquida possa ser escrita pela Lei de Henry, obtém-se:

$$\phi_{N_2} y_{N_2} p = x_{N_2} H_{N_2, \text{óleo}} \Rightarrow \frac{y_{N_2}}{x_{N_2}} = \frac{H_{N_2, \text{óleo}}}{\phi_{N_2} p}$$

$$\phi_{C_2H_6} y_{C_2H_6} p = x_{C_2H_6} H_{C_2H_6, \text{óleo}} \Rightarrow \frac{y_{C_2H_6}}{x_{C_2H_6}} = \frac{H_{C_2H_6, \text{óleo}}}{\phi_{C_2H_6} p}$$

$$\text{Como } \alpha_{N_2, C_2H_6} = \frac{y_{N_2} / x_{N_2}}{y_{C_2H_6} / x_{C_2H_6}}$$

Obtém-se:

$$\alpha_{N_2, C_2H_6} = \frac{\frac{H_{N_2, \text{óleo}}}{\phi_{N_2} p}}{\frac{H_{C_2H_6, \text{óleo}}}{\phi_{C_2H_6} p}} = \frac{H_{N_2, \text{óleo}} \phi_{C_2H_6}}{H_{C_2H_6, \text{óleo}} \phi_{N_2}} = \frac{1000 \cdot 0,841}{100 \cdot 0,997} = 8,435$$

Exemplo 5.10 Encontre a composição do vapor acima de uma mistura líquida de 50 mol% de benzeno(1)-hexano(2) a 25 °C se é assumido que ambas as fases líquida e vapor formam soluções ideais. As pressões de vapor do benzeno e do hexano a 25 °C são 93,9 e 149,2 mmHg, respectivamente.

Solução

Se vapor e líquido são ideais, a Lei de Raoult é aplicável:

$$y_i p = x_i p_i^{\text{sat}}$$

$$y_1 p = x_1 p_1^{\text{sat}} \Rightarrow y_1 = \frac{x_1 p_1^{\text{sat}}}{p}$$

$$y_2 p = x_2 p_2^{\text{sat}} \Rightarrow y_2 = \frac{x_2 p_2^{\text{sat}}}{p}$$

$$p = \sum_i y_i p = \sum_i x_i p_i^{\text{sat}} = x_1 p_1^{\text{sat}} + x_2 p_2^{\text{sat}}$$

$$p = (0,5)(93,9) + (0,5)(149,2) = 121,5 \text{ mmHg}$$

E as frações dos componentes na fase vapor são:

$$y_1 = \frac{(0,5)(93,9)}{121,5} = 0,386$$

$$y_2 = \frac{(0,5)(149,2)}{121,5} = 0,614$$

5.9 Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)

Quando duas fases líquidas estão em contato e ambas contem uma espécie química “i” qualquer (chamada soluto), no equilíbrio haverá a distribuição dessa espécie química entre as duas fases líquidas com igualdade em seus potenciais químicos e fugacidades (VALSARAJ, 2009).

Equilíbrio líquido-líquido (ELL) é um fenômeno importante na indústria química, tal como em processos de separação por extração com solventes. No âmbito ambiental, ELL acontece em diversas situações, como por exemplo, em derramamento de óleo em águas do mar (VALSARAJ, 2009).

Cálculo do ELL

Assim como no equilíbrio líquido-vapor, no ELL teremos uniformidade de temperatura, pressão e potencial químico (ou fugacidade) da espécie química “i” que pode se distribuir entre as diferentes fases líquidas. Assim, no equilíbrio, tem-se:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi, \quad i = 1, N \quad (5.169)$$

Para um sistema formado por duas fases líquidas (α e β), tem-se como critério de equilíbrio:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (5.170)$$

A fugacidade do componente “i” em uma mistura líquida é dada por:

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i^o \quad (5.166)$$

Em que:

x_i = fração molar do componente “i” na mistura;

γ_i = coeficiente de fugacidade;

f_i^o = fugacidade do componente “i” em um estado de referência.

Se f_i^o é o mesmo em ambas as fases, o critério de equilíbrio fica:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (5.171)$$

Em que

$$\begin{aligned} \gamma_i^\alpha &= f(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{N-1}^\alpha, T, p) \\ \gamma_i^\beta &= f(x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{N-1}^\beta, T, p) \end{aligned}$$

A razão $\frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta} = \frac{\gamma_i^\beta}{\gamma_i^\alpha} = K_{\alpha\beta}^*$ é chamada *constante de partição* para a espécie

química “i” (soluto) entre as duas fases líquidas. Essa constante representa a afinidade do soluto por determinada fase líquida.

Os coeficientes de atividade, γ_i^α e γ_i^β , quando não puderem ser obtidos experimentalmente, são avaliados por uma função g^E/RT adequada (Redlich-Kister, Margules, Wilson, NRTL, UNIQUAC, método UNIFAC).

De grande relevância para Engenheiros Químicos e Ambientais é a *solubilidade* de alguns compostos em água. A solubilidade de gases em líquidos é obtida pela *Lei de Henry*.

A solubilidade de um hidrocarboneto (H) líquido em contato com água (A) pode ser obtida aplicando o critério de equilíbrio líquido-líquido (Valsaraj, 2009). Aplicando o critério de igualdade de fugacidades, temos:

$$x_i^A \gamma_i^A f_i^{0,L} = x_i^H \gamma_i^H f_i^{0,L} \quad (5.172)$$

Em que $f_i^{0,L}$ é a fugacidade do componente puro “i” na temperatura do sistema. Para hidrocarboneto puro, $x_i^H = 1$ e $\gamma_i^H = 1$. Sabendo-se que $x_i^A = x_i^{\text{sat}}$ é a solubilidade em água na condição de saturação, temos:

$$x_i^{\text{sat}} = \frac{1}{\gamma_i^{\text{sat}}} \quad (5.173)$$

A Equação (5.173) mostra que o *coeficiente de atividade* de um composto pouco solúvel em água é o recíproco de sua *fração molar* na água na condição de *saturação*.

A seguir é dada uma metodologia de cálculo do ELL em processos de separação. Para isso, considere o diagrama de um separador líquido-líquido (L-L) mostrado na Figura 5.3:

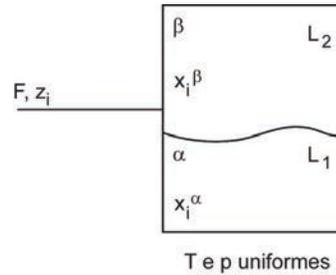


Figura 5.3 Representação esquemática de um separador L-L.

Considerando $F = 1$ mol, o balanço de massa global fica:

$$L_1 + L_2 = 1 \quad (5.174)$$

Para o componente genérico “i”:

$$z_i = x_i^\alpha L_1 + x_i^\beta L_2 \quad (5.175)$$

Em que z_i é a fração molar de “i” na mistura de entrada no separador.

Usando a constante de partição $K_{\alpha\beta}^* = \frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta} = \frac{\gamma_i^\beta}{\gamma_i^\alpha}$, a Equação (5.175) torna-se:

$$z_i = x_i^\beta \left[1 + L_1 (K_{\alpha\beta}^* - 1) \right] \quad (5.176)$$

E assim:

$$x_i^\beta = \frac{z_i}{1 + L_1 (K_{\alpha\beta}^* - 1)} \quad (5.177)$$

Como $x_i^\alpha = K_{\alpha\beta}^* x_i^\beta$

$$x_i^\alpha = \frac{K_{\alpha\beta}^* z_i}{1 + L_1 (K_{\alpha\beta}^* - 1)} \quad (5.178)$$

Introduzindo as restrições:

$$\sum x_i^\alpha = 1 \text{ e } \sum x_i^\beta = 1$$

Tem-se:

$$\sum_i \frac{z_i}{1+L_1(K_{\alpha\beta}^* - 1)} = 1 \quad (5.179)$$

$$\sum_i \frac{K_{\alpha\beta}^* z_i}{1+L_1(K_i - 1)} = 1 \quad (5.180)$$

Subtraindo as Equações (5.179) e (5.180), tem-se:

$$\sum_i \frac{z_i (K_{\alpha\beta}^* - 1)}{1+L_1(K_{\alpha\beta}^* - 1)} = 0 \quad (5.181)$$

A Equação (5.181) é resolvida para L_1 , calculando-se as composições das duas fases líquidas em equilíbrio com as Equações (5.177) e (5.178).

5.10 Líquidos e gases em equilíbrio com sólidos

Equilíbrio líquido-sólido ou gás-sólido tem inúmeras aplicações na área química e ambiental. Por exemplo, processos de adsorção de gases ou líquidos em sólidos, cujos objetivos são:

- remoção de odor, sabor e cor de suprimentos de águas municipais;
- clarificação de bebidas e formulações farmacêuticas;
- purificação de efluentes de processos e de gases usados no controle de poluição;
- remoção de impurezas do ar;
- etc.

Solubilidade de solutos sólidos em líquidos também é de grande relevância na indústria química. Por exemplo, processos de separação por cristalização e precipitação fundamentam-se em dados de solubilidade.

Solubilidade de solutos sólidos em água na condição de saturação pode ser obtida aplicando-se o critério de equilíbrio em termos de igualdade de fugacidades nas fases sólida e líquida, ou seja:

$$f_i^s = f_i^l \quad (5.182)$$

Expressando a Equação (5.182) em termos de coeficiente de atividade, temos:

$$z_i \gamma_i^s f_i^{s0} = x_i \gamma_i^l f_i^{l0} \quad (5.183)$$

Em que z_i e x_i são as frações molares da espécie “i” nas fases sólida e líquida, f_i^{s0} e f_i^{l0} são fugacidades da espécie “i” pura, respectivamente nos estados sólido e líquido.

