

# TERMODINÂMICA QUÍMICA

Fabiano A.N. Fernandes  
Sandro M. Pizzo  
Deovaldo Moraes Jr.

1ª Edição  
2006

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO À TERMODINÂMICA</b>	<b>1</b>	5.2. Equações de Estado Volumétricas	120
1.1. Introdução	1	5.3. Equações de Estado Generalizadas	122
1.2. Definição e Importância	1	5.4. Equação do Virial Generalizada	126
1.3. Variáveis Termodinâmicas	1	5.5. Entalpia para Substâncias Reais	127
1.3.1. Temperatura	2	Exemplos Comentados	131
1.3.2. Força e Pressão	3	Exercícios	142
1.3.3. Energia, Trabalho, Calor e Potência	4	<b>6. EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS MONOCOMPONENTE</b>	<b>145</b>
1.3.4. Densidade e Volume Específico	4	6.1. Critérios de Equilíbrio	145
<b>2. PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA.</b>		6.2. Critérios de Estabilidade	146
<b>CONSERVAÇÃO DE MASSA</b>	<b>7</b>	6.3. Equilíbrio Líquido-Vapor	148
2.1. Balanço de Massa	7	6.4. Fugacidade	148
2.2. Balanço de Componentes	8	6.5. Fugacidade de Gases Puros	150
Exemplos Comentados	12	6.6. Fugacidade de Líquidos Puros	151
Exercícios	27	6.7. Fugacidade de Sólidos Puros	152
<b>3. PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA.</b>		6.8. Pressão de Vapor para uma Substância Pura	153
<b>CONSERVAÇÃO DE ENERGIA</b>	<b>31</b>	6.9. Propriedades Termodinâmicas das Transições de Fase	154
3.1. Balanço de Energia	31	Exemplos Comentados	156
3.2. Capacidade Calorífica	34	Exercícios	167
3.3. Calor Latente	36	<b>7. EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS MULTICOMPONENTE</b>	<b>169</b>
3.4. Calor de Reação	37	7.1. Equilíbrio de Fases	169
Exemplos Comentados	43	7.2. Fugacidade de Mistura	170
Exercícios	73	7.3. Fugacidade de Misturas Gasosas	171
<b>4. SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA</b>	<b>81</b>	7.4. Fugacidade de Misturas Líquidas	172
4.1. Balanço de Entropia	81	7.5. Coeficiente de Atividade	173
4.2. Mudanças de Entropia das Substâncias	82	7.6. Fugacidade de Misturas Não-Simples	180
4.3. Entropia e Conversão de Energia	83	Exercícios	182
4.4. Ciclos Termodinâmicos	85	Exercícios de Provas Nacionais e Concursos	184
4.5. Ciclo de Carnot	89		
4.6. Ciclo de Rankine	90		
4.7. Ciclos de Refrigeração	95		
Exemplos Comentados	96		
Exercícios	109		
<b>5. PROPRIEDADES DAS SUBSTÂNCIAS PURAS</b>	<b>117</b>		
5.1. Comportamento das Substâncias Puras	118		

# INTRODUÇÃO À TERMODINÂMICA

## CONCEITOS FUNDAMENTAIS

### 1.1. INTRODUÇÃO

A termodinâmica é uma ciência experimental, pois a partir da observação de alguns fenômenos físico-químicos foram elaboradas leis básicas, conhecidas como a Lei “Zero”, a Primeira, a Segunda e a Terceira Leis da Termodinâmica. Os problemas que a termodinâmica se propõe a resolver normalmente envolvem a determinação do valor do calor e/ou trabalho (formas de energia) necessários ou liberados num processo ou então as mudanças de estado de uma substância ou mistura provocadas pela transferência de calor ou pela realização de trabalho. Os cálculos termodinâmicos, contudo, não permitem a determinação da dinâmica dos processos, ou seja, a determinação de quão rápidos se estabelecem os estados finais de equilíbrio, sendo que esse assunto é o objeto de estudo da cinética e dos fenômenos de transporte.

### 1.2. DEFINIÇÃO E IMPORTÂNCIA

A termodinâmica é o estudo das mudanças nas condições (estado) das substâncias puras ou de misturas a partir de alterações em sua temperatura, pressão e estado de agregação. Ela estabelece, também, os princípios fundamentais para a compreensão dos processos pelos quais as misturas podem ser separadas ou reagir entre si para a geração de calor e trabalho.

Dessa forma, tornam-se possíveis a análise e projetos de sistemas geradores de potência, reatores químicos, equipamentos com equilíbrio de fase, bem como seu aperfeiçoamento visando o aumento de sua eficiência.

### 1.3. VARIÁVEIS TERMODINÂMICAS

Num problema real, é necessário delimitar a porção de matéria ou um volume no Universo que será o foco das atenções. Essa porção de matéria ou volume de controle é o sistema termodinâmico, separado das vizinhanças ou arredores por uma superfície de controle. Nos sistemas comuns na engenharia química, o volume de controle pode ser um reator químico, uma operação unitária qualquer, um estágio de uma coluna de destilação, um trecho de tubulação, etc.

O sistema termodinâmico é chamado aberto se massa pode transitar para dentro ou para fora do sistema; caso contrário, o sistema é fechado. Exemplos de sistemas abertos são os reatores contínuos, colunas de destilação contínuas, trechos de tubulação. Exemplos de sistemas fechados são os reatores em batelada, coluna de destilação em batelada, extração líquido-líquido em batelada.

Quando um sistema está em contato com as vizinhanças, uma modificação nas vizinhanças produz alterações no sistema. Caso isso não ocorra, o sistema em questão é dito isolado. Um sistema adiabático é um sistema isolado termicamente das vizinhanças.

O estado de um sistema é caracterizado por variáveis macroscópicas como composição, pressão, temperatura, densidade, entre outras. A quantidade de matéria, massa ou o volume determinam o tamanho do sistema termodinâmico. As propriedades intensivas de um sistema são aquelas variáveis cujo valor independe do tamanho do sistema, tais como a temperatura, a pressão e a densidade. Propriedades extensivas são as variáveis cujo valor é determinado diretamente pelo tamanho do sistema considerado (massa, volume, energia total).

#### 1.3.1. Temperatura

A Lei “Zero” da Termodinâmica afirma que, se dois corpos apresentam igualdade de temperatura com um terceiro corpo, então eles também apresentam igualdade de temperatura entre si.

A temperatura é medida por termômetros, sendo os mais comuns os de mercúrio, os termopares e os termômetros de resistência. Os termômetros de resistência são calibrados em dois pontos fixos, por exemplo em um banho de água e gelo e em água em ebulição à pressão atmosférica. A marcação de temperaturas intermediárias é feita, então, por interpolação.

As escalas de temperatura mais utilizadas são a Celsius, Kelvin, Fahrenheit e Rankine. No estudo da termodinâmica é utilizada uma escala

absoluta de temperaturas, visando a padronização das medidas. A escala absoluta de temperaturas no Sistema Internacional (SI) é a escala Kelvin.

### 1.3.2. Força e Pressão

A força exercida sobre um corpo equivale ao produto de sua massa pela aceleração por ele sofrida. Um exemplo de força é o peso de um corpo, que é função de sua massa e da aceleração local da gravidade.

$$F = m \cdot a \quad (1.1)$$

F	força [N]
m	massa [kg]
a	aceleração [m.s <sup>-2</sup> ]

A unidade do SI para força é o newton (N), igual a 1 kg.m.s<sup>-2</sup>.

A pressão exercida por um fluido ou sólido em uma superfície equivale à força normal exercida por ele por elemento de área.

$$P = \frac{F}{A} \quad (1.2)$$

P	pressão [Pa]
A	área [m <sup>2</sup> ]

A unidade do SI para a pressão é o Pascal (Pa), igual a 1 kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-2</sup>.

A pressão é medida por instrumentos conhecidos como manômetros (de ponteiro, de tubo em “U” com mercúrio) que indicam a pressão relativa, acima ou abaixo da pressão atmosférica. A pressão atmosférica é medida, por sua vez, pelos barômetros.

Nas aplicações da termodinâmica, é conveniente utilizar a pressão absoluta, equivalente à soma das pressões atmosférica e manométrica, sempre positiva ou, no mínimo, igual a zero para o caso de vácuo absoluto.

No caso dos manômetros com tubo em “U” preenchidos com líquido, pode-se calcular a diferença de pressão  $\Delta P$ , ou seja, a pressão manométrica, usando a expressão:

$$\Delta P = \rho \cdot g \cdot h \quad (1.3)$$

g	aceleração da gravidade [m.s <sup>-2</sup> ]
h	altura [m]
$\rho$	densidade [kg.m <sup>-3</sup> ]

### 1.3.3. Energia, Trabalho, Calor e Potência

Num processo, a energia pode se manifestar de diversas formas. Ela pode ser um atributo do sistema (energia cinética, potencial e energia interna). Onde, a energia cinética se refere à mobilidade das moléculas do sistema (velocidade das moléculas). A energia potencial se refere à posição do sistema em relação a um campo de forças (em geral à gravidade). E a energia interna é associada aos movimentos e às forças intermoleculares das moléculas constituintes do sistema.

A energia pode também se manifestar como resultado do contato ou da interação de um sistema com suas vizinhanças, na forma de calor e trabalho. Trabalho é a manifestação da ação de uma força através de um deslocamento na direção desta força ou da transferência de energia por meios de movimentação mecânica. Calor é a manifestação de uma transferência de energia resultante de uma diferença de temperatura entre o sistema e a vizinhança.

A potência é a energia fornecida ou recebida em um processo por unidade de tempo; portanto, é uma medida da taxa de troca de energia entre dois sistemas.

### 1.3.4. Densidade e Volume Específico

O volume molar de uma substância ( $\underline{V}$ ) representa o volume ocupado por um mol desta substância, representando o estado de agregação desta substância.

Para os gases ideais, o volume molar pode ser obtido pela equação da Lei dos gases ideais:

$$P \cdot \underline{V} = R \cdot T \quad (1.4)$$

$\underline{V}$	volume molar [m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
R	constante dos gases

Na Equação 1.4, R é a constante dos gases, cujo valor depende do sistema de unidades utilizado, sendo o valor mais comum dado por 0,082 atm.L.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

A densidade de uma substância ( $\rho$ ) equivale a sua massa por unidade de volume, e também representa o estado de agregação de uma substância. Para os gases ideais, a densidade pode ser obtida a partir da lei dos gases ideais:

$$P \cdot \underline{V} = R \cdot T \quad (1.4)$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1.5)$$

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \quad (1.6)$$

$$P \cdot M = \frac{m}{V} \cdot R \cdot T \quad (1.7)$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{P \cdot M}{R \cdot T} \quad (1.8)$$

m	massa [kg]
M	peso molecular [g.mol <sup>-1</sup> ]
n	número de mols [mol]
$\rho$	densidade [kg.m <sup>-3</sup> ]

## PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA CONSERVAÇÃO DE MASSA

O engenheiro ao tentar entender, analisar ou projetar um processo deve se basear em equações matemáticas que reflitam o comportamento do sistema em estudo, de forma que possa tomar as decisões necessárias em relação ao processo.

Independente do tipo do processo ou equipamento, por mais simples ou mais complexo que seja, ele estará sujeito às mesmas leis da física e da química, principalmente no que concerne às leis de conservação de massa, energia e momento.

### 2.1. BALANÇO DE MASSA

De modo simplificado, a lei de conservação de massa diz que massa não pode ser perdida nem criada. Pode haver reações químicas que transformam reagentes em produtos, mas a massa total (reagentes e produtos) não será modificada. Desta forma, a massa total presente em um processo é uma quantidade conservativa.

A variação (acúmulo) de massa no sistema em um intervalo de tempo ( $\Delta t$ ) deve ser igual à quantidade de massa que entra e sai dos limites do sistema:

$$\left( \begin{array}{c} \text{acúmulo} \\ \text{de massa} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{entra} \\ \text{de massa} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{sai} \\ \text{de massa} \end{array} \right)$$

ou de forma matemática:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{\text{entra}} - \dot{m}_{\text{sai}} = \sum_{i=1}^{NC} \dot{m}_i \quad (2.1)$$

m	massa [kg]
t	tempo [ $\theta \rightarrow$ s, min ou h]
$\dot{m}$	fluxo mássico [ $\text{kg} \cdot \theta^{-1}$ ]

Na Equação 2.1, as vazões mássicas ( $\dot{m}_i$ ) são positivas se elas entram no sistema; caso contrário, são negativas.

massa entrando no sistema +	massa saindo do sistema -
--------------------------------	------------------------------

A Equação 2.1 também pode ser expressa na forma de vazões volumétricas, utilizando-se a densidade do fluido:

$$\dot{m} = \dot{q} \cdot \rho \quad (2.2)$$

$\dot{q}$	fluxo volumétrico [ $\text{m}^3 \cdot \theta^{-1}$ ]
-----------	--

Em uma tubulação, a velocidade média de escoamento e a vazão volumétrica de um fluido se relacionam através da equação:

$$\dot{q} = v \cdot A \quad (2.3)$$

A	área seccional [ $\text{m}^2$ ]
v	velocidade [ $\text{m} \cdot \theta^{-1}$ ]

### 2.2. BALANÇO DE COMPONENTES

Embora massa não possa ser perdida nem criada, ela pode sofrer transformações químicas com reagentes, formando produtos. Neste caso, deve-se fazer um balanço de massa ou um balanço molar pra cada componente presente no sistema. A forma da equação para o balanço de massa para cada componente (i) é dada por:

$$\left( \begin{array}{c} \text{acúmulo} \\ \text{de i} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{entra} \\ \text{de i} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{sai} \\ \text{de i} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{geração} \\ \text{de i} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{consumo} \\ \text{de i} \end{array} \right)$$

ou de forma matemática:

$$\frac{dm_i}{dt} = \dot{m}_{i,\text{entra}} - \dot{m}_{i,\text{sai}} + r_i \quad (2.4)$$

$r_i$	taxa de reação de i [ $\text{kg} \cdot \theta^{-1}$ ]
-------	---

ou

$$\frac{dN_i}{dt} = \dot{N}_{i,entra} - \dot{N}_{i,sai} + r_i \quad (2.5)$$

$r_i$  taxa de reação de i [mol.θ<sup>-1</sup>]

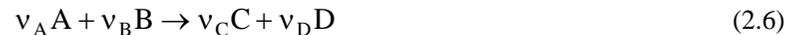
Nas Equações 2.4 e 2.5, a taxa de reação ( $r_i$ ) é positiva se houver formação do componente i; caso haja consumo do componente i pela reação o sinal da taxa será negativo.

formação de componente i	consumo de componente i
+	-

### Reações Químicas e Tabela Estequiométrica

Nos sistemas em que há a transformação de reagentes em produtos via reação química, especialmente nos reatores, o balanço de componentes se torna extremamente importante. Para se calcular corretamente a formação e/ou consumo de um componente é recomendável que se faça uma tabela estequiométrica.

Dada uma reação química:



$v_i$  coeficiente estequiométrico de i

A tabela estequiométrica é feita listando-se os componentes, o número de moles iniciais de cada componente, a variação dos componentes ocorrida durante a reação (em mols) e a quantidade de mols final de cada componente.

Componente	Inicial	Varição	Final
A	$N_A^0$	$-\xi_A$	$N_A^0 - \xi_A$
B	$N_B^0$	$-(v_B/v_A) \cdot \xi_A$	$N_B^0 - (v_B/v_A) \cdot \xi_A$
C	$N_C^0$	$+(v_C/v_A) \cdot \xi_A$	$N_C^0 + (v_C/v_A) \cdot \xi_A$
D	$N_D^0$	$+(v_D/v_A) \cdot \xi_A$	$N_D^0 + (v_D/v_A) \cdot \xi_A$

$\xi_i$  avanço da reação em relação ao número de moles de i reagidos [mol]

Na tabela estequiométrica acima o consumo do componente A foi tomado como base de cálculo, porém qualquer outro componente poderia servir de base de cálculo.

Se a reação for completa, ou seja, se todo componente A reagir, então no final teremos que  $N_{A,FINAL} = 0$  e  $\xi_A = N_A^0$ . Não necessariamente a reação de reagentes em produtos é completa, e neste caso  $N_{A,FINAL} \neq 0$ . Para reações que não são completas podemos definir a conversão de um reagente em produtos:

$$X_A = \frac{N_A^0 - N_A}{N_A^0} \quad \text{ou} \quad X_A = \frac{\xi_A}{N_A^0} \quad (2.7)$$

$X_i$  conversão de i

A tabela estequiométrica pode também ser escrita utilizando-se a conversão, listando-se os componentes, o número de moles iniciais de cada componente, a variação dos componentes ocorrida durante a reação (em mols) em relação à conversão e a quantidade de mols final de cada componente.

Componente	Inicial	Varição	Final
A	$N_A^0$	$-X_A \cdot N_A^0$	$N_A^0 - X_A \cdot N_A^0$
B	$N_B^0$	$-(v_B/v_A) \cdot X_A \cdot N_A^0$	$N_B^0 - (v_B/v_A) \cdot X_A \cdot N_A^0$
C	$N_C^0$	$+(v_C/v_A) \cdot X_A \cdot N_A^0$	$N_C^0 + (v_C/v_A) \cdot X_A \cdot N_A^0$
D	$N_D^0$	$+(v_D/v_A) \cdot X_A \cdot N_A^0$	$N_D^0 + (v_D/v_A) \cdot X_A \cdot N_A^0$

### Sistemas com Separação de Fases

Nos sistemas em que há a separação de fases durante o processo é importante fazer um balanço de componentes para cada fase em separado, considerando o que entra e o que sai de componentes em cada fase, além da migração dos componentes de uma fase para a outra fase.

Estes sistemas são aplicados a colunas de destilação, separação líquido-líquido, extração sólido-líquido, absorção e adsorção, sedimentadores, entre outros.

A forma da equação para o balanço de massa para cada componente (i) é dada por:

$$\left( \begin{array}{c} \text{acúmulo de i} \\ \text{na fase j} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{entra de i} \\ \text{na fase j} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{sai de i} \\ \text{na fase j} \end{array} \right) + (\text{migra de i})$$

ou de forma matemática:

$$\frac{dm_i}{dt} = \dot{m}_{i,entra} - \dot{m}_{i,sai} + \dot{J}_i \quad (2.8)$$

$\dot{J}_i$  fluxo de i que migra de fase [ $\text{kg} \cdot \theta^{-1}$ ]

ou

$$\frac{dN_i}{dt} = \dot{N}_{i,entra} - \dot{N}_{i,sai} + \dot{J}_i \quad (2.9)$$

$\dot{J}_i$  fluxo de i que migra de fase [ $\text{mol} \cdot \theta^{-1}$ ]

Nas Equações 2.8 e 2.9, o fluxo de i que migra de fase ( $\dot{J}_i$ ) é positiva se houver migração do componente i para a fase sendo considerada; caso o componente i esteja migrado para a outra fase o sinal da taxa será negativo.

migração de componente i para a fase sendo considerada	migração de componente i para outra fase
+	-

### EXEMPLO 2.1

Duas tubulações distintas com diâmetros internos de 0,050 m ( $d_1$ ) e 0,076 m ( $d_2$ ) transportam água a 25°C a 2 e 3 m/s, respectivamente (Figura 2.1). Sabendo que essas tubulações convergem para um “tê” misturador conectado a uma tubulação de saída de 0,127 m de diâmetro ( $d_3$ ), calcule a velocidade média final de escoamento.  
Dado: densidade da água a 25°C = 997,0  $\text{kg/m}^3$ .

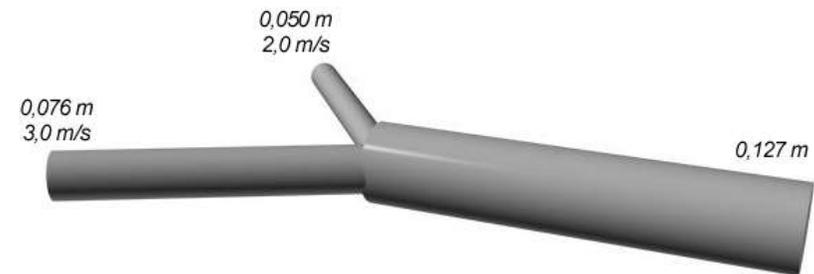


Figura 2.1. Confluência de duas tubulações em um tê misturador

### RESOLUÇÃO

Fazendo-se o balanço de massa para o “tê” misturador (aplicando-se a Equação 2.1), tem-se:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{entra} - \dot{m}_{sai} = \sum_{i=1}^{NC} \dot{m}_i \quad (2.1)$$

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 - \dot{m}_3 \quad (1)$$

$$\frac{dm}{dt} = 0 \quad \text{uma vez que não há acúmulo de água no “tê”}$$

A vazão mássica na tubulação 1 pode ser calculada usando:

$$\dot{m}_1 = v_1 \cdot A_1 \cdot \rho_1 \quad (2)$$

$$v_1 = 2 \text{ m/s} \quad (3)$$

$$A_1 = \frac{\pi \cdot d_1^2}{4} \quad (4)$$

$$A_1 = \frac{\pi \times (0,05)^2}{4} = 1,96 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \quad (5)$$

$$\rho_1 = 997,0 \text{ kg/m}^3 \quad (6)$$

$$\dot{m}_1 = 2,0 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot 997,0 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 3,91 \text{ kg/s} \quad (7)$$

A vazão mássica na tubulação 1 pode ser calculada usando:

$$\dot{m}_2 = v_2 \cdot A_2 \cdot \rho_2 \quad (8)$$

$$v_2 = 3 \text{ m/s} \quad (9)$$

$$A_2 = \frac{\pi \cdot d_2^2}{4} \quad (10)$$

$$A_2 = \frac{\pi \cdot (0,076)^2}{4} = 4,54 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \quad (11)$$

$$\dot{m}_2 = 3,0 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 4,54 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot 997,0 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 13,58 \text{ kg/s} \quad (12)$$

Pela equação do balanço de massa temos:

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_2 - \dot{m}_3 = 0 \quad (13)$$

$$\dot{m}_3 = 3,91 + 13,58 = 17,49 \text{ kg/s} \quad (14)$$

Para o cálculo da velocidade de escoamento partimos da equação:

$$\dot{m}_3 = v_3 \cdot A_3 \cdot \rho_3 \quad (15)$$

$$A_3 = \frac{\pi \cdot d_3^2}{4} \quad (16)$$

$$A_3 = \frac{\pi \cdot (0,127)^2}{4} = 0,0127 \text{ m}^2 \quad (17)$$

$$\rho_3 = 997,0 \text{ kg/m}^3 \quad (18)$$

$$v_3 = \frac{\dot{m}_3}{A_3 \cdot \rho_3} \quad (19)$$

$$v_3 = 17,49 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot \frac{1}{0,0127 \text{ m}^2} \cdot \frac{1}{997,0 \text{ kg}} = 1,38 \text{ m/s} \quad (20)$$

**EXEMPLO 2.2**

Um reservatório de álcool é cheio com álcool transferido de um outro reservatório de álcool, como mostra a Figura 2.2. Deseja-se saber qual o tempo de enchimento do reservatório de álcool.

Dados: Densidade do álcool (a 25°C) = 997,0 kg/m<sup>3</sup>.

Vazão de entrada de álcool = 50 m<sup>3</sup>/h

Vazão de saída de álcool = 30 m<sup>3</sup>/h

Nível inicial de álcool no tanque = 2 m

Nível final de álcool no tanque = 10 m

Área do reservatório = 78,5 m<sup>2</sup>

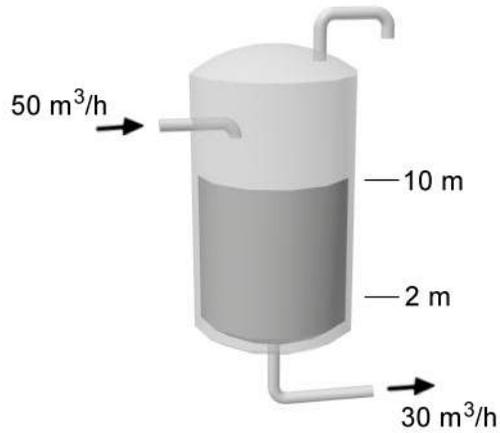


Figura 2.2. Tanque de armazenamento temporário.

**RESOLUÇÃO**

Fazendo-se o balanço de massa para o tanque (aplicando-se a Equação 2.1), tem-se:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{\text{entra}} - \dot{m}_{\text{sai}} = \sum_{i=1}^{NC} \dot{m}_i \quad (2.1)$$

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 \quad (1)$$

A equação 1 pode ser reescrita em função da vazão volumétrica e do volume no reservatório fazendo:

$$\dot{m} = \dot{q} \cdot \rho \quad (2)$$

$$M = V \cdot \rho \quad (3)$$

$$\frac{d(V \cdot \rho)}{dt} = \dot{q}_1 \cdot \rho - \dot{q}_2 \cdot \rho \quad (4)$$

$$\rho \cdot \frac{dV}{dt} = \rho \cdot (\dot{q}_1 - \dot{q}_2) \quad (5)$$

Como a área do reservatório é constante, a derivada em relação ao volume do reservatório pode ser substituída pela derivada em relação à altura do reservatório:

$$V = h \cdot A \quad (6)$$

$$A \cdot \frac{dh}{dt} = \dot{q}_1 - \dot{q}_2 \quad (7)$$

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\dot{q}_1 - \dot{q}_2}{A} \quad (8)$$

integrando a equação 8 de h = 2 m a h = 10 m:

$$\int_2^{10} dh = \int_0^t \frac{\dot{q}_1 - \dot{q}_2}{A} dt \quad (9)$$

$$10\text{m} - 2\text{m} = \frac{50 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} - 30 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}}{78,5\text{m}^2} \cdot t \quad (10)$$

$$t = 31,4 \text{ h} \quad (11)$$

**EXEMPLO 2.3**

Nas plantas de ácido sulfúrico, geralmente se produz um grau de ácido e a partir desta composição o ácido é diluído para produzir concentrações diferentes para comercialização.

Uma planta de ácido sulfúrico produz como composição primária, ácido sulfúrico a 85% (em mol). Num tanque de mistura deve-se produzir ácido sulfúrico a 20% (em mol). Para diluir o ácido sulfúrico concentrado, a fábrica utiliza água vinda de uma torre de lavagem dos gases do reator que possui uma concentração de 5% (em mol) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Calcule a vazão mássica das duas correntes de entrada necessárias para produzir 100 kg/h de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 20% (em mol).

Dados: Peso molecular H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 98 g/mol  
Peso molecular H<sub>2</sub>O = 18 g/mol

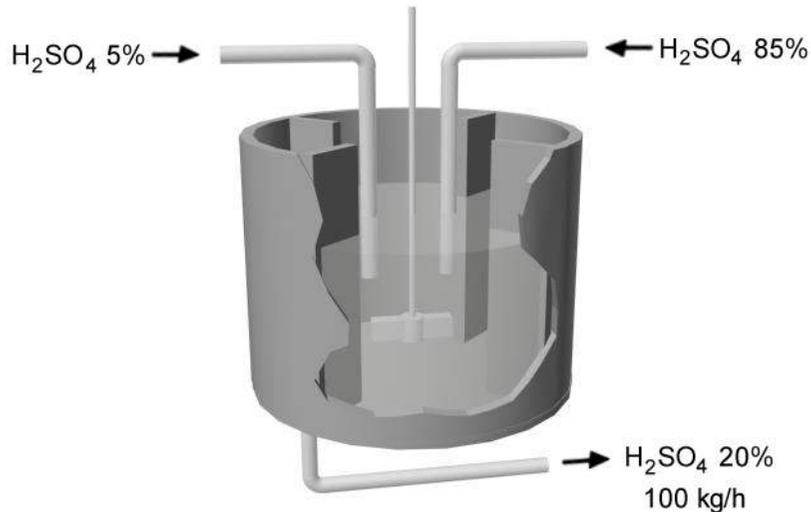


Figura 2.3. Tanque de mistura.

