

Equações do estado

Termodinâmica
Aula [22/03-2017]

Tuong-Van Nguyen
tungu@mek.dtu.dk

Escola Politécnica
Universidade de São Paulo



Plano

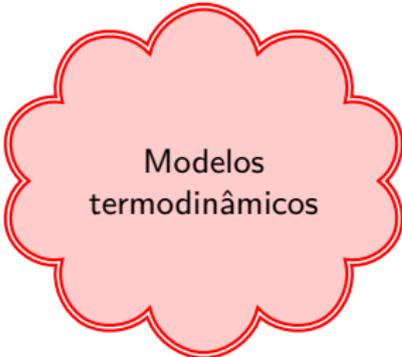


Modelos
termodinâmicos



Equações do
estado cúbicas

Plano

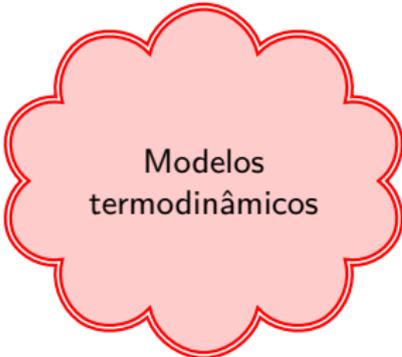


Modelos
termodinâmicos



Equações do
estado cúbicas

Plano



Modelos
termodinâmicos



Equações do
estado cúbicas

Objetivos

Após esta aula, você poderá:

- (1) **apresentar** as diferentes categorias de modelos termodinâmicos;
- (2) **descrever** e comparar as principais equações cúbicas;

Objetivos

Após esta aula, você poderá:

- (1) apresentar as diferentes categorias de modelos termodinâmicos;
- (2) descrever e comparar as principais equações cúbicas;

Ponto de ebulição da água



$$h = 0 \text{ m}$$
$$p_{atm} = 101,3 \text{ kPa}$$
$$T_{eb} \simeq 100^\circ \text{ C}$$



$$h = 3000 \text{ m}$$
$$p \leq p_{atm}$$
$$T_{eb} \simeq 88^\circ \text{ C}$$



$$h = 8848 \text{ m}$$
$$p = 33,7 \text{ kPa}$$
$$T_{eb} \simeq 70^\circ \text{ C}$$

Ponto de ebulição da água



$$h = 0 \text{ m}$$

$$p_{atm} = 101,3 \text{ kPa}$$

$$T_{eb} \simeq 100^\circ \text{C}$$



$$h = 3000 \text{ m}$$

$$p \leq p_{atm}$$

$$T_{eb} \simeq 88^\circ \text{C}$$



$$h = 8848 \text{ m}$$

$$p = 33,7 \text{ kPa}$$

$$T_{eb} \simeq 70^\circ \text{C}$$

Ponto de ebulição da água



$$h = 0 \text{ m}$$

$$p_{atm} = 101,3 \text{ kPa}$$

$$T_{eb} \simeq 100^\circ \text{C}$$



$$h = 3000 \text{ m}$$

$$p \leq p_{atm}$$

$$T_{eb} \simeq 88^\circ \text{C}$$



$$h = 8848 \text{ m}$$

$$p = 33,7 \text{ kPa}$$

$$T_{eb} \simeq 70^\circ \text{C}$$

Descrição

O que é um modelo termodinâmico?

- relação matemática entre grandezas de estado (p , V , T);
- descreve as propriedades de fluidos e sólidos (u , h , s , c_p , c_v);
- usa-se para projetar e avaliar processos (\dot{W} , \dot{Q} , η)



Descrição

O que é um modelo termodinâmico?

- relação matemática entre grandezas de estado (p , V , T);
- descreve as propriedades de fluidos e sólidos (u , h , s , c_p , c_v);
- usa-se para projetar e avaliar processos (\dot{W} , \dot{Q} , η)



Relação geral

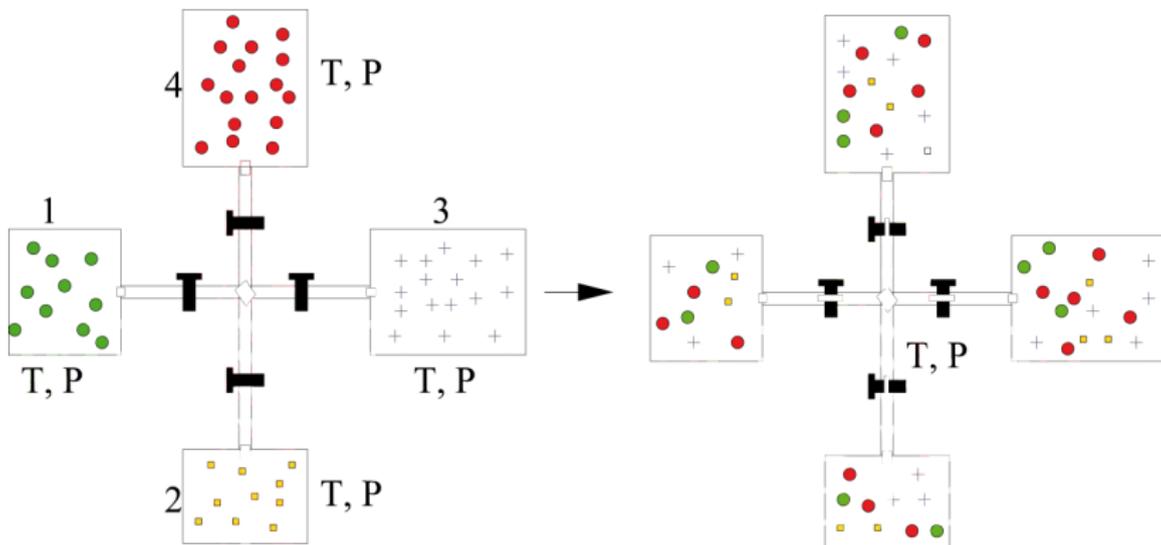
A temperatura T , volume V e pressão p não são grandezas independentes - são conectadas por uma relação de forma geral:

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1)$$

Modelo dos gases perfeitos

Definição de um gás perfeito

- partículas com dimensões desprezíveis
- movendo-se aleatoriamente e não interagindo