Para um sólido puro em contato com água, tem-se que $z_i = 1$ e $\gamma_i^s = 1$. Assim, temos:

$$f_i^{s0} = x_i \gamma_i^l f_i^{l0} \quad (5.184)$$

A solubilidade de saturação (x_i^*) é dada por:

$$x_i^* = \left(\frac{1}{\gamma_i^*} \right) \left(\frac{f_i^{s0}}{f_i^{l0}} \right) \quad (5.185)$$

Para muitos compostos orgânicos, a razão de fugacidades pode ser estimada por meio de uma expressão muito simples, a qual é função somente na temperatura de fusão do sólido (T_m). Valsaraj (2009) apresenta a seguinte equação:

$$x_i^* = \frac{1}{\gamma_i^*} \exp \left[6,8 \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \right] \quad (5.186)$$

Em que γ_i^* pode ser estimado a partir da entalpia molar de excesso (h_i^E) do componente “i”, ou seja:

$$\frac{d \ln \gamma_i^*}{dT} = - \frac{h_i^E}{RT^2} \quad (5.187)$$

Consideremos agora um sólido puro (espécie 1) em equilíbrio com uma mistura binária no estado vapor. Essa mistura é composta pela espécie 1, presente em pequena quantidade, e por uma espécie 2, considerada insolúvel na

fase sólida. A espécie 1 é chamada *soluto* e a espécie 2 (em grande quantidade) é chamada *solvente*. A fração molar da espécie 1 (y_1) na fase vapor representa a sua solubilidade no solvente. Um exemplo simples da situação descrita anteriormente é a naftalina (hidrocarboneto aromático) em contato com o ar. À pressão atmosférica a naftalina (no estado sólido) sublima, difundindo-se no ar atmosférico. Naftalina no estado vapor é o soluto e o ar (em grande quantidade) é o solvente.

Aplicando o critério de equilíbrio em termos de fugacidade para a espécie 1 (lembre-se que a espécie 2 é insolúvel na fase sólida), temos:

$$f_i^s = f_1^v \quad (5.188)$$

A fugacidade da espécie 1 na fase sólida é dada por:

$$f_i^s = \phi_1^s p_1^{\text{sat}} \exp \frac{v_1^{\text{sat}} (p - p_1^{\text{sat}})}{RT} \quad (5.189)$$

Em que p_1^{sat} é a pressão de vapor do sólido na temperatura T e v_1^{sat} é o volume molar do sólido.

A fugacidade da espécie 1 na fase vapor é dada por:

$$f_1^v = y_1 \phi_1 p \quad (5.190)$$

Substituindo as Equações (5.189) e (5.190) na Equação (5.188), temos:

$$y_1 \phi_1 p = \phi_1^s p_1^{\text{sat}} \exp \frac{v_1^{\text{sat}} (p - p_1^{\text{sat}})}{RT} \quad (5.191)$$

Resolvendo a Equação (5.190) para y_1 , temos:

$$y_1 = \left(\frac{\phi_1^s}{\phi_1} \right) \left(\frac{p_1^{\text{sat}}}{p} \right) \exp \frac{v_1^{\text{sat}} (p - p_1^{\text{sat}})}{RT} \quad (5.192)$$

Em que a razão entre coeficientes de fugacidade reflete a não idealidade da fase vapor e o termo exponencial (fator de Poyting) o efeito da pressão na fugacidade do sólido. Para baixas pressões esses efeitos são desprezíveis e a Equação (5.192) torna-se:

$$y_i = \frac{p_i^{\text{sat}}}{p} \quad (5.193)$$

5.11 Considerações finais

Nesta unidade vimos como utilizar os critérios de equilíbrio entre fases para prevermos as concentrações das espécies químicas presentes. Duas fases estão em equilíbrio quando há uniformidade de temperatura, pressão e igualdade do potencial químico (μ_i) de todas as espécies presentes em todas as fases. Para um sistema bifásico (líquido-vapor, por exemplo), no equilíbrio, temos que $\mu_i^V = \mu_i^L$. Podemos expressar o critério de equilíbrio em termos de fugacidade (f), obtendo-se assim equações apropriadas ao cálculo das concentrações das espécies químicas no equilíbrio em termos de frações molares na fase líquida (x_i) e na fase vapor (y_i). Segundo esse critério de equilíbrio, para um sistema bifásico, $f_i^\alpha = f_i^\beta$, em que α e β denotam fases quaisquer (gás, líquido, sólido). Esse critério de equilíbrio é aplicável a qualquer problema de equilíbrio de fases, seja ele líquido-vapor, líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido. Para o caso específico do ELV, temos $f_i^V = f_i^L$. A complexidade de resolução de um problema de equilíbrio de fases dependerá dessas se comportarem ou não idealmente. Se as fases vapor e líquida forem ideais, a equação do equilíbrio assume sua forma mais simples, a *Lei de Raoult*, $y_i p = x_i p_i^{\text{sat}}$. Se a espécie “i” estiver diluída na fase líquida ou se tratar de um gás incondensável de baixa solubilidade na fase líquida (por exemplo, CO_2 dissolvido em água) a equação do equilíbrio é a *Lei de Henry*, $y_i p = x_i H_i$. Problemas mais complexos surgem quando ambas as fases vapor e líquida se afastam da idealidade. Neste caso são inseridos coeficientes de correção que expressam o grau de afastamento do comportamento ideal; são eles os *coeficientes de fugacidade* (ϕ_i), para a fase vapor, e os *coeficientes de atividade* (γ_i), para a fase líquida. Nestes casos, a equação do equilíbrio assume a forma $y_i \phi_i p = x_i \gamma_i f_i^{0,L}$. O coeficiente de fugacidade para uma espécie “i” em solução (ϕ_i) pode ser estimado a partir de EDEs ou correlações generalizadas. Os coeficientes de atividade (γ_i) são estimados a partir de modelos para a propriedade termodinâmica energia livre de Gibbs molar de excesso (g^E), dentre os quais podemos citar as Equações de Margules, Redlich-Kister,

Watson, NRTL, UNIQUAC e o método UNIFAC. A fugacidade do componente “i” puro, na temperatura e pressão da solução ($f_i^{0,L}$), pode ser calculada pela

equação $f_i^{0,L} = \phi_i^{\text{sat}} p_i^{\text{sat}} \exp\left[\frac{v_i^L (p - p_i^{\text{sat}})}{RT}\right]$. Entretanto, a forma mais complexa que a equação do equilíbrio pode assumir é $\phi_i y_i p = \gamma_i x_i p_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} \exp\left[\frac{v_i^L (p - p_i^{\text{sat}})}{RT}\right]$. Vale

comentar que fugacidade é uma ferramenta utilizada na construção de modelos para problemas de equilíbrio de fases. Literalmente, significa “fuga”. Assim, fugacidade mede a tendência de fuga de uma molécula a partir de uma fase qualquer. Para uma substância pura no estado gasoso, com *comportamento ideal*, a fugacidade é igual à pressão total do sistema, $f = p$. Para uma espécie “i” em uma *mistura de gases ideais*, a fugacidade é igual à pressão parcial de “i” na mistura $f_i = p_i = y_i p$. Recorde ainda que segundo a *Lei de Dalton*, a soma das pressões parciais dos componentes “i” na mistura é igual à pressão total do sistema,

$p = \sum_i p_i = \sum_i y_i p$. Se a *Lei de Raoult* é aplicável, $y_i p = x_i p_i^{\text{sat}}$, e a pressão total do sistema pode ser calculada pela equação $p = \sum_i x_i p_i^{\text{sat}}$. Um grande número de processos ocorre à pressão atmosférica e, assim, desvios de idealidade na fase gasosa são desprezíveis. Muito mais importante são desvios de idealidade na fase líquida. Lembre-se que uma solução para ser considerada ideal deve ser formada por moléculas quimicamente similares, tais como numa mistura de hidrocarbonetos (petróleo, por exemplo). Em tais processos, podemos considerar $\phi_i \approx 1$ e a equação do equilíbrio assume a forma da *Lei de Raoult modificada*, na qual somente a fugacidade da espécie “i” na solução é corrigida com o coeficiente de atividade, ou seja, $y_i p = x_i \gamma_i p_i^{\text{sat}}$. Nesta equação, despreza-se o *fator de Poyting* e considera-se $\phi_i^{\text{sat}} \approx 1$ (à baixa pressão, o componente puro “i” no estado de vapor saturado comporta-se como um gás ideal).

5.12 Estudos complementares

Estimativas de coeficientes de fugacidade e coeficientes de atividade podem ser revisadas em detalhes em:

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 5. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

TERRON, L. R. *Termodinâmica Química Aplicada*. Barueri-SP: Manole, 2009.

Particularmente de interesse em Engenharia Ambiental, devido ao comportamento não ideal de sistemas aquosos, é o cálculo do coeficiente de atividade de espécies “i” (γ_i) em misturas multicomponentes. Esse pode ser

obtido experimentalmente ou estimado com grande precisão a partir do método UNIFAC (VALSARAJ, K. T. *Elements of Environmental Engineering: Thermodynamics and Kinetics*, 3. Ed. New York: CRC Press, 2009).