**RESOLUÇÃO**

Na solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 20% (em mol) temos 80% de água e 20% de ácido sulfúrico. Para calcular o fluxo molar de cada componente temos:

$$\dot{N}_T = \frac{\dot{m}}{0,20 \cdot PM_{H_2SO_4} + 0,80 \cdot PM_{H_2O}} \quad (1)$$

$$\dot{N}_T = \frac{100000 \frac{g}{h}}{0,20 \cdot 98 \frac{g}{mol} + 0,80 \cdot 18 \frac{g}{mol}} = 2941,2 \frac{mol}{h} \quad (2)$$

$$\dot{N}_{H_2SO_4} = 0,20 \cdot \dot{N}_T = 588,2 \frac{mol}{h} \quad (3)$$

$$\dot{N}_{H_2O} = 0,80 \cdot \dot{N}_T = 2353,0 \frac{mol}{h} \quad (4)$$

Chamando de **1** a corrente de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 5%, de **2** a corrente de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 85% e de **3** a corrente de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 20%, podemos fazer o balanço molar para o componente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no tanque aplicando a Equação 2.5:

$$\frac{dN_i}{dt} = \dot{N}_{i,entra} - \dot{N}_{i,sai} + r_i \quad (2.5)$$

$$0 = 0,05 \cdot \dot{N}_1 + 0,85 \cdot \dot{N}_2 - 0,20 \cdot \dot{N}_3 \quad (5)$$

$$0,05 \cdot \dot{N}_1 + 0,85 \cdot \dot{N}_2 = 588,2 \text{ mol/h} \quad (6)$$

Fazendo o balanço molar para o componente H<sub>2</sub>O no tanque (aplicando a Equação 2.5) temos:

$$\frac{dN_i}{dt} = \dot{N}_{i,entra} - \dot{N}_{i,sai} + r_i \quad (2.5)$$

$$0 = 0,95 \cdot \dot{N}_1 + 0,15 \cdot \dot{N}_2 - 0,80 \cdot \dot{N}_3 \quad (7)$$

$$0,95 \cdot \dot{N}_1 + 0,15 \cdot \dot{N}_2 = 2353,0 \text{ mol/h} \quad (8)$$

Para encontrar os fluxos molares das correntes **1** e **2** temos que resolver o sistema de duas equações (6 e 8) e duas incógnitas (N<sub>1</sub> e N<sub>2</sub>).

$$0,05 \cdot \dot{N}_1 + 0,85 \cdot \dot{N}_2 = 588,2 \text{ mol/h} \quad (6)$$

$$0,95 \cdot \dot{N}_1 + 0,15 \cdot \dot{N}_2 = 2353,0 \text{ mol/h} \quad (8)$$

Isolando N<sub>1</sub> na equação 6 temos:

$$\dot{N}_1 = \frac{588,2 - 0,85 \cdot \dot{N}_2}{0,05} = 11764,0 - 17,0 \cdot \dot{N}_2 \quad (9)$$

Substituindo  $N_1$  na equação 8 temos:

$$0,95 \cdot (11764,0 - 17,0 \cdot \dot{N}_2) + 0,15 \cdot \dot{N}_2 = 2353,0 \quad (10)$$

$$16,0 \cdot \dot{N}_2 = 8822,8 \quad (11)$$

$$\dot{N}_2 = 551,4 \text{ mol/h} \quad (12)$$

Substituindo  $N_2$  na equação 9 temos:

$$\dot{N}_1 = 11764,0 - 17,0 \cdot \dot{N}_2 = 2390,2 \text{ mol/h} \quad (13)$$

O fluxo mássico de cada corrente pode ser obtido por:

$$\dot{m}_1 = 0,05 \cdot \dot{N}_T \cdot PM_{H_2SO_4} + 0,95 \cdot \dot{N}_T \cdot PM_{H_2O} \quad (14)$$

$$\dot{m}_1 = 0,05 \cdot 2390,2 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \cdot 98 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 0,95 \cdot 2390,2 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (15)$$

$$\dot{m}_1 = 52584,4 \frac{\text{g}}{\text{h}} = 52,6 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad (16)$$

$$\dot{m}_2 = \dot{m}_3 - \dot{m}_1 \quad (17)$$

$$\dot{m}_2 = 100,0 - 52,6 = 47,4 \text{ kg/h} \quad (18)$$

### EXEMPLO 2.4

A produção de butano, produto componente do GLP, pode ser realizada pela reação entre o propeno e o metano a 510 K e 175 atm.



Qual a quantidade de metano (kg/h) que deve ser alimentado ao reator para processar 5 ton/h de propeno? Qual a produção de butano? A conversão da reação é completa e os reagentes são alimentados em sua composição estequiométrica.

Dados:  $PM_{\text{METANO}} = 16 \text{ g/mol}$   
 $PM_{\text{PROPENO}} = 42 \text{ g/mol}$   
 $PM_{\text{BUTANO}} = 58 \text{ g/mol}$

### RESOLUÇÃO

O primeiro passo para resolver o balanço de componentes é fazer uma tabela estequiométrica:

Componente	Inicial	Varição	Final
$C_3H_6$ (A)	$N_A^0$	$-\xi_A$	0
$CH_4$ (B)	$N_B^0$	$-\xi_A$	0
$C_4H_{10}$ (C)	0	$+\xi_A$	$N_C$

Como o propeno e o metano foram alimentados ao reator em proporção estequiométrica então:

$$N_A^0 = N_B^0 \quad (1)$$

Pelo balanço molar do propeno temos que:

$$N_A^0 - \xi_A = 0 \rightarrow N_A^0 = \xi_A \quad (2)$$

Pelo balanço molar do butano temos que:

$$0 + \xi_A = N_C \rightarrow N_C = \xi_A = N_A^0 \quad (3)$$

O número de moles de propeno alimentado ao reator é dado por:

$$\dot{N}_A^0 = \frac{\dot{m}_A}{PM_A} = \frac{5 \frac{\text{ton}}{\text{h}} \cdot \frac{1000000 \text{g}}{\text{ton}}}{42 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 119048 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad (4)$$

A quantidade de metano a ser alimentada será de 119048 mol/h, ou:

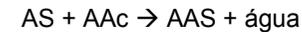
$$\dot{m}_B = \dot{N}_B^0 \cdot PM_B = 119048 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \cdot 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{ton}}{1000000\text{g}} = 1,9 \frac{\text{ton}}{\text{h}} \quad (5)$$

A produção de butano também será de 119048 mol/h, ou

$$\dot{m}_C = \dot{N}_C \cdot PM_C = 119048 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \cdot 58 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{ton}}{1000000\text{g}} = 6,9 \frac{\text{ton}}{\text{h}} \quad (6)$$

### EXEMPLO 2.5

Um reator para produção de ácido acetil salicílico (AAS) é alimentado com 200 mols de ácido salicílico (AS) e com 320 mols de anidrido acético (AAc). Após uma hora, 60% do AS foram convertidos em produtos (AAS e água) de acordo com a reação:



Calcule: (a) quantidade de AAS produzida [em mol], (b) a quantidade de AAc que restou no reator [em mol], (c) a fração molar de cada componente ao final da reação.

### RESOLUÇÃO

O primeiro passo para resolver o balanço de componentes é fazer uma tabela estequiométrica:

Componente	Inicial	Varição	Final
AS (A)	$N_A^0 = 200 \text{ mol}$	$- \xi_A$	$N_{A/A} = 0,60 \cdot N_A^0$
AAc (B)	$N_B^0 = 320 \text{ mol}$	$- \xi_A$	$N_B$
AAS (C)	0	$+ \xi_A$	$N_C$
Água (D)	0	$+ \xi_A$	$N_D$

Pelo balanço molar do ácido salicílico (A) temos que:

$$N_A^0 - \xi_A = N_A \quad (1)$$

$$N_A^0 - \xi_A = 0,60 \cdot N_A^0 \quad (2)$$

$$N_A^0 - \xi_A = 0,60 \cdot 200 = 120\text{mol} \quad (3)$$

$$\xi_A = N_A^0 - 120\text{mol} \quad (4)$$

$$\xi_A = 200 - 120 = 80\text{mol} \quad (5)$$

Pelo balanço molar do ácido acetil salicílico (C) temos que:

$$0 + \xi_A = N_C \quad (6)$$

$$N_C = \xi_A = 80\text{mol} \quad (7)$$

Pelo balanço molar do anidrido acético (B) temos que:

$$N_B^0 - \xi_A = N_B \quad (8)$$

$$N_B = N_B^0 - \xi_A = 320 - 80 = 240 \text{ mol} \quad (9)$$

Pelo balanço molar da água (D) temos que:

$$0 + \xi_A = N_D \quad (10)$$

$$N_D = \xi_A = 80 \text{ mol} \quad (11)$$

### EXEMPLO 2.6

A amônia é um subproduto indesejável em alguns processos químicos. Sua liberação junto com efluentes gasosos não é permitida devido a seu cheiro e irritação causada. Uma coluna de absorção pode ser usada para absorver a amônia de uma corrente gasosa (ar-amônia) usando água como líquido absorvente. Um efluente gasoso possui 20% em mola de amônia e 99% desta amônia deve ser removida da corrente de ar. Calcule a quantidade mínima de água necessária para absorver a amônia sabendo que o fluxo de gás é de 600 m<sup>3</sup>/h e a solubilidade máxima de amônia em água é de 12 g/g água a 30°C e 1 atm. Qual a fração molar de amônia remanescente na corrente de ar?

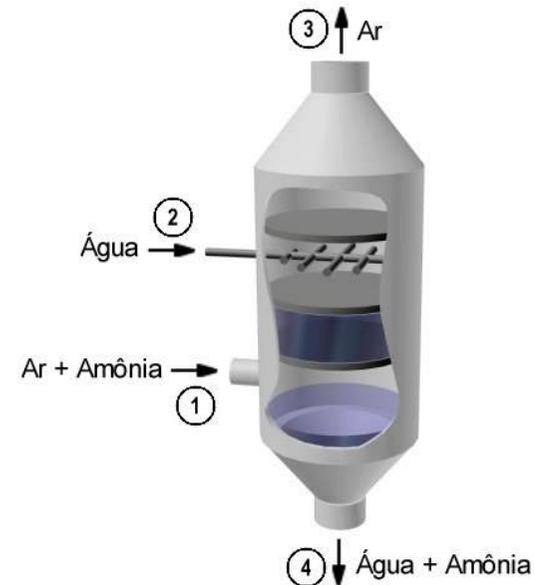


Figura 2.4. Lavador de gases.

### RESOLUÇÃO

O fluxo molar da corrente 1 é obtido através da lei dos gases ideais:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{R \cdot T} = \frac{1}{0,082 \cdot 303} = 0,04025 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (2)$$

$$\dot{N}_1 = \dot{q}_1 \cdot \frac{n}{V} = 600000 \frac{\text{L}}{\text{h}} \cdot 0,04025 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 24150 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad (3)$$

Pelo balanço molar da amônia temos que:

$$0 = \dot{N}_1^{\text{AM}} - \dot{N}_3^{\text{AM}} - \dot{N}_4^{\text{AM}} \quad (4)$$

como 99% (em mol) de amônia deve ser removidos da corrente 1:

$$\dot{N}_3^{\text{AM}} = 0,01 \cdot \dot{N}_1^{\text{AM}} \quad (5)$$

isolando o fluxo molar de amônia na corrente quatro:

$$\dot{N}_4^{\text{AM}} = \dot{N}_1^{\text{AM}} - 0,01 \cdot \dot{N}_1^{\text{AM}} \quad (6)$$

$$\dot{N}_4^{\text{AM}} = 0,99 \cdot \dot{N}_1^{\text{AM}} \quad (7)$$

$$\dot{N}_4^{\text{AM}} = 0,99 \cdot \dot{N}_1^{\text{AM}} = 0,99 \cdot 0,20 \cdot 24150 \frac{\text{mol}}{\text{h}} = 4781,7 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad (8)$$

Como estamos trabalhando em unidades mol/h devemos transformar a solubilidade da amônia em água de g amônia/g água para mol amônia/mol água:

$$S_{\text{AM}} = 0,12 \frac{\text{g}_{\text{AM}}}{\text{g}_{\text{AG}}} \cdot \frac{18 \text{ g}_{\text{AG}}}{1 \text{ mol}_{\text{AG}}} \cdot \frac{1 \text{ mol}_{\text{AM}}}{17 \text{ g}_{\text{AM}}} = 0,1271 \frac{\text{mol}_{\text{AM}}}{\text{mol}_{\text{AG}}} \quad (9)$$

Pelo balanço molar da água temos que:

$$0 = \dot{N}_2^{\text{AG}} - \dot{N}_4^{\text{AG}} \quad (10)$$

$$\dot{N}_2^{\text{AG}} = \dot{N}_4^{\text{AG}} = \frac{\dot{N}_4^{\text{AM}}}{S_{\text{AM}}} \quad (11)$$

$$\dot{N}_2^{\text{AG}} = \frac{\dot{N}_4^{\text{AM}}}{S_{\text{AM}}} = 4781,7 \frac{\text{mol}_{\text{AM}}}{\text{h}} \cdot \frac{1}{0,1271} \frac{\text{mol}_{\text{AG}}}{\text{mol}_{\text{AM}}} \quad (12)$$

$$\dot{N}_2^{\text{AG}} = 37621,6 \frac{\text{mol}_{\text{AG}}}{\text{h}} \quad (13)$$

A fração molar de amônia remanescente na corrente de ar pode ser calculada pelo balanço molar do ar:

$$0 = \dot{N}_1^{\text{AR}} - \dot{N}_3^{\text{AR}} \quad (10)$$

$$\dot{N}_1^{\text{AR}} = \dot{N}_3^{\text{AR}} = \dot{N}_3 \cdot x_3^{\text{AR}} \quad (11)$$

$$\dot{N}_1^{\text{AR}} = \dot{N}_3 \cdot (1 - x_3^{\text{AM}}) \quad (12)$$

$$\dot{N}_1^{\text{AR}} = \dot{N}_3 - \dot{N}_3 \cdot x_3^{\text{AM}} \quad (13)$$

Isolando o termo da fração molar de amônia na corrente 3 temos:

$$x_3^{\text{AM}} = \frac{\dot{N}_3 - \dot{N}_1^{\text{AR}}}{\dot{N}_3} \quad (14)$$

O fluxo molar da corrente 3 por sua vez é a soma dos fluxos de ar e amônia nesta corrente:

$$\dot{N}_3 = \dot{N}_3^{\text{AR}} + \dot{N}_3^{\text{AM}} \quad (15)$$

E o fluxo molar de amônia na corrente 3 é igual a 1% do fluxo de amônia na corrente 1.

$$\dot{N}_3^{\text{AM}} = 0,01 \cdot \dot{N}_1^{\text{AM}} \quad (16)$$

Substituindo na equação 14:

$$x_3^{\text{AM}} = \frac{\dot{N}_1^{\text{AR}} + 0,01 \cdot \dot{N}_1^{\text{AM}} - \dot{N}_1^{\text{AR}}}{\dot{N}_1^{\text{AR}} + 0,01 \cdot \dot{N}_1^{\text{AM}}} \quad (17)$$

$$x_3^{\text{AM}} = \frac{0,01 \cdot 0,20 \cdot 24150}{0,80 \cdot 24150 + 0,01 \cdot 0,20 \cdot 24150} \quad (18)$$

$$x_3^{\text{AM}} = 0,0025 \quad (19)$$

## EXERCÍCIOS

2.1. Em um trecho de tubulação, duas tubulações (A e B) convergem através de um “tê” misturador para uma terceira (C) tubulação. Determine a densidade de um líquido na tubulação de saída (Figura 2.5).

Dados:

vazão mássica no tubo A = 1000 kg/h

vazão mássica no tubo B = 1200 kg/h

velocidade média de escoamento no tubo C = 2 m/s.

diâmetro do tubo C = 0,038 m

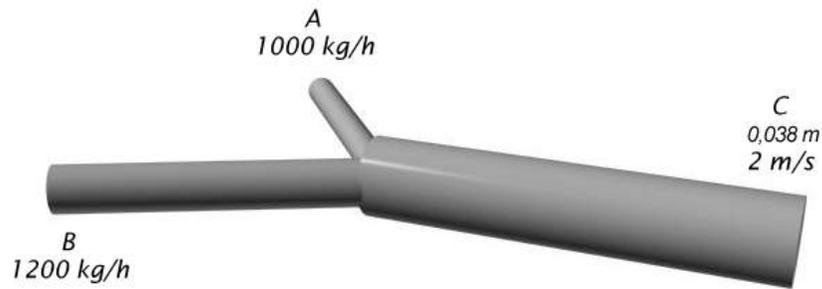


Figura 2.5. Tê misturador.

Resp:  $\rho = 270 \text{ kg/m}^3$ .

2.2. Para-xileno é utilizado no processo de produção de ácido tereftálico (um intermediário do poliéster). Uma indústria possui um tanque completo com p-xileno e este é bombeado para a fábrica numa vazão de  $20 \text{ m}^3/\text{h}$ . Deseja-se saber por quantos dias é possível manter a produção de ácido tereftálico com o p-xileno contido no reservatório.

Dados:

Densidade do p-xileno a  $25^\circ\text{C} = 856,9 \text{ kg/m}^3$ .

Nível inicial de p-xileno no tanque = 25 m

Área do reservatório =  $707 \text{ m}^2$

Resp: 36,8 dias.

2.3. Um processo químico consome  $20 \text{ kg/h}$  de etanol. Um tanque de mistura é posicionado antes do reator e recebe etanol hidratado de dois pontos do processo onde é recuperado. A primeira corrente (1) de reciclo é composto

de álcool a 60% (em massa) e entra no tanque de mistura a uma vazão de  $10 \text{ kg/h}$ . Uma segunda corrente (2) entra no tanque de mistura e é composto de álcool a 40% (em massa) entrando a uma vazão de  $15 \text{ kg/h}$ . Calcule a quantidade de álcool hidratado a 93% (em massa) (corrente 3) que deve ser alimentado ao tanque para que  $20 \text{ kg/h}$  de etanol seja enviado ao reator. Calcule também a fração mássica de etanol na corrente que sai para o reator.

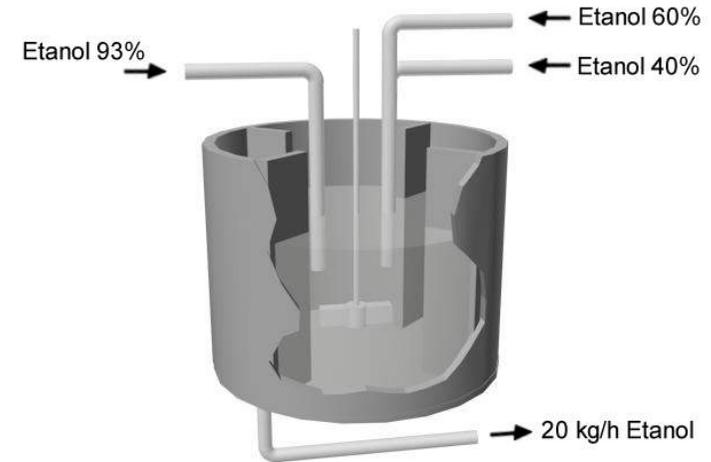
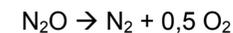


Figura 2.6. Tanque de mistura.

Resp: a)  $m_1 = 8,60 \text{ kg/h}$ ; b)  $\phi_4 = 0,595$

2.4. A decomposição térmica do óxido nitroso é dada pela reação:



e ocorre a  $1030 \text{ K}$  e  $1 \text{ atm}$ .

Se  $0,1 \text{ kg/h}$  de  $\text{N}_2\text{O}$  for tratado, qual é o fluxo volumétrico de  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  que deixam o reator? Considere os gases como ideais.

Resp: a)  $V_{\text{N}_2} = 191,9 \text{ L/h}$ ; b)  $V_{\text{O}_2} = 95,9 \text{ L/h}$

2.5. Butano, um dos componentes do gás de cozinha, pode ser produzido a partir da reação:



Qual a quantidade de metano (kg/h) que deve ser alimentado ao reator para processar 5 ton/h de propeno, sabendo que a reação é completa? Qual a produção de butano?

*Resp: a) 1904,8 kg/h; b) 6,9 ton/h*

**2.6.** A reação química para a hidrogenação do benzeno para produção de ciclohexano ocorre a 478 K e 27 atm com um excesso de 100% de hidrogênio. Se a conversão de benzeno em ciclohexano é de 60% e deseja-se produzir 3,6 ton/h de ciclohexano, calcule:

- A vazão volumétrica de hidrogênio na entrada do reator (478 K e 27 atm)
- Consumo de benzeno pela reação (ton/h)
- Fração molar de hidrogênio, benzeno e ciclohexano na saída do reator.

Dados: Todos os produtos entram e saem do reator a 478 K e 27 atm.

Reação química:  $C_6H_6 + 3 H_2 \rightarrow C_6H_{12}$

O hidrogênio se comporta como gás ideal

*Resp: a) 622,2 m<sup>3</sup>/h; b) 3,34 ton/h;  
c)  $x_{H_2} = 0,077$ ;  $x_B = 0,808$ ;  $x_C = 0,115$*

**2.7.** Alguns processos de fermentação aeróbia requerem um fluxo de água saturada com oxigênio. Nestes processos o oxigênio pode ser borbulhado diretamente no caldo de fermentação ou pode ser borbulhado em um tanque em separado por onde água ou caldo de fermentação passa continuamente. Considerando um processo onde o oxigênio é borbulhado continuamente num tanque por onde água passa sob fluxo constante, calcule a quantidade de oxigênio absorvido pela água. O processo ocorre com o borbulhamento de oxigênio puro a 1,0 atm de pressão num sistema passando água a 25°C. A vazão de água pelo tanque é igual a 200 L/h e contém  $1,320 \cdot 10^{-5}$  g de oxigênio dissolvido por g de água. A fração molar de oxigênio na água pode ser calculada pela Lei de Henry:

$$p = H \cdot x$$

onde  $x$  é a fração molar de oxigênio dissolvido na água,  $H$  é a constante de Henry ( $4,38 \cdot 10^4$  atm) e  $p$  é a pressão do sistema.

Dados: densidade da água = 1000 g/L

*Resp: 5,478 g/h*

## PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA CONSERVAÇÃO DA ENERGIA

### 3.1. BALANÇO DE ENERGIA

Da mesma forma que a lei de conservação de massa, a lei de conservação de energia diz que energia não se cria, não se perde, mas um tipo de energia pode ser transformado em outro tipo de energia, como por exemplo, calor pode ser transformado em trabalho. Desta forma, a energia total presente em um processo também é uma quantidade conservativa, e isso é, em linhas gerais, o que afirma a Primeira Lei da Termodinâmica.

O equacionamento do balanço de energia é mais complicado do que para o balanço de massa, sendo que se deve considerar a energia na forma de calor, na forma de trabalho e a energia contida nas moléculas que estão no sistema e nas moléculas que entram e saem do sistema.

$$\left( \begin{array}{c} \text{acúmulo} \\ \text{de energia} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{entra de} \\ \text{energia} \\ \text{com o fluxo} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{sai de} \\ \text{energia} \\ \text{com o fluxo} \end{array} \right) + (\text{calor}) + (\text{trabalho})$$

ou de forma matemática:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{E}_{\text{entra}} - \dot{E}_{\text{sai}} + \dot{Q} + \dot{W} \quad (3.1)$$

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^{NC} \dot{m}_i \cdot \hat{E}_i + \dot{Q} + \dot{W} \quad (3.2)$$

E	energia [J]
$\dot{Q}$	fluxo de calor [J. $\theta^{-1}$ ]
$\dot{W}$	fluxo de trabalho [J. $\theta^{-1}$ ]

Semelhante a convenção adotada no balanço de massa, as quantidades de energia são positivas se elas entram no sistema, e negativas se elas saem do sistema.

energia entrando no sistema	energia saindo do sistema
+	-

A energia contida nas moléculas pode ser dividida em energia interna, energia potencial e energia cinética. A energia interna representa a energia de uma substância associada aos movimentos, interações e ligações dos seus elementos constituintes. A energia cinética e a energia potencial são formas de energia relacionadas ao movimento e à posição do sistema em relação a um referencial externo.

$$\dot{E} = \dot{m} \cdot (\hat{U} + \hat{E}_C + \hat{E}_P) \quad (3.3)$$

$E_C$	energia cinética [J.kg <sup>-1</sup> ]
$E_P$	energia potencial [J.kg <sup>-1</sup> ]
U	energia interna [J.kg <sup>-1</sup> ]

onde

$$\hat{E}_C = \frac{v^2}{2} \quad (3.4)$$

$$\hat{E}_P = g \cdot h \quad (3.5)$$

g	aceleração da gravidade [m.s <sup>-1</sup> ]
h	altura em relação a um referencial [m]
v	velocidade [m.s <sup>-1</sup> ]

O transporte de energia pode ser feito na forma de calor,  $\dot{Q}$ , quando há uma diferença de temperatura entre o sistema e as vizinhanças. Se calor é transferido das vizinhanças para o sistema, então o fluxo de calor possui sinal positivo; caso o sistema transfira calor para as vizinhanças, então o valor do fluxo de calor é negativo.

calor entrando no sistema	calor saindo do sistema
+	-

O trabalho ( $\dot{W}$ ) é outra forma de energia em trânsito que pode ser realizado basicamente de três modos: trabalho de eixo, trabalho de pistão e trabalho de fluxo.

$$\dot{W} = \dot{W}_S + \dot{W}_P + \dot{W}_F \quad (3.6)$$

$$\dot{W}_P = -P \cdot dV \quad (3.7)$$

$$\dot{W}_F = \sum_{i=1}^{NC} \dot{m}_i \cdot P \cdot V \quad (3.8)$$

$W_F$	trabalho de fluxo [J]
$W_P$	trabalho de pistão [J]
$W_S$	trabalho de eixo [J]
$\dot{W}_F$	trabalho de fluxo [ $J \cdot \theta^{-1}$ ]
$\dot{W}_P$	trabalho de pistão [ $J \cdot \theta^{-1}$ ]
$\dot{W}_S$	trabalho de eixo [ $J \cdot \theta^{-1}$ ]

O trabalho de eixo resulta da ação de uma força mecânica dentro do sistema, não havendo deformação das fronteiras do sistema. Quando há do movimento (deformação) das fronteiras do sistema devido à atuação de uma força então trabalho é realizado na forma de trabalho de pistão.

trabalho fornecido ao sistema pela vizinhança +	trabalho realizado pelo sistema na vizinhança -
---	---

Num processo de escoamento, o deslocamento de uma porção de fluido realiza trabalho na porção de fluido a sua frente e por sua vez também sobre a ação do trabalho do fluido anterior. Desta forma, se há passagem de fluido pelo sistema, o fluido que está entrando irá realizar um trabalho no sistema e o fluido que está saindo irá realizar um trabalho nas vizinhanças.

A Primeira Lei da Termodinâmica pode ser representada pela equação geral da conservação da energia:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^{NC} \dot{m}_i (\hat{U} + \hat{E}_C + \hat{E}_P)_i + \dot{Q} + \dot{W}_S + \dot{W}_P + \sum_{i=1}^{NC} \dot{m}_i \cdot (P \cdot V)_i \quad (3.9)$$

Uma função de estado importante na termodinâmica é a entalpia de um sistema (H), que é equivalente à soma da energia interna U e do produto PV.

$$H = U + P \cdot V \quad (3.10)$$

Substituindo essa definição no balanço de energia, a Equação 3.9 pode ser escrita de forma mais compacta:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^{NC} \dot{m}_i (\hat{H} + \hat{E}_C + \hat{E}_P)_i + \dot{Q} + \dot{W}_S + \dot{W}_P \quad (3.11)$$

A variação do conteúdo de energia do sistema num intervalo de tempo finito  $\Delta t$  é encontrada integrando-se a equação do balanço de energia entre os tempos t e t+ $\Delta t$ .

### 3.2. CAPACIDADE CALORÍFICA

A entalpia de um fluido real depende da sua temperatura e de sua pressão. A capacidade calorífica à pressão constante ( $C_p$ ) é definida como o quociente entre a variação da entalpia e a variação de temperatura, e é utilizada para calcular a entalpia do sistema a uma temperatura e pressão qualquer.

$$C_p(T, P) = \left[ \frac{\partial H(T, P)}{\partial T} \right]_P \quad (3.12)$$

Para fluidos ideais, pode-se considerar que a capacidade calorífica a pressão constante e a entalpia são apenas função da temperatura do sistema.

A entalpia para muitos fluidos pode ser encontrada em tabelas de propriedades dos fluidos em diversos livros como: Perry, R.H. & Green, D. Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill, New York, 1984; e Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E, The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New York, 1987.

