

TERMODINÂMICA QUÍMICA APLICADA 2

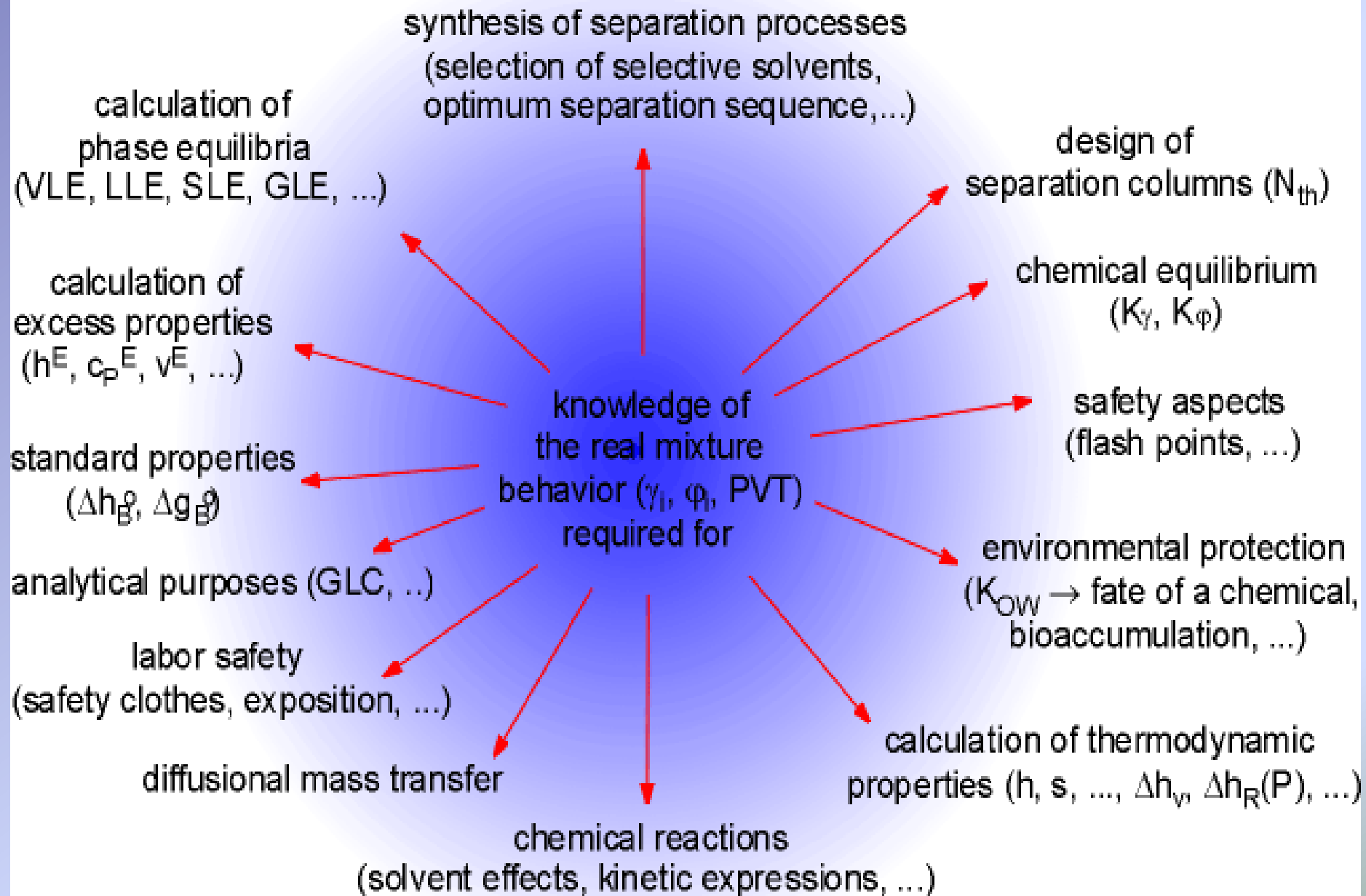
CAPÍTULO 1 – TERMODINÂMICA DE SOLUÇÕES

Prof^a. Dr^a. Marivone Nunho Sousa

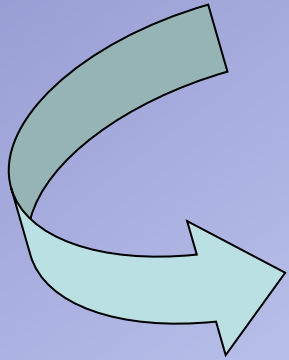
Laboratório de Catálise 1

Departamento de Engenharia Química

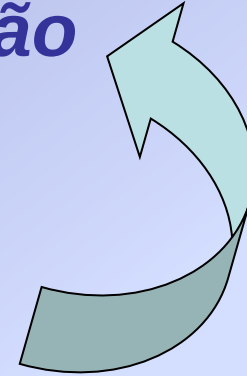
Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP



Projetos mais eficientes e avaliações rigorosas de processos (integração energética, modelagem, etc)



**Conhecimento
+
Ferramentas**



Indústrias mais empreendedoras estão obtendo **maiores lucros** a partir de suas **matérias-primas** e **equipamentos** e, ao mesmo tempo, **tornando-se mais limpas e mais sustentáveis**

Equação de Estado de Gás Ideal

$$PV = RT \quad \text{ou} \quad Z = \frac{PV}{RT} = 1$$

É a mais simples das equações de estado, necessita que as moléculas estejam muito distantes umas das outras – baixas pressões e altas temperaturas.

As diversas equações de estados existentes são diferentes métodos de correção para o comportamento (PVT real) dos fluidos em relação ao ideal.

Equações de estado de gás real

$$PV = ZRT$$

$$P = P(V, T)$$

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

Equação do virial
(truncada no
terceiro termo)

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2}$$

Equação de estado
cúbica

OBSERVAÇÕES

- $Z = 1$ (Pressões baixas)
 - moléculas estão muito afastadas umas das outras,
 - não há forças intermoleculares,
 - O fluido se comporta como um gás ideal.
- $Z < 1$ (Pressões moderadamente altas)
 - as moléculas vão se aproximando umas das outras,
 - as forças de atração intermolecular tornam-se dominantes,
 - o volume diminui mais do que deveria diminuir se não houvesse forças de atração intermolecular.