UNIDADE 6

Equilíbrio Químico

6.1 Primeiras palavras

A análise de reações químicas para a produção industrial de um produto de interesse comercial não deve somente levar em consideração o quão rápido a reação ocorre; mais importante que isso é conseguir prever se a reação procederá com uma extensão economicamente viável. A Termodinâmica fornece-nos ferramentas apropriadas para prevermos a conversão máxima possível de uma reação química. Assim, nesta unidade, aprenderemos estimar constantes de equilíbrio de reações químicas em fase gasosa e em fase líquida e, a partir destas, prevermos a composição dos reagentes e produtos no equilíbrio químico. Inicialmente, veremos que a composição das espécies químicas envolvidas em uma reação química pode ser expressa em função do *grau de avanço da reação*. Na sequência, apresentaremos os critérios usados para se prever o equilíbrio de reações químicas e, como utilizá-los na determinação da constante de equilíbrio de uma reação química. Finalmente, mostraremos as relações entre a constante de equilíbrio e a composição das espécies químicas presentes no meio reacional, expressa, para os casos mais simples, em termos de frações molares.

6.2 Problematizando o tema

Um processo químico industrial é projetado para produzir economicamente um produto desejado, a partir de matérias-primas, através de uma sucessão de etapas de tratamento, tais como, tratamentos físicos (estudados em operações unitárias) e tratamentos químicos (reúnem conhecimentos de cinética química, Termodinâmica, fenômenos de transporte e projetos de reatores).

No projeto de um reator químico deve-se levar em consideração o comportamento dos materiais no reator e os possíveis efeitos térmicos (liberação ou absorção de calor com a extensão da reação) que acompanham uma reação química.

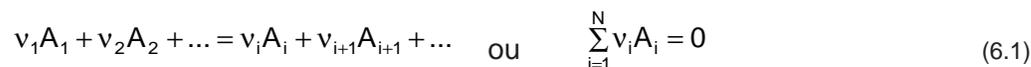
O tipo e a capacidade do reator, assim como a temperatura, influenciam de forma significativa a conversão e a distribuição dos produtos. Variações de temperatura afetam a composição de equilíbrio, a taxa de reação e a distribuição de produtos.

A Termodinâmica dá-nos informação a respeito do calor de reação e da conversão máxima possível, ou seja, a *conversão de equilíbrio*. Se a análise termodinâmica indicar um alto rendimento no equilíbrio, pode ser economicamente viável estudar-se o processo, escolhendo apropriadamente o tipo de reator, as condições de operação, etc. Entretanto, se a Termodinâmica indicar rendimento muito baixo no equilíbrio, não faz sentido realizar um estudo experimental do processo.

Assim, é de fundamental importância estudar-se o *equilíbrio de reações químicas* e ter ferramentas adequadas ao cálculo de conversões de equilíbrio.

6.3 Coordenada de Reação

Uma reação química geral pode ser representada por



Em que v_i é o coeficiente estequiométrico, com $v_i > 0$ para produtos e $v_i < 0$ para reagentes; N é o número de espécies químicas (A_i) presentes.

Há duas formas de quantificar o progresso de uma reação química:

- (i) Conversão, definida como a razão entre o número de mols reagidos da espécie "i" e o número de mols alimentados da espécie "i", ou seja:

$$X_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} \quad (6.2)$$

- (ii) Grau de avanço, ξ , que está intrinsecamente relacionado com o coeficiente estequiométrico da espécie "i".

A variação do número de mols de cada componente (d_{n_i}) conforme a reação avança está relacionada com o coeficiente estequiométrico v_i da seguinte forma:

$$\frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \dots = \frac{dn_i}{v_i} = \frac{dn_{i+1}}{v_{i+1}} = \dots \quad (6.3)$$

A definição de grau de avanço ξ da reação é dada por:

$$d\xi = \frac{dn_i}{v_i}, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (6.4)$$

A vantagem em se definir ξ , consiste no fato de que, desta forma, reduzem-se o número de variáveis do problema: se conhecemos ξ , podemos calcular integrando a Equação (6.4), o número de mols de cada componente e sua fração molar (y_i ou x_i , conforme a fase, vapor ou líquida).

Então, a integração da Equação (6.4), de um estado inicial sem a ocorrência de reação, no qual $\xi = 0$ e $n_i = n_{i0}$, até um estado alcançado após uma quantidade arbitrária de reação, fornece:

$$\int_{n_{i0}}^{n_i} dn_i = v_i \int_0^{\xi} d\xi \quad \text{ou} \quad n_i = n_{i0} + v_i \xi \quad (6.5)$$

Dessa forma, as frações molares das espécies presentes estão relacionadas com ξ por:

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j} = \frac{n_{i0} + v_i \xi}{\sum_{j=1}^N n_{j0} + \xi \sum_{j=1}^N v_j} \quad \text{ou} \quad y_i = \frac{n_{i0} + v_i \xi}{n_0 + \xi v} \quad (6.6)$$

$$\text{Em que } n_0 = \sum_{j=1}^N n_{j0} \text{ e } v = \sum_{j=1}^N v_j$$

Das definições de conversão X_i e grau de avanço ξ , vê-se que a relação entre eles é dada por:

$$X_i = -\frac{v_i \xi}{n_{i0}} \quad (6.7)$$

Os coeficientes v_i e X_i são números adimensionais, conseqüentemente, a Equação (6.4), bem como a Equação (6.7), requer que a variável ξ seja expressa em mols, portanto, ξ é uma variável extensiva.

Quando ocorrem várias reações simultâneas, defini-se um grau de avanço (ξ_j) para cada reação "j", e o número de variáveis será igual ao número de reações. Neste caso, a fração molar do componente é dada por:

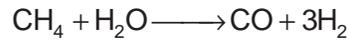
$$y_i = \frac{n_{i0} + \sum_{j=1}^N v_{i,j} \xi_j}{n_0 + \sum_{j=1}^N v_j \xi_j}, \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (6.8)$$

Os coeficientes estequiométricos recebem dois subscritos para identificar a sua associação a uma espécie e a uma reação, pois o número de mols de uma espécie n_i pode variar em função de várias reações.

Na Equação (6.8), temos:

$$v_i = \sum_j v_{i,j}$$
$$n = n_0 + \sum_j \left(\sum_i v_{i,j} \right) \xi_j = n_0 + \sum_j v_j \xi_j$$

Exemplo 6.1 Em um sistema no qual ocorre a seguinte reação:



Admita que estejam presentes inicialmente 2 mols de CH_4 , 1 mol de H_2O , 1 mol de CO e 4 mols de H_2 . Determine expressões para as frações molares y_i como funções de ξ .

Solução:

Para a equação dada:

$$v = \sum_i v_i = -1 - 1 + 1 + 3 = 2$$

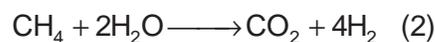
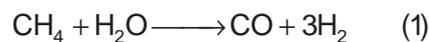
Para os números de moles das espécies inicialmente presentes, tem-se:

$$n_0 = \sum_i n_{i0} = 2 + 1 + 1 + 4 = 8$$

Então, a Equação (6.6) fornece:

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{2 - \xi}{8 + 2\xi} \quad y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 - \xi}{8 + 2\xi} \quad y_{\text{CO}} = \frac{1 + \xi}{8 + 2\xi} \quad y_{\text{H}_2} = \frac{4 + 3\xi}{8 + 2\xi}$$

Exemplo 6.2 Considere um sistema no qual ocorrem as seguintes reações:



Em que os números (1) e (2) indicam o valor de j , o índice da reação. Se estiverem presentes inicialmente dois mols de CH_4 e três mols de H_2O , determine expressões para os y_i como funções de ξ_1 e ξ_2 .

Solução:

Os coeficientes estequiométricos v_{ij} podem ser ordenados como se segue:

i =	CH ₄	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	
j						v_j
1	-1	-1	1	0	3	2
2	-1	-2	0	1	4	2

Aplicando a Equação (6.8), tem-se:

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{2 - \xi_1 - \xi_2}{5 + 2\xi_1 + 2\xi_2} \quad y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3 - \xi_1 - 2\xi_2}{5 + 2\xi_1 + 2\xi_2} \quad y_{\text{CO}} = \frac{\xi_1}{5 + 2\xi_1 + 2\xi_2}$$
$$y_{\text{CO}_2} = \frac{\xi_2}{5 + 2\xi_1 + 2\xi_2} \quad y_{\text{H}_2} = \frac{3\xi_1 + 4\xi_2}{5 + 2\xi_1 + 2\xi_2}$$

6.4 Critérios de Equilíbrio Termodinâmico de um Sistema Reacional

O critério de equilíbrio de sistemas reacionais tem por base a Segunda Lei da Termodinâmica; especificamente, o princípio do aumento de entropia.

Consideremos um sistema reacional a temperatura e pressões fixas. Tomando como positiva a transferência de calor para dentro do sistema, o princípio do aumento de entropia de um sistema reacional ou não reacional foi expresso (Unidade 4) como:

$$dS_{\text{sis}} \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (6.9)$$

Para uma reação química ocorrendo em um reator adiabático ($Q=0$), a Equação (6.9) reduz-se a $dS_{\text{sis}} \geq 0$, ou seja, a reação avança na direção do aumento de entropia (Figura 6.1).

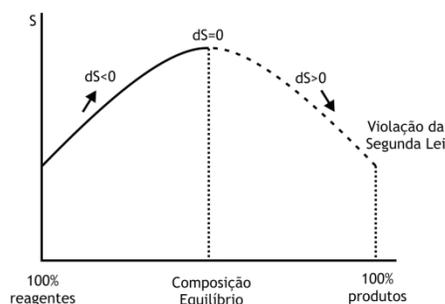


Figura 6.1 Critérios de equilíbrio de uma reação química adiabática.