Os valores de entalpia são tabelados a temperatura de 298 K (25°C) e para se calcular a entalpia de um fluido a uma temperatura T qualquer, pode-se utilizar a equação:

$$H(T) = \int_{298K}^T C_p dT \quad (3.13)$$

A variação de entalpia entre duas temperaturas pode ser calculada usando-se a equação:

$$\Delta H = H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT \quad (3.14)$$

É importante salientar que as equações 3.13 e 3.14 só podem ser usadas quando não há mudança de fase na faixa de temperaturas sendo considerada para o fluido.

Análoga à entalpia, a energia interna de um fluido real também depende da sua temperatura e de sua pressão. A capacidade calorífica a volume constante ( $C_v$ ) é definida como o quociente entre a variação da energia interna e a variação de temperatura, e é utilizada para calcular a energia interna do sistema a uma temperatura e pressão qualquer.

$$C_v(T, P) = \left[ \frac{\partial U(T, P)}{\partial T} \right]_V \quad (3.15)$$

Para fluidos ideais, pode-se considerar que a capacidade calorífica a volume constante e a energia interna são apenas função da temperatura do sistema. Os valores de energia interna são tabelados a temperatura de 298 K (25°C) e para se calcular a energia interna de um fluido a uma temperatura  $T$  qualquer, pode-se utilizar a equação:

$$U(T) = \int_{298K}^T C_v \, dT \quad (3.16)$$

A variação de energia interna entre duas temperaturas pode ser calculada usando-se a equação:

$$\Delta U = U(T_2) - U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_v \, dT \quad (3.17)$$

Do balanço de energia para os processos à pressão constante, sem escoamento e na ausência de trabalho de eixo, o calor trocado é equivalente à variação de entalpia do sistema; por outro lado, para os processos a volume constante sem escoamento e na ausência de trabalho de eixo, é a variação da energia interna que se iguala ao calor trocado na mudança de estado.

### 3.3. CALOR LATENTE

Para um fluido sofrer uma mudança de estado (ou mudança de fase), energia deve ser fornecida para as moléculas do fluido quando elas passam do estado sólido para o líquido, do estado líquido para o gasoso ou do estado sólido para o gasoso. Por outro lado, energia deve ser removida das moléculas do fluido quando elas fazem o caminho inverso, ou seja, passam do estado gasoso para o líquido, do estado líquido para o sólido ou do estado gasoso para o sólido.

Esta energia que deve ser fornecida ou retirada das moléculas do fluido é conhecida como calor latente ( $\lambda$ ) e é geralmente bem maior do que a energia que deve ser fornecida ou retirada das moléculas do fluido quando este está sendo aquecido ou resfriado sem que haja mudança de estado (energia conhecida como calor sensível).

Durante a mudança de estado, conforme energia vai sendo fornecida para as moléculas a entalpia do sistema aumenta, porém a temperatura do fluido permanece constante. A temperatura do fluido só voltará a aumentar quando todas as moléculas do fluido tiverem mudado de estado (Figure 3.1).

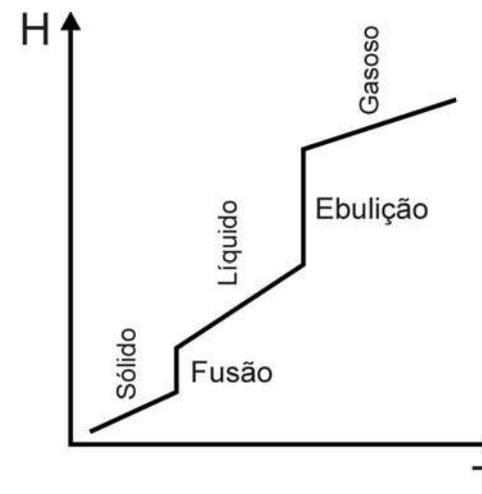


Figura 3.1. Variação da entalpia e da temperatura durante as mudanças de estado físico da matéria.

Como as energias necessárias para fazer a mudança de estado do estado sólido para o líquido, do estado líquido para o gasoso e do estado sólido para o gasoso são diferentes, definimos três tipos de calor latente:

- Calor latente de fusão: é a energia necessária para realizar a mudança de estado de um fluido do estado sólido para o estado líquido.
- Calor latente de ebulição: é a energia necessária para realizar a mudança de estado de um fluido do estado líquido para o estado gasoso.
- Calor latente de sublimação: é a energia necessária para realizar a mudança de estado de um fluido do estado sólido para o estado gasoso.

A variação de entalpia entre dois estados físicos da matéria pode ser calculada usando-se a equação:

$$\Delta H = H(\text{estado } 2) - H(\text{estado } 1) = \lambda \quad (3.18)$$

$\lambda$  calor latente [J/mol]

Por sua vez, a variação de entalpia entre duas temperaturas quando ocorre uma mudança de fase ao longo desta faixa de temperaturas pode ser calculada usando-se a equação:

$$\Delta H = H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_{ME}} C_{p1} dT + \lambda + \int_{T_{ME}}^{T_2} C_{p2} dT \quad (3.19)$$

$C_{p1}$  capacidade calorífica do fluido no estado físico 1 [J/mol.K]  
 $C_{p2}$  capacidade calorífica do fluido no estado físico 2 [J/mol.K]  
 $T_{ME}$  temperatura na qual ocorre a mudança de estado

### 3.4. CALOR DE REAÇÃO

Nos sistemas em que há a transformação de reagentes em produtos, através de uma reação química, o balanço de energia irá depender das entalpias dos reagentes que entram no reator e dos produtos que saem do reator. Em geral a entalpia dos reagentes é diferente da entalpia dos produtos, havendo liberação ou absorção de calor pela reação.

Se o somatório das entalpias dos reagentes for maior que o somatório da entalpia dos produtos então haverá liberação de energia durante a reação química (reação exotérmica). Caso o somatório das entalpias dos reagentes for menor que o somatório da entalpia dos produtos então haverá absorção de

energia durante a reação química (reação endotérmica). Esta diferença de entalpia entre os produtos e reagentes é conhecido como calor de reação.

$\Sigma_{\text{REAGENTES}} > \Sigma_{\text{PRODUTOS}}$   
há liberação de calor  
reação exotérmica

$\Sigma_{\text{REAGENTES}} < \Sigma_{\text{PRODUTOS}}$   
há absorção de calor  
reação endotérmica

O calor de reação é definido como:

$$\Delta H_R = \Sigma H_{\text{PRODUTOS}} - \Sigma H_{\text{REAGENTES}} \quad (3.20)$$

$\Delta H_R$  calor de reação [J/mol]

Dada uma reação química:



$\nu_i$  coeficiente estequiométrico de i

O calor de reação será dado por:

$$\Delta H_R = \nu_A \cdot H_A + \nu_B \cdot H_B - \nu_C \cdot H_C - \nu_D \cdot H_D \quad (3.22)$$

Como vimos anteriormente, os valores de entalpia são tabelados a 298 K (25°C) e desta forma o calor de reação poderá ser facilmente calculado para esta temperatura.

$$\Delta H_R(298K) = \Sigma H_{\text{PRODUTOS}}(298K) - \Sigma H_{\text{REAGENTES}}(298K) \quad (3.23)$$

Para se calcular o calor de reação a uma temperatura T qualquer, basta calcular a entalpia de um fluido a uma temperatura T qualquer usando a equação 3.13.

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(298K) + \sum_{\text{PROD } 298K}^T \int C_p dT - \sum_{\text{REAG } 298K}^T \int C_p dT \quad (3.24)$$

Para a reação mostrada na equação 3.21, teremos que o calor de reação será igual a:

$$\Delta H_R(298K) = v_A \cdot H_A(298K) + v_B \cdot H_B(298K) - v_C \cdot H_C(298K) - v_D \cdot H_D(298K) \quad (3.25)$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(298K) + v_A \cdot \int_{298K}^T C_{pA} dT + v_B \cdot \int_{298K}^T C_{pB} dT - v_C \cdot \int_{298K}^T C_{pC} dT - v_D \cdot \int_{298K}^T C_{pD} dT \quad (3.26)$$

### Balancos de Energia com Reatores Químicos

O equacionamento do balanço de energia quanto existe reação química é, a princípio, iguala ao equacionamento do balanço de energia sem reação química. Porém como a entalpia das moléculas que são consumidas e das que são produzidas são diferentes, temos que tomar muito cuidado com os termos (acúmulo de energia), (entra de energia com o fluxo) e (sai de energia com o fluxo).

$$\left( \begin{array}{c} \text{acúmulo} \\ \text{de energia} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{entra de} \\ \text{energia} \\ \text{com o fluxo} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{sai de} \\ \text{energia} \\ \text{com o fluxo} \end{array} \right) + (\text{calor}) + (\text{trabalho})$$

ou na forma matemática:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^{NC} \dot{m}_i (\hat{H} + \hat{E}_C + \hat{E}_P)_i + \dot{Q} + \dot{W}_S + \dot{W}_P \quad (3.27)$$

Dependendo do tipo do reator químico, o balanço de energia será um pouco diferente, pois existem reatores que operam de forma contínuo e os que operam em batelada.

O reator batelada funciona como uma “panela de pressão”, onde os reagentes são alimentados ao reator, fecha-se o reator e após um certo tempo os produtos e reagentes não reagidos são removidos do reator. Neste tipo de reator, não há trabalho de pistão ( $W_P = 0$ ), o trabalho de eixo (provido pelo agitador) pode geralmente ser desprezado ( $W_S = 0$ ) e não há fluxo de entrada e saída de produtos e reagentes ( $m = 0$ ). Desta forma, o balanço de energia é dado por:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} \quad (3.28)$$

$$\frac{d(U + E_C + E_P)}{dt} = \dot{Q} \quad (3.29)$$

Frente ao tamanho da energia interna dos componentes, as energias cinéticas e potencial podem ser desconsideradas:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} \quad (3.30)$$

Substituindo a energia interna pela entalpia, usando a equação:

$$H = U + PV \quad (3.31)$$

teremos:

$$\frac{d(H - PV)}{dt} = \dot{Q} \quad (3.32)$$

aplicando a distributiva:

$$\frac{dH}{dt} - \frac{PdV}{dt} - \frac{VdP}{dt} = \dot{Q} \quad (3.33)$$

As reações em reatores batelada geralmente ocorrem a pressão constante ( $dP = 0$ ) e o reator em um volume constante ( $dV = 0$ ):

$$\frac{dH}{dt} = \dot{Q} \quad (3.34)$$

onde H é a entalpia total dos componentes no reator, e a diferença de entalpia (dH) será proporcional ao  $\Delta H_R$ .

Para obter o valor do fluxo de calor sendo liberado ou absorvido pelo reator (Q) devemos analisar conjuntamente o balanço de energia (Eq. 3.34) e balanço de massa para a reação, resolvendo ao mesmo tempo as duas equações.

No reator contínuo reagentes são continuamente alimentados do reator e produtos e reagentes não consumidos são também continuamente removidos do reator. Neste tipo de reator considera-se que a concentração dos componentes na

saída do reator é igual à concentração no interior do reator. No reator contínuo não há trabalho de pistão ( $W_P = 0$ ), o trabalho de eixo (provido pelo agitador) pode geralmente ser desprezado ( $W_S = 0$ ), as energias cinéticas e potencial podem ser desprezadas, pois seus valores serão muito inferiores aos valores e variação da entalpia dos componentes entrando e saindo do reator, e não há acúmulo de energia no reator. Desta forma, o balanço de energia é dado por:

$$0 = \sum_{i=1}^{NC} \dot{m}_i \cdot H_i + \dot{Q} \quad (3.35)$$

$$0 = \sum_{ENTRA} \dot{m}_i \cdot H_i - \sum_{SAI} \dot{m}_i \cdot H_i + \dot{Q} \quad (3.36)$$

Podemos, a princípio considerar que os componentes que entram no reator são somente reagentes então:

$$0 = \dot{m}_1 \cdot H_R - \sum_{SAI} \dot{m}_i \cdot H_i + \dot{Q} \quad (3.37)$$

O fluxo de saída do reator é composto de produtos e reagentes não consumidos, onde a entalpia total do fluxo de saída será dependente da conversão dos reagentes em produtos:

$$\sum_{SAI} H_i = X \cdot H_p + (1 - X) \cdot H_R \quad (3.38)$$

$H_p$	entalpia dos produtos [J/mol ou J/g]
$H_R$	entalpia dos reagentes [J/mol ou J/g]
$X$	conversão

$$0 = \dot{m}_1 \cdot H_R - \dot{m}_2 \cdot [X \cdot H_p + (1 - X) \cdot H_R] + \dot{Q} \quad (3.39)$$

Como geralmente não se deseja que haja acúmulo de massa no interior do reator, então  $m_1 = m_2$  (em massa – o número de moles poderá ser diferente).

$$0 = \dot{m} \cdot [H_p - X \cdot H_p - (1 - X) \cdot H_R] + \dot{Q} \quad (3.40)$$

$$0 = \dot{m} \cdot [H_R - H_R + X \cdot H_R - X \cdot H_p] + \dot{Q} \quad (3.41)$$

$$0 = \dot{m} \cdot [X \cdot H_R - X \cdot H_p] + \dot{Q} \quad (3.42)$$

$$0 = \dot{m} \cdot X \cdot [H_R - H_p] + \dot{Q} \quad (3.43)$$

O calor de reação é definido como a diferença entre a entalpia dos produtos e a entalpia dos reagentes ( $H_P - H_R$ ), portanto:

$$0 = \dot{m} \cdot X \cdot (-\Delta H_R) + \dot{Q} \quad (3.44)$$

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot X \cdot \Delta H_R \quad (3.45)$$

Analisando o fluxo de calor ( $Q$ ) temos que se a reação for exotérmica ( $\Delta H_R < 0$ ), o fluxo de calor será negativo ( $Q < 0$ ) indicando que a reação está liberando calor e para manter uma temperatura constante calor deve ser removido do reator. Por outro lado, se a reação for endotérmica ( $\Delta H_R > 0$ ), o fluxo de calor será positivo ( $Q > 0$ ) indicando que a reação está absorvendo calor e para manter uma temperatura constante calor deve ser fornecido para o reator.

**EXEMPLO 3.1**

Ao passar por uma turbina adiabática (Figura 3.2), vapor inicialmente a 500°C e 3,5 MPa se expande até 200°C e 0,3 MPa, para gerar 750 kW. Qual deve ser a vazão de vapor para se atender a essa demanda?

Dados: para o vapor, nas condições iniciais,  $H_1 = 3450,9$  kJ/kg; nas condições finais,  $H_2 = 2865,6$  kJ/kg;  $1 \text{ kW} = 1 \text{ kJ/s}^{-1}$ .

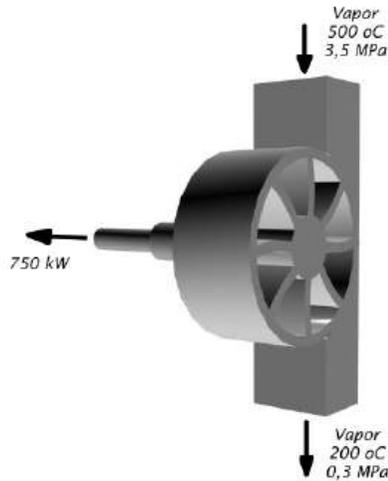


Figura 3.2. Turbina adiabática movida a vapor.

**RESOLUÇÃO**

Do balanço geral de massa, Eq. 2.1, obtém-se:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \quad (2.1)$$

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 \quad (1)$$

Na equação (1), o sub-índice 1 refere-se à vazão de entrada da turbina e o sub-índice 2, à vazão de saída.

$$\frac{dm}{dt} = 0 \quad \text{processo ocorre no estado estacionário} \quad (2)$$

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 \quad (3)$$

Da Eq. 3.11, o balanço de energia fornece:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot (\hat{H} + \hat{E}_C + \hat{E}_P)_i + \dot{Q} - \dot{W}_S + \dot{W}_P \quad (3.11)$$

Uma vez que o processo ocorre em estado estacionário:

$$\frac{dE}{dt} = 0 \quad (4)$$

Dado que a turbina é adiabática ( $Q = 0$ ), desprezando as energias cinéticas e potencial, e sabendo que não há trabalho de pistão, obtém-se:

$$\dot{m}_1 \cdot \hat{H}_1 - \dot{m}_1 \cdot \hat{H}_2 - \dot{W}_S = 0 \quad (5)$$

Substituindo na equação (5) os valores das entalpias inicial e final e da potência da turbina (lembrando que para esse equipamento ela é negativa), tem-se:

$$\dot{m}_1 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 3450,9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - \dot{m}_1 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 2865,6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 750 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} = 0 \quad (6)$$

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = 1,3 \text{ kg/s} \quad (7)$$

**EXEMPLO 3.2**

Água inicialmente a 40°C é bombeada a partir de um tanque de armazenagem a uma vazão de 100 kg/min e deve atingir um segundo tanque, localizado 25 m acima do primeiro, a 25°C (Figura 3.3).

Qual deve ser a potência da bomba utilizada nesse transporte de água, se no caminho entre o primeiro e o segundo tanques ocorre uma perda de calor à taxa de 200 kJ/s?

Dados: entalpia da água líquida: 104,89 kJ/kg a 25°C,  
entalpia da água líquida: 167,50 kJ/kg a 40°C

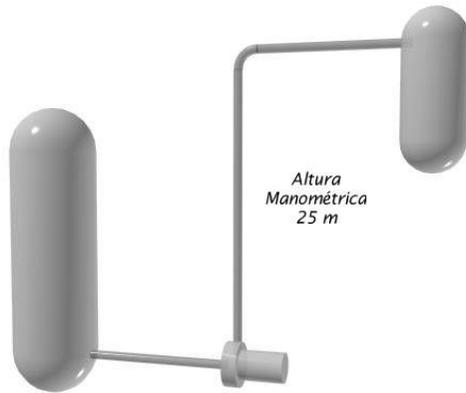


Figura 3.3. Transporte de líquido entre dois tanques de armazenagem.

**RESOLUÇÃO**

Aplicando-se o balanço geral de massa, Eq. 2.1, tem-se:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \quad (2.1)$$

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 \quad (1)$$

Na equação (1), o sub-índice 1 refere-se à vazão de entrada da bomba e o sub-índice 2, à vazão de saída. Supondo que o processo ocorra em estado estacionário, tem-se:

$$\frac{dm}{dt} = 0 \quad \text{processo ocorre no estado estacionário} \quad (2)$$

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 \quad (3)$$

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = 100 \frac{\text{kg}}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 1,67 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (4)$$

O balanço de energia é dado pela Eq. 3.11:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot (\hat{H} + \hat{E}_C + \hat{E}_P)_i - \dot{Q} + \dot{W}_S + \dot{W}_P \quad (3.11)$$

Uma vez que o processo ocorre em estado estacionário:

$$\frac{dE}{dt} = 0 \quad (5)$$

Desprezando-se os termos de energia cinética e trabalho de pistão:

$$\dot{m}_1 \cdot \hat{H}_1 - \dot{m}_1 \cdot (\hat{H}_2 + \hat{E}_{P2}) - \dot{Q} + \dot{W}_S = 0 \quad (6)$$

Substituindo na equação (6) os valores das vazões mássicas, das entalpias inicial e final, da energia potencial na saída e da perda de calor, obtém-se:

$$1,67 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 167,50 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 1,67 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot \left( 104,89 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + 9,80 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 25 \text{ m} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right) - 200 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} + \dot{W}_S = 0 \quad (7)$$

$$\dot{W}_S = 96 \text{ kW} \quad (8)$$

### EXEMPLO 3.3

Bocais são tubos com uma redução de diâmetro na extremidade de saída que proporcionam um aumento de velocidade do fluido (Figura 3.4). Dessa forma, a energia interna do fluido que passa por um bocal é parcialmente convertida em energia cinética, acarretando um aumento de velocidade do fluido e a diminuição de sua pressão.

Por possibilitar esse aumento de velocidade, esses dispositivos estão presentes em máquinas de decapagem (retirada de tinta de equipamentos), de limpeza a jato de água, em turbinas e nos sistemas de agitação de suspensões líquidas em tanques.

Quando o bocal é instalado no interior de um tubo conectado a um “tê” (no caso dos ejetores), a diminuição da pressão é suficiente para permitir o transporte de materiais particulados e até mesmo o resfriamento de outras substâncias, como nos sistemas antigos de refrigeração que utilizavam vapor para resfriar água em navios.

Calcule a velocidade de uma corrente de vapor na saída de um bocal sabendo-se que na entrada do dispositivo as condições são 300 kPa e 250°C ( $H_1 = 2967,6$  kJ/kg) e 75 m/s; e na saída, 200 kPa e 200°C ( $H_2 = 2870,5$  kJ/kg).



Figura 3.4. Bocal.

### RESOLUÇÃO

O sistema escolhido será o bocal e seu conteúdo em qualquer tempo.

Na resolução do exemplo, para representar as condições de entrada será utilizado o sub-índice 1 e para as de saída, o sub-índice 2.

Aplicando-se o balanço de massa para o bocal:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \quad (2.1)$$

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 \quad (1)$$

$$\frac{dm}{dt} = 0 \quad \text{processo ocorre no estado estacionário} \quad (2)$$

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m} \quad (3)$$

O balanço de energia no compressor na forma da Eq. 3.11 fornece:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot (\hat{H} + \hat{E}_C + \hat{E}_P)_i + \dot{Q} + \dot{W}_S + \dot{W}_P \quad (3.11)$$

Uma vez que o processo ocorre em estado estacionário:

$$\frac{dE}{dt} = 0 \quad (4)$$

Supondo que a passagem do vapor pelo bocal seja rápida o bastante para ser desprezada a troca de calor com o dispositivo:

$$\dot{Q} = 0 \quad (5)$$

Dado que o volume do bocal não se altera e que não há partes móveis:

$$\dot{W} = 0 \quad (6)$$

O desnível entre os pontos de entrada e saída do bocal pode ser desprezado e:

$$\hat{E}_{P1} = \hat{E}_{P2} = 0 \quad (7)$$

Aplicando as simplificações no balanço de energia temos:

$$\dot{m} \cdot \left( \hat{H}_1 + \frac{v_1^2}{2} \right) - \dot{m} \cdot \left( \hat{H}_2 + \frac{v_2^2}{2} \right) = 0 \quad (8)$$

Resolvendo com os dados do problema:

$$\dot{m} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \left( 2967,6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + \frac{\left( 75,0 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)^2}{2} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right) - \dot{m} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \left( 2870,5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + \frac{v_2^2}{2} \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right) = 0 \quad (9)$$

$$\frac{v_2^2}{2000} = 2970,4 - 2870,5 \quad (10)$$

$$v_2 = 447,0 \frac{\text{m}}{2} \quad (11)$$

**EXEMPLO 3.4**

Os trocadores de calor são equipamentos nos quais ocorre a transferência de energia térmica de um fluido quente para um outro de menor temperatura. Os modelos mais simples consistem em uma tubulação contida em outro tubo, nos quais os fluidos quente e frio circulam individualmente, trocando calor através da superfície externa do tubo interno.

São empregados nas indústrias químicas e petroquímicas para aquecer ou arrefecer produtos químicos, nos processos de pasteurização do leite, derivados e sucos de frutas, nos sistemas de refrigeração para conservação de alimentos e produtos industriais.

Amônia, empregada como fluido refrigerante em um processo, inicialmente a 0°C e 100 kPa ( $H_{\text{NH}_3,1} = 1472,6 \text{ kJ/kg}$ ) passa por um condensador resfriado com uma corrente de água (Figura 3.4) e o deixa a -20 °C e 75 kPa ( $H_{\text{NH}_3,2} = 1431,7 \text{ kJ/kg}$ ). A água utilizada apresenta como condições iniciais 25°C e 3,2 kPa ( $H_{\text{H}_2\text{O},1} = 104,87 \text{ kJ/kg}$ ) e 40°C e 7,4 kPa ( $H_{\text{H}_2\text{O},2} = 167,54 \text{ kJ/kg}$ ) como condições finais.

Determine a vazão de água necessária para se resfriar amônia à vazão de 5 kg/s.

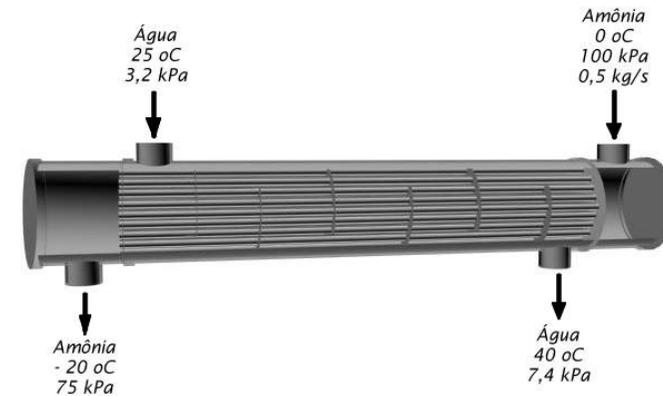


Figura 3.5. Condensador.

## RESOLUÇÃO

O sistema escolhido será o trocador de calor como um todo.

As condições de entrada são apresentadas com o sub-índice 1 e as de saída, com o sub-índice 2, tanto para a amônia como para a água.

Aplicando-se o balanço de massa para o trocador de calor:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \quad (2.1)$$

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{\text{NH}_3,1} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O},1} - \dot{m}_{\text{NH}_3,2} - \dot{m}_{\text{H}_2\text{O},2} \quad (1)$$

Supondo que a operação do trocador seja em estado estacionário:

$$\frac{dm}{dt} = 0 \quad (2)$$

$$\dot{m}_{\text{NH}_3,1} = \dot{m}_{\text{NH}_3,2} = 5 \text{ kg/s} \quad (3)$$

Pela equação (1) tem-se que:

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O},1} = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O},2} \quad (4)$$

O balanço de energia no trocador na forma da Eq. 3.11 fornece:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot (\hat{H} + \hat{E}_C + \hat{E}_P)_i + \dot{Q} + \dot{W}_S + \dot{W}_P \quad (3.11)$$

Uma vez que o processo ocorre em estado estacionário:

$$\frac{dE}{dt} = 0 \quad (4)$$

Os termos de energia cinética são desprezíveis:

$$\frac{v_{\text{NH}_3,1}^2}{2} = \frac{v_{\text{NH}_3,2}^2}{2} = \frac{v_{\text{H}_2\text{O},1}^2}{2} = \frac{v_{\text{H}_2\text{O},2}^2}{2} = 0 \quad (5)$$

Os desníveis entre os pontos de entrada e saída das correntes de amônia e água não foram fornecidos e serão desprezados:

$$\hat{E}_{P,\text{NH}_3,1} = \hat{E}_{P,\text{NH}_3,2} = \hat{E}_{P,\text{H}_2\text{O},1} = \hat{E}_{P,\text{H}_2\text{O},2} = 0 \quad (6)$$

Supondo que o trocador seja isolado das vizinhanças (as trocas de calor são internas ao equipamento):

$$\dot{Q} = 0 \quad (7)$$

Dado que o volume do trocador não se altera e que não há partes móveis:

$$\dot{W} = 0 \quad (8)$$

Aplicando as simplificações no balanço de energia temos:

$$\dot{m}_{\text{NH}_3,1} \cdot \hat{H}_{\text{NH}_3,1} - \dot{m}_{\text{NH}_3,2} \cdot \hat{H}_{\text{NH}_3,2} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O},1} \cdot \hat{H}_{\text{H}_2\text{O},1} - \dot{m}_{\text{H}_2\text{O},2} \cdot \hat{H}_{\text{H}_2\text{O},2} = 0 \quad (9)$$

$$\dot{m}_{\text{NH}_3} \cdot (\hat{H}_{\text{NH}_3,1} - \hat{H}_{\text{NH}_3,2}) + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (\hat{H}_{\text{H}_2\text{O},1} - \hat{H}_{\text{H}_2\text{O},2}) = 0 \quad (10)$$

$$5 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot \left( 1472,6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 1431,7 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot \left( 104,87 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 167,54 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) = 0 \quad (11)$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 3,3 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (12)$$

### EXEMPLO 3.5

As caldeiras são unidades geradoras de vapor d'água, e podem ser do tipo elétricas, fogo-tubulares ou água-tubulares. Nas caldeiras fogo-tubulares, a água é aquecida diretamente com os gases produzidos na queima de um combustível. As do tipo água-tubulares utilizam a chama proveniente da combustão para aquecer indiretamente água que circula por uma tubulação.