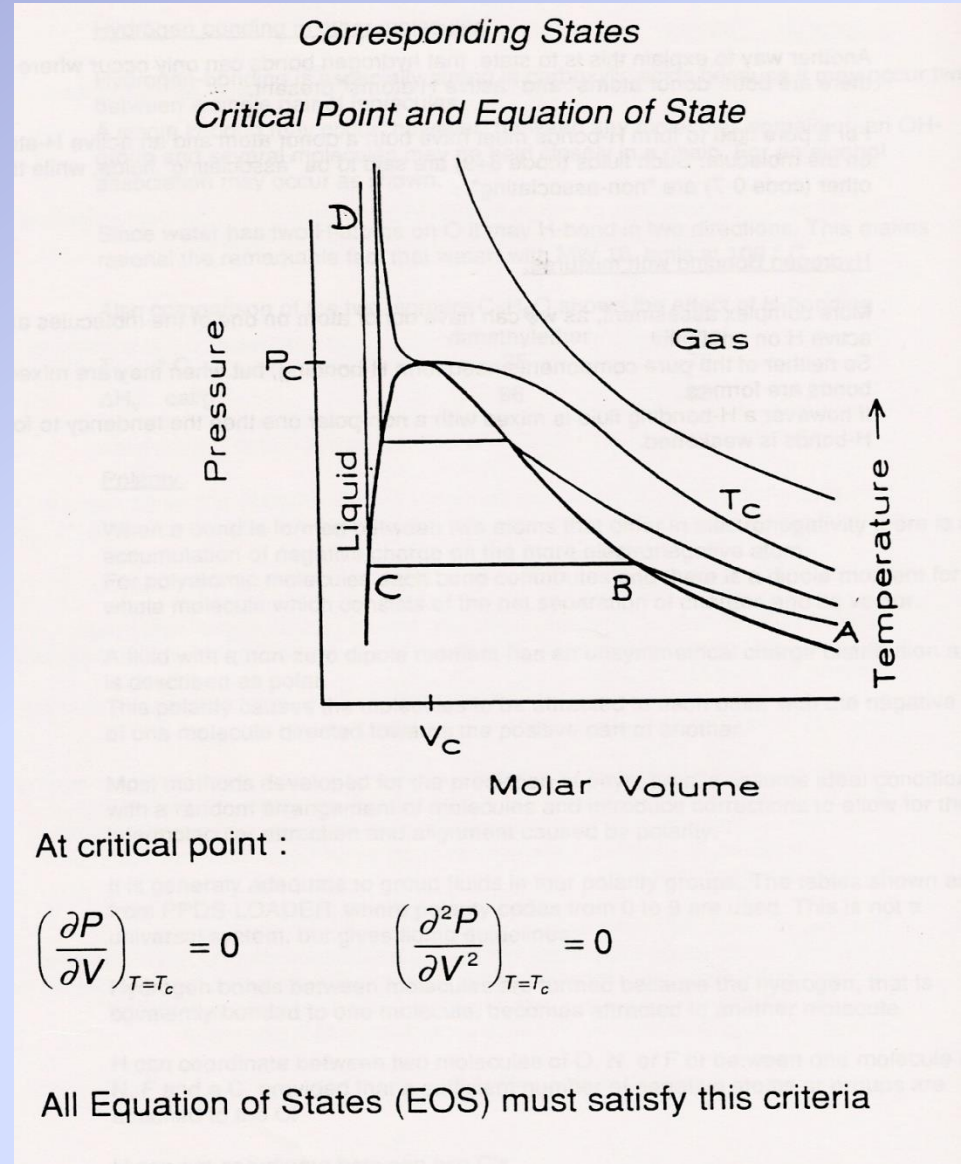
Equação de estado

Relação algébrica entre pressão, temperatura e volume molar

Várias equações existem e continuam surgindo, mas todas devem satisfazer o critério da isoterma crítica

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$$

a T constante



Van der Waals (1873)

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

Forças intermoleculares
(termo de atração)

Modelo de esferas rígidas

$$V \longrightarrow b, \quad P \longrightarrow \infty$$

Forma e volume
das moléculas
(termo de repulsão)
co-volume

- **Existem forças que agem entre as moléculas**
- **Moléculas tem tamanho/volume**

Constantes de Van der Waals:

***a* e *b* (específicas para cada substância)**

Equação de Van der Waals

$$PV = Z R T$$

$Z = PV/RT$ multiplica P por V/RT

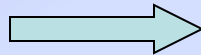
$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

ou

$$Z = \frac{V}{V - b} - \frac{a}{RTV}$$

- válida para ambas as fases: *líquida* e *gasosa*
- equação **cúbica no volume** e **fator de compressibilidade, Z**
- bi-paramétrica (**parâmetros a e b** diretamente correlacionados com as constantes críticas, P_c e T_c)

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$$



$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

Três raízes em V

- **Três raízes reais: líquido + vapor em eq.**

Maior valor: fase gasosa e menor valor: fase líquida.

Valor intermediário não tem significado físico.

- vapor superaquecido:

Região em $T < T_c$ e $V > V_{\text{vapor saturado}}$

- **3 raízes reais e idênticas : ponto crítico**

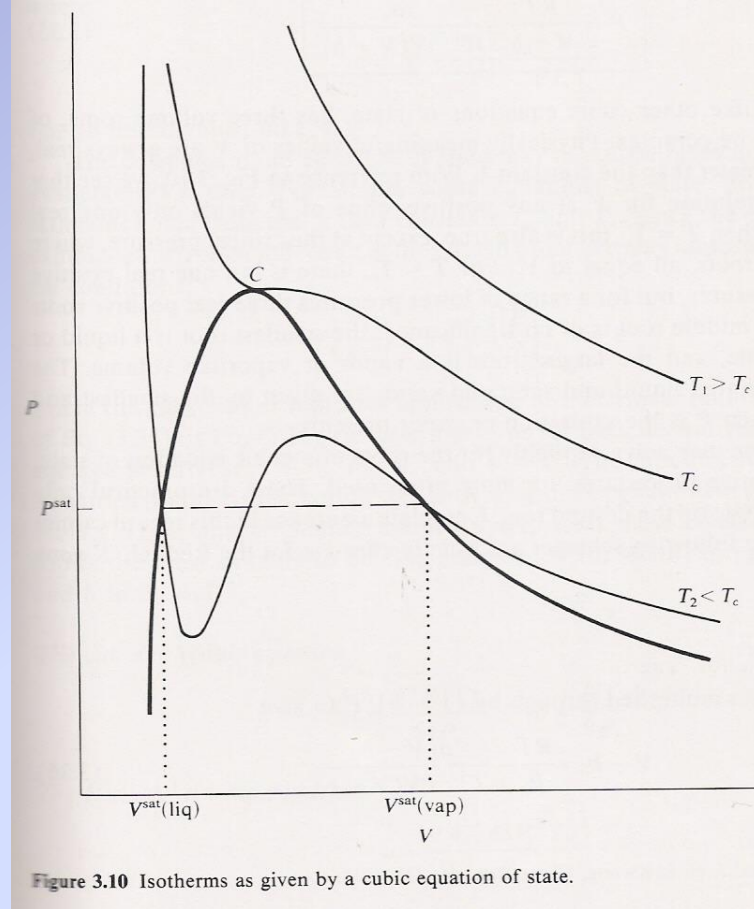


Figure 3.10 Isotherms as given by a cubic equation of state.