Para um sistema reacional com transferência de calor, a Equação (6.9) não é prática, pois precisamos conhecer a transferência de calor entre o sistema e as vizinhanças. Neste caso, estabeleceremos o critério de equilíbrio em termos da energia livre de Gibbs, G .

Vimos na Unidade 5 que para um sistema de massa fixa, sujeito ou não à reação química, com temperatura e pressão constantes, e sujeito apenas a trabalho mecanicamente reversível:

$$(dG)_{T,p} \leq 0 \quad (5.71)$$

De acordo com a Equação (5.71), uma reação química a T e p constantes avança na direção da redução da energia livre de Gibbs (Figura 6.2). Se T e p variarem, o sistema reacional atingirá um novo estado de equilíbrio, que é o estado de mínimo valor da energia livre de Gibbs na nova T e p .

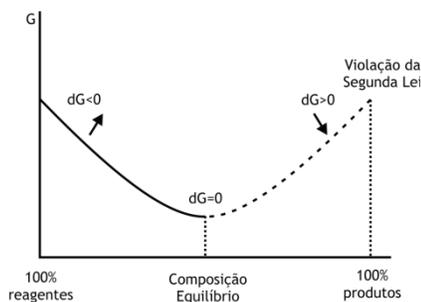


Figura 6.2 Critérios de equilíbrio para um sistema reacional de massa fixa a T e p constantes.

Embora este critério de equilíbrio seja enunciado para sistemas fechados, não se restringe apenas a este caso, pois as propriedades termodinâmicas independem do caminho percorrido. Desde que o sistema esteja em equilíbrio, a T e p constantes, G será mínima.

Com base na Equação (5.71), podemos escrever uma expressão para G como função de ξ e procurar o valor de ξ que minimize G , ou, podemos diferenciar a expressão, igualá-la a zero e resolvê-la para ξ . Este último procedimento, aplicado a reações isoladas, leva ao *método das constantes de equilíbrio*.

6.5 Aplicação dos Critérios de Equilíbrio usando o Conceito de Grau de Avanço, ξ

Relembrando, se $G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i)$, sua diferencial total é:

$$dG = \left[\frac{\partial G}{\partial p} \right]_{T,n} dp + \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{p,n} dT + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_{j \neq i}} dn_i \quad (6.10)$$

Se T e p são constantes:

$$(dG)_{T,p} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_{j \neq i}} dn_i \quad (6.11)$$

Em que:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (5.75)$$

Escrita em termos de μ_i , a Equação (6.11) torna-se:

$$(dG)_{T,p} = \sum_i \mu_i dn_i \quad (6.12)$$

Da Equação (6.4), $dn_i = v_i d\xi$, assim, a Equação (6.12) torna-se:

$$(dG)_{T,p} = \sum_i \mu_i v_i d\xi \quad (6.13)$$

No equilíbrio $(dG)_{T,p} = 0$. Assim:

$$\sum_i \mu_i v_i = 0 \quad (6.14)$$

Precisamos relacionar μ_i e y_i e, para isso, faremos uma mudança de variáveis introduzindo os conceitos de *fugacidade* e *atividade* vistos na Unidade 5:

$$\mu_i = C_i(T) + RT \ln f_i \quad (5.85)$$

$$\left[a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \right]_T \quad (5.120)$$

A Equação (5.62), escrita para uma espécie pura no seu estado padrão, fica:

$$G_i^0 = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^0 \quad (6.15)$$

Em que G_i^0 e f_i^0 são a energia livre de Gibbs e a fugacidade, respectivamente, da espécie pura "i" no seu estado padrão.

A diferença entre as Equações (5.85) e (6.15) fornece:

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}, \text{ onde } \frac{f_i}{f_i^0} = a_i \rightarrow \mu_i = G_i^0 + RT \ln a_i \quad (6.16)$$

Substituindo a Equação (6.16) na Equação (6.14), temos:

$$\sum_{i=1}^N [G_i^0 + RT \ln a_i] \nu_i = 0 \quad \text{ou} \quad \sum_{i=1}^N \nu_i G_i^0 + RT \sum_{i=1}^N \nu_i \ln a_i = 0 \quad (6.17)$$

Rearranjando a Equação (6.17), temos:

$$\ln \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} = - \frac{\sum_{i=1}^N \nu_i G_i^0}{RT} \quad (6.18)$$

Por definição, a energia livre de Gibbs padrão da reação é:

$$\Delta G^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i G_i^0 \quad (6.19)$$

Ou seja, é a diferença entre as energias de Gibbs dos produtos e reagentes, quando cada um está como uma substância pura na pressão do estado padrão (1 bar), mas na temperatura do sistema.

A constante de equilíbrio K da reação é:

$$K = \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} \quad (6.20)$$

Substituindo as Equações (6.19) e (6.20) na Equação (6.18), tem-se:

$$\ln K = - \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (6.21)$$

6.6 Determinação de ΔG^0

A energia de Gibbs de formação, ΔG^0 , é a variação da energia de Gibbs quando 1 mol de um composto qualquer é formado a partir de seus elementos, com cada substância no seu estado padrão a 298,15 K. A Tabela E.1 do Apêndice E lista a energia de Gibbs de formação para algumas substâncias puras no seu estado padrão (pressão de 1 bar).

Para calcular ΔG^0 a uma temperatura diferente de 298,15 K e 1 bar, utiliza-se a seguinte relação exata:

$$\frac{d\left[\frac{\Delta G^0}{RT}\right]}{dT} = -\frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (6.22)$$

Em que $\Delta H^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i H_i^0$ é a entalpia de formação (ou calor de reação) padrão a 298,15 K, também encontrada na Tabela E.1 para algumas substâncias puras.

Integrando a Equação (6.22) da temperatura de 298,15 K até a temperatura de interesse T, tem-se:

$$\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right)_T = \left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right)_{T=298,15K} + \int_{298,15}^T \left(-\frac{\Delta H^0}{RT^2}\right) dT \quad (6.23)$$

Para a avaliação da integral da Equação (6.23), à pressão constante (1 bar), usa-se a relação:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298,15K}^0 + \int_{298,15}^T \sum_{i=1}^N (\nu_i C_{p_i}^0) dT \quad (6.24)$$

Para reação em fase gasosa, C_p^0 é a capacidade calorífica do gás ideal (C_p^{gi}) e para reação em fase líquida é a capacidade calorífica do líquido puro, ambos fornecidos nas tabelas do Apêndice D.

Resumindo, para calcular ΔG^0 , usando a Equação (6.23), é necessário apenas conhecer $\Delta G_{T=298,15K}^0$, $\Delta H_{T=298,15K}^0$ e as equações de C_p^0 .

Exemplo 6.3 Considere a reação:



A 25 °C. Avalie o calor de reação padrão a 25 °C.

Solução:

Como a reação é conduzida na fase gasosa, os estados padrões de todos os produtos e reagentes a 25 °C são tomados como o estado de gás ideal a 1 bar, mesmo que a água não possa existir como um gás nestas condições.

Assim, a partir da Tabela E.1, temos:

$$\text{CO}_2(\text{g}): \quad \Delta H_{f298}^{\circ} = -393.509 \text{ J}$$

$$\text{H}_2(\text{g}) : \text{ Como o hidrogênio é um elemento } \quad \Delta H_{f298}^{\circ} = 0$$

$$\text{CO}(\text{g}): \quad \Delta H_{f298}^{\circ} = -110.525 \text{ J}$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}): \quad \Delta H_{f298}^{\circ} = -241.818 \text{ J}$$

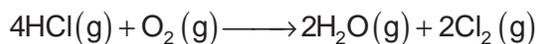


$$\Delta H_{f298}^{\circ} = 393.509 + 0 - 110.525 - 241.818 \text{ J}$$

$$\Delta H_{f298}^{\circ} = 41.166 \text{ J}$$

Observação: A Tabela E.1 fornece calores de formação a 25 °C. Portanto, se a substância estiver se decompondo, como é o caso do CO_2 , invertemos o sinal do ΔH° .