O vapor produzido nas caldeiras pode ser utilizado nos trocadores de calor como fluido quente, em colunas de destilação, nos tanques aquecidos por camisas ou serpentinas e em turbinas para geração de energia eletromecânica.

Uma caldeira multitubular (Figura 3.6) produz vapor com velocidade de 70,0 m/s à temperatura de 310°C e à pressão manométrica de 19,0 kgf/cm<sup>2</sup> ( $H_2 = 3045,12$  kJ/kg). Sabendo-se que a água a ser vaporizada entra com velocidade média de 3,0 m/s e temperatura de 30,0°C ( $H_1 = 125,64$  kJ/kg), calcule a quantidade de calor consumido por massa de vapor produzido.

O desnível entre a entrada de água e a saída de vapor é de 9,0 m. Desconsidere as perdas de calor nos gases de combustão, nas cinzas e pelas paredes.

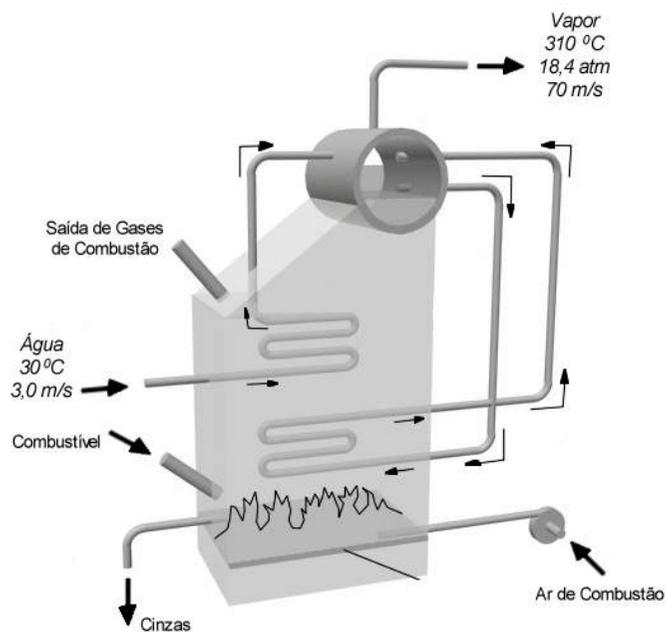


Figura 3.6. Caldeira.

### RESOLUÇÃO

Na resolução do exemplo, para representar as condições de entrada da água na caldeira será utilizado o sub-índice 1 e para as condições do vapor de saída, o sub-índice 2.

Aplicando-se o balanço de massa para a caldeira:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \quad (2.1)$$

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 \quad (1)$$

$$\frac{dm}{dt} = 0 \quad \text{processo ocorre no estado estacionário} \quad (2)$$

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m} \quad (3)$$

O balanço de energia no compressor na forma da Eq. 3.11 fornece:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot (\hat{H} + \hat{E}_C + \hat{E}_P)_i + \dot{Q} + \dot{W}_S + \dot{W}_P \quad (3.11)$$

Uma vez que o processo ocorre em estado estacionário:

$$\frac{dE}{dt} = 0 \quad (4)$$

O desnível entre os pontos de entrada de água e de saída de vapor da caldeira é de 9,0 m, assim:

$$\hat{E}_{P1} = 0 \quad (5)$$

$$\hat{E}_{P2} = g \cdot h = 9,80 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 9,0 \text{ m} = 88,2 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \quad (6)$$

Dado que o volume da caldeira não se altera e que não há partes móveis no equipamento:

$$\dot{W} = 0 \quad (7)$$

Aplicando as simplificações no balanço de energia temos:

$$\dot{m} \cdot \left( \hat{H}_1 + \frac{v_1^2}{2} \right) - \dot{m} \cdot \left( \hat{H}_2 + \frac{v_2^2}{2} + \hat{E}_{p2} \right) + \dot{Q} = 0 \quad (8)$$

$$\dot{m} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot \left( 125,64 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + 4,5 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right) - \dot{m} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot \left[ 3045,12 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + \left( 2450,0 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} + 88,2 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \right) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right] + \dot{Q} = 0 \quad (9)$$

$$\dot{m} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot \left( 125,64 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) - \dot{m} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot \left( 3047,66 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) + \dot{Q} = 0 \quad (10)$$

$$\left( 125,64 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) - \left( 3047,66 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) + \frac{\dot{Q}}{\dot{m}} = 0 \quad (11)$$

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{m}} = 2922 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad (12)$$

**EXEMPLO 3.6**

Um problema que muitas vezes deve ser enfrentado em engenharia é a interpolação de valores. Nem todos os valores de propriedades físicas estão tabelados, e é comum precisarmos de um valor que não está tabelado. Neste caso é preciso obter este valor via interpolação entre os dois valores tabelados mais próximos.

Um exemplo desta aplicação é para vapor d'água saturado. O balanço de massa e energia de evaporadores pode depender da necessidade de valores obtidos por interpolação, especialmente quando se utiliza vapor troca térmica, ou quando vapor é retirado de uma mistura sendo concentrada (Figura 3.7). Calcule a entalpia do vapor d'água a 13 kPa que sai de um processo de concentração de café. Qual é a temperatura do vapor saturado nesta pressão? Dados: entalpia do vapor d'água saturado a 10 kPa e 45,81°C é 2584,7 kJ/kg entalpia do vapor d'água saturado a 15 kPa e 53,97°C é 2599,1 kJ/kg

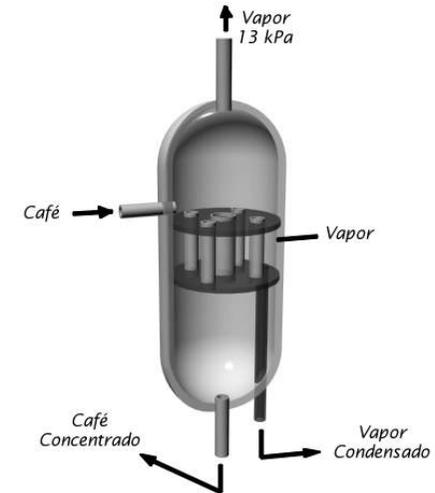


Figura 3.7. Evaporador para processo de concentração de café.

**RESOLUÇÃO**

Os dados fornecidos pelo enunciado do problema são:

Pressão (kPa)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ.kg <sup>-1</sup> )
10	45,81	2584,7
13	T = ?	H = ?
15	53,97	2599,1

Supondo uma variação linear da entalpia com a pressão, pode-se escrever:

$$\frac{\hat{H} - \hat{H}_1}{\hat{H}_2 - \hat{H}_1} = \frac{P - P_1}{P_2 - P_1} \quad (1)$$

$$\frac{\hat{H} - 2584,7}{2599,1 - 2584,7} = \frac{13 - 10}{15 - 10} \quad (2)$$

$$\hat{H} = 2593,3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad (3)$$

De modo semelhante, supondo-se a variação linear da entalpia com a temperatura:

$$\frac{T - T_1}{T_2 - T_1} = \frac{\hat{H} - \hat{H}_1}{\hat{H}_2 - \hat{H}_1} \quad (4)$$

$$\frac{T - 45,81}{53,97 - 45,81} = \frac{2593,3 - 2584,7}{2599,1 - 2584,7} \quad (5)$$

$$T = 50,7 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (6)$$

### EXEMPLO 3.7

O tratamento de águas residuárias por processo anaeróbio gera, pela oxidação bioquímica da matéria orgânica, o gás metano ( $\text{CH}_4$ , hidrocarboneto incolor) que pode ser usado como combustível. No projeto de um aquecedor à gás é necessário se determinar a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) e o calor específico médio ( $C_{p,\text{med}}$ ) para uma faixa de temperatura.

Calcule o  $\Delta H$  e o  $C_{p,\text{med}}$  para se aquecer 1 kg de metano de  $32,0^\circ\text{C}$  até  $150,0^\circ\text{C}$  e a potência para se aquecer 12 kg desse gás em 60 segundos.

Dados:  $M_{\text{CH}_4} = 16,04 \text{ g/mol}$

$$C_p(A) = -160,82 + 105,10 \cdot A^{0,25} - 5,9452 \cdot A^{0,75} + 77,408 \cdot A^{-0,5} \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$A = T (\text{Kelvin})/100$$

### RESOLUÇÃO

*Variação de entalpia:*

A definição de calor específico à pressão constante é dada por:

$$C_p(T, P) = \left[ \frac{\partial H(T, P)}{\partial T} \right]_P \quad (3.12)$$

e pode ser escrita na forma:

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (1)$$

para os gases perfeitos (ideais) pois, neste caso, a entalpia é independente da pressão e só é influenciada pela temperatura.

Supondo que o processo de aquecimento ocorra à pressão constante, o calor a ser transferido pelo aquecedor equivale à variação de entalpia do gás no intervalo de temperatura fornecido.

Uma vez que foi fornecida uma equação para o calor específico em unidade molar, a variação de entalpia em unidade molar ( $H$ ) é obtida a partir da integração da equação (1) no intervalo de temperatura de  $32,0$  a  $150,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ :

$$dA = \frac{dT}{100} \Rightarrow dT = 100 dA \quad (2)$$

$$\Delta H = H(423 \text{ K}) - H(305 \text{ K}) = \int_{305\text{K}}^{423\text{K}} C_p dT = \int_{A_1}^{A_2} C_p(A) \cdot 100 dA \quad (3)$$

$$A_1 = T_1/100 = 305/100 = 3,05 \quad (4)$$

$$A_2 = T_2/100 = 423/100 = 4,23 \quad (5)$$

$$\Delta H = \int_{3,05}^{4,23} (-160,82 + 105,10 \cdot A^{0,25} - 5,9452 \cdot A^{0,75} + 77,408 \cdot A^{-0,5}) \cdot 100 \, dA \quad (6)$$

Sabendo-se que  $\int_0^R r^n \, dr = \frac{r^{n+1}}{n+1} \Big|_0^R + c \ (n \neq -1)$ , tem-se:

$$\Delta H = 100 \cdot \left( -160,82 \cdot A + 105,10 \cdot \frac{A^{0,25+1}}{0,25+1} - 5,9452 \cdot \frac{A^{0,75+1}}{0,75+1} + 77,408 \cdot \frac{A^{-0,5+1}}{-0,5+1} \right) \Big|_{3,05}^{4,23} \quad (7)$$

$$\Delta H = 100 \cdot [(-680,27 + 510,06 - 42,39 + 318,41) - (-490,50 + 338,90 - 23,91 + 270,37)] \quad (8)$$

$$\Delta H = 100 \cdot (105,81 - 94,86) \quad (9)$$

$$\Delta H = 1095,0 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (10)$$

A variação de entalpia por unidade de massa ( $\Delta \hat{H}$ ) é obtida pela relação entre  $\Delta H$  e a massa molecular do metano ( $M_{\text{CH}_4}$ ):

$$\Delta \hat{H} = \frac{\Delta H}{M_{\text{CH}_4}} = \frac{1095,0 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{16,04 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 68,27 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \quad (11)$$

O resultado pode ser convertido para unidades do SI:

$$\Delta \hat{H} = 68,27 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \cdot \frac{4,186 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = 285,78 \frac{\text{J}}{\text{g}} \quad (12)$$

Potência:

A potência ( $\dot{Q}$ ) para se aquecer 12 kg de metano em 60 segundos é obtida pela análise de unidades:

$$\dot{Q} = \Delta \hat{H} \cdot M \cdot t = 285,78 \frac{\text{J}}{\text{g}} \cdot \frac{12000 \text{ g}}{60 \text{ s}} = 57156 \frac{\text{J}}{\text{s}} \quad (13)$$

$$\dot{Q} = 57156 \frac{\text{J}}{\text{s}} = 57156 \text{ W} \quad (14)$$

Calor específico médio:

A equação (15) a seguir é a definição do calor específico médio para qualquer processo:

$$\hat{C}_{P,\text{med}} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} \hat{C}_P \, dT}{T_2 - T_1} \quad (15)$$

Substituindo os valores fornecidos tem-se:

$$\hat{C}_{P,\text{med}} = \frac{68,27 \frac{\text{cal}}{\text{g}}}{(423 - 305) \text{ K}} = 0,578 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}} \quad (16)$$

**EXEMPLO 3.8**

Os compressores são equipamentos empregados para se deslocar gases e vapores, e principalmente para aumentar a pressão dos gases e vapores. Suas aplicações incluem uso em sistemas de pintura, acionamento de turbinas, compressão do ar para operação de ferramentas industriais (como furadeiras, esmerilhadeiras e prensas), oxigenação de unidades de tratamento de águas residuárias e de tanques de piscicultura, entre outras aplicações. São fundamentais nos sistemas de ar condicionado, que visam o conforto térmico, preservação de equipamentos e documentos, manter salas limpas para fabricação de componentes eletrônicos, usinagem fina e sistemas de refrigeração para conservação de alimentos e produtos químicos. São bastante usados também nos processos criogênicos para obtenção de oxigênio, nitrogênio e argônio a partir do ar.

Calcule a vazão mássica de ar que passa por um compressor de um processo criogênico de 5000 hp (Figura 3.7) com as condições do ar de entrada de 1,0 atm e 25°C (298 K) e de saída de 5,5 atm e 212°C (485 K). É dada a vazão volumétrica do ar de saída de 2,0 m<sup>3</sup>/s em um duto de 25 cm de diâmetro.

Dados: Ar →  $\hat{C}_p = 0,24$  kcal/kg.K.

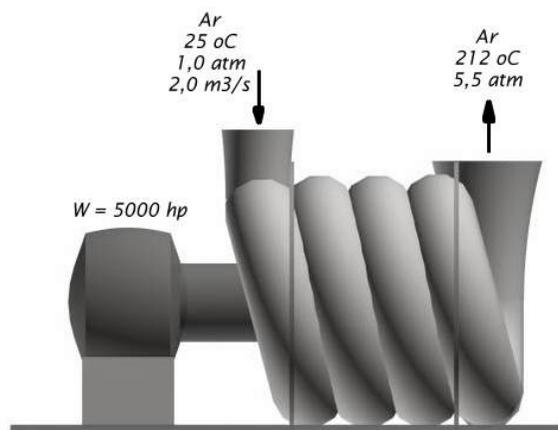


Figura 3.8. Compressor de ar.

**RESOLUÇÃO**

Na resolução, para as condições de entrada será utilizado o sub-índice 1 e para as de saída, o sub-índice 2.

Aplicando-se o balanço de massa para o compressor:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \quad (2.1)$$

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 \quad (1)$$

$$\frac{dm}{dt} = 0 \quad \text{processo ocorre no estado estacionário} \quad (2)$$

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 \quad (3)$$

O balanço de energia no compressor na forma da Eq. 3.11 fornece:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot (\hat{H} + \hat{E}_C + \hat{E}_P)_i + \dot{Q} + \dot{W}_S + \dot{W}_P \quad (3.11)$$

Uma vez que o processo ocorre em estado estacionário:

$$\frac{dE}{dt} = 0 \quad (4)$$

Dado que o volume do compressor não se altera, o trabalho equivale ao trabalho de eixo:

$$\dot{W} = \dot{W}_s \quad (5)$$

Supondo que a compressão do ar seja adiabática:

$$\dot{Q} = 0 \quad (6)$$

Supondo que a superfície de controle esteja longe o bastante da entrada para que o ar na admissão seja considerado estagnado e à temperatura ambiente:

$$v_1 = 0 \quad (7)$$

Desprezando o desnível entre as tubulações de entrada e saída:

$$\hat{E}_{P1} = \hat{E}_{P2} = 0 \quad (8)$$

Substituindo as equações (4) a (8) no balanço de energia:

$$\dot{m}_1 \cdot \hat{H}_1 - \dot{m}_1 \left( \hat{H}_2 + \frac{v_2^2}{2} \right) + \dot{W}_S = 0 \quad (9)$$

$$\dot{m}_1 \cdot \hat{H}_1 - \dot{m}_1 \cdot \hat{H}_2 - \dot{m}_1 \cdot \frac{v_2^2}{2} + \dot{W}_S = 0 \quad (10)$$

$$-\dot{m}_1 \cdot (\hat{H}_2 - \hat{H}_1) - \dot{m}_1 \cdot \frac{v_2^2}{2} + \dot{W}_S = 0 \quad (11)$$

$$-\dot{m}_1 \cdot \left( \Delta \hat{H} + \frac{v_2^2}{2} \right) + \dot{W}_S = 0 \quad (12)$$

A variação de entalpia  $\Delta H$  é calculada utilizando-se a equação:

$$\Delta \hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} \hat{C}_p dT \quad (13)$$

Como o calor específico dado é constante, a equação (13) torna-se:

$$\Delta \hat{H} = \hat{C}_p \cdot \Delta T = 0,24 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot \frac{4,18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} \cdot (485 - 298) \text{ K} = 187,6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad (14)$$

Para o cálculo da velocidade de saída, utiliza-se a Eq. 2.3:

$$\dot{q} = v \cdot A \quad (2.3)$$

$$v_2 = \frac{\dot{q}_2}{A_2} \quad (15)$$

$$\dot{q} = 2,0 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \quad (16)$$

$$A_2 = \frac{\pi \cdot d_2^2}{4} \quad (17)$$

$$A_2 = \frac{\pi \cdot (0,25\text{m})^2}{4} = 0,049 \text{ m}^2 \quad (18)$$

$$v_2 = \frac{2,0 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}}{0,049 \text{ m}^2} = 40,82 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (19)$$

Uma vez que o compressor fornece trabalho para o ar, sua potência é computada na equação do balanço de energia como positiva. Então:

$$\dot{W}_S = 5000 \text{ hp} \cdot \frac{1 \text{ kW}}{1,341 \text{ hp}} = 3728,6 \text{ kW} \quad (20)$$

Finalmente, substituindo-se os valores na equação (12):

$$-\dot{m}_1 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot \left( 187,6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + \frac{\left( 40,82 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)^2}{2} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right) + 3728,6 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} = 0 \quad (21)$$

$$\dot{m}_1 = 19,79 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (22)$$

### EXEMPLO 3.9

Os evaporadores (Figura 3.9) são equipamentos utilizados em indústrias químicas para promover a evaporação da água de uma corrente diluída e, assim, produzir soluções concentradas. Estão presentes nas indústrias de processamento de açúcar, papel e celulose, de sucos de frutas, na purificação de água para geração de vapor em caldeiras, na destilação de águas salinas e na concentração de produtos químicos (ácidos e bases).

Calcule a carga térmica de um evaporador operando a 75°C para concentrar 2000 kg/h de uma solução de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), inicialmente a 20% e 90°C, até 50% em massa.

Dados: Entalpia do vapor d'água saturado a 75°C  $\rightarrow H = 629,14$  kcal/kg  
Calores específicos das soluções de ácido fosfórico  $\rightarrow C_p = 0,8489$  cal/g.K a 20% e  $C_p = 0,6350$  cal/g.K a 50%.

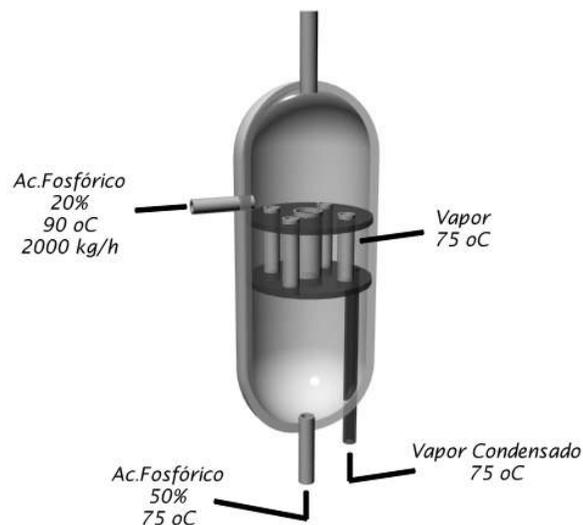


Figura 3.9. Evaporador para concentrar ácido fosfórico.

### RESOLUÇÃO

Na operação desse equipamento, basicamente, são consideradas 3 correntes que participam do processo de evaporação: a corrente diluída de alimentação na entrada (corrente 1, de 2000 kg/h de  $H_3PO_4$  a 20% e 90°C), uma corrente de concentrado final (corrente 2,  $H_3PO_4$  a 50% e 75°C) e uma corrente de vapor saturado (corrente 3, livre do soluto  $H_3PO_4$ ).

Para calcular o balanço de energia, e se obter a carga térmica do evaporador ( $Q$ ), é necessário conhecer as vazões mássicas da corrente concentrada e do vapor de saída. Assim, aplicando-se o balanço de massa para o soluto, tem-se:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \quad (2.1)$$

$$\frac{dm_S}{dt} = \dot{m}_{1,S} - \dot{m}_{2,S} - \dot{m}_{3,S} \quad (1)$$

Na equação 1,  $m_{i,S}$  é a vazão de soluto presente na corrente  $i$  ( $i = 1, 2$  e  $3$ ).

Supondo que a operação do evaporador seja em estado estacionário:

$$\frac{dm_S}{dt} = 0 \quad (2)$$

$$\dot{m}_{1,S} = 2000 \frac{\text{kg solução}}{\text{h}} \cdot \frac{20 \text{ kg } H_3PO_4}{100 \text{ kg solução}} = 400 \frac{\text{kg } H_3PO_4}{\text{h}} \quad (3)$$

$$\dot{m}_{2,S} = \dot{m}_2 \frac{\text{kg solução}}{\text{h}} \cdot \frac{50 \text{ kg } H_3PO_4}{100 \text{ kg solução}} = 0,5 \cdot \dot{m}_2 \frac{\text{kg } H_3PO_4}{\text{h}} \quad (4)$$

$$\dot{m}_{3,S} = 0 \quad (5)$$

Substituindo os valores na equação (1), tem-se:

$$400 \frac{\text{kg } H_3PO_4}{\text{h}} - 0,5 \cdot \dot{m}_2 \frac{\text{kg } H_3PO_4}{\text{h}} = 0 \quad (6)$$

$$\dot{m}_2 = 800 \frac{\text{kg solução}}{\text{h}} \quad (7)$$

Aplicando-se o balanço de massa global (isto é, para as soluções), tem-se:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \quad (2.1)$$

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 - \dot{m}_3 \quad (8)$$

Na equação (8),  $m_i$  ( $i = 1, 2$  e  $3$ ) é a vazão das correntes de entrada e saída do equipamento.

Dado que a operação do evaporador é em estado estacionário:

$$\frac{dm}{dt} = 0 \quad (9)$$

Substituindo-se na equação (8):

$$2000 \frac{\text{kg}}{\text{h}} - 800 \frac{\text{kg}}{\text{h}} - \dot{m}_3 = 0 \quad (10)$$

$$\dot{m}_3 = 1200 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad (11)$$

O balanço de energia no compressor na forma da Eq. 3.11 fornece:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot (\hat{H} + \hat{E}_C + \hat{E}_P)_i + \dot{Q} + \dot{W}_S + \dot{W}_P \quad (3.11)$$

Uma vez que o processo ocorre em estado estacionário:

$$\frac{dE}{dt} = 0 \quad (12)$$

As velocidades das correntes de solução diluída, de solução concentrada e de vapor serão desprezadas:

$$v_1 = v_2 = v_3 = 0 \quad (13)$$

Os desníveis entre os pontos de entrada e de saída serão desprezados:

$$\hat{E}_{P1} = \hat{E}_{P2} = \hat{E}_{P3} = 0 \quad (14)$$

Dado que o volume do evaporador não se altera e que não há partes móveis no equipamento:

$$\dot{W} = 0 \quad (15)$$

Aplicando as simplificações no balanço de energia temos:

$$\dot{m}_1 \cdot \hat{H}_1 - \dot{m}_2 \cdot \hat{H}_2 - \dot{m}_3 \cdot \hat{H}_3 + \dot{Q} = 0 \quad (26)$$

As entalpias das correntes de solução diluída e concentrada são calculadas utilizando-se a definição de calor específico à pressão constante:

$$\Delta \hat{H} = \hat{H}_2 - \hat{H}_1 = \int_{T_1}^{T_2} \hat{C}_P dT \quad (17)$$

Utilizando-se a convenção adotada nas tabelas de vapor d'água (para temperatura de 273K a entalpia é zero), da equação (17) vem que:

$$\hat{H} - 0 = \int_{273\text{K}}^T \hat{C}_P dT \quad (18)$$

$$\hat{H} = \hat{C}_P \cdot (T - 273) \quad (19)$$

Aplicando-se a equação (19) para o cálculo das entalpias das correntes diluída e concentrada de ácido fosfórico, tem-se:

$$\hat{H}_1 = \hat{C}_{P1} \cdot (T_1 - 273) = 0,8489 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}} \cdot (363 - 273)\text{K} \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{1000 \text{ cal}} = 0,0764 \frac{\text{kcal}}{\text{g}} \quad (20)$$

$$\hat{H}_2 = \hat{C}_{P2} \cdot (T_2 - 273) = 0,6350 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}} \cdot (348 - 273)\text{K} \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{1000 \text{ cal}} = 0,0476 \frac{\text{kcal}}{\text{g}} \quad (21)$$

Substituindo-se os valores dados e calculados:

$$2000 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot 0,0764 \frac{\text{kcal}}{\text{g}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} - 800 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot 0,0476 \frac{\text{kcal}}{\text{g}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} - 1200 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot 629,14 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} + \dot{Q} = 0 \quad (22)$$

$$\dot{Q} = 640266 \frac{\text{kcal}}{\text{h}} \quad (23)$$

### EXEMPLO 3.10

No capítulo 2, o exemplo 2.3 mostrou como calcular os fluxos mássicos de duas correntes de ácido sulfúrico para produção de ácido sulfúrico numa concentração desejada. As diversas correntes que entram em um tanque de mistura nem sempre estão em uma mesma temperatura e durante o processo de mistura haverá também a homogeneização da temperatura no interior do tanque.

Uma planta de ácido sulfúrico produz ácido sulfúrico a 85% (em mol) como composição primária, sendo que esta solução fica estocada a temperatura ambiente (26°C). Num tanque de mistura produz-se ácido sulfúrico a 20% (em mol). Para diluir o ácido sulfúrico concentrado, a fábrica utiliza água vinda de uma torre de lavagem dos gases do reator que possui uma concentração de 5% (em mol) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, corrente que entra a 45°C no tanque de mistura. Calcule a temperatura da corrente de saída.

Dados: Produção = 100 kg/h de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 20% (em mol)

Peso molecular H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 98 g/mol

Peso molecular H<sub>2</sub>O = 18 g/mol

C<sub>p</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1,40 J/g.K

C<sub>p</sub> H<sub>2</sub>O = 4,18 J/g.K

H(298 K) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = -811320 J/mol

H(298 K) H<sub>2</sub>O = -242000 J/mol

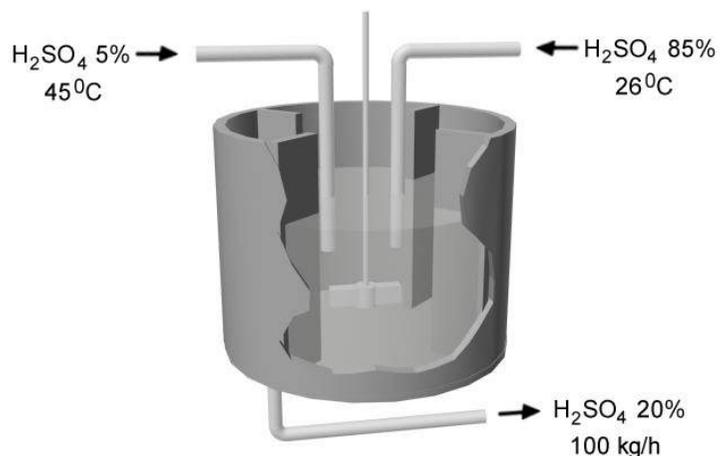


Figura 3.10. Tanque de mistura.

### RESOLUÇÃO

No exemplo 2.3 vimos que para produzir 100 kg/h da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 20% (em mol) temos que misturar 551,4 mol/h da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 85% e 2390,2 mol/h da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 5%.