Curva PV típica de vdW

*Isotermas experimentais mostram um segmento horizontal dentro da região bifásica;
na pressão de saturação - Região de Equilíbrio Líquido Saturado – Vapor Saturado*

Cúbicas

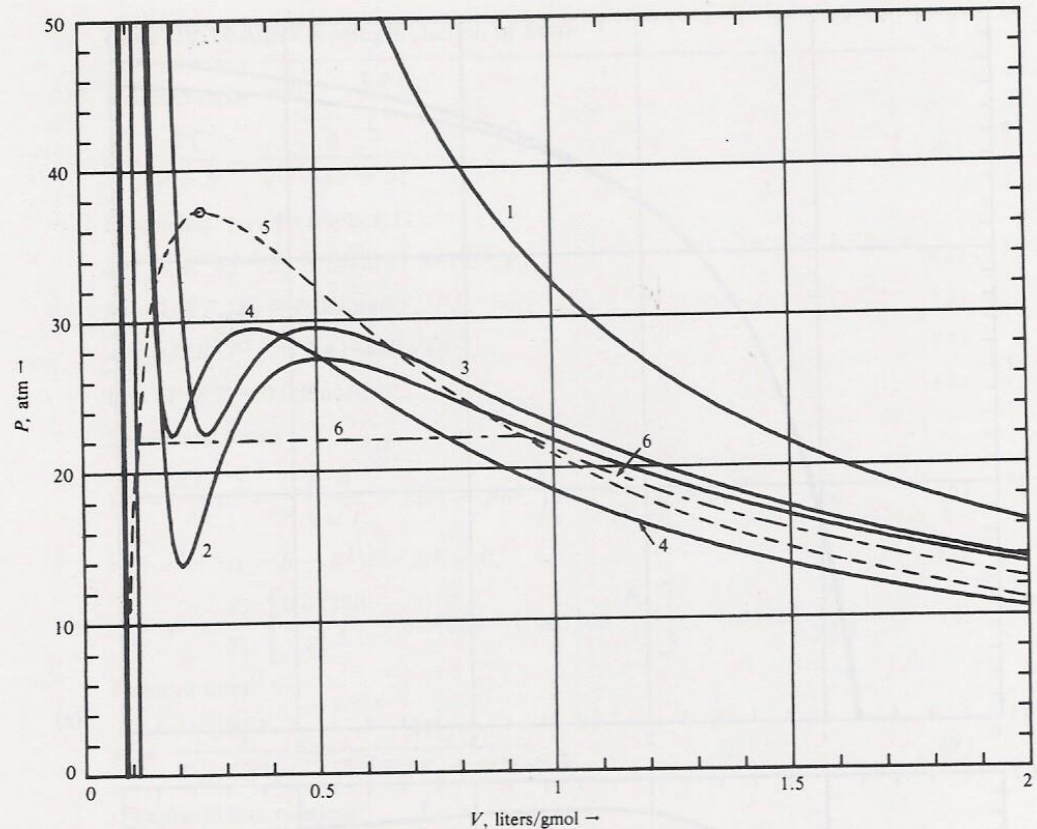


Figure 1.17 Saturation curve and 394.2 K isotherm of *n*-butane, and comparisons with predictions from the ideal, van der Waals and Redlich-Kwong equations of state.

Curve 1. Ideal gas: $P = 0.0825 T/V$.

Curve 2. Redlich-Kwong: $P = 0.08205 T/(V - 0.0806) - 286.1/[T^{0.5}V(V + 0.0806)]$.

Curve 3. van der Waals: $P = 0.08205 T/(V - 0.1163) - 13.693/V^2$.

Curve 4. van der Waals with $R = 8P_c V_c/3T_c = 0.060$, $a = 7.322$, $b = 0.0850$.

Curve 5. Saturation curve.

Curve 6. True isotherm.

*Isoterma experimental
mostra um segmento
horizontal dentro da
região bifásica*

n-butano

Curva de saturação, isoterma exp. 394.2 K, predição com vdW, vdW com outros parâmetros e RK.

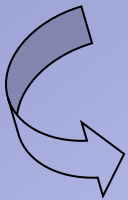
Estados correspondentes

Teorema dos estados correspondentes de 2 parâmetros (P_r e T_r)



P_r e T_r iguais correspondem a Z iguais

Todos os gases comparados nas mesmas T e P reduzidas têm o mesmo desvio da idealidade (vdW, 1873)



Validade: fluidos simples (alto grau de simetria, apolaridade, ex. Ar, Xe, Kr) e moléculas levemente polares (CH_4 , O_2 , N_2 e CO)

Não idealidade:

- *Forma das moléculas*
- *Tamanho das moléculas*
- *Forças intermoleculares*

EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS

Gases sob o mesmo valor P_r e T_r possuem o mesmo valor de Z

A LEI DOS ESTADOS CORRESPONDENTES

A seguir são apresentadas as variáveis reduzidas de volume, pressão e temperatura:

$$V_R = \frac{V}{V_c} = \phi \qquad P_R = \frac{P}{P_c} = \pi \qquad T_R = \frac{T}{T_c} = \theta$$

Onde V_c , P_c e T_c são as variáveis críticas do gás e
 V , P e T são as condições em que o gás se encontra.

“Se dois gases diferentes tiverem as mesmas variáveis reduzidas significa que estão em estados correspondentes, logo possuem o mesmo fator de compressibilidade Z ”