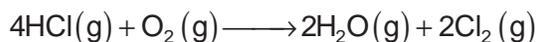
Exemplo 6.4 Calcule o calor padrão, a 25 °C, da seguinte reação:

**Solução:**

Os calores padrões de formação a 298,15 K, obtidos da Tabela E.1, são:

$$\text{HCl}: \quad \Delta H_{f298}^{\circ} = -92.307 \text{ J}$$

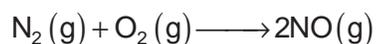
$$\text{H}_2\text{O}: \quad \Delta H_{f298}^{\circ} = -241.818 \text{ J}$$



$$\Delta H_{f298}^{\circ} = (4)(92.307) + 0 + (2)(-241.818) + 0$$

$$\Delta H_{f298}^{\circ} = -114.408 \text{ J}$$

Exemplo 6.5 Determine o calor padrão de reação a 400 °C para a reação:



Solução:

Com os dados de calores padrões de reação fornecidos na Tabela E.1, calculamos o calor padrão de reação a 25 °C (298,15 K),

$$\Delta H_{f298}^0 = 0 + 0 + (2)(90.250) = 180.500 \text{ J/mol}$$

Precisamos avaliar a integral da Equação (6.24) para corrigir o efeito da temperatura de 298,15 K até 400 °C (673,15 K):

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{COR}} &= \int_{298,15}^{673,15} \left[v_{\text{NO}} C_{\text{P,NO}}^0 + v_{\text{N}_2} C_{\text{P,N}_2}^0 + v_{\text{O}_2} C_{\text{P,O}_2}^0 \right] dT \\ &= \int_{298,15}^{673,15} \left[2C_{\text{P,NO}}^0 - C_{\text{P,N}_2}^0 - C_{\text{P,O}_2}^0 \right] dT \end{aligned}$$

A partir da Tabela D.1, obtemos as expressões para as capacidades caloríficas do N₂ e do O₂ no estado de gás ideal:

$$C_{\text{P,NO}}^0 = R \left[3,387 + 0,629 \cdot 10^{-3} T + 0,014 \cdot 10^5 T^{-2} \right]$$

$$C_{\text{P,O}_2}^0 = R \left[3,639 + 0,506 \cdot 10^{-3} T - 0,227 \cdot 10^5 T^{-2} \right]$$

$$C_{\text{P,N}_2}^0 = R \left[3,280 + 0,593 \cdot 10^{-3} T + 0,040 \cdot 10^5 T^{-2} \right]$$

Assim: $\sum_i v_i C_{\text{P},i}^0$ é igual a:

$$\sum_i v_i C_{\text{P},i}^0 = R \left[-0,145 + 0,159 \cdot 10^{-3} T + 0,215 \cdot 10^5 T^{-2} \right]$$

Usando R = 8,314 J/mol K, temos:

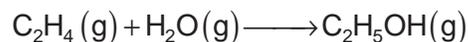
$$\Delta H_{\text{COR}} = \int_{298,15}^{673,15} (8,314) \left[-0,145 + 0,159 \cdot 10^{-3} T + 0,215 \cdot 10^5 T^{-2} \right] dT$$

$$\Delta H_{\text{COR}} = (8,314) \cdot (14,75) = 122,63 \text{ J}$$

O calor de reação a 400 °C é, portanto:

$$\Delta H^0 (400^\circ\text{C}) = \Delta H_{f298}^0 + \Delta H_{\text{COR}} = 180.500 + 122,63 = 180.622,63 \text{ J}$$

Exemplo 6.6 Calcule a constante de equilíbrio para a hidratação na fase vapor do etileno a 25 °C:



Solução:

A partir da Tabela E.1, encontramos as energias de Gibbs de formação das espécies envolvidas na reação:

$$\text{C}_2\text{H}_4: \quad \Delta G_{f298}^0 = 68.460 \text{ J/mol}$$

$$\text{H}_2\text{O}: \quad \Delta G_{f298}^0 = -228.572 \text{ J/mol}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}: \quad \Delta G_{f298}^0 = -168.490 \text{ J/mol}$$

A energia de Gibbs da reação de hidratação do etileno é, portanto:

$$\Delta G^0 = \sum_{i=1}^N v_i G_i^0 = (1)(-168.490) + (-1)(68.460) + (-1)(-228.572)$$

$$\Delta G^0 = -8.378 \text{ J/mol}$$

A partir da Equação (6.21), temos:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{(-8.378)}{(8,314)(298,15)} = 3,3798 \quad \Rightarrow \quad K = 29,37$$

6.7 Relação entre as Constantes de Equilíbrio e a Composição

Uma vez calculado ΔG^0 na temperatura da reação e pressão de 1 bar, a constante de equilíbrio K é obtida a partir da Equação (6.21), a qual depois de rearranjada torna-se:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (6.25)$$

Precisamos relacionar K com as frações molares dos componentes (y_i ou x_i). Essa relação depende da reação ocorrer em fase gasosa ou em fase líquida.

6.7.1 Reações em Fase Gasosa

O estado padrão para um gás é o estado de gás ideal a 1 bar. Sabendo-se que a fugacidade de um gás ideal é igual a sua pressão, $f_i^0 = 1\text{bar}$, a Equação (6.20) torna-se:

$$K = \prod_i a_i^{v_i} = \prod_i \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right)^{v_i} = \prod_i f_i^{v_i} \quad (6.26)$$

$K = f(T)$ e $f_i = g(T, p, y_i)$. Portanto, a uma temperatura especificada, y_i no equilíbrio deve variar com a pressão de tal forma que $\prod_i f_i^{v_i}$ permaneça constante.

A fugacidade está relacionada com o coeficiente de fugacidade (Φ_i) pela equação:

$$f_i = \Phi_i y_i p \quad (6.27)$$

Substituindo a Equação (6.27) na Equação (6.26), tem-se uma expressão para o equilíbrio envolvendo a pressão e a composição:

$$K = \prod_i (y_i \Phi_i p)^{v_i} \quad \text{ou} \quad K = p^{\Delta v} \prod_i (y_i \Phi_i)^{v_i} \quad (6.28)$$

$$\text{Em que } \Delta v = \sum_{i=1}^N \nu_i.$$

A Equação (6.28) considera o desvio da idealidade da fase vapor por meio do coeficiente de fugacidade, Φ_i .

Podemos eliminar y_i usando o grau de avanço no equilíbrio, ξ_e . Assim, para uma determinada temperatura, a Equação (6.28) relaciona ξ_e com p . Em princípio, especificando-se p determina-se ξ_e . Entretanto, o problema pode ser complicado pela dependência de Φ_i com a composição, isto é, com ξ_e . Como vimos na Unidade 5, o coeficiente de fugacidade pode ser calculado a partir de uma EDE apropriada ou usando-se correlações generalizadas. Em função da complexidade dos cálculos envolvidos, é indicado um procedimento iterativo, o qual é iniciado pela especificação de $\Phi_i = 1$ e formulado para uma solução computacional. Calculado o conjunto inicial $\{y_i\}$, determina-se $\{\Phi_i\}$ e repete-se o procedimento até a convergência.

No entanto, é comum simplificar a Equação (6.28), dado que as reações normalmente ocorrem à pressão atmosférica e, portanto, o desvio da idealidade dos gases é, normalmente, pequeno. Então:

- (i) Se a mistura em equilíbrio é solução ideal, $\Phi_i = \Phi_i^*$, e a Equação (6.28) torna-se:

$$K = p^{\Delta v} \prod_i (y_i \Phi_i)^{v_i} \quad (6.29)$$

Especificado T e p do equilíbrio, Φ_i de cada espécie pura pode ser avaliado por uma correlação generalizada.

- (ii) Se a mistura em equilíbrio é gás ideal (particularmente verdadeiro se a pressão é suficientemente baixa), $\Phi_i = 1$, e a Equação (6.28) torna-se:

$$K = p^{\Delta v} \prod_i (y_i)^{v_i} \quad (6.30)$$

Por fim, as variáveis das Equações (6.28) a (6.30) podem ser reduzidas colocando-se y_i em função de ξ , por meio da Equação (6.6). Estas equações univariáveis (em ξ), embora não lineares, podem ser facilmente resolvidas por um método numérico.

6.7.2 Reações em Fase Líquida

Neste caso, utiliza-se o coeficiente de atividade (γ_i) para relacionar a_i (ou f_i) com x_i :

$$f_i = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (5.118)$$

Em que f_i^0 é a fugacidade do líquido puro i na temperatura e pressão da mistura em equilíbrio.

A razão de fugacidades pode ser escrita como:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} = \gamma_i x_i \left(\frac{f_i^0}{f_i^0} \right) \quad (6.31)$$

Como as fugacidades de líquidos são funções fracas da pressão, frequentemente a razão $\frac{f_i}{f_i^0} = 1$. Portanto:

$$K = \prod_{i=1}^N a_i^{v_i} = \prod_{i=1}^N (x_i \gamma_i)^{v_i} \quad (6.32)$$

Sabendo-se que $\gamma_i = f(T, x_i)$ e que x_i pode ser relacionado com ξ , a Equação (6.32) pode ser resolvida numericamente para obter as composições de equilíbrio.

Se a mistura em equilíbrio for uma solução ideal, $\gamma_i = 1$, a Equação (6.32) torna-se:

$$K = \prod_{i=1}^N (x_i)^{v_i} \quad (6.33)$$

A Equação (6.33) é conhecida como *Lei da Ação das Massas*.

Exemplo 6.7 A reação de deslocamento do gás de água



é conduzida a 1.100 K e 1 bar. Inicialmente tem-se um mol de H_2O vapor e um mol de CO. Calcule a conversão de vapor d'água, admitindo que a mistura se comporte como um gás ideal. A constante de equilíbrio da reação nestas condições é aproximadamente igual à unidade.

Solução:

$$\Delta v = \sum_i v_i = 1 + 1 - 1 - 1 = 0.$$

Como a mistura reacional comporta-se como gás ideal, a Equação (6.30) é aplicável. Assim:

$$K = p^{\Delta v} \prod_i (y_i)^{v_i} = (1)^0 \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} = 1 \quad (\text{A})$$

A partir da Equação (6.6), $y_i = \frac{n_{i0} + v_i \xi}{n_0 + \xi v}$, temos:

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{0 + (1)\xi}{2 + \xi(0)} = \frac{\xi}{2} \quad y_{\text{H}_2} = \frac{0 + (1)\xi}{2 + \xi(0)} = \frac{\xi}{2}$$

$$y_{\text{CO}} = \frac{1 + (-1)\xi}{2 + \xi(0)} = \frac{1 - \xi}{2} \quad y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 + (-1)\xi}{2 + \xi(0)} = \frac{1 - \xi}{2}$$

Substituindo essas expressões na Eq. (A), tem-se:

$$\frac{\left(\frac{\xi}{2}\right)\left(\frac{\xi}{2}\right)}{\left(\frac{1-\xi}{2}\right)\left(\frac{1-\xi}{2}\right)} = 1 \Rightarrow \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2} = 1 \Rightarrow \xi = 0,5$$

Portanto, a conversão de vapor d'água é:

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{v_i \xi}{n_{i0}} = -\frac{(1)(0,5)}{1} = 0,5.$$

6.8 Considerações finais

A extensão com que uma reação química ocorre depende não somente da taxa de reação, mas também do equilíbrio envolvido. Se a Termodinâmica revelar que é possível se obter alta conversão de uma reação química e, a cinética mostrar que a reação somente ocorre muito lentamente, a ciência moderna dispõe de recursos para reverter esse problema. Por exemplo, hidrogênio e oxigênio reagem produzindo água, mas a reação ocorre a uma velocidade tão baixa que nenhuma conversão apreciável é observada. Entretanto, na presença

de platina (substância usada para acelerar uma reação química) a reação é praticamente completada em frações de segundos.