O balanço de energia no sistema na forma da Eq. 3.11 fornece:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot (\hat{H} + \hat{E}_C + \hat{E}_P)_i + \dot{Q} + \dot{W}_S + \dot{W}_P \quad (3.11)$$

Uma vez que o processo ocorre em estado estacionário:

$$\frac{dE}{dt} = 0 \quad (1)$$

As variações das energias potencial e cinética das correntes podem ser desprezadas.

$$\hat{E}_{P1} = \hat{E}_{P2} = \hat{E}_{P3} = 0 \quad (2)$$

$$\hat{E}_{C1} = \hat{E}_{C2} = \hat{E}_{C3} = 0 \quad (3)$$

Dado que o volume do tanque não se altera e que não há partes móveis no equipamento, e que não há troca de calor com o meio ambiente:

$$\dot{W} = 0 \quad (4)$$

$$\dot{Q} = 0 \quad (5)$$

Aplicando as simplificações no balanço de energia temos:

$$\dot{m}_1 \cdot \hat{H}_1 - \dot{m}_2 \cdot \hat{H}_2 - \dot{m}_3 \cdot \hat{H}_3 = 0 \quad (6)$$

Como temos valores da entalpia de formação em mol e os fluxos em mol podemos usar a equação (6) em mol:

$$\dot{n}_1 \cdot \hat{H}_1 - \dot{n}_2 \cdot \hat{H}_2 - \dot{n}_3 \cdot \hat{H}_3 = 0 \quad (7)$$

Como estamos trabalhando com uma solução aquosa de ácido sulfúrico devemos calcular separadamente as entalpias da água pura e do ácido sulfúrico puro:

$$\dot{n}_1^{AG} \cdot \hat{H}_1^{AG} + \dot{n}_1^S \cdot \hat{H}_1^S + \dot{n}_2^{AG} \cdot \hat{H}_2^{AG} + \dot{n}_2^S \cdot \hat{H}_2^S - \dot{n}_3^{AG} \cdot \hat{H}_3^{AG} - \dot{n}_3^S \cdot \hat{H}_3^S = 0 \quad (8)$$

As entalpias dos componentes são calculadas utilizando-se a definição de calor específico à pressão constante:

$$\hat{H}(T) = \hat{H}_1(298K) + \int_{298K}^T \hat{C}_p dT \quad (9)$$

Antes de usar a equação (9) para os componentes nas temperaturas das três correntes temos que transformar o Cp dado no problema de J/g.K para J/mol.K:

$$C_p(\text{mol}) = C_p(\text{massa}) \cdot PM \quad (10)$$

$$C_{p_{H_2SO_4}}(\text{mol}) = 1,40 \frac{J}{g.K} \cdot 98,0 \frac{g}{mol} = 137,2 \frac{J}{mol.K} \quad (11)$$

$$C_{p_{H_2O}}(\text{mol}) = 4,18 \frac{J}{g.K} \cdot 18,0 \frac{g}{mol} = 75,24 \frac{J}{mol.K} \quad (12)$$

Calculando a entalpia do ácido sulfúrico puro na corrente 1 temos:

$$\hat{H}_1^{H_2SO_4}(318K) = \hat{H}_1^{H_2SO_4}(298K) + \hat{C}_p \cdot (318K - 298K) \quad (13)$$

$$\hat{H}_1^{H_2SO_4}(318K) = -811320 + 137,2 \cdot (20) = -808576,0 J / mol.K \quad (14)$$

Para os demais componentes e correntes:

$$\hat{H}_1^{H_2O}(318K) = -242000 + 75,24 \cdot (20) = -240495,2 J / mol.K \quad (15)$$

$$\hat{H}_2^{H_2SO_4}(299K) = -811320 + 137,2 \cdot (1) = -811182,8 J / mol.K \quad (16)$$

$$\hat{H}_2^{H_2O}(299K) = -242000 + 75,24 \cdot (1) = -241924,76 J / mol.K \quad (17)$$

$$\hat{H}_3^{H_2SO_4}(T) = -811320 + 137,2 \cdot (T - 298) = -852205,6 + 137,2 \cdot T \quad (18)$$

$$\hat{H}_3^{H_2O}(T) = -242000 + 75,24 \cdot (T - 298) = -264421,52 + 75,24 \cdot T \quad (19)$$

Substituindo os valores de entalpia e fluxo molar na equação (8):

$$\dot{n}_1^{AG} \cdot \hat{H}_1^{AG} + \dot{n}_1^S \cdot \hat{H}_1^S + \dot{n}_2^{AG} \cdot \hat{H}_2^{AG} + \dot{n}_2^S \cdot \hat{H}_2^S - \dot{n}_3^{AG} \cdot \hat{H}_3^{AG} - \dot{n}_3^S \cdot \hat{H}_3^S = 0 \quad (20)$$

$$\begin{aligned} & 2270,7 \cdot (-240495,2) + 119,5 \cdot (-808576,0) \\ & + 82,7 \cdot (-241924,76) + 468,7 \cdot (-811182,8) \\ & - 2353,0 \cdot (-264421,52 + 75,24 \cdot T) - 588,2 \cdot (-852205,6 + 137,2 \cdot T) = 0 \end{aligned} \quad (21)$$

$$80525331,83 - 257740,76 \cdot T = 0 \quad (22)$$

Resolvendo a equação:

$$T = 312,4K = 39,4^\circ C \quad (23)$$

## EXERCÍCIOS

- 3.1. Supondo as mesmas condições iniciais e finais para o vapor d'água do Exemplo 3.1 e que ele escoar à vazão de 10 kg/s, qual a potência produzida pela turbina se a tubulação na entrada da mesma é de 0,20 m de diâmetro e na saída, de 0,30 m de diâmetro (Figura 3.11)?

Dados:

Volume específico do vapor na condição inicial = 0,0992 m<sup>3</sup>/kg

Volume específico do vapor na condição final = 0,7163 m<sup>3</sup>/kg

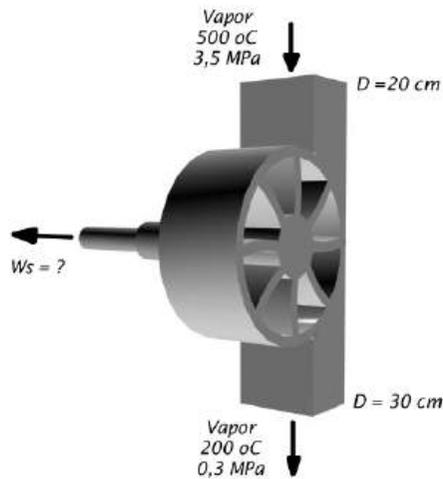


Figura 3.11. Turbina.

Resp.:  $W_s = 5800 \text{ kW}$

- 3.2. Para vapor d'água superaquecido tem-se:

Valores de entalpia do vapor d'água superaquecido	Valores de entalpia do vapor d'água superaquecido	
	600°C	700°C
1,60 MPa	3693,2 kJ/kg	3919,7 kJ/kg
1,80 MPa	3691,7 kJ/kg	3918,5 kJ/kg

Estime a entalpia do vapor d'água superaquecido a 625°C e 1,70 MPa.

Resp.:  $H = 3750,0 \text{ kJ.kg}^{-1}$ .

- 3.3. Um compressor operando de modo contínuo e em estado estacionário produz gás à temperatura  $T_2$  e pressão  $P_2$  a partir de condições iniciais  $T_1$  e  $P_1$ . Obtenha, a partir do balanço geral de energia, uma equação que permita quantificar a troca de calor e trabalho para esse sistema num intervalo de tempo  $\Delta t$ .

$$\text{Resp.: } Q + W = (\hat{H}_2 - \hat{H}_1) \cdot \Delta m$$

- 3.4. Estime a potência teórica necessária para mover um pequeno compressor que desloca 1,1 kg/min de ar seco com pressão absoluta de 1,0 atm e temperatura de 26°C até a pressão manométrica de 2,4 atm e temperatura de 152,3°C (Figura 3.12). Adote velocidade do ar na saída de 41,2 m/s e calor específico à pressão constante de 1,004 kJ/kg.K.

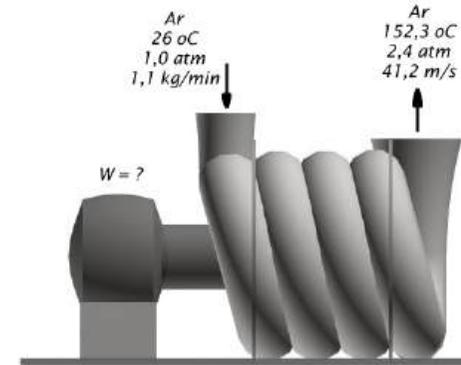


Figura 3.12. Compressor de ar.

Resp.:  $W_s = 2237 \text{ W}$ .

- 3.5. As condições de uma corrente de vapor superaquecido na saída de um bocal são 50 kPa e 100 °C ( $H_2 = 2682,5 \text{ kJ/kg}$ ) e 300 m/s. Sabendo-se que a velocidade inicial da corrente era de 50 m/s, determine a entalpia do vapor na entrada do dispositivo (Figura 3.13).



Figura 3.13. Bocal.

Resp.:  $H_1 = 2700 \text{ kJ/kg}$ .

- 3.6. Um trocador de calor utiliza como fluido refrigerante o R-134a (1,1,1,2-tetrafluorometano, substituto do CFC em geladeiras e sistemas de ar condicionado em veículos, menos agressivo à camada de ozônio) para resfriar água (Figura 3.14). Uma corrente de 10 kg/s de R-134a entra no trocador de calor a 0,15 MPa e 20°C ( $H_{R1} = 419,1 \text{ kJ/kg}$ ) e sai a 0,20 MPa e 50°C ( $H_{R2} = 444,6 \text{ kJ/kg}$ ), enquanto que a água a ser esfriada entra a 25°C e 3,2 kPa ( $H_{H_2O,1} = 104,9 \text{ kJ/kg}$ ) e deve sair a 10°C e 1,2 kPa ( $H_{H_2O,2} = 50,0 \text{ kJ/kg}$ ).

Calcule a vazão de água que pode ser resfriada nessas condições.

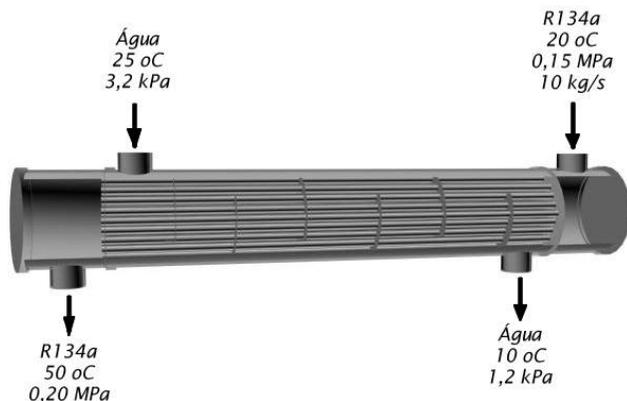


Figura 3.14. Trocador de calor para resfriamento de água.

Resp.:  $m = 4,6 \text{ kg/s}$ .

- 3.7. Determine a vazão de vapor produzido e o calor fornecido a uma caldeira cuja alimentação resulta da composição de três correntes: 2300,0 kg/h de água a 121,1°C de revedores de colunas de destilação ( $H_1 = 507,9 \text{ kJ/kg}$ ), 6200,0 kg/h de água a 119,6°C de trocadores de calor ( $H_2 = 501,7 \text{ kJ/kg}$ ) e 450,0 kg/h de água a 59,7°C de vários pontos do processo ( $H_3 = 249,4 \text{ kJ/kg}$ ).

A caldeira produz vapor saturado à pressão absoluta de 21,0 kgf/cm<sup>2</sup> ( $H_4 = 2799,5 \text{ kJ/kg}$ ) e possui uma purga para retirada de água de 35,0 kg/h (líquido saturado à temperatura do vapor,  $H_5 = 914,2 \text{ kJ/kg}$ ).

Resp.:  $m = 8900 \text{ kg/h}$ ;  $Q = 5,70 \text{ MW}$ .

- 3.8. Uma solução de ácido nítrico a 10% em massa e 93°C a uma vazão de 500 kg/min deve ser concentrada até 90% em um evaporador operando a 68,7°C. Calcule a potência necessária em watts para se efetuar esse processo.

Dados:  $C_p = 0,900 \text{ cal/g.K}$  para solução de  $\text{HNO}_3$  a 10%

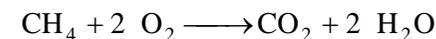
$C_p = 0,515 \text{ cal/g.K}$  para solução de  $\text{HNO}_3$  a 90%

$H = 626,6 \text{ kcal/kg}$  para vapor saturado a 68,7°C

1 cal = 4,184 J.

Resp.:  $Q = 280410 \text{ kcal/min}$ .

- 3.9. A produção de combustíveis líquidos a partir do gás natural tem como primeira etapa do processo a produção de gás de síntese. Para produzir gás de síntese pelo sistema ATR, o gás natural (que tem como componente principal o metano -  $\text{CH}_4$ ) é oxidado pela reação:



Calcule:

a) o calor de reação a 298K e a 950K.

b) considerando conversão completa, qual é a quantidade de calor que deve ser removido do reator se entram 1000 mol/h de  $\text{CH}_4$ .

c) se o calor de reação for removido passando água por uma serpentina interna ao reator, com a água de refrigeração entrando a 29°C e saindo a 60°C, qual o fluxo mássico de água requerido para resfriar o reator?

Dados:

Componente	Cap. Calorífica [cal/mol.K]	Entalpia (298 K) [cal/mol]
$\text{CH}_4$	10,0	-17889
$\text{O}_2$	7,3	0
$\text{CO}_2$	9,9	-94051
$\text{H}_2\text{O}$	8,2	-57800

3.10. Considere o sistema industrial da Figura 3.15.

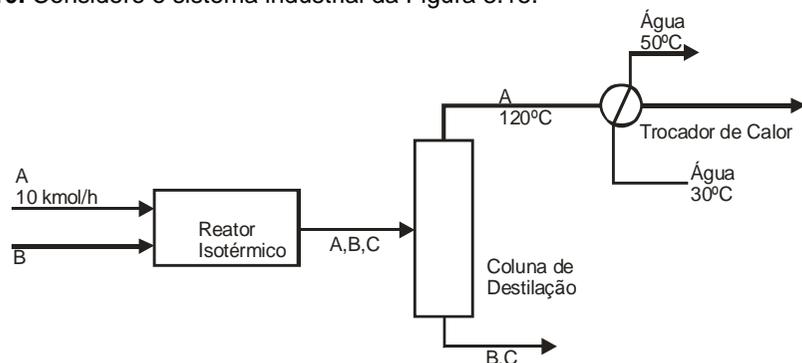


Figura 3.15. Sistema de reação e separação industrial

Dados: Reação:  $A + 2 B \rightarrow C$

Conversão do reagente A no reator = 30%

	Capacidade Calorífica [J/g.K]	Peso Molecular [g/mol]	Entalpia (298K) [kJ/kg]
A	2,3	45	1000
B	11,8	68	1300
C	0,9		2480
Água	4,8		

- Sabendo que a alimentação no reator é equimolar, calcule os fluxos molares de A, B e C na saída do reator.
- Calcule a fração mássica do produto C na corrente de fundo da coluna de destilação.
- Qual o fluxo de água necessário para resfriar a corrente de topo do separador de 120°C para 60°C. Se houver um problema no bombeamento de água de refrigeração e somente 75% deste fluxo estiver disponível, qual será a temperatura de saída da corrente do composto A após o trocador de calor?
- Calcule o  $\Delta H$  da reação na temperatura de reação (80°C). A reação é endotérmica ou exotérmica?

3.11. Ácido sulfúrico diluído é produzido em um tanque de mistura conforme o sistema industrial mostrado na Figura 3.16. As porcentagens são em base mássica.



Figura 3.16. Sistema de mistura de ácido sulfúrico.

Dados:  $C_p$  Água = 4,8 J/g.K;  
 $C_p$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100% = 2,8 J/g.K.

- Calcule o fluxo mássico das correntes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 80% e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% para produzir 3500 kg/h de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40%.
- Calcule a temperatura da corrente de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40% sabendo que não há perda de calor para o meio ambiente.

3.12. Calcule a conversão do reagente A no reator sabendo que entram 300 kg/h de A no sistema, que a alimentação no reator é equimolar e que a vazão de água passando pela jaqueta do reator é igual a 10800 kg/h (Figura 3.17).

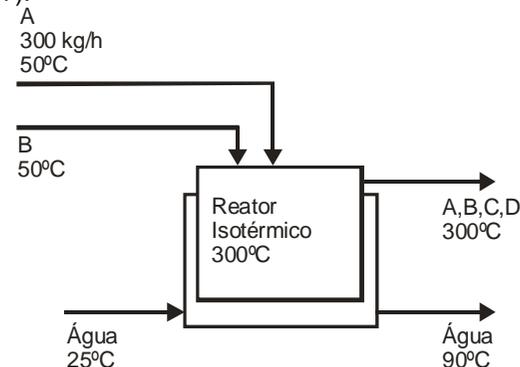


Figura 3.17. Reator químico.

Dados: Reação:  $2A + B \rightarrow C + 3D$

	Capacidade Calorífica [kJ/mol.K]	Peso Molecular [g/mol]	Entalpia (298K) [kJ/mol]
A	0,030	24	-36,7
B	0,075	38	-288,5
C	0,060	32	-310,2
D	0,100	18	-250,3
Água	0,075	18	-285,8

**3.13.** No reator que produz biodiesel (Fig 3.17) os reagentes (metanol e óleo) são alimentados ao reator a 40°C. Se a reação ocorre a 60°C e os produtos deixam o reator também a 60°C, qual a quantidade de calor que deve ser fornecida ou removida do reator para manter a mistura reacional a 60°C?

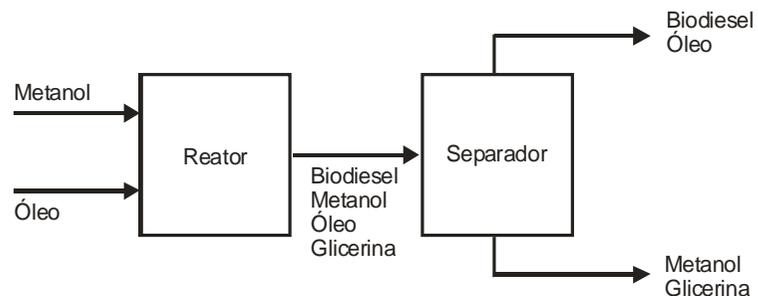


Figura 3.17. Sistema de produção de biodiesel

Dados: Reação: Óleo + 3 Metanol → Glicerina + 3 Biodiesel  
 Conversão = 65%  
 Razão molar de metanol:óleo igual a 6:1 na alimentação do reator;  
 Produção de 2000 kg/dia de biodiesel.

	PM [g/mol]	$H_f^{\circ}$ (298 K) [kJ/mol]	$C_p$ [kJ/mol.K]
Biodiesel	280	-212,4	0,0454
Óleo	836	-1087,2	0,0429
Metanol	30	-238,6	0,0758
Glicerina	92	-665,9	0,0327

**3.14.** Uma caldeira produz 120 kg/h de vapor de água superaquecida a 180°C. Sabendo que água a 50°C entra na caldeira, calcule a quantidade de calor necessário para produção de vapor. A operação ocorre à pressão atmosférica.

Dados:  $H_f^{\circ}(298\text{ K}) = -285,84\text{ kJ/mol}$   
 $C_p$  líquido = 0,03346 kJ/mol.K  
 $C_p$  vapor = 0,0764 kJ/mol.K  
 $\Delta H_{VAP} = 40,656\text{ kJ/mol}$   
 PM = 18 g/mol

**3.15.** Um processo de calcinação é conduzido em batelada. Duzentos quilos de calcário é alimentado a um forno. Na fase 1, que dura 2 horas, o forno é aquecido de 25°C até 1200°C. Na fase 2 o forno é mantido a 1200°C por

12 horas. Por fim, na fase 3 o forno é deixado para esfriar naturalmente até 25°C. Calcule o calor necessário para realizar o processo e o tempo de duração da batelada.

Dados:  $C_p$  calcário = 0,08234 kJ/kg.K  
 Perda de calor para o meio ambiente = 2000 kJ/h

**3.16.** Considerando o seguinte processo industrial para a produção de detergente (dodecilbenzeno sulfonato de sódio – DBSS) responda as perguntas.

Reação 1: Benzeno + Dodeceno  $\rightarrow$  DodecilBenzeno

Reação 2: DodecilBenzeno +  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  DodecilBenzeno Sulfonato +  $\text{H}_2\text{O}$

Reação 3: DBS + NaOH  $\rightarrow$  DBSS +  $\text{H}_2\text{O}$

- Qual a quantidade de benzeno e dodeceno que devem ser alimentados ao processo para produzir 15000 kg/dia de DBSS?
- Qual é o fluxo da corrente de reciclo de dodeceno (corrente de dodeceno que sai da coluna de destilação C2 e entra no reator R1)?
- Qual é a quantidade de óleo 20% necessária para sulfonar o dodecilbenzeno?
- Qual o calor de reação entre o dodeceno e o benzeno (reação 1)?
- Qual a quantidade de calor que deve ser removida do reator R1 para manter sua temperatura constante?
- Qual a quantidade de metano que deve ser queimado para aquecer o ar que é usado no spray-dryer até  $540^\circ\text{C}$ ?

Dados:

A reação 1 ocorre a  $45^\circ\text{C}$  com uma conversão de 90%

A reação 2 ocorre com excesso de óleo, na proporção óleo:DB = 1,25

A separação do ácido sulfúrico em excesso do DBS ocorre com adição de água num tanque até que a concentração de ácido seja de 78%.

A reação 3 (neutralização do DBS) é feita adicionando-se uma solução aquosa de hidróxido de sódio 40% (em mol). O hidróxido de sódio é adicionado em excesso (20%).

A queima do metano (para aquecimento do ar) é completa.

$\Delta H(298\text{ K})$  benzeno = 48977 J/mol

$\Delta H(298\text{ K})$  dodeceno = - 214179 J/mol

$\Delta H(298\text{ K})$  dodecilbenzeno = - 227175 J/mol

$\Delta H(298\text{ K})$  metano = xxx J/mol

$\Delta H(298\text{ K})$  oxigênio = 0,0 J/mol

$\Delta H(298\text{ K})$  nitrogênio = 0,0 J/mol

$\Delta H(298\text{ K})$  dióxido de carbono = xxx J/mol

$\Delta H(298\text{ K})$  água = xxx J/mol

$C_p$

## SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA BALANÇO DE ENTROPIA

Os processos espontâneos ocorrem de modo a dissipar os gradientes de pressão, temperatura, velocidade e concentração presentes em um sistema até que um estado de equilíbrio termodinâmico seja atingido. A segunda lei da termodinâmica está relacionada à espontaneidade dos fenômenos físico-químicos dizendo se um fenômeno irá ocorrer ou não.

A entropia ( $S$ ) é a variável de estado de um sistema que permite representar o caráter unidirecional dos processos espontâneos e demonstrar porque certos processos são possíveis enquanto outros não são.

O balanço de entropia para um sistema termodinâmico é uma informação adicional para a resolução de problemas, especialmente os que tratam da espontaneidade de um processo ou da conversão de calor em trabalho e vice-versa.

### 4.1. BALANÇO DE ENTROPIA

A entropia de um sistema é uma variável de estado e sua variação ocorre devido à:

- à transferência de calor através das fronteiras do sistema, à taxa de  $\dot{Q}/T$ , sendo  $T$  a temperatura absoluta no ponto da transferência de calor  $\dot{Q}$ ;
- ao escoamento de massa para dentro ou para fora do sistema, carregando entropia;
- à taxa de geração interna de entropia.

O balanço de entropia para um sistema termodinâmico é representado por:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot \hat{S}_i + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{\text{ger}} \quad (4.1)$$

$\dot{m}$	fluxo mássico [ $\text{kg} \cdot \theta^{-1}$ ]
$\dot{Q}$	fluxo de calor [ $\text{J} \cdot \theta^{-1}$ ]

$S$	entropia [ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ]
$\hat{S}$	entropia por massa [ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ]
$\dot{S}$	fluxo de entropia [ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \theta^{-1}$ ]
$t$	tempo [ $\theta \rightarrow \text{s, min ou h}$ ]
$T$	temperatura [ $\text{K}$ ]

Se um processo é capaz de ocorrer espontaneamente, então:

$$\Delta \dot{S} \geq 0 \quad (4.2)$$

$$\dot{S}_{\text{ger}} \geq 0 \quad (4.3)$$

Se o processo atingiu o equilíbrio então:

$$\frac{dS}{dt} = 0 \quad (4.4)$$

Em geral, os processos reais são irreversíveis e apresentam sempre geração de entropia, ou seja,  $S_{\text{ger}} > 0$ . Uma classe especial de processos termodinâmicos é a dos processos reversíveis que ocorrem de tal modo que, a cada instante, os gradientes presentes no sistema são infinitesimais. Assim, esses processos podem ser revertidos se as transferências de massa, calor e trabalho forem revertidas, podendo o sistema retornar ao seu estado inicial. Nesse caso, a geração de entropia é nula ( $S_{\text{ger}} = 0$ ). É interessante abordar os processos industriais como sendo reversíveis, pois podemos obter um valor aproximado para a mudança da entropia.

### 4.2. MUDANÇAS DE ENTROPIA DAS SUBSTÂNCIAS

Para os gases ideais, a variação de entropia numa mudança do estado inicial 1 para o estado final 2 é dado por:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (4.5)$$

ou

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_P \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (4.6)$$

$C_p$	capacidade calorífica a pressão constante [J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$C_v$	capacidade calorífica a volume constante [J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$R$	constante dos gases [J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$S$	entropia por mol [J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
$P$	pressão [atm ou MPa]

Para os líquidos e os sólidos que apresentam menor compressibilidade do que os gases, a variação de entropia pode ser aproximada por:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (4.7)$$

### 4.3. ENTROPIA E CONVERSÃO DE ENERGIA

Um dos principais interesses da termodinâmica é a conversão de calor em energia mecânica (por exemplo, converter o calor de combustão em trabalho mecânico). Este processo pode ser representado de maneira simplificada por um sistema que absorve calor de uma fonte quente ( $Q_1$ ) a uma temperatura  $T_1$ , transforma parcialmente este calor em trabalho ( $W$ ) e o restante do calor é cedido para uma fonte fria ( $Q_2$ ) que está a uma temperatura  $T_2$ .

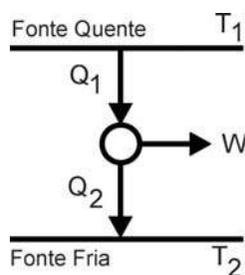


Figura 4.1. Esquema de conversão de energia térmica em trabalho (motor térmico).

O equipamento capaz de realizar este processo é conhecido como motor a calor ou máquina térmica de Carnot. A máxima eficiência desse dispositivo

será equivalente à fração do calor fornecido ao sistema e que é efetivamente convertida em trabalho:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (4.8)$$

Como o calor fornecido é proporcional à temperatura do sistema:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (4.9)$$

Observa-se que energia mecânica pode ser transformada totalmente em energia térmica, porém a energia térmica pode ser convertida apenas parcialmente em trabalho.

Como a máquina térmica de Carnot é reversível, o mesmo princípio pode ser utilizado para remover calor de uma fonte fria e jogar este calor em uma fonte quente. Neste caso será necessário fornecer trabalho para o sistema.

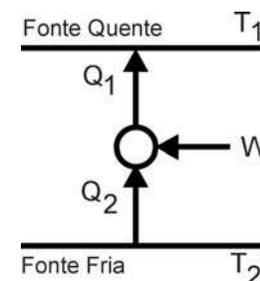


Figura 4.2. Esquema de conversão de trabalho em energia térmica (bomba de calor).

O esquema mostrado na Figura 4.2. é o princípio de funcionamento da bomba de calor, geladeira e ar condicionado. A eficiência das bombas de calor é calculada com base no coeficiente de performance (COP):

$$\text{COP} = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad (4.10)$$

$$\text{COP} = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (4.11)$$

#### 4.4. CICLOS TERMODINÂMICOS

A forma industrial adotada para se operar os motores térmicos e as bombas de calor é via um circuito fechado onde um fluido passa por diversas transformações físicas produzindo calor continuamente (no caso dos motores térmicos) ou removendo continuamente calor de uma fonte fria (no caso das bombas de calor). As transformações físicas que ocorrem neste circuito fechado são conhecidas como ciclo termodinâmico.

