

# **TERMODINÂMICA QUÍMICA APLICADA 2**

## **CAPÍTULO 1 – TERMODINÂMICA DE SOLUÇÕES (parte 2)**

### **Potencial Químico Fugacidade**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marivone Nunho Sousa

Laboratório de Catálise 1

Departamento de Engenharia Química

Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP

# Capítulo 1- Termodinâmica de soluções

**1.1- Relações fundamentais entre propriedades**

**1.2- O potencial químico**

**1.3- Fugacidade e coeficiente de fugacidade**

## 1.1- Relações fundamentais entre propriedades

Vimos que a primeira lei da termodinâmica pode ser escrita como

$$dU = dq - dw \quad (1)$$

Para uma transformação reversível de um sistema fechado de composição constante, que só efetua trabalho de expansão, podemos escrever,

$$dw_{\text{rev}} = p dV \quad dq_{\text{rev}} = T dS$$

Portanto,

$$dU = T dS - p dV \quad (2)$$

U = energia interna é propriedade termodinâmica então dU é uma diferencial exata  
=> seu valor independe do tipo de processo ser reversível ou não

Vimos a diferença de processos reversíveis e irreversíveis, muda em relação a Q e W:

Processos reversíveis:  $T dS = dq$

Processos irreversíveis:  $T.dS > dq$  (Desigualdade de Clausius)

## 1.1- Relações fundamentais entre propriedades

A consequência matemática de  $U$  ser função de  $S$  e de  $V$  é a de a variação  $dU$  poder ser expressa em termos das variações  $dS$  e  $dV$  por<sup>1</sup>

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (3)$$

Esta expressão mostra que a variação de  $U$  é linear nas variações de  $S$  e de  $V$  e que os coeficientes da expressão são os coeficientes angulares dos gráficos de  $U$  contra  $S$  ou de  $U$  contra  $V$ . Quando se compara esta expressão matemática com a relação termodinâmica, Eq. 2, vemos que, no caso de um sistema de composição constante,

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \quad (4)$$

## a- As Relações de Maxwell

Como a equação fundamental, Eq. 2, é a expressão de uma diferencial exata, entre os coeficientes de  $dS$  e de  $dV$  existe, necessariamente, a relação expressa por (ver *Revisão 1*):

$$df = g dx + h dy, \text{ se e somente se } \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \quad (5)$$

Portanto, como sabemos que  $dU = T dS - p dV$  é exata, devemos ter

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (6)$$

**A equação 6 é chamada RELAÇÃO DE MAXWELL**

## 1.1- Relações fundamentais entre propriedades

Também podem ser deduzidas outras relações semelhantes usando equações diferenciais da entalpia (H), energia de Gibbs (G) e energia de Helmholtz (A)

$$G = H - T.S$$

$$A = U - T.S$$

Tabela 5.1 As relações de Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

## 1.2- O potencial químico

O potencial químico,  $\mu$ , de uma substância pura se define como

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \quad [18]$$

e o potencial químico coincide com a energia de Gibbs molar. Por exemplo, o potencial químico de um gás perfeito, na pressão  $p$ , pode ser escrito, como:

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln \left( \frac{p}{p^{\ominus}} \right) \quad (20)$$

onde  $\mu^{\ominus}$  é o potencial químico padrão, a energia de Gibbs molar do gás puro a 1 bar.