6.9 Estudos complementares

Nesta unidade lidamos com equilíbrio de reações químicas isoladas ocorrendo em fase gasosa ou fase líquida, entretanto, nos limitamos aos casos em que a mistura reacional pudesse ser considerada gás ideal ou solução ideal, respectivamente. Para o estudo de equilíbrio químico envolvendo múltiplas reações e/ou gases não ideais (reações de importância industrial conduzidas a altas pressões), o leitor poderá consultar:

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

WINNICK, J. *Chemical Engineering Thermodynamics*. New York: John Wiley & Sons, 1997.

REFERÊNCIAS

Consultadas:

- ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. *Termodinâmica*. 5. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2006.
- FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W. *Princípios Elementares dos Processos Químicos*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.
- HIMMELBLAU, D. M.; RIGGS, J. B. *Engenharia Química: princípios e Cálculos*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. *Princípios de Termodinâmica para Engenharia*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- POTTER, M. C.; SCOTT, E. P. *Termodinâmica*. São Paulo: Thomson Learning, 2006.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- _____. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- SONNTAG, R. E.; BORGNACKE, C.; VAN WYLEN. *Fundamentos da Termodinâmica*. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2003.
- TERRON, L. R. *Termodinâmica Química Aplicada*. Barueri: Manole, 2009.
- VALSARAJ, K. T. *Elements of Environmental Engineering: Thermodynamics and Kinetics*. 3. ed. New York: CRC Press, 2009.
- WINNICK, J. *Chemical Engineering Thermodynamics*. New York: John Wiley & Sons, 1997.

Sugeridas:

- BENEDICT, R. P. *Fundamentals of Temperature, Pressure, and Flow Measurements*. 3. ed. New York: Wiley, 1984.
- BENNETT, C. O.; MYERS, J. E. *Fenômenos de Transporte: quantidade de Movimento, Calor e Massa*. São Paulo: Editora McGraw-Hill do Brasil, 1978.
- KEENAN, J. H.; KEYS, F. G.; HILL, P. G.; MOORE, J. G. *Steam tables: thermodynamic properties of water, including vapor, liquid, and solid phases*. New York: Wiley-Interscience Publication, 1978.
- MUNSON, B. R.; YOUNG, D. F.; OKIISHI, T. H. *Fundamentos da Mecânica dos Fluidos*. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2004.
- SISSON, L. E.; PITTS, D. R. *Fenômenos de Transporte*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1979.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Chemical engineer's handbook*. 7. ed. New York: McGraw-Hill Book Co., 1997.
- POLING B.; PRAUSNITZ, J.; O'CONNELL, J. *The properties of gases and liquids*. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Valores da Constante Universal dos Gases (R)

Valor	Unidades
8,314	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
8,314	$\text{m}^3 \text{Pa mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
83,14	$\text{cm}^3 \text{bar mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
8.314	$\text{cm}^3 \text{kPa mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
82,06	$\text{cm}^3 (\text{atm}) \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
62,356	$\text{cm}^3 (\text{torr}) \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
1,987	$(\text{cal}) \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
1,986	$(\text{Btu})(\text{lb mol})^{-1}(\text{R})^{-1}$
0,7302	$(\text{ft})^3 (\text{atm})(\text{lb mol})^{-1}(\text{R})^{-1}$
10,73	$(\text{ft})^3 (\text{psia})(\text{lb mol})^{-1}(\text{R})^{-1}$
1,545	$(\text{ft})(\text{lbf})(\text{lbmol})^{-1}(\text{R})^{-1}$

Fonte: adaptada de Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

APÊNDICE B

Propriedades de Espécies Puras

Tabela B.1 Propriedades de Espécies Puras.

	Massa molar	ω	T_c /K	P_c /bar	Z_c	V_c cm ³ mol ⁻¹
Metano	16,043	0,012	190,6	45,99	0,286	98,6
Etano	30,070	0,100	305,3	48,72	0,279	145,5
Propano	44,097	0,152	369,8	42,48	0,276	200,0
n-butano	58,123	0,200	425,1	37,96	0,274	255,0
n-pentano	72,150	0,252	469,7	33,70	0,270	313,0
n-hexano	86,177	0,301	507,6	30,25	0,266	371,0
n-heptano	100,204	0,350	540,2	27,40	0,261	428,0
n-octano	114,231	0,400	568,7	24,90	0,256	486,0
n-nonano	128,258	0,444	594,6	22,90	0,252	544,0
n-decano	142,285	0,492	617,7	21,10	0,247	600,0
Isobutano	58,123	0,181	408,1	36,48	0,282	262,7
Isooctano	114,231	0,302	544,0	25,68	0,266	468,0
Ciclopentano	70,134	0,196	511,8	45,02	0,273	258,0
Ciclo-hexano	84,161	0,210	553,6	40,73	0,273	308,0
Metilciclopentano	84,161	0,230	532,8	37,85	0,272	319,0
Metilciclo-hexano	98,188	0,235	572,2	34,71	0,269	368,0
Etileno	28,054	0,087	282,3	50,40	0,281	131,0
Propileno	42,081	0,140	365,6	46,65	0,289	188,4
1-buteno	56,108	0,191	420,0	40,43	0,277	239,3
cis-2-buteno	56,108	0,205	435,6	42,43	0,273	233,8
trans-2-buteno	56,108	0,218	428,6	41,00	0,275	237,7
1-hexeno	84,161	0,280	504,0	31,40	0,265	354,0
Isobutileno	56,108	0,194	417,9	40,00	0,275	238,9
1,3-butadieno	54,092	0,190	425,2	42,77	0,267	220,4
Ciclo-hexeno	82,145	0,212	560,4	43,50	0,272	291,0
Acetileno	26,038	0,187	308,3	61,39	0,271	113,0
Benzeno	78,114	0,210	562,2	48,98	0,271	259,0

Tabela B.1 Continuação...

	Massa molar	ω	T_c /K	P_c /bar	Z_c	V_c cm ³ mol ⁻¹
Tolueno	92,141	0,262	591,8	41,06	0,264	316,0
Etilbenzeno	106,167	0,303	617,2	36,06	0,263	374,0
Cumeno	120,194	0,326	631,1	32,09	0,261	427,0
o-xileno	106,167	0,310	630,3	37,34	0,263	369,0
m-xileno	106,167	0,326	617,1	35,36	0,259	376,0
p-xileno	106,167	0,322	616,2	35,11	0,260	379,0
Estireno	104,152	0,297	636,0	38,40	0,256	352,0
Naftaleno	128,174	0,302	748,4	40,51	0,269	413,0
Bifenil	154,211	0,365	789,3	38,50	0,295	502,0
Formaldeído	30,026	0,282	408,0	65,90	0,223	115,0
Acetaldeído	44,053	0,291	466,0	55,50	0,221	154,0
Acetato de metila	74,079	0,331	506,6	47,50	0,257	228,0
Acetato de etila	88,106	0,366	523,3	38,80	0,255	286,0
Acetona	58,080	0,307	508,2	47,01	0,233	209,0
Metiletilcetona	72,107	0,323	535,5	41,50	0,249	267,0
Éter dietílico	74,123	0,281	466,7	36,40	0,263	280,0
Éter metil-t-butílico	88,150	0,266	497,1	34,30	0,273	329,0
Metanol	32,042	0,564	512,6	80,97	0,224	118,0
Etanol	46,069	0,645	513,9	61,48	0,240	167,0
1-propanol	60,096	0,622	536,8	51,75	0,254	219,0
1-butanol	74,123	0,594	563,1	44,23	0,260	275,0
1-hexanol	102,177	0,579	611,4	35,10	0,263	381,0
2-propanol	60,096	0,668	508,3	47,62	0,248	220,0
Fenol	94,113	0,444	694,3	61,30	0,243	229,0
Etileno glicol	62,068	0,487	719,7	77,00	0,246	191,0
Ácido acético	60,053	0,467	592,0	57,86	0,211	179,7
Ácido n-butírico	88,106	0,681	615,7	40,64	0,232	291,7
Ácido benzóico	122,123	0,603	751,0	44,70	0,246	344,0
Acetonitrila	41,053	0,338	545,5	48,30	0,184	173,0
Metilamina	31,057	0,281	430,1	74,60	0,321	154,0
Etilamina	45,084	0,285	456,2	56,20	0,307	207,0
Nitrometano	61,040	0,348	588,2	63,10	0,223	173,0
Tetracloroeto de carbono	153,822	0,193	556,4	45,60	0,272	276,0
Clorofórmio	119,377	0,222	536,4	54,72	0,293	239,0

Tabela B.1 Continuação...