##### Motor Térmico

Os motores térmicos são constituídos, geralmente, de uma caldeira (fonte quente) onde combustível é queimado gerando calor que aquece o fluido do circuito fechado; de uma turbina onde trabalho mecânico é gerado; de um condensador onde o calor remanescente do fluido é cedido para uma fonte fria; e de uma bomba hidráulica que envia o fluido de volta para a caldeira, fechando ciclo (Figura 4.3).

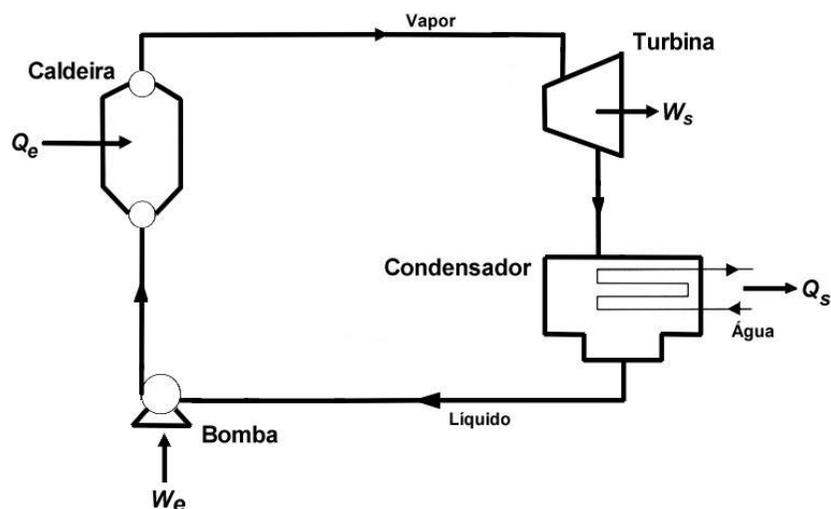


Figura 4.3. Circuito fechado de um sistema de motor térmico. O funcionamento detalhado do ciclo envolve quatro etapas:

1. O fluido, na forma líquida, passa pela caldeira e se transforma em vapor a pressão  $P_1$  e temperatura  $T_1$ , removendo calor da fonte quente ( $Q_e$ ).

2. O vapor produzido passa pela turbina realizando trabalho ( $W_s$ ). Ao passar pela turbina ocorre uma forte perda de pressão e o fluido passa de uma pressão  $P_1$  para uma pressão  $P_2$ . Na prática parte do vapor pode se condensar.
3. Vapor a pressão  $P_2$  e temperatura  $T_1$  passa pelo condensador cedendo calor para a fonte fria ( $Q_s$ ), reduzindo sua temperatura para  $T_2$  e se condensando.
4. O líquido frio que sai do condensador é pressurizado pela bomba hidráulica até uma pressão  $P_2$  (pressão de operação da caldeira) e é enviado para a caldeira. No processo de compressão do líquido, trabalho ( $W_e$ ) é fornecido para o sistema.

Tabela 4.1. Transformações ocorridas em cada equipamento do ciclo.

	Caldeira	Turbina	Condensador	Bomba
Fase	L $\rightarrow$ V	V	V $\rightarrow$ L	L
Pressão	$P_1$	$P_1 \rightarrow P_2$	$P_2$	$P_2 \rightarrow P_1$
Temperatura	$T_2 \rightarrow T_1$	$T_1$	$T_1 \rightarrow T_2$	$T_2$

L – líquido; V – vapor;  $T_1 > T_2$ ;  $P_1 > P_2$

A quantidade global de trabalho produzido será igual a:

$$W = Q_e - Q_s - W_e \quad (4.12)$$

A eficiência desse dispositivo será equivalente à fração do calor fornecido ao sistema e que é efetivamente convertida em trabalho:

$$\eta = \frac{W_s - W_e}{Q_e} \quad (4.13)$$

Isto acontece porque uma pequena parte do trabalho produzido pelo motor térmico deve ser utilizada para mover a bomba hidráulica.

##### Bomba de Calor

As bombas de calor são máquinas de operação cíclica utilizadas para transferir calor de um corpo ou fonte à baixa temperatura para outro à alta temperatura, realizando trabalho. Os refrigeradores e sistemas de ar-condicionado são bons exemplos desses sistemas. As bombas de calor são

constituídas de um evaporador onde calor é removido da fonte fria ( $Q_e$ ); de um compressor que pressuriza o gás vindo do evaporador; de um condensador que transfere calor ( $Q_s$ ) para uma fonte quente (que pode ser o meio ambiente); e de uma válvula de expansão que diminui a pressão do fluido (Figura 4.4).

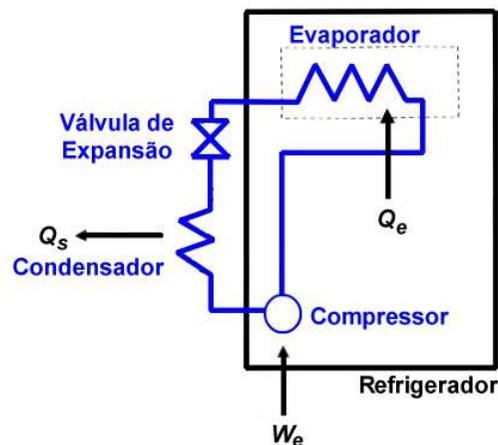


Figura 4.4. Circuito fechado de um sistema de uma bomba de calor.

O funcionamento detalhado do ciclo envolve quatro etapas:

1. O fluido, na forma líquida com pressão  $P_2$  e temperatura  $T_1$ , passa pelo evaporador e remove calor da fonte fria ( $Q_e$ ), se transformando em vapor a temperatura  $T_2$ .
2. O vapor produzido é pressurizado no compressor a uma pressão  $P_1$ . Para realizar esta transformação, trabalho é realizado sobre o fluido ( $W_e$ ).
3. O vapor pressurizado passa pelo condensador cedendo calor para a fonte quente, reduzindo sua temperatura para  $T_2$  e se condensando.
4. O líquido frio passa por uma válvula de expansão, reduzindo sua pressão para  $P_2$  (pressão de operação do evaporador).

É importante observar que a evaporação ocorre à baixa pressão e a condensação ocorre à alta pressão. Em baixas pressões a temperatura de evaporação é menor que em altas pressões e, portanto por estar a baixa pressão o fluido conseguirá evaporar (e remover calor) mesmo em temperaturas baixas como a de uma geladeira ou freezer.

Tabela 4.2. Transformações ocorridas em cada equipamento do ciclo.

	Evaporador	Compressor	Condensador	Valv.Exp.
Fase	L $\rightarrow$ V	V	V $\rightarrow$ L	L
Pressão	$P_2$	$P_2 \rightarrow P_1$	$P_1$	$P_1 \rightarrow P_2$
Temperatura	$T_1 \rightarrow T_2$	$T_2$	$T_2 \rightarrow T_1$	$T_1$

L – líquido; V – vapor;  $T_1 > T_2$ ;  $P_1 > P_2$

A quantidade de calor rejeitado para a fonte quente (que pode ser o meio ambiente) será igual a:

$$Q_s = Q_e + W_e \quad (4.14)$$

O trabalho realizado na válvula de expansão é geralmente desprezível.

No caso do resfriamento, o coeficiente de desempenho equivale à razão entre o calor removido da região de menor temperatura (no evaporador) e o trabalho necessário nesse processo:

$$C.D. = \frac{\Delta H_{\text{evap}}}{\Delta H_{\text{comp}}} \quad (4.15)$$

$\Delta H_{\text{evap}}$  variação de entalpia na evaporação [J]  
 $\Delta H_{\text{comp}}$  variação de entalpia na compressão [J]

No caso do aquecimento, o coeficiente de desempenho é dado pela razão entre o calor removido no condensador e o trabalho realizado no processo, ou seja:

$$C.D. = \frac{-\Delta H_{\text{cond}}}{\Delta H_{\text{comp}}} \quad (4.16)$$

$\Delta H_{\text{cond}}$  variação de entalpia na condensação [J]

#### 4.5. CICLO DE CARNOT

Uma máquina que apresenta a máxima eficiência de conversão de calor em trabalho é conhecida como máquina de Carnot. A máquina de Carnot

consiste de um fluido aprisionado em um cilindro provido de pistão, de cujo movimento sem fricção se extrai trabalho em uma operação cíclica (ciclo de Carnot).

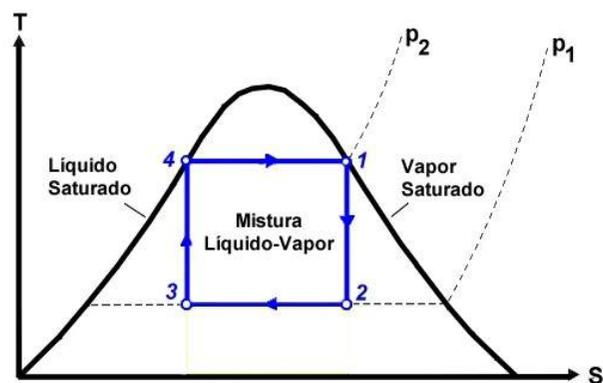


Figura 4.5. Diagrama TS do ciclo de Carnot.

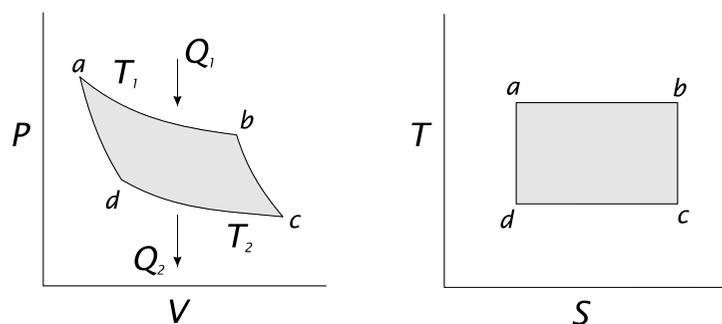


Figura 4.6. Diagrama PVT do Ciclo de Carnot.

O ciclo de Carnot é dividido em quatro etapas:

- 4 → 1 O fluido (líquido) é expandido de forma isotérmica e reversível do estado  $P_a, V_a$  para o estado  $P_b, V_b$  (vapor), a temperatura  $T_1$  constante, com a adição de calor proveniente de uma fonte de calor ( $Q_1$ ). Trabalho mecânico é obtido nessa expansão ( $W_1$ ).
- 1 → 2 O fluido é expandido do estado  $P_b, V_b, T_1$  de forma adiabática e reversível até o estado  $P_c, V_c, T_2$ . Trabalho mecânico é obtido nessa

etapa devido à conversão de energia interna das moléculas em energia mecânica ( $W_2$ ).

- 2 → 3 O fluido é comprimido isotermicamente até o estado  $P_d, V_d$  à temperatura  $T_2$ . Nessa compressão isotérmica, trabalho é realizado sobre o fluido ( $W_3$ ) e calor ( $Q_2$ ) é transferido para fora do sistema.
- 3 → 4 Para fechar o ciclo, faz-se uma compressão adiabática do fluido do estado  $P_d, V_d, T_2$  até o estado inicial  $P_a, V_a, T_1$ . Trabalho é realizado sobre o fluido ( $W_4$ ).

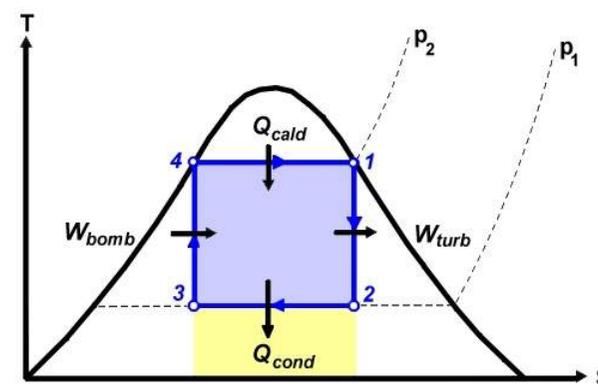


Figura 4.7. Diagrama TS do ciclo de Carnot e posicionamento dos equipamentos nas fases do ciclo.

#### 4.6. CICLO DE RANKINE

O ciclo de Carnot é um ciclo ideal que não consegue ser reproduzido na prática devido a problemas que causa nos equipamentos industriais. No ciclo de Carnot deve-se comprimir a mistura líquido-vapor que sai do condensador (ponto 3) o que na prática seria necessário a separação das duas fases e a compressão do gás num compressor e a compressão do líquido por uma bomba hidráulica para depois juntar novamente estas duas fases na entrada da caldeira. Em termos econômicos essa solução seria inviável. Além disso, se gasta mais energia para comprimir um gás do que para pressurizar um líquido. Desta forma, é mais fácil condensar toda mistura líquido-vapor que sai da turbina e pressurizar o líquido.

Fazendo esta alteração de ordem prática teremos o ciclo de Rankine:

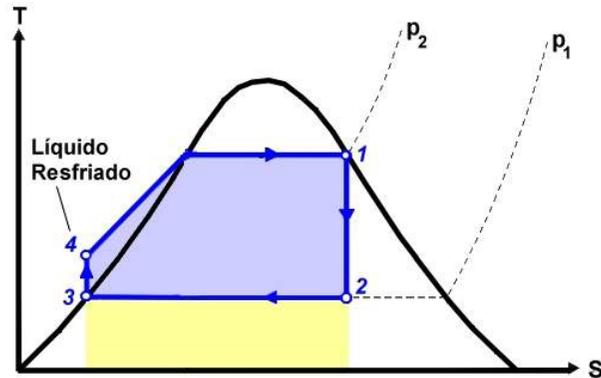


Figura 4.8. Diagrama TS do ciclo de Rankine.

O rendimento do ciclo de Rankine é calculado pela equação:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{\text{Condensador}}}{Q_{\text{Caldeira}}} \quad (4.17)$$

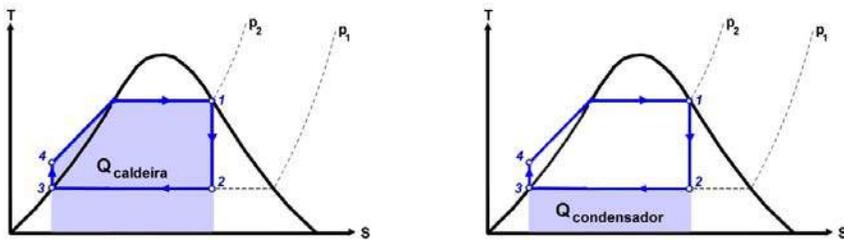


Figura 4.9. Diagrama TS do ciclo de Rankine mostrando a) quantidade de calor gerado na caldeira; b) quantidade de calor trocado no condensador.

### Técnicas para Aumento do Rendimento no Ciclo de Rankine

Elevar a temperatura do ponto 1 de forma a gerar vapor super-aquecido na caldeira, mantendo a pressão constante, é uma das formas de aumentar o rendimento do ciclo pois gera uma quantidade de calor adicional que pode ser convertida em trabalho (Figura 4.10). A técnica é limitada pela temperatura máxima suportada pela caldeira, pela turbina e pela tubulação entre a caldeira e a turbina.

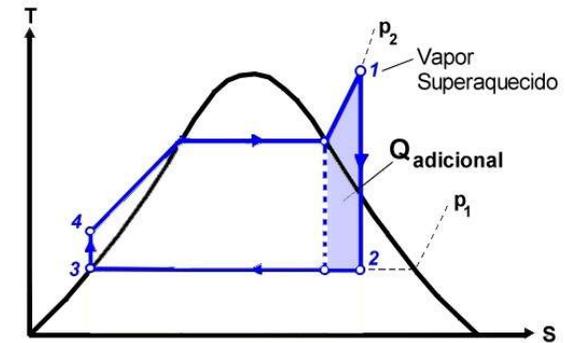


Figura 4.10. Diagrama TS do ciclo de Rankine usando vapor super-aquecido.

Elevar a pressão de operação da caldeira permite aumentar a temperatura de ebulição do fluido, gerando uma quantidade de calor adicional que pode ser convertida em trabalho (Figura 4.11). Esta técnica é limitada tanto pela pressão máxima quanto pela temperatura máxima suportada pela caldeira, turbina e tubulações. A técnica só compensa quando o calor adicional obtido é maior do que o calor perdido.

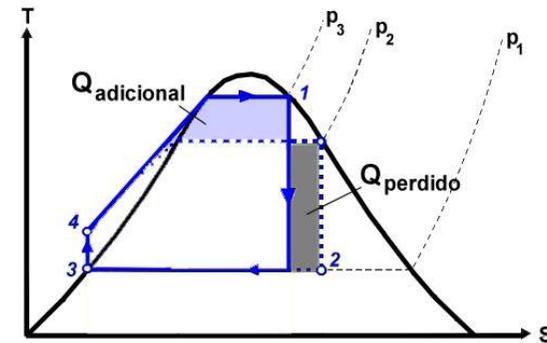


Figura 4.11. Diagrama TS do ciclo de Rankine com aumento de pressão.

Outra forma de aumentar o rendimento é reduzindo a temperatura de condensação. Neste caso deve-se reduzir a temperatura do fluido de refrigeração (água ou outro fluido térmico) e aumentar a eficiência de troca térmica no condensador (aumentando a vazão do fluido refrigerante e mantendo as superfícies do trocador sempre limpas) (Figura 4.12).

Esta técnica é mais fácil de ser realizada quando um fluido térmico é utilizado no circuito de refrigeração, pois é possível controlar mais facilmente a

qualidade, pressão e temperatura do fluido térmico. Na maioria das indústrias, água é utilizada como fluido refrigerante por ser mais econômico, mas neste caso as condições climáticas irão influenciar na temperatura da água, que será mais fria no inverno e mais quente no verão, mudando constantemente o rendimento do ciclo de Rankine.

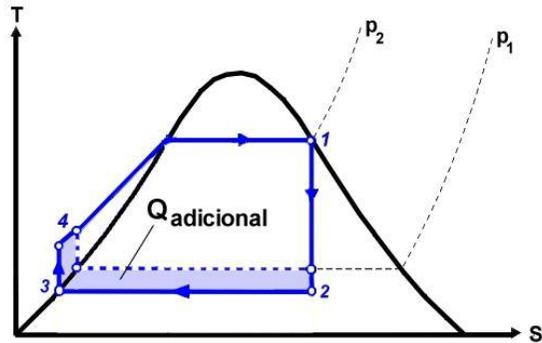


Figura 4.12. Diagrama TS do ciclo de Rankine com redução da temperatura de condensação.

Sistemas mais complexos utilizando mais do que uma turbina para geração de trabalho pode ser aplicada ao ciclo de Rankine. Um sistema pouco utilizado na indústria química consiste em reaquecer a mistura líquido-vapor que sai da primeira turbina (Ponto 2, pressão  $P_2$ ), vaporizando-a (Ponto 3) e enviando-a para uma segunda turbina onde mais trabalho é gerado (Ponto 4) (Figuras 4.13 e 4.14). Sistemas ainda mais complexos existem, porém são utilizados principalmente em ciclos aplicados a motores (engenharia mecânica).

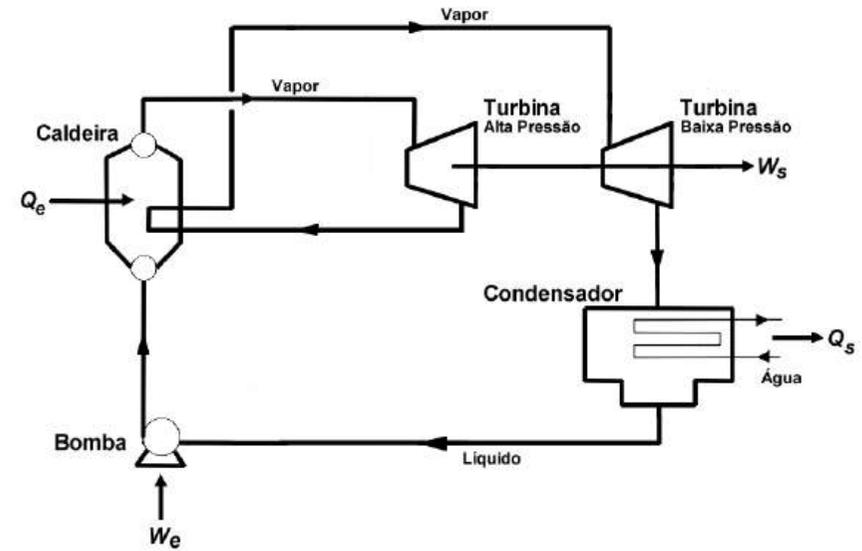


Figura 4.13. Esquema do ciclo de Rankine com reaquecimento do vapor.

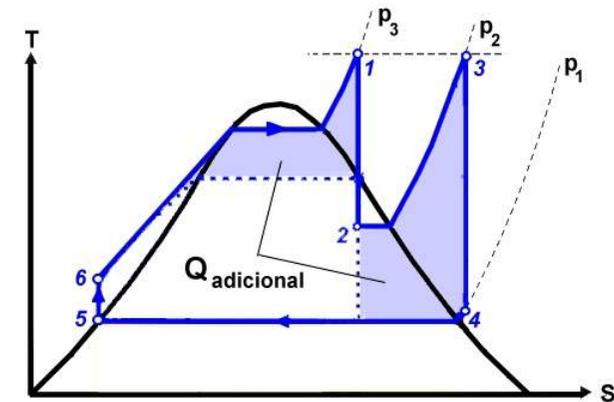


Figura 4.14. Diagrama TS do ciclo de Rankine com reaquecimento do vapor.

## 4.7. CICLOS DE REFRIGERAÇÃO

Os ciclos de refrigeração são semelhantes aos ciclos de potência (ciclo de Rankine e outros), porém são operados em sentido oposto (Figura 4.15).

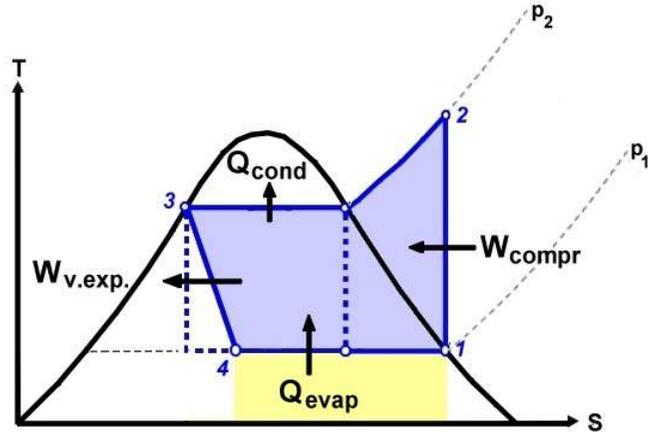


Figura 4.15. Diagrama TS de um ciclo de refrigeração.

A principal diferença do ciclo de refrigeração está na etapa de expansão do líquido (Etapa 3 → 4) que é realizada de forma adiabática e isoentálpica fazendo com que o trabalho de expansão seja desprezível. É importante notar que a entropia dos pontos 1 e 2 são iguais ( $S_1 = S_2$ ) e que a entalpia dos pontos 3 e 4 são iguais ( $H_3 = H_4$ ) na maioria dos ciclos de refrigeração.

## EXEMPLO 4.1

Ar a 1,0 atm e 25°C passa por um compressor e é descarregado à pressão de 5,5 atm (Figura 4.16). Supondo que o ar se comporte como um gás ideal com  $C_p = 0,24 \text{ kcal.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , calcule sua temperatura final e o trabalho realizado se a vazão mássica de ar for de 20,0 kg.s<sup>-1</sup>.

Dados:  $M_{\text{ar}} = 29 \text{ g.mol}^{-1}$   
 $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

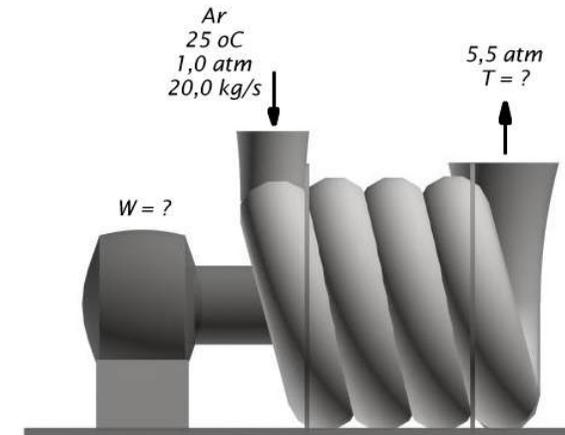


Figura 4.16. Compressor de Ar.

## RESOLUÇÃO

Dos balanços de massa e energia aplicados ao sistema (compressor e seu conteúdo), supondo operação em estado estacionário e compressão adiabática e desprezando as energias cinética e potencial, pode obter pelo balanço de energia que:

$$\dot{W}_s = \dot{m}_1 \cdot \Delta \hat{H} = \dot{m}_1 \cdot \hat{C}_p \cdot \Delta T = \dot{m}_1 \cdot \hat{C}_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (1)$$

Porém,  $T_2$  é desconhecida e  $\dot{W}_s$  não pode ser determinado apenas com os balanços de massa e energia.

Utilizando o balanço de entropia, Eq. 3.1, tem-se:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot \hat{S}_i + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{\text{ger}} \quad (4.1)$$

Supondo que a compressão seja em estado estacionário, adiabática e reversível, tem-se que:

$$\frac{dS}{dt} = 0 \quad (2)$$

$$\dot{Q} = 0 \quad (3)$$

$$\dot{S}_{\text{ger}} = 0 \quad (4)$$

Aplicando na equação 3.1:

$$\dot{m}_1 \cdot \hat{S}_1 - \dot{m}_2 \cdot \hat{S}_2 = 0 \quad (5)$$

Pelo balanço de massa temos que:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m} \quad (6)$$

$$\dot{m} \cdot \hat{S}_1 - \dot{m} \cdot \hat{S}_2 = 0 \quad (7)$$

$$\hat{S}_1 = \hat{S}_2 \quad (8)$$

Ou seja, a compressão é isentrópica.

Usando a Equação 4.6:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_P \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (4.6)$$

$$C_P \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 0 \quad (9)$$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{R}{C_P} \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (10)$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{R}{C_P}} \quad (11)$$

Como os dados do problema dão a capacidade calorífica em base mássica, temos que converter  $C_p$  em base mássica para  $C_p$  em base molar:

$$C_P = \hat{C}_P \cdot M_{\text{ar}} \quad (12)$$

$$C_P = 0,24 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot \frac{1000 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} \cdot \frac{4,186 \text{ J}}{1 \text{ cal}} \cdot 29 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 29,13 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (13)$$

Isolando  $T_2$  na Equação 11:

$$T_2 = 298,15 \cdot \left(\frac{5,5}{1}\right)^{\frac{8,314}{29,13}} = 485 \text{ K} \quad (14)$$

Finalmente, substituindo-se a equação (14) na equação (1):

$$\dot{W}_s = \dot{m}_1 \cdot \hat{C}_P \cdot (T_2 - T_1) = 20,0 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 0,24 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot (485,00 - 298,15) \text{ K} = 896,88 \frac{\text{kcal}}{\text{s}} \quad (15)$$

$$\dot{W}_s = 896,88 \frac{\text{kcal}}{\text{s}} \cdot \frac{4,186 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = 3750 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} = 3750 \text{ kW} \quad (16)$$

**EXEMPLO 4.2**

Um motor térmico funciona segundo o ciclo de Carnot (Figura 4.17). O fluido utilizado no circuito interno é água e deseja-se que a potência da turbina seja de 15000 Hp (95.000.000 kcal/h). Calcule:

- Vazão de vapor no ciclo (kg/h)
- Potência utilizada na compressão
- Fluxo de calor trocado na caldeira
- Fluxo de calor trocado no condensador
- Rendimento térmico.

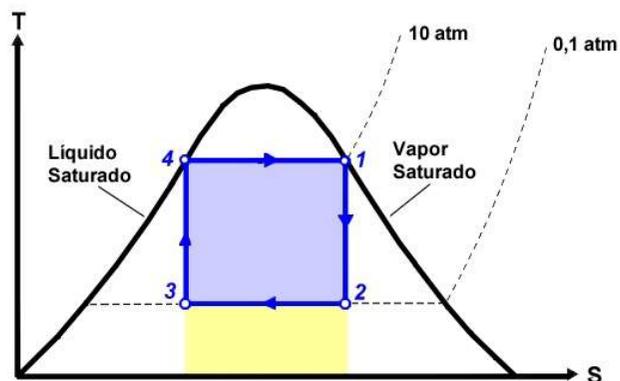


Figura 4.17. Diagrama TS do ciclo de Carnot.