## 1.2- O potencial químico

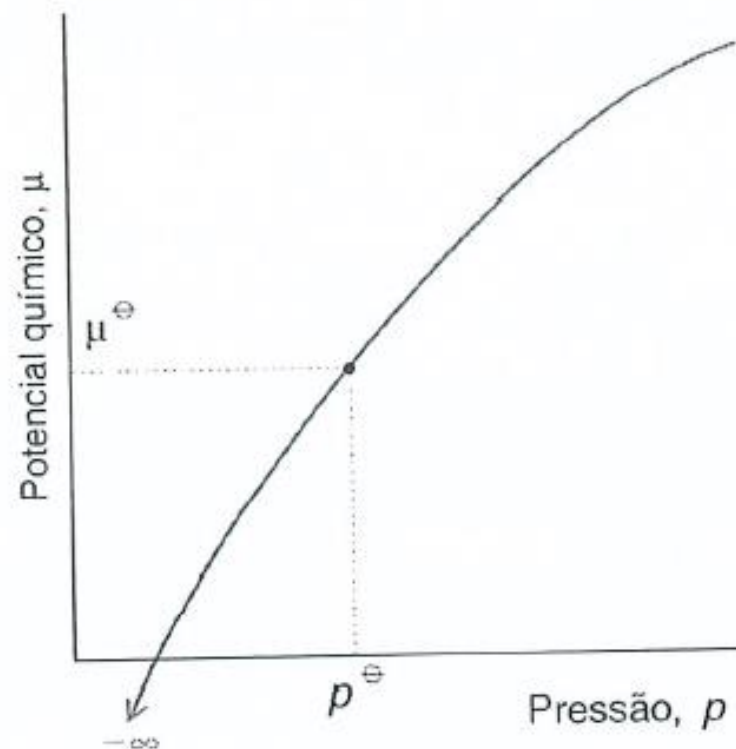
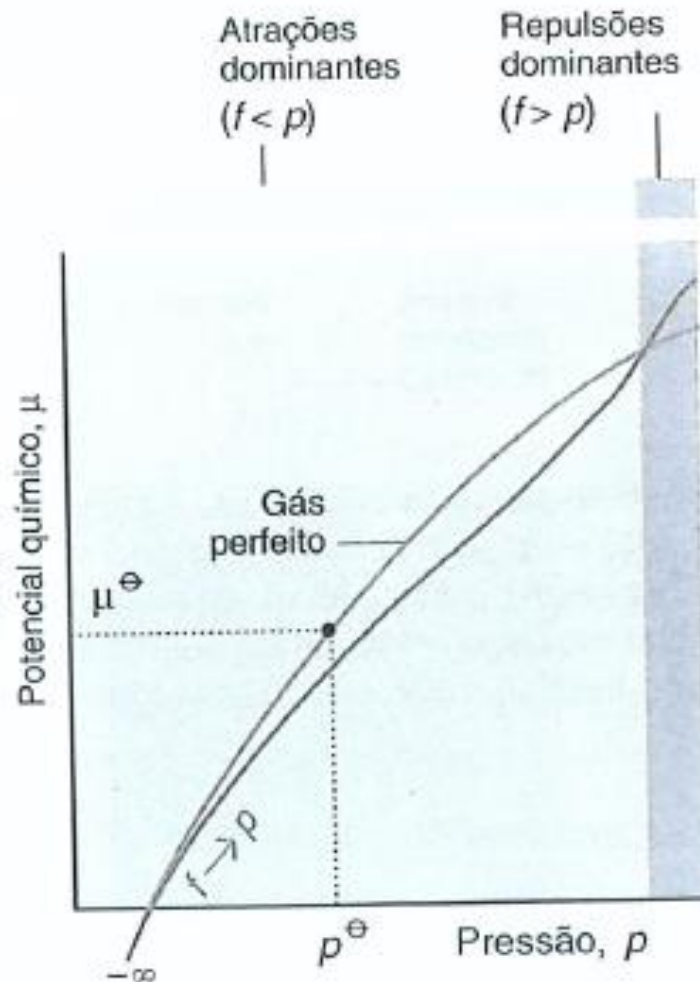


Fig 5.5 O potencial químico,  $\mu$ , de um gás perfeito varia com  $\ln p$  e o estado padrão está na pressão  $p^\ominus$ . Observe que quando  $p \rightarrow 0$ , o potencial químico  $\mu$  tende a menos infinito.

## 1.3- Fugacidade ( $f$ ) e o coeficiente de fugacidade ( $\phi$ )



$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \left( \frac{f}{p^\ominus} \right) \quad [21]$$

Como o nome indica, a fugacidade é medida da tendência a "escapar", a fugir de uma fase. A fugacidade tem as mesmas dimensões que a pressão.

**Fig 5.6** O potencial químico de um gás real. Quando  $p \rightarrow 0$ , o potencial químico de um gás real coincide com o do gás perfeito (que está representado pela curva mais clara). Quando as forças atrativas são dominantes no gás, o potencial químico do gás real é menor do que o do gás perfeito e as moléculas têm menor tendência de "escapar" umas das outras; é o que acontece nas pressões intermediárias. Nas pressões elevadas, as forças repulsivas são dominantes e o potencial químico do gás real é maior do que o do gás perfeito. A tendência de as moléculas "escaparem" umas das outras é grande.