$$\pi = \frac{8\theta}{3\phi - 1} - \frac{3}{\phi^2}$$

DGC – DIAGRAMA GENERALIZADO DE COMPRESSIBILIDADE

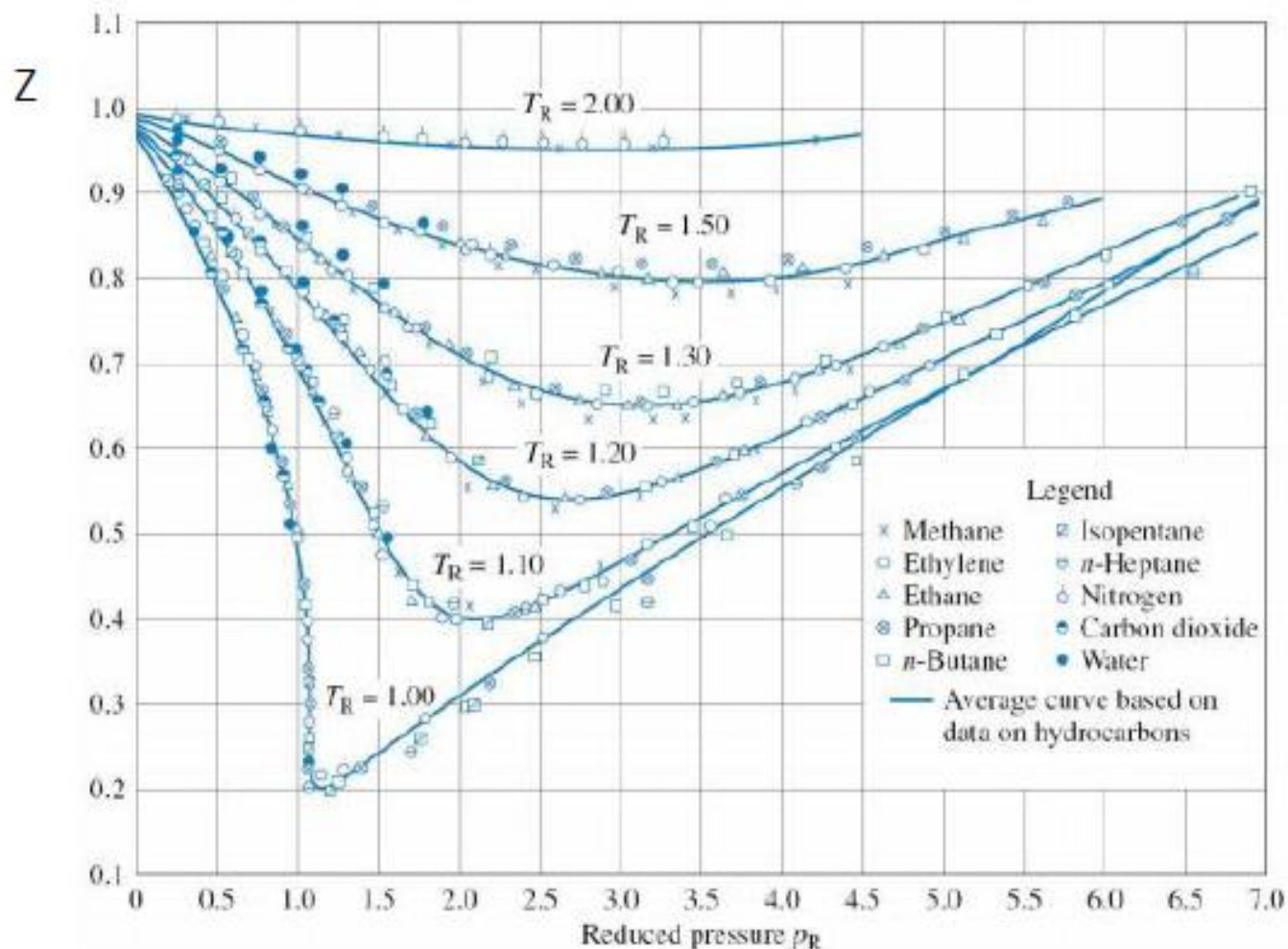


Figura 3.9: O diagrama generalizado de compressibilidade.

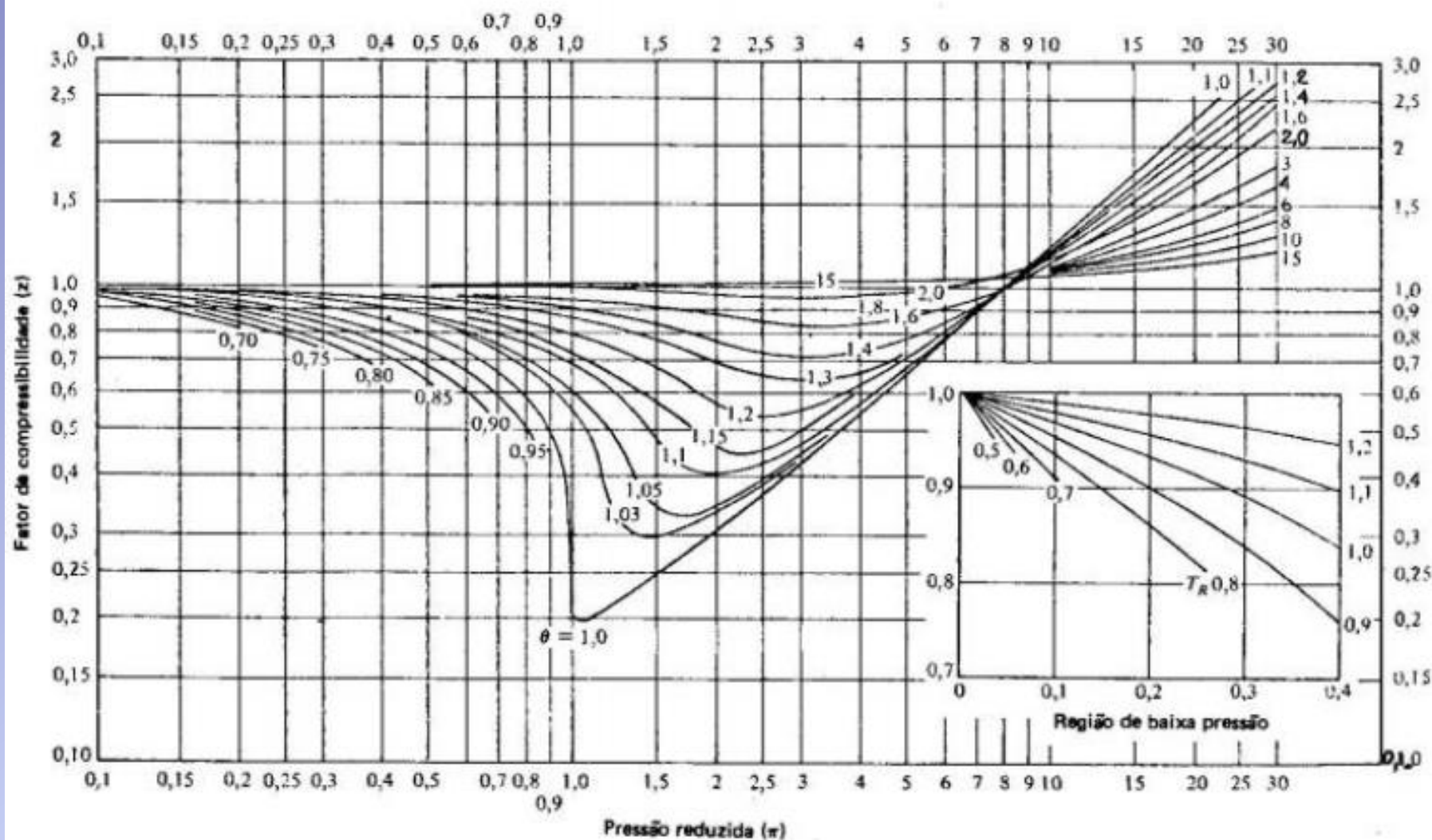


Fig. 3.16. Diagrama reduzido de compressibilidade $z(\pi, \theta)$ em escala logarítmica (Hougen e Watson, 1947).