**RESOLUÇÃO****a) Vazão de vapor**

O cálculo da vazão de vapor é feito baseado no balanço de energia em algum equipamento. Pelos dados do problema temos a potência na turbina, ou seja, o fluxo de trabalho na turbina, e através do diagrama TS do ciclo de Carnot podemos obter as entalpias do fluido nos pontos 1 e 2 (pontos de entrada e saída da turbina).

Do balanço de energia aplicado à turbina, supondo operação em estado estacionário e expansão adiabática (sem perda de calor,  $Q = 0$ ) e desprezando as energias cinética e potencial, podemos obter pelo balanço de energia:

$$\dot{W}_s = \dot{m} \cdot (H_1 - H_2) \quad (1)$$

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}_s}{(H_1 - H_2)} \quad (2)$$

No ciclo de Carnot a linha em forma de sino representa a linha de fluido saturado. À esquerda do ponto máximo temos a linha de líquido saturado e a direita do ponto máximo temos a linha de vapor saturado. No interior do sino temos uma mistura líquido-vapor. Os valores de entalpia e entropia para os pontos em cima da linha de saturação podem ser obtidos nas tabelas de vapor saturado.

Observando o ciclo de Carnot mostrado na figura sabemos que no ponto 1 temos vapor saturado a 10 atm. Pela tabela de vapor saturado temos:

$$H_1 = H_1^V = 663,3 \text{ kcal/kg} \quad (3)$$

$$S_1 = S_1^V = 1,5748 \text{ kcal/kg.K} \quad (4)$$

No ponto 2 temos uma mistura líquido-vapor, mas ao mesmo tempo temos que  $S_2 = S_1$  pois o processo de expansão na turbina é isentrópico (sob entropia constante).

$$S_2 = S_1 = 1,5748 \text{ kcal/kg.K} \quad (5)$$

A entalpia no ponto 2 pode ser calculada se soubermos a fração de líquido e a fração de vapor que estão em equilíbrio neste ponto.

A entropia em qualquer ponto dentro do sino será proporcional à fração de líquido e a fração de vapor neste ponto:

$$S_2 = x_2^L \cdot S^L + x_2^V \cdot S^V \quad (6)$$

$$S_2 = (1 - x_2^V) \cdot S^L + x_2^V \cdot S^V \quad (7)$$

$$S_2 = S^L - x_2^V \cdot S^L + x_2^V \cdot S^V \quad (8)$$

Isolando o termo  $x_2^V$  (fração de vapor no ponto 2):

$$S_2 = S^L + x_2^V \cdot (S^V - S^L) \quad (9)$$

$$S_2 = S^L + x_2^V \cdot \Delta S^{\text{vap}} \quad (10)$$

$$x_2^V = \frac{S_2 - S^L}{\Delta S^{\text{vap}}} \quad (11)$$

Pela tabela de vapor saturado temos que a 0,1 atm:

$$S^L = 0,1539 \text{ kcal/kg.K} \quad (12)$$

$$\Delta S^{\text{vap}} = 1,7941 \text{ kcal/kg.K} \quad (13)$$

$$x_2^V = \frac{1,5748 - 0,1539}{1,7941} = 0,7920 \quad (14)$$

A entalpia em qualquer ponto dentro do sino também será proporcional à fração de líquido e a fração de vapor neste ponto:

$$H_2 = H^L + x_2^V \cdot \Delta H^{\text{vap}} \quad (15)$$

Pela tabela de vapor saturado temos que a 0,1 atm:

$$H^L = 45,45 \text{ kcal/kg} \quad (16)$$

$$\Delta H^{\text{vap}} = 571,55 \text{ kcal/kg} \quad (17)$$

$$H_2 = 45,45 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} + 0,7920 \cdot 571,55 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \quad (18)$$

$$H_2 = 498,1 \text{ kcal/kg} \quad (19)$$

Uma vez tendo os valores das entalpias nos pontos 1 e 2 temos:

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}_s}{(H_1 - H_2)} = \frac{9500000 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}}{663,3 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} - 498,1 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}} \quad (20)$$

$$\dot{m} = 57506 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad (21)$$

#### b) Potência na compressão

Do balanço de energia aplicado ao compressor, supondo operação em estado estacionário e compressão adiabática (sem perda de calor,  $Q = 0$ ) e desprezando as energias cinética e potencial, podemos obter pelo balanço de energia:

$$\dot{W}_C = \dot{m} \cdot (H_4 - H_3) \quad (22)$$

Observando o ciclo de Carnot mostrado na figura sabemos que no ponto 4 temos líquido saturado a 10 atm. Pela tabela de vapor saturado temos:

$$H_4 = H_4^L = 181,3 \text{ kcal/kg} \quad (23)$$

$$S_4 = S_4^L = 0,5088 \text{ kcal/kg.K} \quad (24)$$

No ponto 3 temos uma mistura líquido-vapor, mas ao mesmo tempo temos que  $S_3 = S_4$  pois o processo de compressão é isoentrópico (sob entropia constante).

$$S_3 = S_4 = 0,5088 \text{ kcal/kg.K} \quad (25)$$

Análogo ao que foi feito para calcular a entalpia no ponto 2, a entalpia no ponto 3 pode ser calculada se soubermos a fração de líquido e a fração de vapor que estão em equilíbrio neste ponto. Primeiramente calculamos a fração de vapor no ponto 3 e depois calculamos a entalpia no ponto 3.

$$x_3^V = \frac{S_3 - S^L}{\Delta S^{\text{vap}}} \quad (26)$$

Pela tabela de vapor saturado temos que a 0,1 atm:

$$S^L = 0,1539 \text{ kcal/kg.K} \quad (27)$$

$$\Delta S^{\text{vap}} = 1,7941 \text{ kcal/kg.K} \quad (28)$$

$$x_3^V = \frac{0,5088 - 0,1539}{1,7941} = 0,1980 \quad (29)$$

A entalpia em qualquer ponto dentro do sino também será proporcional à fração de líquido e a fração de vapor neste ponto:

$$H_3 = H^L + x_3^V \cdot \Delta H^{\text{vap}} \quad (30)$$

Pela tabela de vapor saturado temos que a 0,1 atm:

$$H^L = 45,45 \text{ kcal/kg} \quad (31)$$

$$\Delta H^{\text{vap}} = 571,55 \text{ kcal/kg} \quad (32)$$

$$H_3 = 158,6 \text{ kcal/kg} \quad (33)$$

$$\dot{W}_C = \dot{m} \cdot (H_4 - H_3) \quad (34)$$

$$\dot{W}_C = 57506 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot \left( 181,3 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} - 158,6 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right) \quad (35)$$

$$\dot{W}_C = 1305386 \frac{\text{kcal}}{\text{h}} \quad (36)$$

c) Fluxo de calor trocado na caldeira

Do balanço de energia aplicado à caldeira, supondo operação em estado estacionário, sem realização de trabalho e desprezando as energias cinética e potencial, podemos obter pelo balanço de energia:

$$\dot{Q}_{\text{Cald}} = \dot{m} \cdot (H_1 - H_4) \quad (37)$$

$$\dot{Q}_{\text{Cald}} = 57506 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot \left( 663,3 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} - 181,3 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right) \quad (38)$$

$$\dot{Q}_{\text{Cald}} = 27717892 \frac{\text{kcal}}{\text{h}} \quad (39)$$

d) Fluxo de calor trocado no condensador

Do balanço de energia aplicado ao condensador, supondo operação em estado estacionário, sem realização de trabalho e desprezando as energias cinética e potencial, podemos obter pelo balanço de energia:

$$\dot{Q}_{\text{Cond}} = \dot{m} \cdot (H_2 - H_3) \quad (40)$$

$$\dot{Q}_{\text{Cond}} = 57506 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot \left( 498,1 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} - 158,6 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right) \quad (41)$$

$$\dot{Q}_{\text{Cond}} = 19523287 \frac{\text{kcal}}{\text{h}} \quad (42)$$

e) Rendimento

O rendimento do processo é dado por:

$$\eta = \frac{W_s - W_e}{Q_e} = \frac{W_{\text{Turb}} - W_{\text{Comp}}}{Q_{\text{Cald}}} \quad (43)$$

$$\eta = \frac{95000000 \frac{\text{kcal}}{\text{h}} - 1305386 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}}{27717892 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}} = 0,296 \quad (44)$$

$$\eta = 29,6\% \quad (45)$$

### EXEMPLO 4.3

Um motor térmico de operação variável é utilizado para manter a temperatura de uma residência numa faixa adequada de conforto térmico, empregando o refrigerante HFC-134a. Sabe-se que no inverno, a serpentina externa mantém-se a 5°C, enquanto que a serpentina no interior da residência mantém-se a 50°C.

A tabela abaixo fornece maiores informações a respeito do ciclo de operação desse motor térmico para aquecimento.

Estado	Temp. [°C]	Pressão [kPa]	Condição	Entalpia [kJ.kg <sup>-1</sup> ]	Entropia [kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
1	50	1319	Líquido saturado	271,9	
2	5	349,9	Mistura Liq / Vap	271,9	
3	5	349,9	Vapor saturado	401,7	1,7252
4	58	1319	Vapor superaq.	432	1,7252

Calcule o coeficiente de desempenho desse motor térmico operando no inverno.

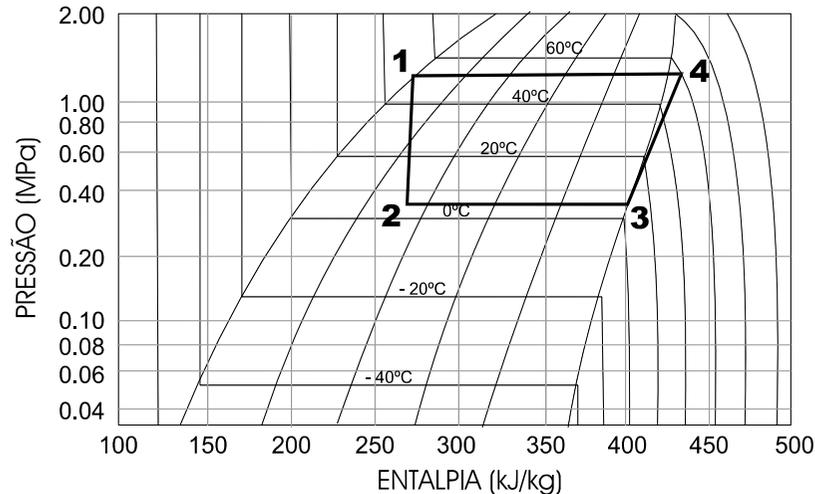


Figura 4.18. Diagrama PH do ciclo de refrigeração.

### RESOLUÇÃO

Os dados apresentados no quadro anterior, referente ao ciclo de operação do motor térmico no inverno, estão dispostos no diagrama P-H (pressão *versus* entalpia) para o fluido térmico HFC-134a.

Nesse diagrama, é desenhado o ciclo de operação, com os pontos de 1 a 4 representando os estados por que passa o refrigerante empregado, segundo o enunciado do exemplo.

O coeficiente de desempenho do motor térmico utilizado para aquecimento é dado pela Eq. 4.16:

$$C.D. = \frac{-\Delta H_{\text{cond}}}{\Delta H_{\text{comp}}} \quad (4.16)$$

Analisando o processo representado pelo diagrama e pela tabela e substituindo os valores apropriados na Eq. 4.16, tem-se:

$$\Delta H_{\text{cond}} = (H_1 - H_4) \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{comp}} = (H_4 - H_3) \quad (2)$$

$$C.D. = \frac{-(271,9 - 432) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{(432 - 401,7) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} = \frac{160,1}{30,3} = 5,3 \quad (3)$$

**EXEMPLO 4.4**

Um ciclo frigorífico utiliza o fluido R-134a como fluido de trabalho. A temperatura no evaporador é de  $-20^{\circ}\text{C}$  e a temperatura no condensador é de  $40^{\circ}\text{C}$ . A vazão do fluido refrigerante no circuito é de  $0,03 \text{ kg/s}$ . Calcule o coeficiente de desempenho e a capacidade de refrigeração do frigorífico.

**RESOLUÇÃO***a) Coeficiente de Desempenho*

O coeficiente de desempenho de um ciclo de refrigeração é dado por:

$$\text{C.D.} = \frac{Q_{\text{evap}}}{W_{\text{comp}}} \quad (1)$$

Portanto precisamos obter o calor removido pelo evaporador (Etapa 4  $\rightarrow$  1 do ciclo) e o trabalho realizado pelo compressor (Etapa 1  $\rightarrow$  2).

$$W_{\text{comp}} = (H_2 - H_1) \quad (2)$$

Observando o ciclo de refrigeração sabemos que no ponto 1 temos vapor saturado a  $-20^{\circ}\text{C}$ . Pela tabela de vapor saturado temos:

$$H_1 = H_1^V = 386,1 \text{ kJ/kg} \quad (3)$$

$$S_1 = S_1^V = 1,7395 \text{ kJ/kg.K} \quad (4)$$

No ponto 2 temos vapor super-aquecido. Sabemos que a temperatura no condensador é de  $40^{\circ}\text{C}$  e, portanto o fluido no ponto 2 tem sua temperatura de saturação a  $40^{\circ}\text{C}$ . Pela tabela de vapor saturado temos que o R-134a se torna vapor saturado a pressão de  $1017 \text{ kPa}$ . Sabemos também que o processo de compressão é isentrópico e portanto  $S_2 = S_1$ :

$$S_2 = S_1 = 1,7395 \text{ kJ/kg.K} \quad (5)$$

Pela tabela de vapor do R-134a super-aquecido a  $1017 \text{ kPa}$  temos que para a entropia ser  $S_2 = 1,7395 \text{ kJ/kg.K}$  teremos:

$$T_2 = 47,7^{\circ}\text{C} \quad (6)$$

$$H_2 = 428,4 \text{ kJ/kg} \quad (7)$$

$$W_{\text{comp}} = (H_2 - H_1) \quad (8)$$

$$W_{\text{comp}} = \left( 428,4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 386,1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) = 42,3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad (9)$$

$$Q_{\text{evap}} = (H_1 - H_4) \quad (10)$$

Para obter a entalpia do ponto 4, podemos procurar pela entalpia do ponto 3, pois como a expansão entre as etapas 3 e 4 é isoentalpia (entalpia constante) teremos que  $H_4 = H_3$ .

No ponto 3 temos um líquido saturado na temperatura do condensador ( $T = 40^{\circ}\text{C}$ ). Pela tabela de líquido saturado para o R-134a temos:

$$H_4 = H_3 = 256,5 \text{ kJ/kg} \quad (11)$$

$$Q_{\text{evap}} = \left( 386,1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 256,5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) = 129,6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad (12)$$

Calculando o coeficiente de desempenho (C.D.):

$$\text{C.D.} = \frac{Q_{\text{evap}}}{W_{\text{comp}}} = \frac{129,6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{42,3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} = 3,06 \quad (13)$$

*b) Capacidade de refrigeração*

A capacidade de refrigeração é definida como:

$$\text{C.R.} = Q_{\text{evap}} \cdot \dot{m} = 129,6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot 0,03 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (14)$$

$$\text{C.R.} = 3,89 \text{ kW} \quad (15)$$

## EXERCÍCIOS

- 4.1. Ar a 1,0 atm e 26°C passa por um compressor e é descarregado à pressão de 3,4 atm. Supondo que o ar se comporte como um gás ideal com  $C_P = 0,24 \text{ kcal.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , calcule sua temperatura final e o trabalho realizado, se a vazão mássica de ar for de  $1,1 \text{ kg.min}^{-1}$  e a velocidade de saída de  $41,2 \text{ m.s}^{-1}$ .

Dados:  $M_{\text{ar}} = 29 \text{ g.mol}^{-1}$   
 $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

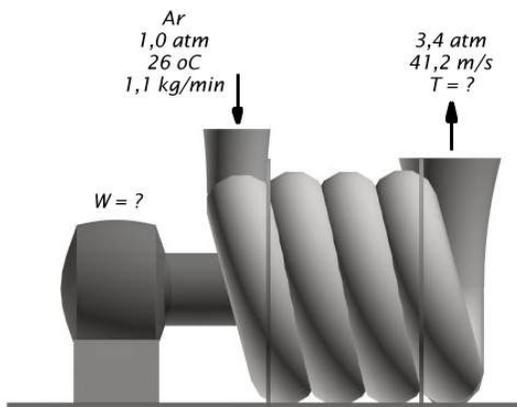


Figura 4.19. Compressor de Ar.

Respostas:  $T_2 = 424,21 \text{ K}$ ;  $W_S = 2,3 \text{ kW}$

- 4.2. Uma máquina térmica recebe 500000 kcal/h de uma fonte quente e produz uma potência de 160000 kcal/h. Calcule:
- O fluxo de calor transferido para a fonte fria.
  - O rendimento térmico da máquina
  - A temperatura da fonte fria, sabendo que a fonte quente está a 673 K.

Respostas: a) 340000 kcal/h; b) 32%; c) 457,6 K

- 4.3. Uma máquina de refrigeração demanda 1 kW de potência por tonelada de refrigeração. Calcule:
- O coeficiente de performance (COP).
  - O calor rejeitado para o condensador.
  - A temperatura mínima que o refrigerador consegue manter se o condensador opera a 15°C.

Respostas: a) 29,3%; b) 4655 kJ/h; c) 65,3 K

- 4.4. Um motor térmico funciona segundo o ciclo de Carnot. O fluido utilizado no circuito interno é água e o fluxo mássico fluido pelo ciclo é de 20000 kg/h. Calcule o rendimento térmico do sistema.

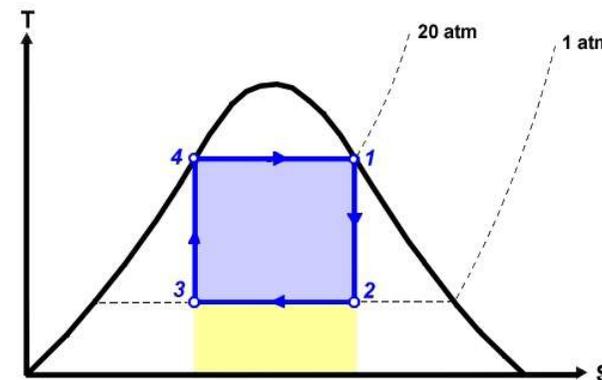


Figura 4.20. Diagrama TS do ciclo de Carnot.

- 4.5. Um ciclo de Rankine usa água como fluido interno e tem pressão de caldeira de  $50 \text{ kgf/cm}^2$  e pressão do condensador de  $0,5 \text{ kgf/cm}^2$ . A água que sai do condensador está saturada e o vapor que sai da caldeira entra saturado na turbina.
- Calcule o rendimento do ciclo.
  - Calcule o rendimento do ciclo de Rankine nas condições acima, porém com vapor entrando na turbina super-aquecido a 500°C.
  - Calcule o rendimento do ciclo de Rankine nas condições **a**, porém com pressão na caldeira de  $100 \text{ kgf/cm}^2$ .
  - Calcule o rendimento do ciclo de Rankine nas condições **a**, porém com pressão no condensador de  $0,1 \text{ kgf/cm}^2$ .
  - Calcule o rendimento do ciclo de Rankine com vapor super-aquecido a 500°C e  $100 \text{ kgf/cm}^2$  entrando na turbina de alta pressão e saindo a pressão de  $75 \text{ kgf/cm}^2$  e sendo reaquecido até 500°C para entrar na turbina de baixa pressão onde a pressão do fluido é baixado até  $0,5 \text{ kgf/cm}^2$  para gerar trabalho.

Respostas: a) 29,3%; b) 32,4%; c) 30,2%; d) 30,8%

4.6. Um motor térmico de operação variável é utilizado para manter a temperatura de uma residência numa faixa adequada de conforto térmico, empregando o refrigerante HFC-134a. Sabe-se que no verão, a serpentina externa mantém-se a 35°C, enquanto que a serpentina no interior da residência mantém-se a 5°C. O quadro abaixo fornece maiores informações a respeito do ciclo de operação desse motor térmico para resfriamento.

Estado	Temp [°C]	Pressão [kPa]	Condição	Entalpia [kJ/kg]	Entropia [kJ/kg]
1	35	887,9	líq. saturado	249,2	
2	5	349,9	mist.	249,2	
3	5	349,9	líq./vap. saturado	401,7	1,7252
4	45	887,9	vap. superaq.	436	1,7252

Calcule o coeficiente de desempenho desse motor térmico operando no verão.

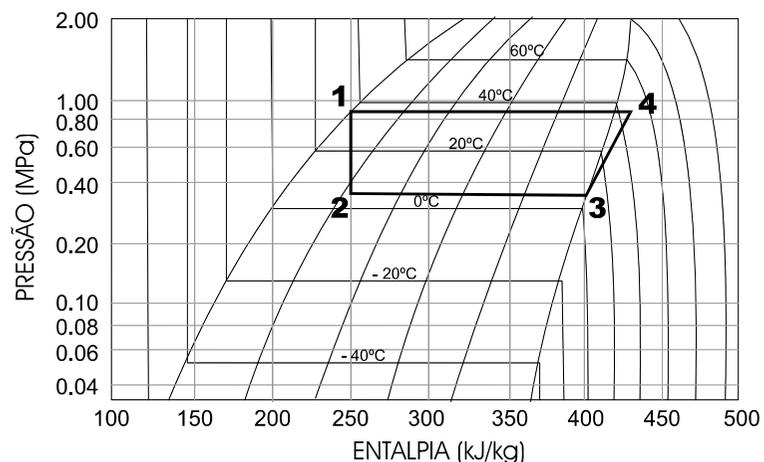


Figura 4.21. Diagrama PH do ciclo de refrigeração.

Resposta: C.D. = 4,4

4.7. Um sistema de refrigeração de uma indústria teve seu desempenho testado logo no início de suas atividades (mês 0). Novos testes periódicos foram realizados para acompanhar o coeficiente de desempenho do

sistema. Sabendo que quando o coeficiente de desempenho chegar a 1,5 o fluido térmico do sistema deve ser trocado, determine em quantos meses o fluido térmico deste sistema deve ser trocado. Os dados para análise do sistema estão nas tabelas abaixo:

Mês 0

	Temp °C	Press kPa	Estado	H kJ/kg
1	35	1320	L	270
2	5	350	L+V	270
3	5	350	V	400
4	45	1320	V	450

Mês 12

	Temp °C	Press kPa	Estado	H kJ/kg
1	35	1320	L	270
2	7	370	L+V	290
3	7	370	V	400
4	45	1320	V	450

Mês 24

	Temp °C	Press kPa	Estado	H kJ/kg
1	35	1320	L	270
2	9	385	L+V	310
3	9	385	V	400
4	45	1320	V	450

Resposta: 33 meses

4.8. Um ciclo frigorífico utiliza o fluido R-12 como fluido de trabalho. A temperatura no evaporador é de -15°C e a temperatura no condensador é de 45°C. Calcule o coeficiente de desempenho (C.D.) para este ciclo de refrigeração. Compare o C.D. obtido com o C.D. que seria obtido se o fluido de trabalho fosse a amônia.

Respostas: C.D.(R-12) = 3,2; C.D.(Amônia) = 3,3

4.9. Considerando o seguinte sistema industrial para produção de ciclohexano responda as perguntas:

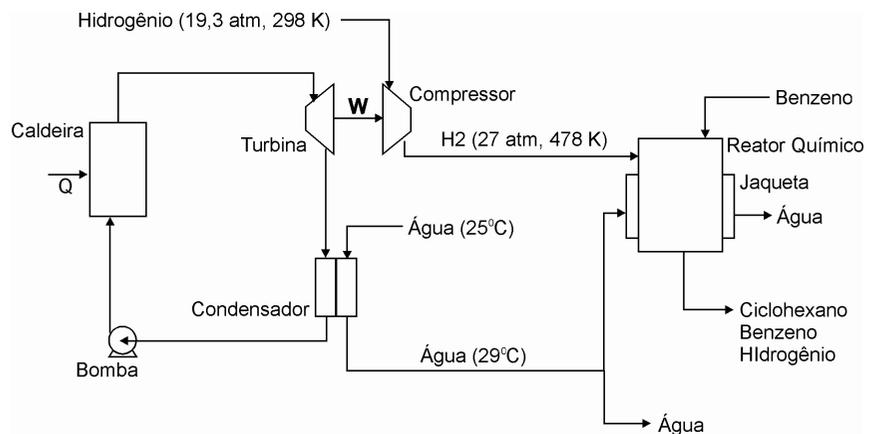


Figura 4.22. Esquema de produção de Ciclohexano com ciclo de potência.

**4.9.a.** A reação química para a hidrogenação do benzeno para produção de ciclohexano ocorre a 478 K e 27 atm com um excesso de 100% de hidrogênio. Se a conversão de benzeno em ciclohexano é de 60% e deseja-se produzir 3,6 ton/h de ciclohexano, calcule: a) a vazão volumétrica de hidrogênio na entrada do reator (478 K e 27 atm); b) o consumo de benzeno pela reação (ton/h); c) a fração molar de hidrogênio, benzeno e ciclohexano na saída do reator.

Dados: Todos os produtos entram e saem do reator a 478 K e 27 atm.  
 Reação química:  $C_6H_6 + 3 H_2 \rightarrow C_6H_{12}$   
 O hidrogênio se comporta como gás ideal

Respostas: a)  $622,1 \text{ m}^3/\text{h}$ ; b)  $3,34 \text{ ton/h}$ ; c)  $\phi_{H_2} = 0,81$

**4.9.b.** Entram no compressor 500  $\text{m}^3/\text{h}$  de hidrogênio a 19,3 atm, 298 K e a 2,0 m/s. A compressão ocorre de forma adiabática e o hidrogênio sai a 27 atm, 478 K e a 10,0 m/s. Calcule a potência necessária do compressor para esta operação.

Resposta:  $585,4 \text{ kW}$

**4.9.c.** O sistema de caldeira e turbina funciona Segundo o ciclo termodinâmico mostrado na figura. Calcule: a) a potência produzida pela turbina; b) a quantidade de calor que deve ser fornecida para a caldeira; c) a quantidade de combustível ( $CH_4$ ) que deve ser queimado para fornecer a quantidade de energia requerida pela caldeira (considere a queima completa a 950 K)

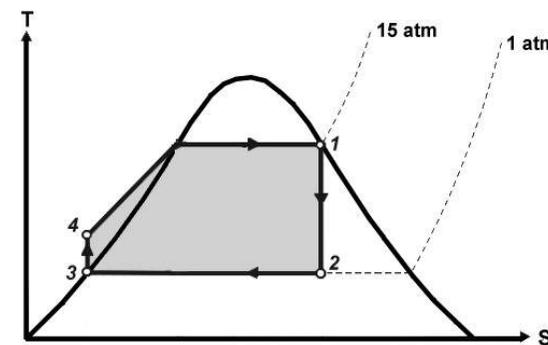


Figura 4.23. Diagrama TS do ciclo de Rankine.

Dados:  $h_4 = 430,0 \text{ kJ/kg}$   
 Fluxo de água/vapor no ciclo = 5000 kg/h

Respostas: a)  $635,7 \text{ kW}$ ; b)  $3280 \text{ kW}$ ; c)  $236,5 \text{ kg/h}$

**4.9.d.** Se o calor removido no condensador for de 9585200 kJ/h, calcule a temperatura da água após sua passagem pela jaqueta do reator, sabendo que um total de 9730800 kJ/h são removidos do reator químico, e que somente 40% do fluxo mássico que passa pelo condensador é enviado para a jaqueta (os 60% restantes vão para outro ponto do processo).