## A- A relação entre Fugacidade ( $f$ ) e pressão ( $P$ )

Vamos tomar a fugacidade na forma

$$f = \phi p \quad [22]$$

onde  $\phi$  é o coeficiente de fugacidade adimensional. Em geral,  $\phi$  depende da natureza do gás, da pressão e da temperatura. Com essa expressão da fugacidade na Eq. 21 vem

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln (p/p^\ominus) + RT \ln \phi \quad (23)$$

Como  $\mu^\ominus$  se refere a um gás que "só tem energia cinética das moléculas" e o termo em  $\ln p$  é o mesmo que o de um gás perfeito, o termo em  $RT \ln \phi$  reúne todos os efeitos das forças intermoleculares. Como todos os gases têm comportamento de gás perfeito quando a pressão tende a zero (por isso  $f \rightarrow p$  quando  $p \rightarrow 0$ ), sabemos que  $\phi \rightarrow 1$  quando  $p \rightarrow 0$ .

### 1.3- Fugacidade ( $f$ ) e o coeficiente de fugacidade ( $\phi$ )

Mostraremos logo a seguir que, numa pressão qualquer  $p$ , o coeficiente de fugacidade de um gás é dado por

$$\ln \phi = \int_0^p \left( \frac{Z - 1}{p} \right) dp \quad (24)$$

onde  $Z$  é o fator de compressibilidade do gás

expressão do coeficiente de fugacidade em qualquer pressão  $p$  e permite, pela Eq. 22, que se calcule a fugacidade do gás em qualquer pressão.

## 1.3- Fugacidade ( $f$ ) e o coeficiente de fugacidade ( $\phi$ )

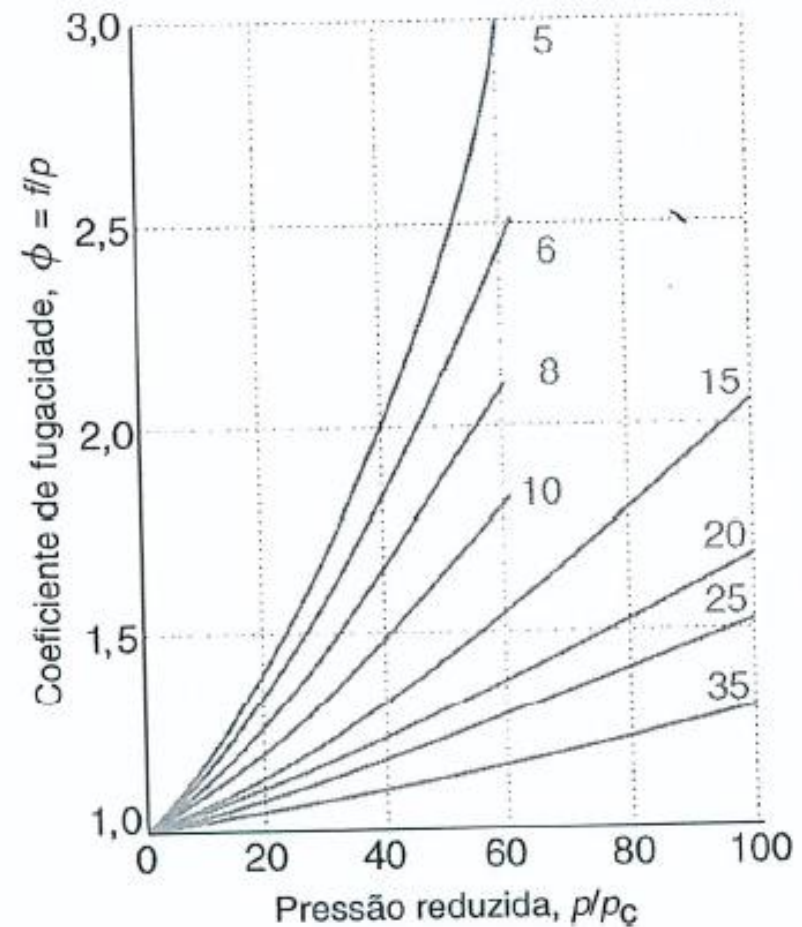
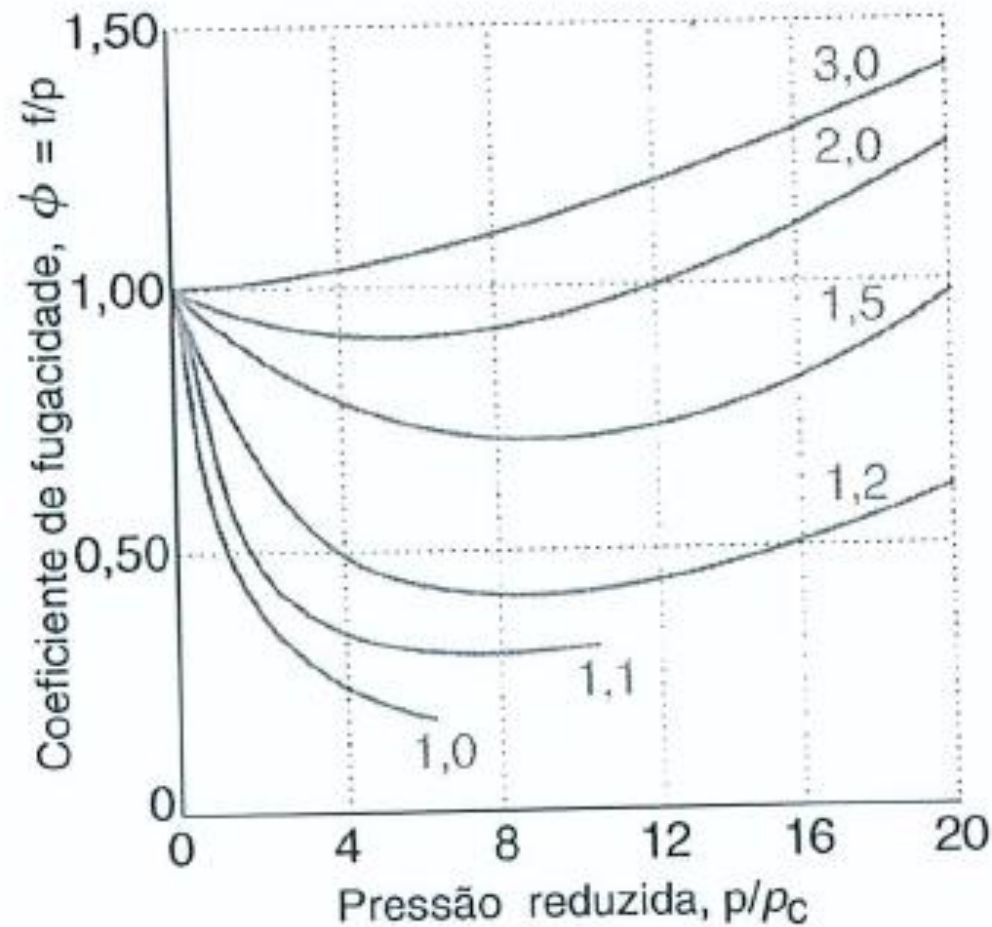