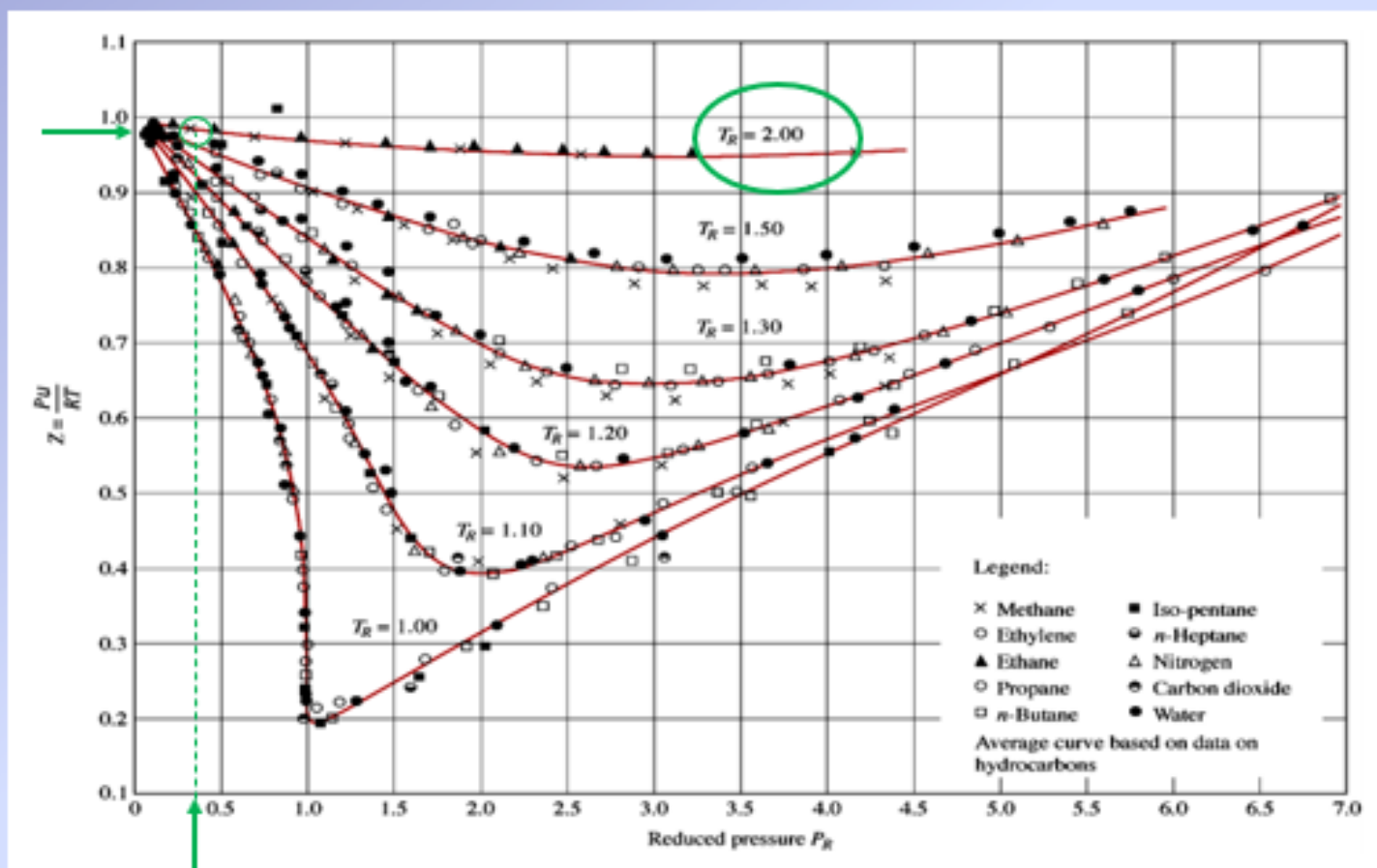
Exemplo 1.: Dois gases na mesma temperatura reduzida e sob a mesma pressão reduzida estão em estados correspondentes. Pela lei dos estados correspondentes, eles devem ocupar o mesmo volume reduzido.

Argônio à 302 K e sob 16 atm ($P_c=48$ atm) ($T_c=151$ K)

Metano à 381 K e sob 15,3 atm ($P_c=45,8$ atm) ($T_c=190,7$ K)

Cálculo de π e θ , para depois calcular o fator de compressibilidade (Z).

Gás	T_c (K)	$T_r = T/T_c = \Theta$	P_c (atm)	$P_r = P/P_c = \pi$	Z
Ar	151	302/151 = 2	48	16/440 = 0,33	0,98
CH4	190,7	381/190,7 = 2	45,8	15,3/45,8 = 0,33	0,98



Situações de uso do DGC:

Caso 1 - Tem-se Pr e Tr

É a mais simples, na intersecção de Pr e Tr lê-se o valor de Z

Caso 2 - P é desconhecida e tem-se Tr

É necessário desenvolver uma equação que represente a função de Z:

$$P.V = Z.n.R.T \quad \text{e} \quad Pr = P/P_c$$

$$Pr.P_c.V = Z.n.R.T \quad \rightarrow \quad Z = \text{cte}. Pr \quad (\text{equação de uma reta})$$

para construção desta reta atribuir 2 valores de Pr e calcular os valores de Z, traçar a reta e encontrar o valor de Z na intersecção com o valor de Tr

Caso 3 - T é desconhecida e tem-se Pr

$$P.V = Z.n.R.T \quad \text{e} \quad Tr = T/T_c$$

$$P.V = Z.n.R.T_c.Tr \quad \rightarrow \quad Z = \text{cte}/Tr \quad (\text{equação de uma curva})$$

logo para a construção da curva atribuir no mínimo 3 valores de Tr e calcular os Z. Traçar a curva e encontrar o valor de Z na intersecção com o valor de Pr.

SITUAÇÕES REAIS PARA USO DO DGC

1º CASO: Conhece-se a T e P a que está submetido o gás (calcula-se θ e π , lê-se o valor de Z).

2º CASO: Quando a P é a incógnita (calcula-se θ e uma equação de $z=z(\pi)$, traça-se uma reta no DGC com dois pontos da reta e encontra-se Z na interseção da reta com a curva de θ).