Relação dos gases perfeitos

$$pV = nRT \quad (2)$$

onde:

- p , pressão [Pa];
- V , volume ocupado pelo gás [m^3];
- n , quantidade de gás [mol];
- R , constante universal dos gases perfeitos, $\simeq 8,314$ [J/(mol K)];
- T , temperatura (absoluta) [K];
- v , volume molar [m^3/mol], definido como $\frac{V}{n}$;

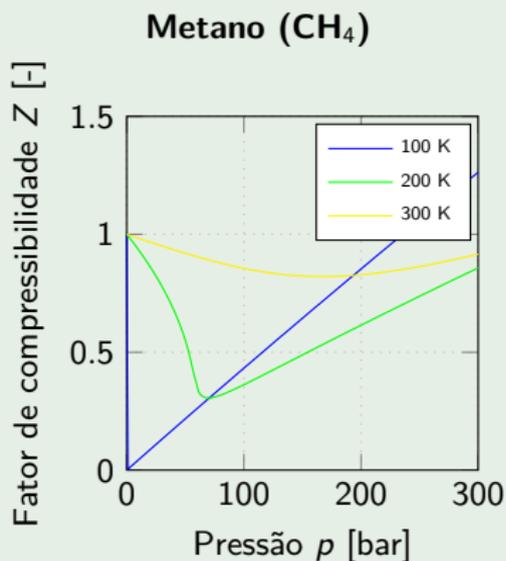
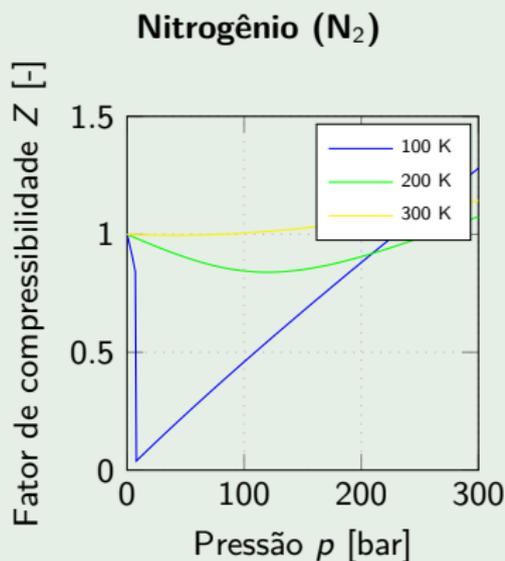
$$pv = RT \quad (3)$$

Desvio de comportamento ideal

Fator de compressibilidade

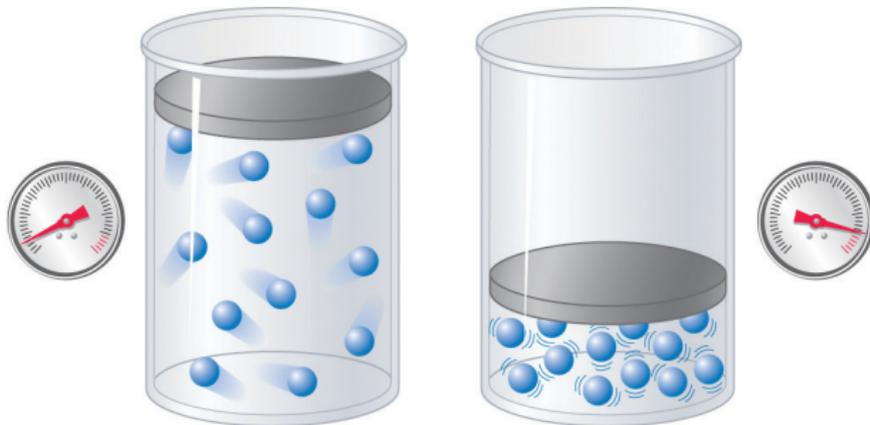
$$Z \equiv \frac{pv}{RT} \quad (4)$$

Substâncias puras



Forças intermoleculares

- gás ideal: $Z = 1$; $V_{\text{real}} = V_{\text{ideal}}$
- gás real: $Z = Z(T, p) \neq 1$; $V_{\text{real}} \neq V_{\text{ideal}}$

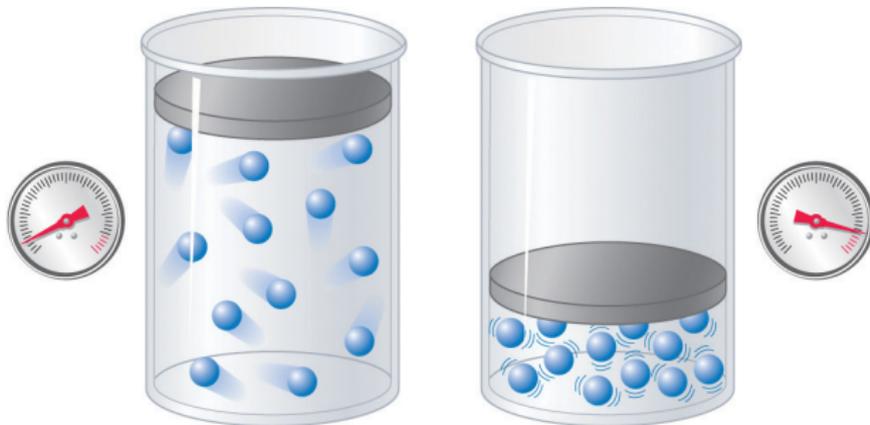


Forças intermoleculares

- gás ideal: $Z = 1$; $V_{\text{real}} = V_{\text{ideal}}$
- gás real: $Z = Z(T, p) \neq 1$; $V_{\text{real}} \neq V_{\text{ideal}}$

O gás real se comporta como ideal ($Z = 1$) em $\downarrow p$ e $\uparrow T$:

- há poucas moléculas em temperatura elevada;
- distância média entre as moléculas muito grande

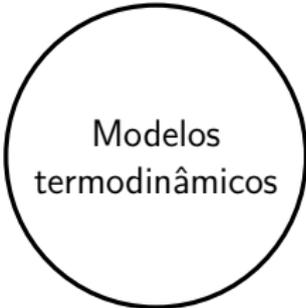


Limitações

- Moléculas \neq pontos materiais;
- Moléculas se atraem;
- Forças de atração;
- Propriedades dos hidrocarbonetos;
- Equilíbrio líquido-vapor;
- Moléculas não são esféricas;
- Precisão perto do ponto crítico;