Fig 5.7 Coeficiente de fugacidade de um gás de van der Waals em função das variáveis reduzidas do gás. As curvas (isotermas) estão identificadas pela temperatura reduzida,  $T_r = T/T_c$ .

Exemplo 1: Estimar a fugacidade do Nitrogênio a 500 atm e 0°C ( $P_c = 33,5$  atm e  $T_c = 126,2$  K)

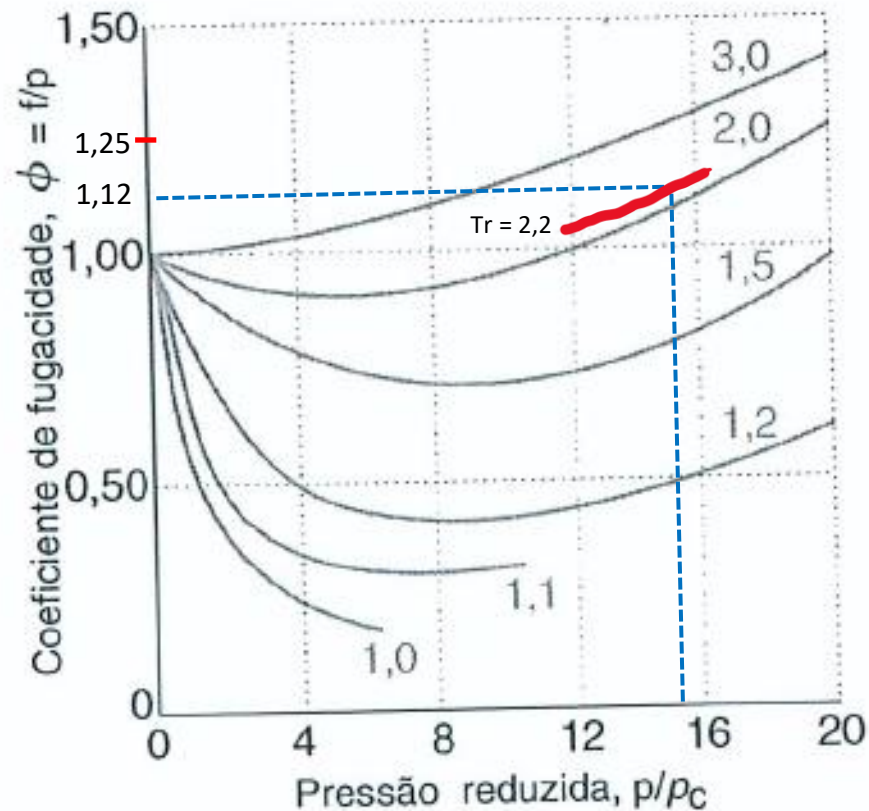
Solução: Calcule a  $T_r$  e  $P_r$  para estimar o coeficiente de fugacidade