Exemplo: Determinar a pressão a que está sujeito um mol de gás carbônico que ocupa um volume de 75ml na temperatura de 61°C. Dados: $P_c = 73\text{atm}$ e $T_c = 31^\circ\text{C}$

$$P.V = Z.n.R.T \quad \text{sendo a} \quad P = \pi.P_c \quad \rightarrow \quad \pi.P_c.V = Z.n.R.T \quad \rightarrow \quad Z = \frac{P_c.V.\pi}{n.R.T}$$

$$\text{Assim} \quad Z = \frac{73.(0,075)}{1.(0,082).334} \cdot \pi \quad \Rightarrow \quad Z = 0,2.\pi \quad \Rightarrow \quad \text{equação de uma reta}$$

Para tracar a reta tem-se que calcular dois pontos quaisquer: $\pi = 1 \rightarrow z = 0,2$
 $\pi = 1,5 \rightarrow z = 0,3$

$$\theta = \frac{T}{T_c} = \frac{334}{304} = 1,1 \quad \log \theta = 1,1 \text{ no DGC} \Rightarrow Z = 0,4 \text{ ou } \pi = 2$$

Portanto, a pressão é $P = \pi.P_c = 2.(73) \Rightarrow P = 146 \text{ atm}$

3º CASO: Quando a T é a incógnita (calcula-se π e uma equação de $z=z(\theta)$, traça-se uma curva no DGC com no mínimo três pontos e encontra-se Z na interseção da curva com o valor de π).

Exemplo: 500 g de octano ocupam 5,5 litros a 27atm. Calcule a temperatura do gás.

Dados: $P_c = 24,6$ atm e $T_c = 296^\circ\text{C}$

$$P.V = Z.n.R.T \text{ substituindo a } T = \theta.T_c \rightarrow P.V = Z.n.R. \theta.T_c \rightarrow Z = \frac{P.V}{n.R.T_c.\theta}$$

$$Z = \frac{27\text{atm.}(5,5\text{L})}{(500\text{g}/114\text{g.mol}^{-1}).(0,082\text{atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}).(569\text{K}).\theta}$$

$$Z = \frac{0,726}{\theta} \Rightarrow \text{equação de uma curva (tem-se que calcular mais de 2 pontos)}$$

θ	1,0	1,1	1,2	1,3	1,5	2,0
Z	0,726	0,66	0,61	0,56	0,48	0,36

OBS.: Nem todos os pontos são possíveis de serem colocados no DGC (pelo menos três).

$$\pi = \frac{P}{P_c} = \frac{27}{24,6} = 1,1 \text{ intercepta a curva no DGC em } Z = 0,66 \text{ ou } \theta = 1,1$$

Portanto, a temperatura é $T = \theta.T_c = (1,1).569 \Rightarrow T = 625,9 \sim 626\text{K}$

DGC – DIAGRAMA GENERALIZADO DE COMPRESSIBILIDADE

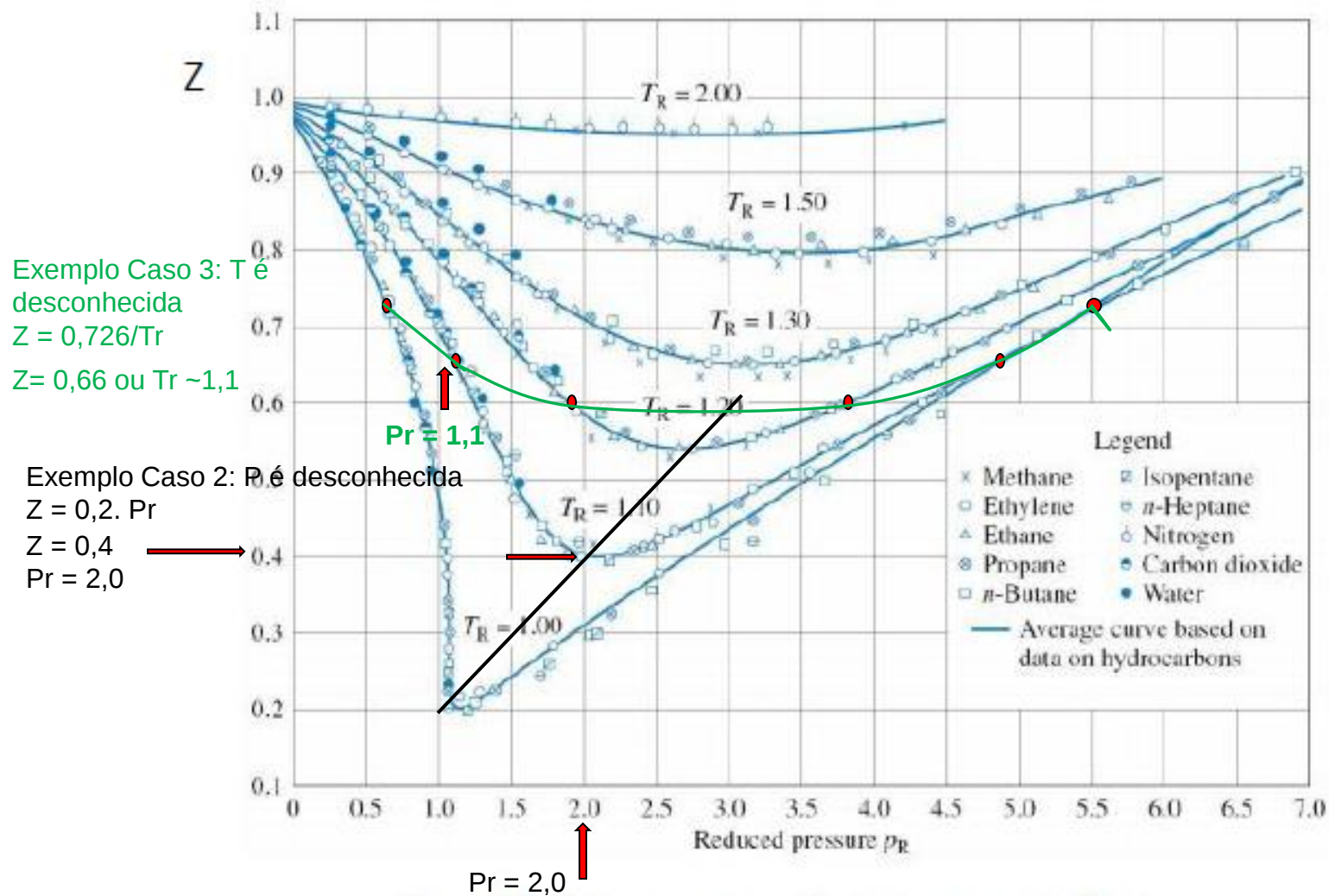


Figura 3.9: O diagrama generalizado de compressibilidade.