	Massa molar	ω	T_c /K	P_c /bar	Z_c	V_c cm ³ mol ⁻¹
Diclorometano	84,932	0,199	510,0	60,80	0,265	185,0
Cloreto de metila	50,488	0,153	416,3	66,80	0,276	143,0
Cloreto de etila	64,514	0,190	460,4	52,70	0,275	200,0
Clorobenzeno	112,558	0,250	632,4	45,20	0,265	308,0
Argônio	39,948	0,000	150,9	48,98	0,291	74,6
Criptônio	83,800	0,000	209,4	55,02	0,288	91,2
Xenônio	165,03	0,000	289,7	58,40	0,286	118,0
Hélio 4	4,003	-0,390	5,2	2,28	0,302	57,3
Hidrogênio	2,016	-0,216	33,19	13,13	0,305	64,1
Oxigênio	31,999	0,022	154,6	50,43	0,288	73,4
Nitrogênio	28,014	0,038	126,2	34,00	0,289	89,2
Cloro	70,905	0,069	417,2	77,10	0,265	124,0
Monóxido de carbono	28,010	0,048	132,9	34,99	0,299	93,4
Dióxido de carbono	44,010	0,224	304,2	73,83	0,274	94,0
Dissulfeto de carbono	76,143	0,111	552,0	79,00	0,275	160,0
Sulfeto de hidrogênio	34,082	0,094	373,5	89,63	0,284	98,5
Dióxido de enxofre	64,065	0,245	430,8	78,84	0,269	122,0
Trióxido de enxofre	80,064	0,424	490,9	82,10	0,255	127,0
Cloreto de hidrogênio	36,461	0,132	324,7	83,10	0,249	58,0
Cianeto de hidrogênio	27,026	0,410	456,7	53,90	0,197	139,0
Água	18,015	0,345	647,1	220,55	0,229	55,9
Amônia	17,031	0,253	405,7	112,80	0,242	72,5

Legenda: ω = fator acêntrico; T_c /K = Temperatura crítica, em Kelvin; P_c /bar = Pressão crítica, em bar; Z_c = Fator de compressibilidade crítico; V_c = Volume molar crítico, em cm³/mol.

Fonte: adaptada de Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

APÊNDICE C

Constantes da Equação de Antoine para Pressões de Vapor de Substâncias Puras

$$\ln p^{\text{sat}} \text{ (kPa)} = A - \frac{B}{T(^{\circ}\text{C}) + C}$$

Tabela C.1 Constantes da Equação de Antoine (A, B e C) para Pressões de Vapor de Substâncias Puras.

Nome	A	B	C	Faixa de Temperatura °C
Acetona	14,3145	2756,22	228,060	-26 — 77
Ácido acético	15,0717	3580,80	224,650	24 — 142
Acetonitrila*	14,8950	3413,10	250,523	-27 — 81
Benzeno	13,7819	2726,81	217,572	6 — 104
iso-Butano	13,8254	2181,79	248,870	-83 — 7
n-Butano	13,6608	2154,70	238,789	-73 — 19
1-Butanol	15,3144	3212,43	182,739	37 — 138
2-Butanol*	15,1989	3026,03	186,500	25 — 120
iso-Butanol	14,6047	2740,95	166,670	30 — 128
terc-Butanol	14,8445	2658,29	177,650	10 — 101
Tetracloroeto de carbono	14,0572	2914,23	232,148	-14 — 101
Clorobenzeno	13,8635	3174,78	211,700	29 — 159
1-Clorobutano	13,7965	2723,73	218,265	-17 — 79
Clorofórmio	13,7324	2548,74	218,552	-23 — 84
Ciclo-hexano	13,6568	2723,44	220,618	9 — 105
Ciclopentano	13,9727	2653,90	234,510	-35 — 71
n-Decano	13,9748	3442,76	193,858	65 — 203
Diclorometano	13,9891	2463,93	223,240	-38 — 60
Éter dietílico	14,0735	2511,29	231,200	-43 — 55
1,4-Dioxano	15,0967	3579,78	240,337	20 — 105
Etanol	16,8958	3795,17	230,918	3 — 96
Etilbenzeno	13,9726	3259,93	212,300	33 — 163
Etileno glicol	15,7567	4187,46	178,650	100 — 222

Tabela C.1 Continuação...

Nome	A	B	C	Faixa de Temperatura °C
n-Heptano	13,8622	2910,26	216,432	4 — 123
n-Hexano	13,8193	2696,04	224,317	-19 — 92
Metanol	16,5785	3638,27	239,500	-11 — 83
Acetato de metila	14,2456	2662,78	219,690	-23 — 78
Metiletilcetona	14,1334	2838,24	218,690	-8 — 103
Nitrometano	14,7513	3331,70	227,600	56 — 146
n-Nonano	13,9854	3311,19	202,694	46 — 178
iso-Octano	13,6703	2896,31	220,767	2 — 125
n-Octano	13,9346	3123,13	209,635	26 — 152
n-Pentano	13,7667	2451,88	232,014	-45 — 58
Fenol	14,4387	3507,80	175,400	80 — 208
1-Propanol	16,1154	3483,67	205,807	20 — 116
2-Propanol	16,6796	3640,20	219,610	8 — 100
Tolueno	13,9320	3056,96	217,625	13 — 136
Água	16,3872	3885,70	230,170	0 — 200

Fonte: adaptada de Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

APÊNDICE D

Capacidades Caloríficas

Tabela D.1 Capacidades caloríficas de gases no estado de gás ideal.

$$\text{Constantes da equação } \frac{C_P^{\text{gi}}}{R} = A + B \cdot 10^{-3}T + C \cdot 10^{-6}T^2 + D \cdot 10^5T^{-2}$$

Espécies químicas	Faixa de Temperatura (K)	A	B	C	D
Metano	298 — 1500	1,702	9,081	-2,164	
Etano	298 — 1500	1,131	19,225	-5,561	
Propano	298 — 1500	1,213	28,785	-8,824	
n-Butano	298 — 1500	1,935	36,915	-11,402	
iso-Butano	298 — 1500	1,677	37,853	-11,945	
n-Pentano	298 — 1500	2,464	45,351	-14,111	
n-Hexano	298 — 1500	3,025	53,722	-16,791	
n-Heptano	298 — 1500	3,570	62,127	-19,486	
n-Octano	298 — 1500	4,108	70,567	-22,208	
Etileno	298 — 1500	1,424	14,394	-4,392	
Propileno	298 — 1500	1,637	22,706	-6,915	
1-Buteno	298 — 1500	1,967	31,630	-9,873	
1-Penteno	298 — 1500	2,691	39,753	-12,447	
1-Hexeno	298 — 1500	3,220	48,189	-15,157	
1-Hepteno	298 — 1500	3,768	56,588	-17,847	
1-Octeno	298 — 1500	4,324	64,960	-20,521	
Acetaldeído	298 — 1500	1,693	17,978	-6,158	
Acetileno	298 — 1500	6,132	1,952		-1,299
Benzeno	298 — 1500	-0,206	39,064	-13,301	
1,3-Butadieno	298 — 1500	2,734	26,786	-8,882	
Ciclo-hexano	298 — 1500	-3,876	63,249	-20,928	
Etanol	298 — 1500	3,518	20,001	-6,002	
Óxido de etileno	298 — 1500	-0,385	23,463	-9,296	
Formaldeído	298 — 1500	2,264	7,022	-1,877	
Metanol	298 — 1500	2,211	12,216	-3,450	
Tolueno	298 — 1500	0,290	47,052	-15,716	
Ar	298 — 2000	3,355	0,575		-0,016

Tabela D.1 *Continuação...*

Espécies químicas	Faixa de Temperatura (K)	A	B	C	D
Amônia	298 — 1800	3,578	3,020		-0,186
Bromo	298 — 3000	4,493	0,056		-0,154
Monóxido de Carbono	298 — 2500	3,376	0,557		-0,031
Dióxido de Carbono	298 — 2000	5,457	1,045		-1,157
Cloro	298 — 3000	4,442	0,089		-0,344
Hidrogênio	298 — 3000	3,249	0,422		0,083
Dissulfeto de hidrogênio	298 — 2300	3,931	1,490		-0,232
Cloreto de hidrogênio	298 — 2000	3,156	0,623		0,151
Cianeto de hidrogênio	298 — 2500	4,736	1,359		-0,725
Nitrogênio	298 — 2000	3,280	0,593		0,040
Óxido nitroso	298 — 2000	5,328	1,214		-0,928
Óxido nítrico	298 — 2000	3,387	0,629		0,014
Dióxido de nitrogênio	298 — 2000	4,982	1,195		-0,792
Oxigênio	298 — 2000	3,639	0,506		-0,227
Dióxido de enxofre	298 — 2000	5,699	0,801		-1,015
Trióxido de enxofre	298 — 2000	8,060	1,056		-2,028
Água	298 — 2000	3,470	1,450		0,121

T = temperatura em Kelvin (K).