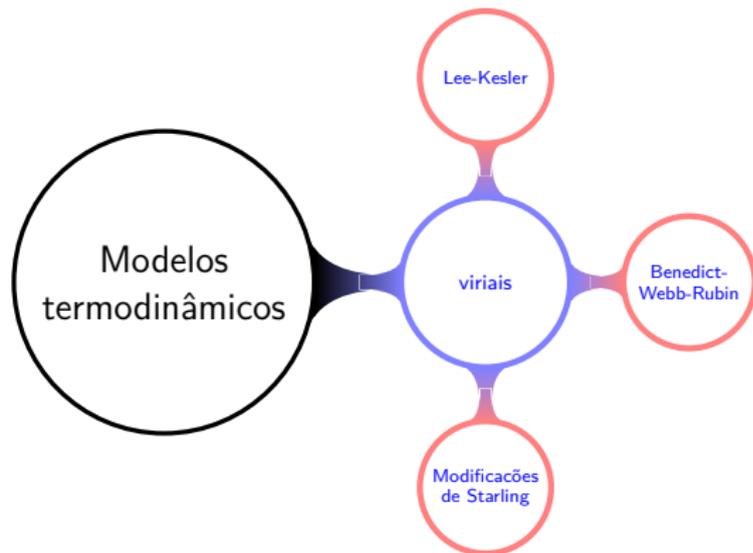
Precisamos outros modelos!

Modelos termodinâmicos

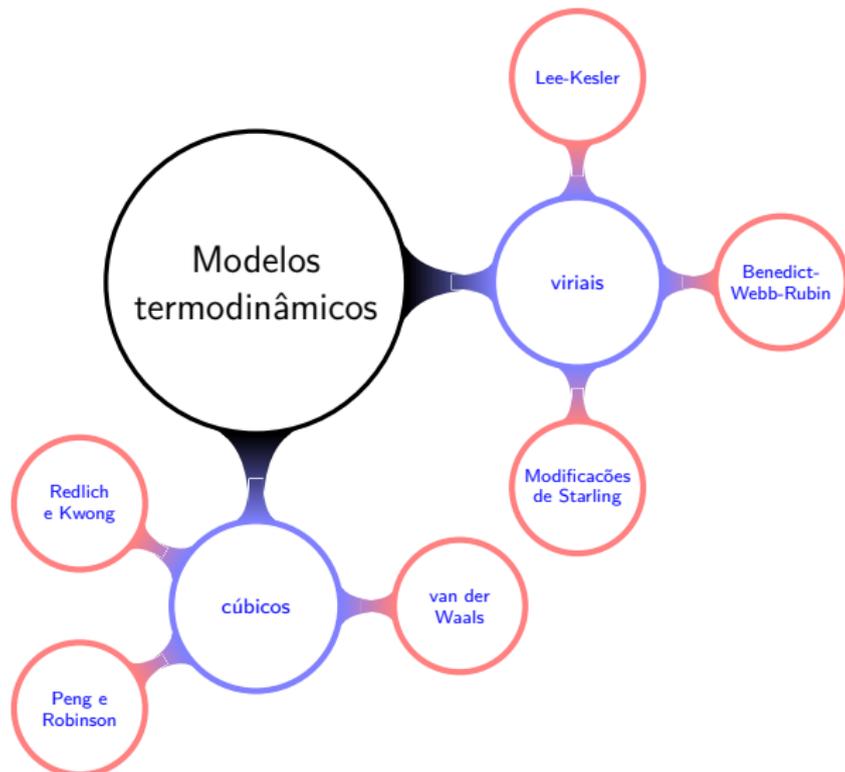


Modelos
termodinâmicos

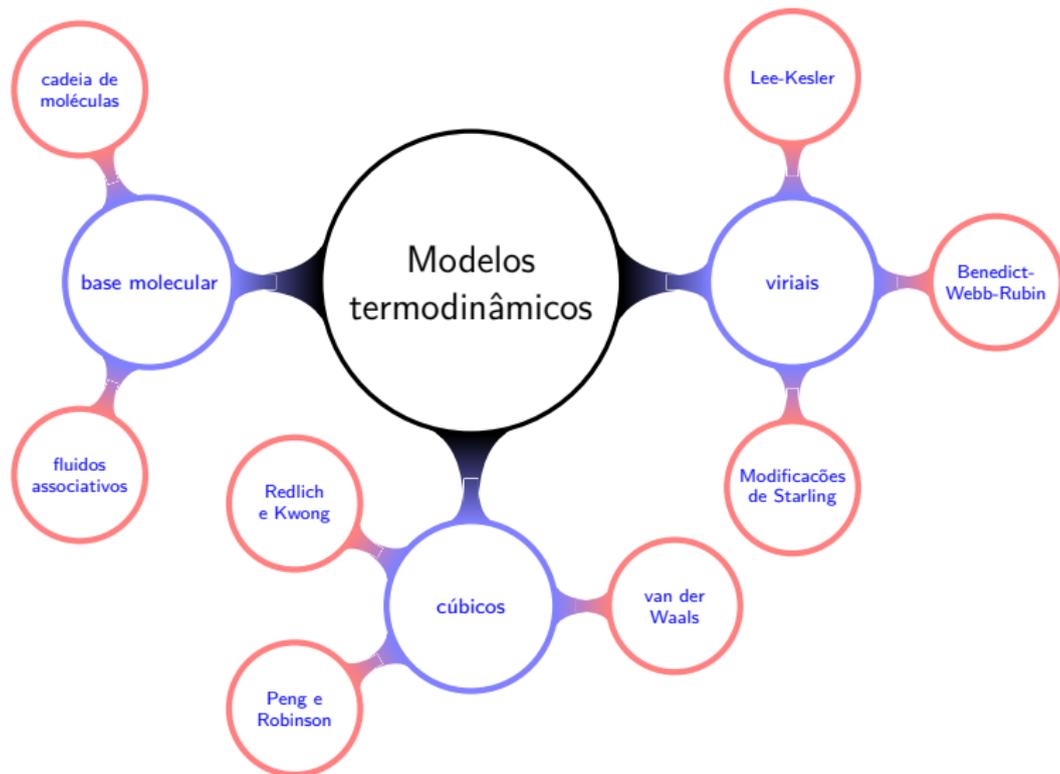
Modelos termodinâmicos



Modelos termodinâmicos



Modelos termodinâmicos



Equações de estado cúbicas

- (1) apresentar as diferentes categorias de modelos termodinâmicos;
- (2) **descrever e comparar as principais equações cúbicas;**
- (3) calcular as propriedades físicas de misturas simples;
- (4) argumentar o uso desses modelos para aplicações reais.