OBSERVAÇÕES:

1 - Gases leves como o H₂, He e Ne para uso do DGC é necessário fazer correções na P_c e na T_c para o cálculo da P_r e T_r, respectivamente

$P_r = P/(P_c + 8)$ onde a unidade de P usada está em atm

$T_r = T/(T_c + 8)$ onde a unidade de T usada está em K

2 - Misturas gasosas: as variáveis críticas de mistura P_c' e T_c' serão calculadas empregando o somatório dos valores parciais de cada componente, usando como concentração a fração molar:

$$P_c' = \sum x_i.P_{ci}$$

$$T_c' = \sum x_i.T_{ci}$$

3- Cuidado com concentrações em %massa! Transformar para % molar pois:

$$x_i = \%molar/100$$

4- Lembrar que a soma das frações molares é 1,000.

Exemplo 2

Um vaso de 100 L de volume contém metano à pressão de 200 atm e à temperatura de 25°C. Calcule a quantidade de gás que deve ser removido do cilindro para que a pressão diminua para 50 atm à mesma temperatura.

Dados: $T_c = -82,5^\circ\text{C}$; $P_c = 45,8 \text{ atm}$

Raciocínio: Se o metano está em condições diferentes de pressão, logo o comportamento do gás terá valores diferentes de Z em cada pressão:

Situação inicial: P = 200 atm calcular Z inicial e o número de mols (n_1)

$$\Pi_1 = Pr = P/P_c = 200/45,8 = 4,4 \text{ e } \theta = T/T_r = 298 \text{ K}/190,5 \text{ K} = 1,56$$

No DGC em escala normal tem-se $Z_1 = 0,85$

$$\text{logo } P.V = Z.n_1.R.T \text{ (atenção } R = 0,082 \text{ atm.l/mol.K)} \Rightarrow n_1 = 962,4 \text{ mol}$$

Situação final: P = 50 atm calcular o Z final e o número de mols (n_2)

$$\Pi_2 = Pr = P/P_c = 50/45,8 = 1,1 \text{ e como a T é constante } \theta = T/T_r = 1,56$$

No DGC em escala normal tem-se $Z_2 = 0,92$

$$\text{logo } P.V = Z.n_2.R.T \Rightarrow n_2 = 224,7 \text{ mol}$$

Para determinar a massa a ser removida:

$$m_{\text{removida}} = 16 \text{ g/mol } (n_1 - n_2) \text{ mol} = 16 \text{ g/mol} \cdot 740,2 \text{ mol} = 11.843,2 \text{ g} = \mathbf{11,8 \text{ kg}}$$

Exemplo 3 – 2º caso – Quando não tem a Pressão

Um vaso de 58,72 mL de volume contém um mol de uma mistura de gases metano e hidrogênio, que contém 33,1 volumes por cento de metano à temperatura de 0°C. Usando o diagrama generalizando de compressibilidade calcule a pressão do gás no vaso se as constantes críticas de metano são $P_c=45,8$ atm e $T_c=-82,5^\circ\text{C}$ e do hidrogênio são $P_c=12,8$ atm e $T_c=-239,9^\circ\text{C}$.

Obs: O diagrama generalizado de compressibilidade quando for usado para gases leves como H_2 , He e Ne deve, para o cálculo de π e θ , seguir as correções:

$$\pi = (P_{\text{atm}})/(P_c + 8 \text{ (atm)}) \text{ e } \theta = (T_k)/(T_c + 8 \text{ (K)})$$

Assumindo %volume = % molar tem-se as frações molares:

$$x_{\text{CH}_4} = 33,1/100 = 0,331 \text{ e como } \sum x_i = 1,000 \text{ assim } x_{\text{H}_2} = 1 - 0,331 = 0,669$$

Variáveis críticas de misturas gasosas: OBS.: um gás leve como o H_2 necessita usar fatores de correção na T_c e P_c

$$T_c' = \text{temp. crítica de mistura} = 0,331 \cdot T_{c_{\text{CH}_4}} + (0,669) \cdot [T_{c_{\text{H}_2}} + 8]$$

$$T_c' = 0,331 \cdot 190,5 + 0,669 \cdot 41,1 = 90,6 \text{ K}$$

$$P_c' = \text{pressão crítica de mistura} = 0,331 \cdot P_{c_{\text{CH}_4}} + (0,669) \cdot [P_{c_{\text{H}_2}} + 8]$$

$$P_c' = 0,331 \cdot 45,8 + 0,669 \cdot 20,8 = 29,1 \text{ atm}$$

Assumindo %volume = % molar tem-se as frações molares:

$$x_{\text{CH}_4} = 33,1/100 = 0,331 \quad \text{e como } \sum x_i = 1,000 \text{ assim } x_{\text{H}_2} = 1 - 0,331 = 0,669$$

Variáveis críticas de misturas gasosas: OBS.: um gás leve como o H_2 necessita usar fatores de correção na T_c e P_c

$$T_c' = \text{temp. crítica de mistura} = 0,331 \cdot T_{c_{\text{CH}_4}} + (0,669) \cdot [T_{c_{\text{H}_2}} + 8]$$

$$T_c' = 0,331 \cdot 190,5 + 0,669 \cdot 41,1 = 90,6 \text{ K}$$

$$T_r' = T/T_c' = 273\text{K}/90,6 = 3,0 \quad (\text{DGC em escala log})$$

$$P_c' = \text{pressão crítica de mistura} = 0,331 \cdot P_{c_{\text{CH}_4}} + (0,669) \cdot [P_{c_{\text{H}_2}} + 8]$$

$$P_c' = 0,331 \cdot 45,8 + 0,669 \cdot 20,8 = 29,1 \text{ atm}$$

$$P_r' = P/P_c'$$

Equação da reta: $Z = k \cdot P_r' = 0,076 \cdot \pi$ (escolher dois valores de π)

Traçar a reta no DGC ($\pi = 4 \Rightarrow Z = 0,30$, $\pi = 10 \Rightarrow Z = 0,76$)

A interseção da reta com a curva de $T_r' = 3,0$ encontra-se $\pi = 22$

$$\text{Logo a } P = 22 \cdot P_c' = 22 \cdot 29,1 = \mathbf{640,2 \text{ atm}}$$