$$P_r = 500/33,5 = 14,9 \sim 15 \quad \text{e} \quad T_r = 273/126,2 = 2,2$$

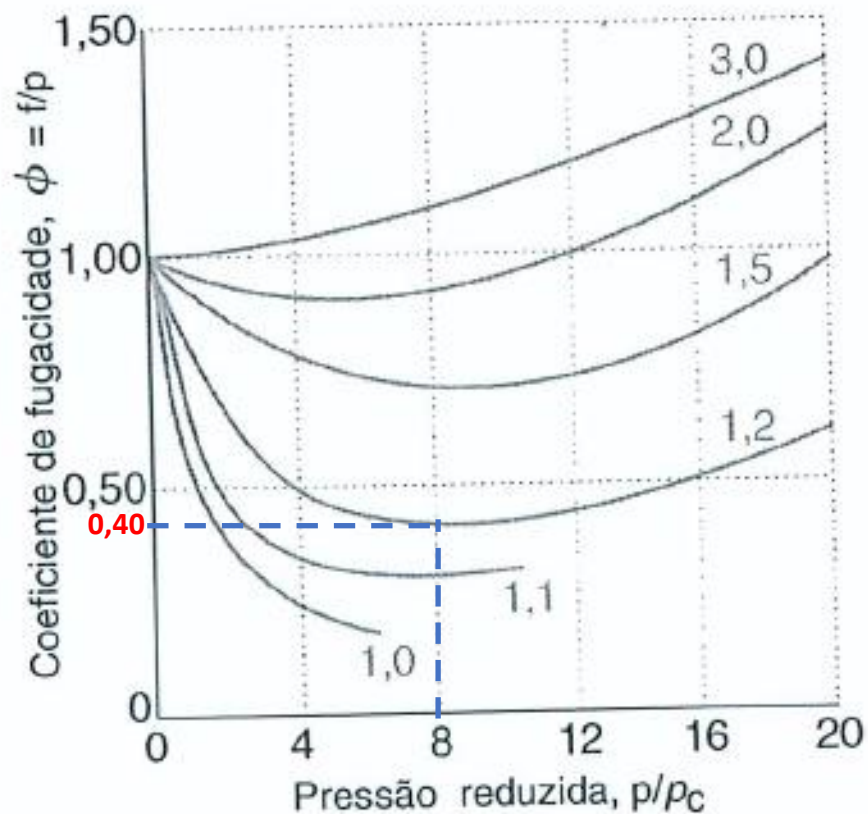
Logo no diagrama do Coeficiente de Fugacidade X  $P_r$  pode ser estimado o valor de  $\phi = 1,12$

Assim a fugacidade:  $f = \phi \cdot P = 1,12 \cdot 500$

$$f = 560 \text{ atm}$$



Exemplo 2: Estimar a fugacidade do dióxido de carbono a 580 atm e 90°C ( $P_c = 72,9$  atm e  $T_c = 304,2$  K)



Solução: Calcule a  $T_r$  e  $P_r$  para estimar o coeficiente de fugacidade

$P_r = 580/72,9 = 8,0$  e  $T_r = (90 + 273)/304,2 = 1,2$   
Logo no diagrama do Coeficiente de Fugacidade X  $P_r$   
pode ser estimado o valor de  $\phi = 0,40$

Assim a fugacidade:  $f = \phi \cdot P = 0,40 \cdot 580$

**$f = 232$  atm**