Descrição

O que é um equação de estado cúbica?

- relação matemática entre grandezas de estado (p , V , T);
- volume V em primeira, segunda ou terceira ordem;
- usa-se para avaliar processos de gás natural

Descrição

O que é um equação de estado cúbica?

- relação matemática entre grandezas de estado (p , V , T);
- volume V em primeira, segunda ou terceira ordem;
- usa-se para avaliar processos de gás natural

Relação geral

A temperatura T , volume V e pressão p *não* são grandezas independentes - são conectadas por uma relação de forma geral:

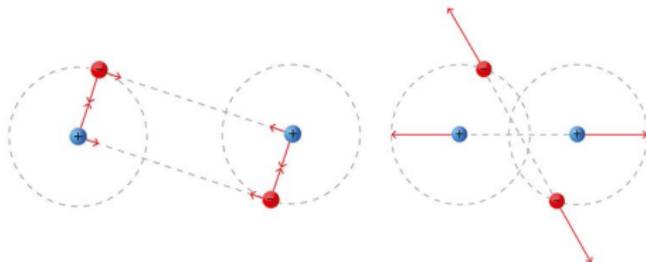
$$Z^3 + c_2(p_c, T_c)Z^2 + c_1(p_c, T_c)Z + c_0(p_c, T_c) = 0 \quad (5)$$

Primeiro modelo cúbico (van der Waals)

- Moléculas \neq pontos materiais;
- Moléculas se atraem;

van der Waals

a e b

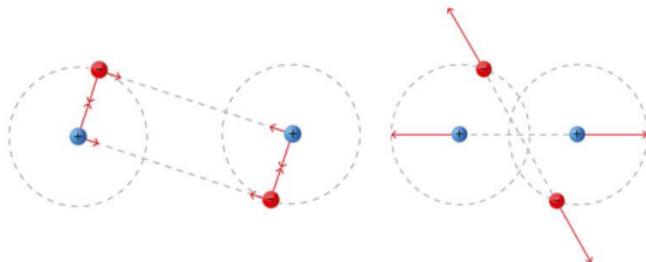


Primeiro modelo cúbico (van der Waals)

- Moléculas \neq pontos materiais;
- Moléculas se atraem;

van der Waals

a e b

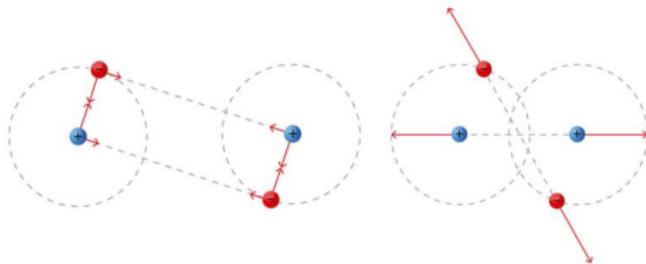


Primeiro modelo cúbico (van der Waals)

- Moléculas \neq pontos materiais;
- Moléculas se atraem;

van der Waals

a e b

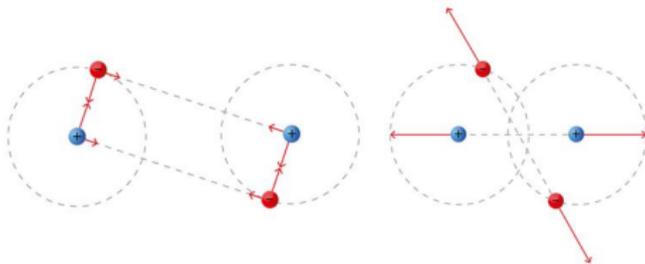


Primeiro modelo cúbico (van der Waals)

- Moléculas \neq pontos materiais;
- Moléculas se atraem;

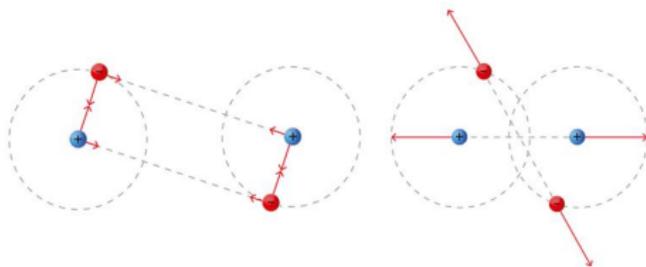
van der Waals

a e b



Modelo dos gases perfeitos

$$p = \frac{RT}{v} \quad (6)$$

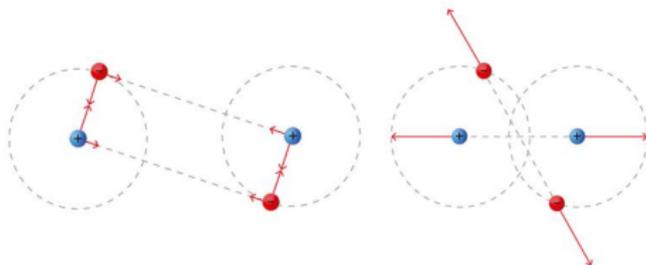


Modificações

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = \frac{RT}{v} \quad (6)$$

Consideramos:

- a , constante para corrigir o parâmetro de atração;
- $a = \frac{27(R T_c)^2}{64p_c}$



Modelo do van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = \frac{RT}{(v-b)} \quad (6)$$

Consideramos:

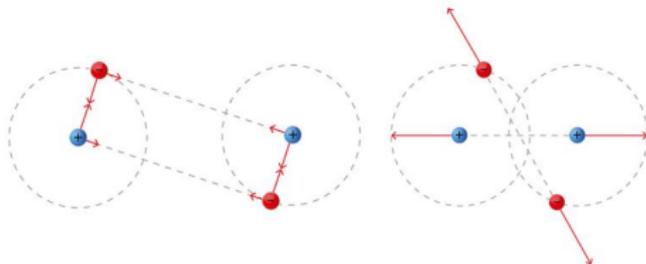
- a , constante para corrigir o parâmetro de atração;

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

e

- b , constante para corrigir o volume das moléculas;

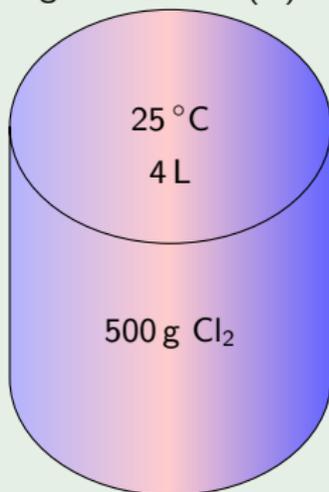
- $b = \frac{(R T_c)}{8p_c}$



Exemplo: pressão de ruptura num tanque de cloro

- fabricação de cilindros de cloro comprimido;
- vendas: cilindro de 4,0 L contendo 500 g de cloro (Cl_2) a 25°C ;
- pressão de ruptura de 40 atm;
- cloro (Cl_2), $M=70,9$ g/mol $T_c=144^\circ\text{C}$, $p_c=70$ bar

Calcule (i) o fator de compressibilidade Z , (ii) a pressão p num cilindro usando a lei dos gases ideais e (iii) a equação cúbica do van der Waals.



$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (7)$$

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

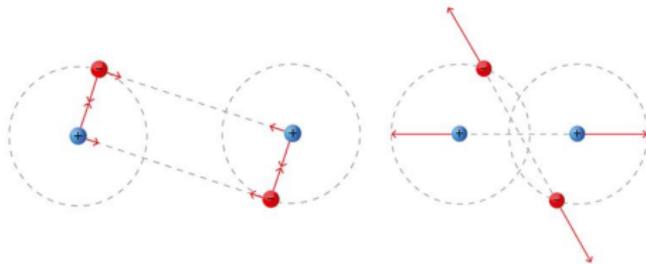
$$b = \frac{(R T_c)}{8p_c} \quad (9)$$

Segundo modelo cúbico (Redlich e Kwong)

- Forças de atração;
- Propriedades dos hidrocarbonetos;
- Equilíbrio líquido-vapor;

Redlich e Kwong

$aT^{0,5}$

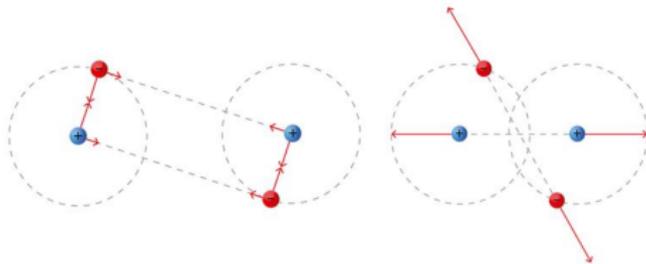


Segundo modelo cúbico (Redlich e Kwong)

- Forças de atração;
- Propriedades dos hidrocarbonetos;
- Equilíbrio líquido-vapor;

Redlich e Kwong

$aT^{0,5}$

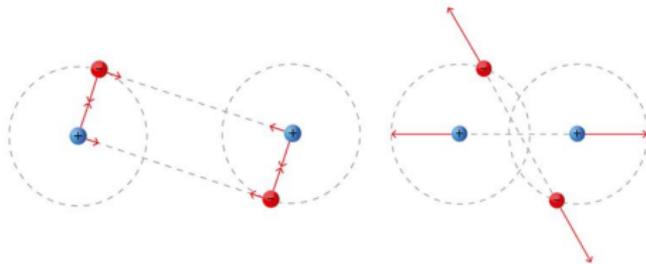


Segundo modelo cúbico (Redlich e Kwong)

- Forças de atração;
- Propriedades dos hidrocarbonetos;
- Equilíbrio líquido-vapor;

Redlich e Kwong

$$aT^{0,5}$$

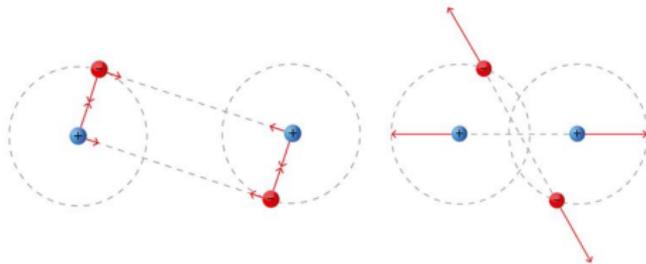


Segundo modelo cúbico (Redlich e Kwong)

- Forças de atração;
- Propriedades dos hidrocarbonetos;
- Equilíbrio líquido-vapor;

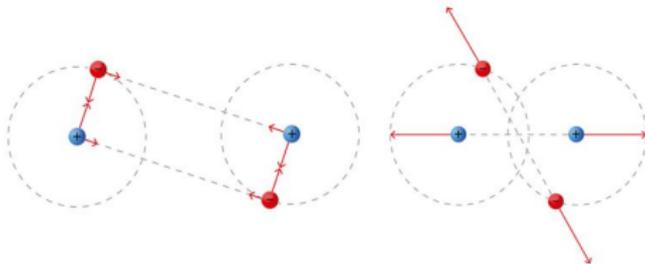
Redlich e Kwong

$$aT^{0,5}$$



Modelo do van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = \frac{RT}{(v-b)} \quad (10)$$

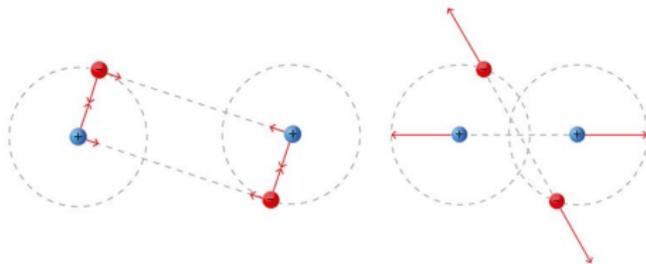


Modificações

$$\left(p + \frac{a}{v(v+b)} \right) = \frac{RT}{(v-b)} \quad (10)$$

onde:

- a , constante para corrigir o parâmetro de atração;
- $a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{p_c}$;
- b , constante para corrigir o volume das moléculas;
- $b = 0,08664 \frac{R T_c}{p_c}$



Modelo do Redlich e Kwong

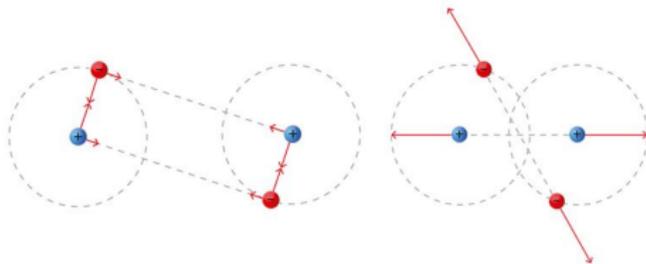
$$\left(p + \frac{a}{T^{0,5}v(v+b)} \right) = \frac{RT}{(v-b)} \quad (10)$$

onde:

- a , constante para corrigir o parâmetro de atração;
- $a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{p_c}$;
- b , constante para corrigir o volume das moléculas;
- $b = 0,08664 \frac{R T_c}{p_c}$

e

- $T^{0,5}$, (impacto da temperatura sob o parâmetro de atração);

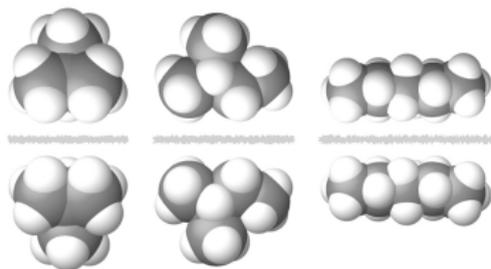


Terceiro modelo cúbico (Redlich, Kwong e Soave)

- Equilíbrio líquido-vapor;
- Moléculas não são esféricas;

Redlich, Kwong e
Soave

$$a(T^{0,5}, \omega)$$

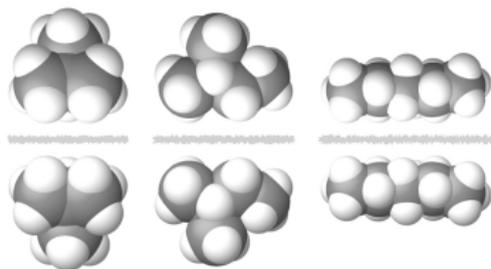


Terceiro modelo cúbico (Redlich, Kwong e Soave)

- Equilíbrio líquido-vapor;
- Moléculas não são esféricas;

Redlich, Kwong e
Soave

$$a(T^{0,5}, \omega)$$

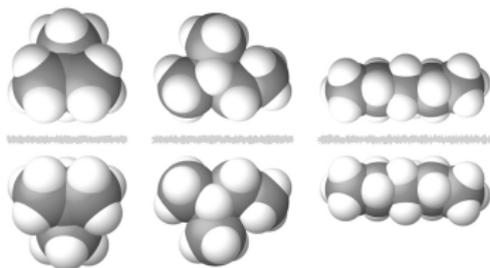


Terceiro modelo cúbico (Redlich, Kwong e Soave)

- Equilíbrio líquido-vapor;
- Moléculas não são esféricas;

Redlich, Kwong e
Soave

$$a(T^{0,5}, \omega)$$

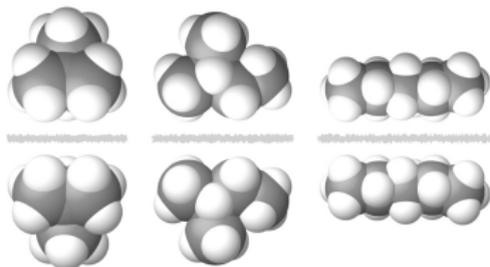


Terceiro modelo cúbico (Redlich, Kwong e Soave)

- Equilíbrio líquido-vapor;
- Moléculas não são esféricas;

Redlich, Kwong e
Soave

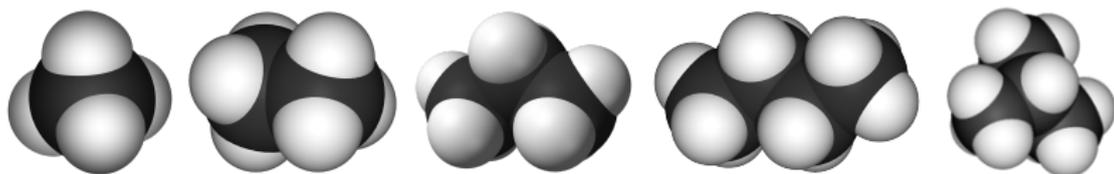
$$a(T^{0,5}, \omega)$$



- Moléculas não são esféricas;
- e.g hidrocarbonetos pesados no petróleo

- Número moléculas
- Forma moléculas

- Esfericidade da molécula
- Forças intramoleculares



Fator acêntrico

$$\omega = -1 - \log\left(\frac{p^{\text{sat}}}{p_c}\right) \quad (11)$$

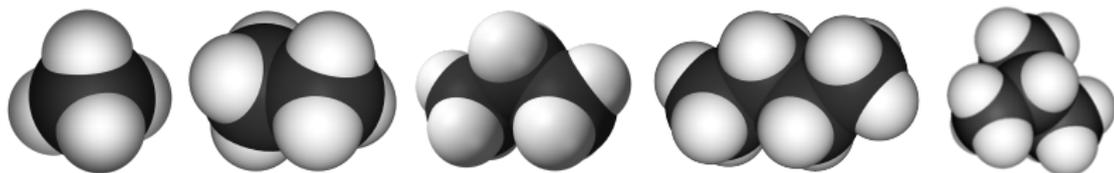
onde:

- p^{sat} a pressão de vapor à $T = 0,7 T_c$;
- $\omega = 0$ » molécula esférica (gases nobres)

- Moléculas não são esféricas;
- e.g hidrocarbonetos pesados no petróleo

- Número moléculas
- Forma moléculas

- Esfericidade da molécula
- Forças intramoleculares



Fator acêntrico

$$\omega = -1 - \log\left(\frac{p^{\text{sat}}}{p_c}\right) \quad (11)$$

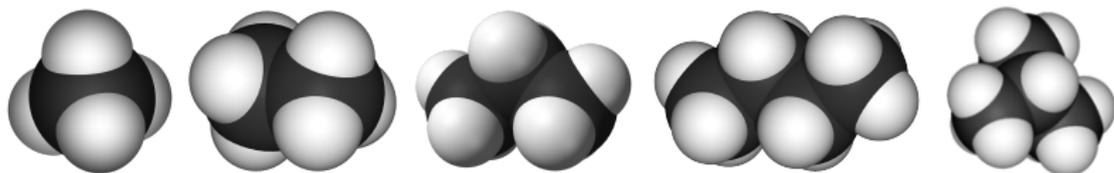
onde:

- p^{sat} a pressão de vapor à $T = 0,7 T_c$;
- $\omega = 0$ » molécula esférica (gases nobres)

- Moléculas não são esféricas;
- e.g hidrocarbonetos pesados no petróleo

- Número moléculas
- Forma moléculas

- Esfericidade da molécula
- Forças intramoleculares



Fator acêntrico

$$\omega = -1 - \log\left(\frac{p^{\text{sat}}}{p_c}\right) \quad (11)$$

onde:

- p^{sat} a pressão de vapor à $T = 0,7 T_c$;
- $\omega = 0$ » molécula esférica (gases nobres)

Exemplo: validade do modelo do Redlich e Kwong

Avaliar alguns processos de produção de fertilizantes (amônia, NH_3). Verificar se é razoável usar o modelo do Redlich e Kwong calculando o fator acêntrico.

$$\omega = -1 - \log\left(\frac{p^{\text{sat}}}{p_c}\right) \quad (12)$$

onde p^{sat} a pressão de vapor à $T = 284 \text{ K} = 633 \text{ kPa}$ e $p_c = 11,3 \text{ MPa}$

Exemplo: validade do modelo do Redlich e Kwong

Avaliar alguns processos de produção de fertilizantes (amônia, NH_3). Verificar se é razoável usar o modelo do Redlich e Kwong calculando o fator acêntrico.

$$\omega = -1 - \log\left(\frac{p^{\text{sat}}}{p_c}\right) \quad (12)$$

onde p^{sat} a pressão de vapor à $T = 284 \text{ K} = 633 \text{ kPa}$ e $p_c = 11,3 \text{ MPa}$

Molécula	Fator acêntrico
Acetileno	0,187
Amônia	0,253
Argon	0
Dióxido de carbono	0,228
Decano	0,484
Hélio	-0,39
Hidrogênio	-0,22
Krypton	0
Neon	0
Nitrogênio	0,04

Modelo do Redlich e Kwong

$$\left(p + \frac{a}{T^{0,5}v(v+b)} \right) = \frac{RT}{(v-b)} \quad (13)$$

Modificações

$$\left(p + \frac{a}{T^{0,5} v (v+b)} \right) = \frac{RT}{(v-b)} \quad (13)$$

Reconsideramos:

- $T^{0,5}$, constante para corrigir o parâmetro de atração;

Modelo do Redlich, Kwong e Soave

$$\left(p + \frac{a \alpha}{v(v+b)} \right) = \frac{RT}{(v-b)} \quad (13)$$

Reconsideramos:

- $T^{0,5}$, constante para corrigir o parâmetro de atração;

e consideramos

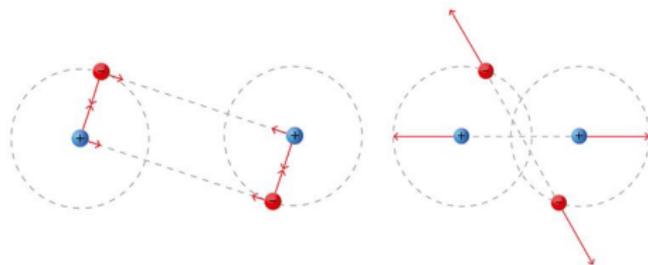
- α , função para corrigir o termo de atração ($\alpha(T^{0,5}, \omega)$);
- $\alpha = \left(1 + (0,480 + 1,574 \omega - 0,176 \omega^2) (1 - T_r^{0,5}) \right)^2$
- $a = 0,4278 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$
- $b = 0,0867 \frac{R T_c}{p_c}$

Quarto modelo cúbico (Peng e Robinson)

- Precisão perto do ponto crítico;
- Processos de gás natural

Peng e Robinson

$a(T)$

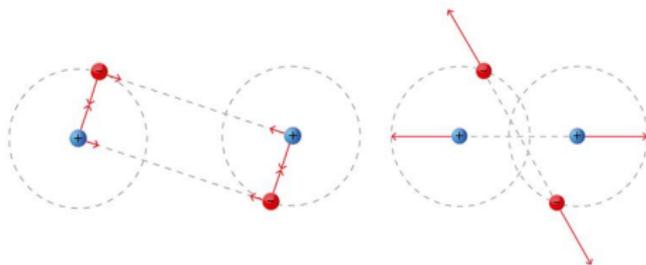


Quarto modelo cúbico (Peng e Robinson)

- Precisão perto do ponto crítico;
- Processos de gás natural

Peng e Robinson

$a(T)$

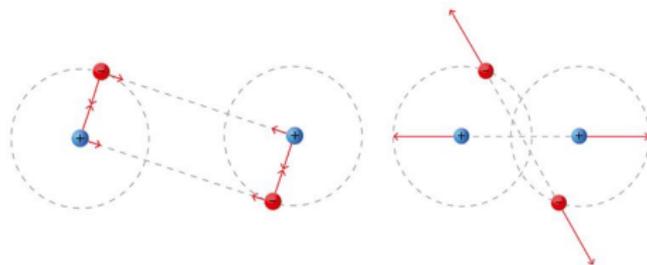


Quarto modelo cúbico (Peng e Robinson)