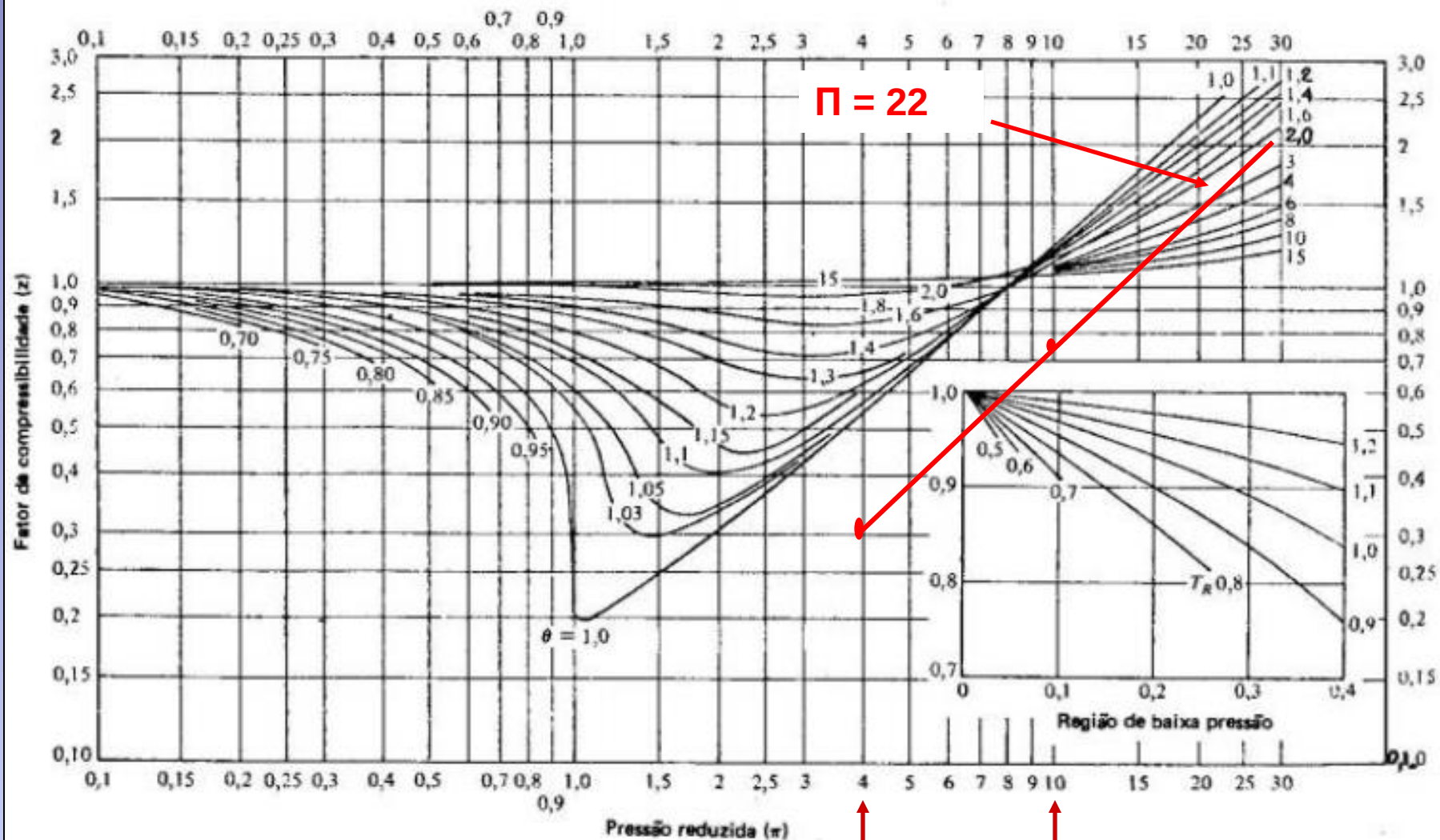


Fig. 3.16. Diagrama reduzido de compressibilidade $z(\pi, \theta)$ em escala logarítmica (Hougen e Watson, 1947).

LISTA 1 - TERMODINÂMICA DE SOLUÇÕES

Entrega no e-disciplinas até 25 de março de 2025 às 23h59

1 – Considerando os dados críticos de cada uma das substâncias, nas condições de temperatura igual a 20°C e pressão de $1,0 \text{ MPa}$, é razoável admitir o comportamento de gás ideal?

- a) Nitrogênio
- b) Dióxido de carbono
- c) Amônia

Gás	T_c (K)	P_c (MPa)
N_2	126,2	3,39
CO_2	304,1	7,38
NH_3	405,5	11,35

2 - A densidade do vapor de água a $327,6 \text{ atm}$ e $776,4 \text{ K}$ é $133,2 \text{ g/L}$. Sendo os dados críticos iguais a $647,4 \text{ K}$ e $218,3 \text{ atm}$, calcule:

- a) O volume molar
- b) O fator de compressibilidade a partir dos dados experimentais ($PV = ZnRT$)
- c) O fator de compressibilidade usando o Diagrama Generalizado de Compressibilidade
- d) Compare e comente os resultados dos valores de Z calculados nas letras b e c, em relação ao mais correto qual o erro dos outro?

3 - Experimentalmente foi determinado que 300g de amônia ocupa um volume de $28,5 \text{ L}$ na temperatura de 75°C e pressão de $16,2 \text{ atm}$. Determine a pressão usando o DGC – Diagrama Generalizado de Compressibilidade empregando o fator de compressibilidade. Compare o valor de P calculado com o valor experimental.

Dados críticos: $T_c = 132,4^{\circ}\text{C}$ $P_c = 111,5 \text{ atm}$

4 - Calcule a temperatura na qual pode ser aquecido um recipiente de aço de 10 L que contém 100 mol de metano, 20 mol de etano que será testado a 150 atm. Use o DGC.

Para usar o DGC com misturas gasosas é necessário calcular primeiro os dados críticos da mistura gasosa:

$$P_c' = \sum x_i P_{c_i} \quad \text{e} \quad T_c' = \sum x_i T_{c_i} \quad \text{e depois os valores de} \quad \pi' = \frac{P}{P_c'} \quad \text{e} \quad \theta' = \frac{T}{T_c'}$$

Sendo os dados críticos mostrados na tabela abaixo:

Gás	T_c (°C)	P_c (atm)
CH ₄	- 82,5	45,8
C ₂ H ₆	32,1	48,8

5 - Calcule a densidade da mistura gasosa de etano e propano mantida a 200°C e 93 atm. Use o DGC. Lembrando que os valores críticos de T e P são calculados com a composição em fração molar. E, que o massa molar média da mistura pode ser calculada $MM' = \sum x_i MM_i$

Gás	T_c (°C)	P_c (atm)	% massa
C ₂ H ₆	32,1	48,8	60
C ₃ H ₈	96,8	42,0	40

REFERÊNCIAS

- 1- Termodinâmica para Engenharia Química
Milo D. Koretsky, LTC, 2012
- 2- Engenharia Química – Princípios e Cálculos
David M. Himmelblau, PHB ed., 6^a ed. 1998
- 3- Fundamentos de Físico-Química
Gilbert Castellan – LTC, 1986