Fonte: adaptada de Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

Tabela D.2 Capacidades Caloríficas de Sólidos.

$$\text{Constantes da equação } \frac{C_p}{R} = A + B \cdot 10^{-3}T + D \cdot 10^5 T^{-2}$$

Espécie química	Faixa de Temperatura (K)	A	B	D
CaO	298 — 2000	6,104	0,443	-1,047
CaCO ₃	298 — 1200	12,572	2,637	-3,120
Ca(OH) ₂	298 — 700	9,597	5,435	
CaC ₂	298 — 720	8,254	1,429	-1,042
CaCl ₂	298 — 1055	8,646	1,530	-0,302
C (grafite)	298 — 2000	1,771	0,771	-0,867
Cu	298 — 1357	2,677	0,815	0,035
CuO	298 — 1400	5,780	0,973	-0,874
Fe (a)	298 — 1043	-0,111	6,111	1,150
Fe ₂ O ₃	298 — 960	11,812	9,697	-1,976
Fe ₃ O ₄	298 — 850	9,594	27,112	0,409
FeS	298 — 411	2,612	13,286	
I ₂	298 — 386,8	6,481	1,502	
LiCl	298 — 800	5,257	2,476	-0,193
NH ₄ Cl	298 — 458	5,939	16,105	
Na	298 — 371	1,988	4,688	
NaCl	298 — 1073	5,526	1,963	
NaOH	298 — 566	0,121	16,316	1,948
NaHCO ₃	298 — 400	5,128	18,148	
S (rômbico)	298 — 368,3	4,114	-1,728	-0,783
SiO ₂ (quartzo)	298 — 847	4,871	5,365	-1,001

T = temperatura em Kelvin (K).

Fonte: adaptada de Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

Tabela D.3 Capacidades Caloríficas de Líquidos.

$$\text{Constantes da equação } \frac{C_P}{R} = A + B \cdot 10^{-3}T + C \cdot 10^{-6}T^2$$

Espécie química	A	B	C
Água	8,712	1,25	-0,18
Amônia	22,626	-100,75	192,71
Anilina	15,819	29,03	-15,80
Benzeno	-0,747	67,96	-37,78
1,3-Butadieno	22,711	-87,96	205,79
Clorobenzeno	11,278	32,86	-31,90
Clorofórmio	19,215	-42,89	83,01
Ciclo-hexano	-9,048	141,38	-161,62
Etanol	33,866	-172,60	349,17
Matanol	13,431	-51,28	131,13
Tetracloro de carbono	21,155	-48,28	101,14
Trióxido de enxofre	-2,930	137,08	-84,73
Tolueno	15,133	6,79	16,35

T = temperatura em Kelvin (K).

Fonte: adaptada de Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

APÊNDICE E

Propriedades de Formação a 298,15 K

Tabela E.1 Entalpias e Energias de Gibbs de Formação Padrões ΔH°_{f298} em J/mol de substância formada.

Espécie química	Fórmula Química	Estado (Nota 1)	ΔH°_{f298} (Nota 2)	ΔG°_{f298} (Nota 2)
Metano	CH ₄	(g)	-74.520	-50.460
Etano	C ₂ H ₆	(g)	-83.820	-31.855
Propano	C ₃ H ₈	(g)	-104.680	-24.290
n-Butano	C ₄ H ₁₀	(g)	-125.790	-16.570
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	(g)	-146.760	-8.650
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	(g)	-166.920	150
n-Heptano	C ₇ H ₁₆	(g)	-187.780	8.260
n-Octano	C ₈ H ₁₈	(g)	-208.750	16.260
Etileno	C ₂ H ₄	(g)	52.510	68.460
Propileno	C ₃ H ₆	(g)	19.710	62.205
1-Buteno	C ₄ H ₈	(g)	-540	70.340
1-Penteno	C ₅ H ₁₀	(g)	-21.280	78.410
1-Hexeno	C ₆ H ₁₂	(g)	-41.950	86.830
1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	(g)	-62.760	
Acetaldeído	C ₂ H ₄ O	(g)	-166.190	-128.860
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	(l)	-484.500	-389.900
Acetileno	C ₂ H ₂	(g)	227.480	209.970
Benzeno	C ₆ H ₆	(g)	82.930	129.665
Benzeno	C ₆ H ₆	(l)	49.080	124.520
1,3-Butadieno	C ₄ H ₆	(g)	109.240	149.795
Ciclo-hexano	C ₆ H ₁₂	(g)	-123.140	31.920
Ciclo-hexano	C ₆ H ₁₂	(l)	-156.230	26.850
1,2-Etanodiol	C ₂ H ₆ O ₂	(l)	-454.800	-323.080
Etanol	C ₂ H ₆ O	(g)	-235.100	-168.490
Etanol	C ₂ H ₆ O	(l)	-277.690	-174.780
Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	(g)	29.920	130.890
Óxido de etileno	C ₂ H ₄ O	(g)	-52.630	-13.010

Tabela E.1 *Continuação...*

Espécie química	Fórmula Química	Estado (Nota 1)	ΔH°_{f298} (Nota 2)	ΔG°_{f298} (Nota 2)
Formaldeído	CH ₂ O	(g)	-108.570	-102.530
Metanol	CH ₄ O	(g)	-200.660	-161.960
Metanol	CH ₄ O	(l)	-238.660	-166.270
Metilciclo-hexano	C ₇ H ₁₄	(g)	-154.770	27.480
Metilciclo-hexano	C ₇ H ₁₄	(l)	-190.160	20.560
Estireno	C ₈ H ₈	(g)	147.360	213.900
Tolueno	C ₇ H ₈	(g)	50.170	122.050
Tolueno	C ₇ H ₈	(l)	12.180	113.630
Acido clorídrico	HCl	(g)	-92.307	-95.299
Ácido nítrico	HNO ₃	(l)	-174.100	-80.710
Ácido nítrico	HNO ₃	(aq)		-111.250
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	(l)	-813.989	-690.003
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	(aq)		-744.530
Água	H ₂ O	(g)	-241.818	-228.572
Água	H ₂ O	(l)	-285.830	-237.129
Amônia	NH ₃	(g)	-46.110	-16.450
Amônia	NH ₃	(aq)		-26.500
Carbeto de cálcio	CaC ₂	(s)	-59.800	-64.900
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	(s)	-1.206.920	-1.128.790
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	(s)	-1.130.680	-1.044.440
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃ -10H ₂ O	(s)	-4.081.320	
Cianeto de hidrogênio	HCN	(g)	135.100	124.700
Cloreto de cálcio	CaCl ₂	(s)	-795.800	-748.100
Cloreto de cálcio	CaCl ₂	(aq)		-8.101.900
Cloreto de cálcio	CaCl ₂ -6H ₂ O	(s)	-2.607.900	
Cloreto de lítio	LiCl	(s)	-408.610	
Cloreto de lítio	LiCl-H ₂ O	(s)	-712.580	
Cloreto de lítio	LiCl-2H ₂ O	(s)	-1.012.650	
Cloreto de lítio	LiCl-3H ₂ O	(s)	-1.311.300	
Cloreto de sódio	NaCl	(s)	-411.153	-384.138

Tabela E.1 Continuação...

Espécie química	Fórmula Química	Estado (Nota 1)	ΔH°_{f298} (Nota 2)	ΔG°_{f298} (Nota 2)
Cloreto de sódio	NaCl	(aq)		-393.133
Dióxido de carbono	CO ₂	(g)	-393.509	-394.359
Dióxido de enxofre	SO ₂	(g)	-296.830	-300.194
Hidróxido de cálcio	Ca(OH) ₂	(s)	-986.090	-898.490
Hidróxido de cálcio	Ca(OH) ₂	(aq)		-868.070
Hidróxido de sódio	NaOH	(s)	-425.609	-379.494
Hidróxido de sódio	NaOH	(aq)		-419.150
Monóxido de carbono	CO	(g)	-110.525	-137.169
Óxido de cálcio	CaO	(s)	-635.090	-604.030
Óxido de ferro	FeO	(s)	-272.000	
Óxido de ferro (hematita)	Fe ₂ O ₃	(s)	-824.200	-742.200
Óxido de ferro (magnetita)	Fe ₃ O ₄	(s)	-1.118.400	-1.015.400
Óxidos de nitrogênio	NO	(g)	90.250	86.550
	NO ₂	(g)	33.180	51.310
	N ₂ O	(g)	82.050	104.200
	N ₂ O ₄	(g)	9.160	97.540
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	(g)	-20.630	-33.560
Sulfeto de ferro (pirita)	FeS ₂	(s)	-178.200	-166.900
Trióxido de enxofre	SO ₃	(g)	-395.720	-371.060
Trióxido de enxofre	SO ₃	(l)	-441.040	

Notas

1. Para gases (g) o estado padrão é o do gás ideal a 1 bar e 25°C. Para líquidos (l) e sólidos (s) o estado padrão é da substância pura a 1 bar e 25°C. Para solutos em soluções aquosas (aq), o estado padrão é o de uma solução ideal hipotética 1 molal do soluto em água a 1 bar e 25°C.
2. As propriedades de formação padrões ΔH°_{f298} e ΔG°_{f298} são as variações que ocorrem quando 1 mol do composto listado é formado a partir dos seus elementos, com cada substância no seu estado padrão a 25°C.

Fonte: adaptada de Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOBRE O AUTOR

Paulo Waldir Tardioli

Professor adjunto do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) desde 2008. Coursou Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá (UEM) e graduou-se em 1995. Obteve o título de Mestre em Engenharia Química pela UEM, em 1998, e o título de Doutor em Engenharia Química pela UFSCar, em 2003. Possui pós-doutorado na área de tecnologia enzimática pela UEM (2004-2005) e pelo Instituto de Catálise e Petroquímica (ICP) do Conselho Superior de Investigación Científica (CSIC) de Madri-Espanha (2007-2008). Desde 1996 atua em pesquisa na área de Engenharia Bioquímica, com ênfase em imobilização de enzimas de interesse industrial.