- Precisão perto do ponto crítico;
- Processos de gás natural

Peng e Robinson

$a(T)$

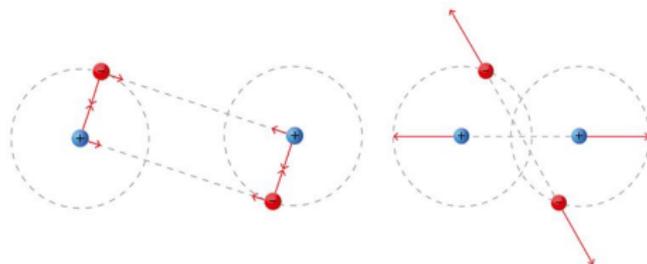


Quarto modelo cúbico (Peng e Robinson)

- Precisão perto do ponto crítico;
- Processos de gás natural

Peng e Robinson

$a(T)$



Modelo do Redlich, Kwong e Soave

$$\left(p + \frac{a\alpha}{v(v+b)} \right) = \frac{RT}{(v-b)} \quad (14)$$

Modificações

$$\left(p + \frac{a\alpha}{(v^2 + 2bv - b^2)} \right) = \frac{RT}{(v-b)} \quad (14)$$

Reformulamos o termo de atração:

- $(v^2 + 2bv - b^2)$, para corrigir a influência do volume das moléculas;

Modelo do Peng e Robinson

$$\left(p + \frac{a\alpha}{(v^2 + 2bv - b^2)} \right) = \frac{RT}{(v-b)} \quad (14)$$

Reformulamos o termo de atração:

- $(v^2 + 2bv - b^2)$, para corrigir a influência do volume das moléculas;

e ajustamos:

- α , função para corrigir o termo de atração ($\alpha(T, \omega)$);
- $\alpha = \left(1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2) (1 - T_r^{0,5}) \right)^2$
- $a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$
- $b = 0,07780 \frac{R T_c}{p_c}$

Exemplo: processo petroquímico de produção de benzeno

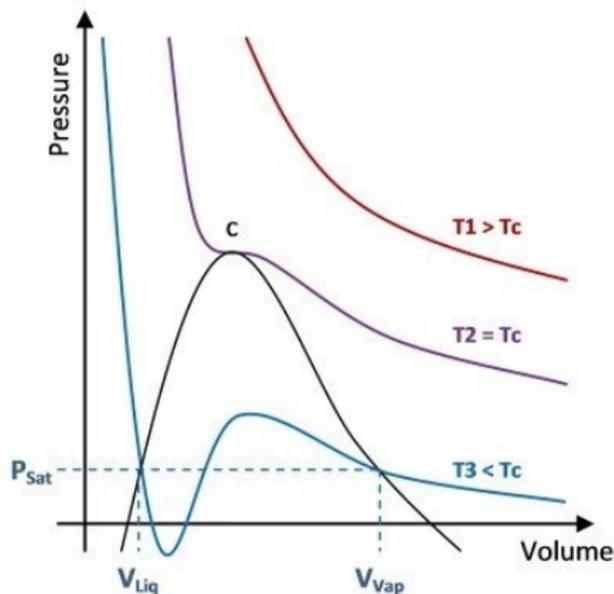
Benzeno pode se produzir numa refinaria típica com um vazão de 105 kmol/h, e é necessário calcular o vazão volumétrico, usando todos os modelos cúbicos, aos seguinte estados:

- ao ponto crítico;
- $T = 278 \text{ K}$ e $p = 101,3 \text{ kPa}$;
- $T = 444 \text{ K}$ e $p = 405,3 \text{ kPa}$

Compare os resultados entre modelos de gás perfeito; van der Waals; Redlich e Kwong; Redlich, Kwong e Soave; e Peng e Robinson.



www.wolframalpha.com/widgets/view.jsp?id=3f4366aeb9c157cf9a30c90693eafc55



Três *raízes* da equação cúbica:
se tem três raízes reais:

- a menor = volume da fase líquida (se relevante)
- a maior = volume da fase vapor (se relevante)

Lista dos modelos cúbicos

- Moléculas \neq pontos materiais;
- Moléculas se atraem;
- Forças de atração;
- Propriedades dos hidrocarbonetos;
- Equilíbrio líquido-vapor;
- Moléculas não são esféricas;
- Precisão perto do ponto crítico;
- Processos de gás natural

van der Waals

a e b

Redlich e Kwong

$aT^{0.5}$

Modificações de
Soave

Factor acêntrico ω e
 $a(T^{0.5}, \omega)$

Peng e Robinson

$a(T)$

Lista dos modelos cúbicos

- Moléculas \neq pontos materiais;
- Moléculas se atraem;
- Forças de atração;
- Propriedades dos hidrocarbonetos;
- Equilíbrio líquido-vapor;
- Moléculas não são esféricas;
- Precisão perto do ponto crítico;
- Processos de gás natural

van der Waals

a e b

Redlich e Kwong

$aT^{0.5}$

Modificações de Soave

Factor acêntrico ω e $a(T^{0.5}, \omega)$

Peng e Robinson

$a(T)$

Lista dos modelos cúbicos

- Moléculas \neq pontos materiais;
- Moléculas se atraem;
- Forças de atração;
- Propriedades dos hidrocarbonetos;
- Equilíbrio líquido-vapor;
- Moléculas não são esféricas;
- Precisão perto do ponto crítico;
- Processos de gás natural

van der Waals

a e b

Redlich e Kwong

$aT^{0.5}$

Modificações de
Soave

Factor acêntrico ω e
 $a(T^{0.5}, \omega)$

Peng e Robinson

$a(T)$

Lista dos modelos cúbicos

- Moléculas \neq pontos materiais;
- Moléculas se atraem;
- Forças de atração;
- Propriedades dos hidrocarbonetos;
- Equilíbrio líquido-vapor;
- Moléculas não são esféricas;
- Precisão perto do ponto crítico;
- Processos de gás natural

van der Waals

a e b

Redlich e Kwong

$aT^{0.5}$

Modificações de
Soave

Factor acêntrico ω e
 $a(T^{0.5}, \omega)$

Peng e Robinson

$a(T)$