Resposta:  $39,8^\circ\text{C}$

Tabela 1. Entalpia de Formação (298 K) e Capacidade Calorífica a Pressão Constante

Composto	Entalpia de Formação [kJ/mol]	Capacidade Calorífica [kJ/mol.K]	Peso Molecular [g/mol]
Água	-241,60	0,0291	18
Benzeno	82,85	-0,0362	78
Ciclohexano	-123,02	-0,0666	84
Dióxido de	-393,14	0,0222	44
Carbono	0,0	0,0291	2
Hidrogênio	-74,78	0,0199	16
Metano	0,0	0,0270	28
Nitrogênio	0,0	0,0281	32
Oxigênio			

Tabela 2. Entalpia e Entropia de Água Saturada e Vapor Saturado

Pressão [atm]	Temperatura [°C]	Entalpia [kJ/kg]		Entropia [kJ/kg]	
		Líquido	Vapor	Líquido	Vapor

1	100,0	417,46	2675,5	1,3026	7,3594
5	151,9	640,23	2748,7	1,8607	6,8213
10	179,9	762,81	2778,1	2,1387	6,5865
15	198,3	844,89	2792,2	2,3150	6,4448
20	212,4	908,79	2799,5	2,4474	6,3409
50	264,0	1154,23	2794,3	2,9202	5,9734

## PROPRIEDADES DAS SUBSTÂNCIAS PURAS

As propriedades intensivas (densidade, entalpia, entropia e outras) das substâncias puras relacionam-se entre si através das relações PVT, chamadas de equações de estado volumétricas.

A relação PVT mais simples é conhecida como Lei dos Gases Ideais (Eq. 5.1) e se aplica aos gases de baixa densidade e que não apresentam interações intermoleculares significativas, o que significa que sua aplicação é somente para condições próximas das condições ambientais (pressões baixas e baixas temperaturas).

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (5.1)$$

n	número de mols
P	pressão
R	constante dos gases
T	temperatura
V	volume

Como visto nos capítulos anteriores, o conhecimento das propriedades de uma substância pura ou de uma mistura é sempre necessário para se resolver muitos problemas na termodinâmica, uma vez que estes problemas geralmente requerem o conhecimento dos valores do volume molar, pressão e temperatura, além dos termos de energia interna, entalpia e entropia.

No caso das substâncias muito conhecidas, as propriedades termodinâmicas dadas são apresentadas na forma de tabelas e diagramas, como é o caso das tabelas de vapor de água saturado e superaquecido e dos fluidos térmicos mais comuns. Porém para a maioria das substâncias, as propriedades não são tabeladas e sua determinação é feita a partir de equações gerais que estabelecem as relações entre as propriedades das substâncias e as condições de pressão e temperatura do sistema sendo estudado.

### 5.1. COMPORTAMENTO DAS SUBSTÂNCIAS PURAS

O comportamento das substâncias puras pode ser representado em gráficos PVT como o visto na Fig. 5.1:

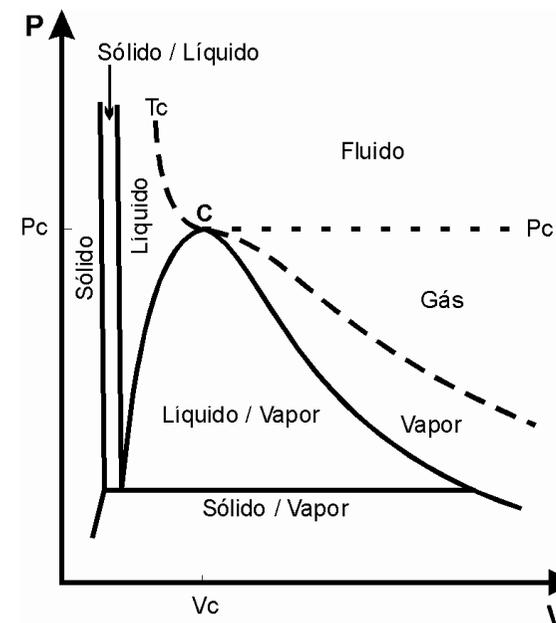


Figura 5.1. Diagrama PV para uma substância pura.

A Fig. 5.1 mostra certas características das substâncias puras. As linhas contínuas do diagrama delimitam áreas que representam regiões nas quais duas fases, sólida/líquida, sólida/vapor e líquida/vapor, coexistem em equilíbrio a uma dada temperatura e pressão.

O ponto C indica o ponto crítico, a maior temperatura e a maior pressão nas quais uma espécie química pura pode existir em equilíbrio vapor/líquido. Nesse ponto, as fases líquida e vapor não podem ser diferenciadas uma da outra, pois suas propriedades são as mesmas.

Pode-se desenhar isotermas abaixo e acima da isoterma denominada  $T_C$  (temperatura crítica) (Figura 5.2a). As isotermas acima de  $T_C$  (acima da temperatura crítica) são suaves não havendo mudança de fase ao longo desta isoterma, sendo que o fluido permanece sempre na fase vapor (Figura 5.2b).

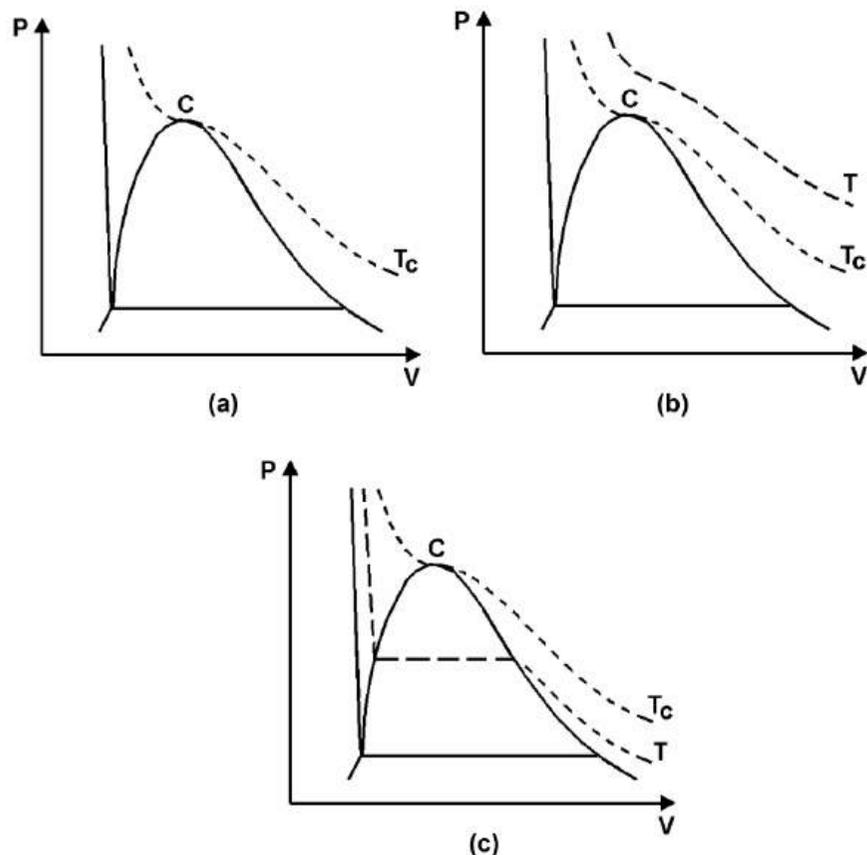


Figura 5.2. Isothermas. (a) Isotherma em  $T_C$ ; (b) Isotherma em  $T > T_C$ ; (c) Isotherma em  $T < T_C$ .

As isothermas abaixo da isoterma  $T_C$  (Figura 5.2c) representam as temperaturas menores que a temperatura crítica e apresentam três segmentos distintos. Em pressões altas, o fluido está no estado líquido e a isoterma é bastante inclinada, pois o volume dos líquidos sofre pouca alteração mesmo com grandes variações de pressão. Ao se diminuir a pressão do sistema, a isoterma encontra com a curva na forma de domo. No ponto em que a isoterma se encontra com esta curva, é dito que o líquido está saturado (há 100% de líquido). O segmento horizontal que cruza a curva com forma de domo representa a mudança de fase entre o líquido e o vapor. A mudança de fase ocorre à pressão constante e a pressão a qual isso ocorre é chamada de pressão de saturação ou pressão de vapor. Os pontos localizados sobre esse segmento

horizontal representam todas as misturas possíveis de líquido e de vapor em equilíbrio, desde 100% de líquido na extremidade esquerda (líquido saturado), até 100% de vapor na extremidade direita (vapor saturado). Após o ponto de vapor saturado, a isoterma prossegue suavemente através da região de fase vapor.

Para as regiões do diagrama em que uma única fase existe, deve existir uma função relacionando a pressão, o volume e a temperatura. Isso significa que existe uma equação de estado que relaciona a pressão, o volume molar ou específico e a temperatura para qualquer substância homogênea em estado de equilíbrio. Uma equação de estado pode ser resolvida para qualquer das três quantidades  $P$ ,  $V$ , e  $T$  em função das outras duas. As equações PVT serão abordadas adiante.

## 5.2. EQUAÇÕES DE ESTADO VOLUMÉTRICAS

Quando as condições do sistema se distanciam das condições ambientais, os gases passam a se comportar de maneira distinta ao comportamento esperado de um gás ideal. Em altas pressões e/ou altas temperaturas, as interações moleculares entre as moléculas do sistema passa a ser considerável e seu comportamento real deve ser determinado usando equações de estado volumétricas mais precisas.

Uma das primeiras equações de estado volumétricas que conseguia estimar satisfatoriamente tanto as propriedades da fase gás quanto da fase líquido foi a equação proposta por van der Waals:

$$P = \frac{R \cdot T}{\underline{V} - b} - \frac{a}{\underline{V}^2} \quad (5.2)$$

a, b	parâmetros ajustáveis
$\underline{V}$	volume molar [ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

A equação de van der Waals não era muito precisa e novas equações foram propostas. Atualmente existem muitas equações de estado termodinâmicas, sendo que as mais utilizadas são as equações de Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson.

A equação de Redlich-Kwong é dada por:

$$P = \frac{R \cdot T}{\underline{V} - b} - \frac{a}{T^{0,5} \cdot \underline{V} \cdot (\underline{V} + b)} \quad (5.3)$$

A equação de Peng-Robinson difere um pouco da equação de Redlich-Kwong e o parâmetro ajustável  $a$  é função da temperatura, sendo dada por:

$$P = \frac{R \cdot T}{\underline{V} - b} - \frac{a(T)}{\underline{V} \cdot (\underline{V} + b) + b \cdot (\underline{V} - b)} \quad (5.4)$$

Os parâmetros ajustáveis ( $a$ ,  $b$ ,  $a(T)$ ) são obtidos por ajuste de dados experimentais ou a partir de informações sobre as propriedades críticas do fluido (propriedades do fluido no ponto crítico).

As equações de Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson podem ser escritas na forma de uma equação de terceiro grau, fato pelo qual também são conhecidas como equações cúbicas.

$$\underline{V}^3 + \alpha \cdot \underline{V}^2 + \beta \cdot \underline{V} + \gamma = 0 \quad (5.5)$$

ou

$$Z^3 + \alpha \cdot Z^2 + \beta \cdot Z + \gamma = 0 \quad (5.6)$$

$$Z = \frac{P \cdot \underline{V}}{R \cdot T} \quad (5.7)$$

Z	fator de compressibilidade
---	----------------------------

As equações de Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson representam razoavelmente bem o comportamento de hidrocarbonetos nas regiões de líquido e vapor e de algumas outras substâncias puras na região de vapor.

Outro tipo de equação de estado é a equação do virial que é dada por uma série da forma:

$$\frac{P \cdot \underline{V}}{R \cdot T} = 1 + \frac{B(T)}{\underline{V}} + \frac{C(T)}{\underline{V}^2} + \frac{D(T)}{\underline{V}^3} + \dots \quad (5.8)$$

na qual  $B(T)$ ,  $C(T)$  e  $D(T)$  são, respectivamente, o segundo, o terceiro e o quarto coeficiente do virial, e dependem da temperatura do sistema.

A equação do virial é aplicada somente para predição das propriedades na fase vapor e se truncada no segundo termo (mais usual) pode ser utilizada para pressões baixas e moderadas ( $P \leq 10$  atm):

$$\frac{P \cdot \underline{V}}{R \cdot T} = 1 + \frac{B(T)}{\underline{V}} \quad (5.9)$$

### 5.3. EQUAÇÕES DE ESTADO GENERALIZADAS

Os parâmetros ajustáveis das equações de estado volumétricas podem ser calculados através das propriedades críticas das substâncias, fazendo com que estas equações de estado se tornem genéricas.

As propriedades críticas utilizadas para cálculo das equações de estado são a temperatura crítica ( $T_C$ ), pressão crítica ( $P_C$ ) e o fator acêntrico ( $\omega$ ). As propriedades críticas são específicas para cada substância e o livro *The Properties of Gases and Liquids* (R.C. Reid, J.M. Prausnitz e B. Poling) é uma boa referência a ser consultada quando de necessita das propriedades críticas de alguma substância. Outra boa fonte de informações é o Chemistry Webbook (<http://webbook.nist.gov>).

A forma generalizada da equação de estado de Redlich-Kwong é dada por:

$$P = \frac{R \cdot T}{\underline{V} - b} - \frac{a}{T^{0,5} \cdot \underline{V} \cdot (\underline{V} + b)} \quad (5.3)$$

$$a = 0,42748 \cdot \frac{R^2 \cdot T_C^{2,5}}{P_C} \quad (5.10)$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_C}{P_C} \quad (5.11)$$

A forma generalizada da equação de estado de Peng-Robinson é dada por:

$$P = \frac{R \cdot T}{\underline{V} - b} - \frac{a(T)}{\underline{V} \cdot (\underline{V} + b) + b \cdot (\underline{V} - b)} \quad (5.4)$$

$$a = 0,45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_C^2}{P_C} \cdot \alpha(T) \quad (5.12)$$

$$b = 0,07780 \cdot \frac{R \cdot T_C}{P_C} \quad (5.13)$$

$$\alpha(T) = \left[ 1 + \kappa \cdot \left( 1 - \frac{T^{0,5}}{T_C^{0,5}} \right) \right]^2 \quad (5.14)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad (5.15)$$

$\omega$	fator acêntrico
----------	-----------------

O cálculo da densidade pode ser feito através da equação:

$$\rho = \frac{M}{\underline{V}} \quad (5.16)$$

M	peso molecular [g.mol <sup>-1</sup> ]
$\rho$	densidade [g.m <sup>-3</sup> ]

O procedimento para o cálculo do volume molar (ou da densidade) de um fluido através de uma equação de estado deve seguir as seguintes etapas:

1. Use as propriedades críticas do fluido para calcular os parâmetros  $a$  e  $b$ , usando as Eqs. 5.10 e 5.11 para a equação de Redlich-Kwong ou as Eqs. 5.12 a 5.15 para a equação de Peng-Robinson;
2. Rearranje a equação de estado isolando o termo  $\underline{V}$ , transformando a equação em uma equação cúbica.
3. Resolva a equação cúbica, obtendo as raízes da equação (valores de  $\underline{V}$ ).

Se houver apenas uma raiz para a equação cúbica, esta raiz corresponderá ao valor do volume molar para aquela dada pressão e temperatura. Se houverem três raízes para a equação cúbica, isso quer dizer que na temperatura e pressão escolhida, o fluido se apresenta como uma mistura líquido-vapor. Neste caso a menor raiz corresponde ao volume molar de líquido saturado e a maior raiz corresponde ao volume molar de vapor saturado.

A resolução da equação cúbica nem sempre é fácil, pois envolve um cálculo iterativo. Vários programas de computador como o Origin, Excel, Grapher conseguem achar as raízes da equação cúbica, assim como algumas calculadoras científicas. Como o cálculo é iterativo, alguns destes programas requerem uma estimativa inicial para iniciar as buscas pela raiz da equação. Neste caso recomenda-se que a estimativa inicial para obtenção do volume

molar da fase gás seja o volume molar calculado pela equação dos gases ideais, e que a estimativa inicial para obtenção do volume molar da fase líquida seja um valor um pouco superior ao valor do parâmetro  $b$  (por exemplo:  $1,1 \cdot b$ ). O valor de  $b$  não deve ser utilizado como estimativa inicial, pois causa uma divisão por zero no primeiro termo da equação de estado.

### Resolução Iterativa da Equação de Estado – Forma 1

Para obter o volume molar da fase vapor pode-se seguir as seguintes etapas:

1. Calcular  $V^V$  pela equação de gás ideal

$$\underline{V}^V = \frac{R \cdot T}{P} \quad (5.17)$$

2. Remaneje a equação de estado para ficar na forma da equação (5.18) substituindo  $P$  pela equação de estado.

$$Z = \frac{P \cdot \underline{V}^V}{R \cdot T} \quad (5.18)$$

Exemplo para RK:

$$Z = \left[ \frac{R \cdot T}{\underline{V} - b} - \frac{a}{T^{0,5} \cdot \underline{V} \cdot (\underline{V} + b)} \right] \cdot \frac{\underline{V}^V}{R \cdot T} \quad (1)$$

$$Z = \frac{\underline{V}^V}{\underline{V}^V - b} - \frac{a}{R \cdot T^{1,5} \cdot (\underline{V}^V + b)} \quad (2)$$

3. Calcule os parâmetros  $a$  e  $b$
4. Calcule  $Z$  pela equação (5.18)
5. Calcule  $V^V$  usando a equação (5.19)

$$\underline{V}^V = \frac{Z \cdot R \cdot T}{P} \quad (5.19)$$

6. Repita os passos 4 e 5 até que o valor do volume molar da fase gás permaneça constante (considerando três a quatro casas decimais).

Para obter o volume molar da fase líquida siga os passos 4 a 6, porém com valor inicial do volume molar  $V^L = 1,1 \cdot b$ .

### Resolução Iterativa da Equação de Estado – Forma 2

Para obter o volume molar da fase vapor pode-se seguir as seguintes etapas:

1. Calcular  $V^V$  pela equação de gás ideal

$$\underline{V}^v = \frac{R \cdot T}{P} \quad (5.17)$$

2. Remaneje a equação de estado multiplicando os dois lados da equação de estado por  $(V - b)/P$ :

*Exemplo para RK:*

$$P \cdot \frac{(V-b)}{P} = \left[ \frac{R \cdot T}{V-b} - \frac{a}{T^{0,5} \cdot \underline{V} \cdot (V+b)} \right] \cdot \frac{(V-b)}{P} \quad (1)$$

$$\underline{V} - b = \frac{R \cdot T}{P} - \frac{a \cdot (V-b)}{T^{0,5} \cdot P \cdot \underline{V} \cdot (V+b)} \quad (2)$$

isolando  $V$ :

$$\underline{V} = \frac{R \cdot T}{P} - \frac{a \cdot (V-b)}{T^{0,5} \cdot P \cdot \underline{V} \cdot (V+b)} + b \quad (3)$$

3. Calcule os parâmetros  $a$  e  $b$

4. A equação resultante da etapa 2 (equação 3) será resolvida de forma iterativa, onde  $V_{i+1}$  será calculado a partir de  $V_i$ . O valor inicial de  $V_i$  será o valor de  $V$  obtido pela equação (5.17 – gás ideal).

$$\underline{V}_{i+1} = \frac{R \cdot T}{P} - \frac{a \cdot (\underline{V}_i - b)}{T^{0,5} \cdot P \cdot \underline{V}_i \cdot (\underline{V}_i + b)} + b \quad (4)$$

5. Repita o passo 4 até que o valor do volume molar da fase gás permaneça constante (considerando três a quatro casas decimais). A cada iteração o valor de  $V_i$  recebe o valor de  $V_{i+1}$ .

Para obter o volume molar da fase líquida siga os passos 4 e 5, porém com valor inicial do volume molar  $V^L = 1,1 \cdot b$ .

### 5.4. EQUAÇÃO DO VIRIAL GENERALIZADA

Os parâmetros ajustáveis da equação do virial também podem ser calculados através das propriedades críticas das substâncias. A forma generalizada da equação do virial é dada por:

$$Z = 1 + \frac{B \cdot P}{R \cdot T} = 1 + \left( \frac{B \cdot P_C}{R \cdot T_C} \right) \cdot \frac{P_r}{T_r} \quad (5.20)$$

$$\frac{B \cdot P_C}{R \cdot T_C} = B^0 + \omega \cdot B^1 \quad (5.21)$$

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} \quad (5.22)$$

$$B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}} \quad (5.23)$$

$$T_r = \frac{T}{T_C} \quad (5.24)$$

$$P_r = \frac{P}{P_C} \quad (5.25)$$

$P_r$	pressão reduzida
$T_r$	temperatura reduzida

A generalização acima só é válida para  $V_r \geq 2$ .

$$V_r = \frac{V}{V_C} \quad (5.26)$$

$V_r$	volume molar reduzido
-------	-----------------------

Se após o cálculo, o valor de  $V_r$  for menor do que 2 então o volume molar tem que ser recalculado através de gráficos (ver livro Smith, Van Ness & Abbott, Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química).

### 5.5. ENTALPIA PARA SUBSTÂNCIAS REAIS

Como visto anteriormente, quando as condições do sistema se distanciam das condições ambientais, os gases passam a se comportar de maneira distinta ao comportamento esperado de um gás ideal, afetando o volume molar das substâncias. Não é só o volume molar que é afetado, outras propriedades como a entalpia, energia interna e entropia também são diretamente afetadas, passando a depender não só da temperatura, mas também da pressão do sistema.

Para substâncias ideais temos que a entalpia a uma temperatura qualquer é calculada por:

$$H(T) = H(298K) + \int_{298K}^T C_p dT \quad (5.27)$$

ou

$$H(T_1) = H(T_2) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (5.28)$$

Para as substâncias reais, a entalpia pode ser calculada usando a entalpia da substância ideal (equação 5.27) mais um termo que corrige o valor da entalpia para as substâncias reais. Esta correção é necessária porque os valores de  $C_v$  e de  $C_p$  foram tabelados em condições de pressão muito baixa (isto é, volumes específicos altos) onde os fluidos podem ser considerados como gases ideais. A correção a ser feita usa o conceito de função residual, que nada mais é do que o desvio entre o comportamento real e o ideal.

$$\text{entalpia residual} = (H - H^{IG})_{T,P} \quad (5.29)$$

$H$	entalpia da substância real
$H^{IG}$	entalpia da substância ideal

O cálculo da entalpia a uma pressão e temperatura qualquer é dada pela equação:

$$H(T, P) = H^{IG}(T) + (H - H^{IG})_{T,P} \quad (5.30)$$

A expressão para a entalpia residual é obtida a partir das relações termodinâmicas. Para efeitos práticos temos:

$$(H - H^{IG})_{T,P} = \int_{P=0,T}^{P,T} \left[ \underline{V} - T \cdot \left( \frac{\partial \underline{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (5.31)$$

$$H(T, P) = H^{IG}(T) + \int_{P=0,T}^{P,T} \left[ \underline{V} - T \cdot \left( \frac{\partial \underline{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (5.32)$$

Como muitas equações de estado são representadas na forma  $P = f(T, V)$ , então podemos escrever a Equação 5.31 e 5.32 usando o volume molar ( $\underline{V}$ ) como variável independente:

$$(H - H^{IG}) = R \cdot T \cdot (Z - 1) + \int_{\underline{V}=\infty}^{\underline{V}=\underline{V}(T,P)} \left[ T \cdot \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\underline{V}} - P \right] d\underline{V} \quad (5.33)$$

ou

$$(H - H^{IG}) = (P \cdot \underline{V} - R \cdot T) + \int_{\underline{V}=\infty}^{\underline{V}=\underline{V}(T,P)} \left[ T \cdot \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\underline{V}} - P \right] d\underline{V} \quad (5.34)$$

$$H(T, P) = H^{IG}(T) + R \cdot T \cdot (Z - 1) + \int_{\underline{V}=\infty}^{\underline{V}=\underline{V}(T,P)} \left[ T \cdot \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\underline{V}} - P \right] d\underline{V} \quad (5.35)$$

O procedimento para obtenção de uma fórmula para cálculo da entalpia de um fluido real através de uma equação de estado qualquer deve seguir as seguintes etapas (aconselha-se utilizar um software matemático para realização dos passos):

1. Derive a equação de estado em função da temperatura;
2. Multiplique a fórmula encontrada no passo 1 por T;
3. Pegue a fórmula encontrada no passo 2 e subtraia dela a fórmula da equação de estado;
4. Integre a fórmula encontrada no passo 3 em relação a  $\underline{V}$ ;

5. Some  $H^{IG}(T) + R \cdot T \cdot (Z - 1)$  a fórmula encontrada no passo 4.

A forma generalizada da entalpia, obtida a partir da equação de estado de Redlich-Kwong é dada por:

$$H(T, P) = H^{IG}(T) + (P \cdot \underline{V} - R \cdot T) + \frac{1,5 \cdot a}{T^{0,5} \cdot b} \cdot \ln\left(\frac{\underline{V}}{\underline{V} + b}\right) \quad (5.36)$$

A forma generalizada da entalpia, obtida a partir da equação de estado de Peng-Robinson é dada por:

$$H(T, P) = H^{IG}(T) + R \cdot T \cdot (Z - 1) + \frac{T \cdot \left(\frac{da}{dT}\right) - a}{2,828 \cdot b} \cdot \ln\left[\frac{Z + 2,414 \cdot B}{Z + 0,414 \cdot B}\right] \quad (5.37)$$

$$\left(\frac{da}{dT}\right) = -0,45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_C^2}{P_C} \cdot \kappa \cdot \left(\frac{\alpha}{T \cdot T_C}\right)^{0,5} \quad (5.38)$$

$$B = \frac{P \cdot b}{R \cdot T} \quad (5.39)$$

## Calculo da Entalpia

Para calcular a entalpia de uma substância real, deve-se seguir os seguintes passos:

1. Obtenha os dados de capacidade calorífica ( $C_p$ ) e entalpia de formação ( $H(298K)$ ) para o composto desejado.
2. Escolha uma equação de estado.
3. Selecione a função residual correta (para a equação de estado escolhida).
4. Calcule o volume molar ( $\underline{V}$ ) a partir da equação de estado escolhida
5. Calcule a função residual através da equação (5.36) para Redlich-Kwong, equação (5.37) para Peng-Robinson ou pela equação apropriada para outras equações de estado.

6. Calcule a entalpia ideal na temperatura desejada (T) pela equação (5.27).

7. Calcule a entalpia real pela equação (5.30).

## Calculo do $\Delta H$ de reação

As reações químicas que ocorrem a altas pressões e/ou temperaturas também devem ser calculadas com base na entalpia das substâncias reais.

$$\Delta H = \sum (v \cdot H)_{\text{PRODUTOS}} - \sum (v \cdot H)_{\text{REAGENTES}} \quad (5.40)$$

Para calcular o  $\Delta H$  de reação:

1. Calcule a entalpia ideal na temperatura T para cada composto usando a equação 5.27.
2. Calcule a entalpia residual para cada composto usando a equação residual apropriada.
3. Calcule a entalpia real para cada composto usando a equação (5.30).
4. Calcule o calor de reação pela equação (5.40).

**EXEMPLO 5.1**

O gás natural é composto principalmente de metano e é utilizado na produção de energia térmica e como combustível veicular. Os gasodutos que transportam o metano para os postos de gasolina operam a 25°C e 250 atm.

Calcule a densidade do metano nesta condição.

Nos cálculos de volume molar do metano admita que o metano se comporte como:

1. Gás ideal
2. Gás real (use a equação de Redlich-Kwong).

Dados:  $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$   
 Temperatura crítica = 215,5 K  
 Pressão crítica = 45,8 atm  
 Peso molecular do metano = 16,0 g/mol

**RESOLUÇÃO****Parte 1 – Metano como Gás Ideal**

O comportamento de gás ideal para os fluidos é representado pela Eq. 5.1:

$$P \cdot \underline{V} = R \cdot T \quad (5.1)$$

$$\underline{V} = \frac{R \cdot T}{P} = \frac{0,082 \frac{\text{L.atm}}{\text{mol.K}} \cdot 298\text{K}}{250\text{atm}} = 0,0977 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \quad (1)$$

A densidade do metano como gás ideal é obtida por:

$$\rho = \frac{M}{\underline{V}} = 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1}{0,0977} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 163,7 \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad (2)$$

**Parte 2 – Metano como Gás Real**

Usando a forma generalizada da equação de estado de Redlich-Kwong teremos:

$$P = \frac{R \cdot T}{\underline{V} - b} - \frac{a}{T^{0,5} \cdot \underline{V} \cdot (\underline{V} + b)} \quad (5.3)$$

$$a = 0,42748 \cdot \frac{R^2 \cdot T_C^{2,5}}{P_C} \quad (3)$$

$$a = 0,42748 \cdot \frac{0,082^2 \cdot 215,5^{2,5}}{45,8} = 42,79 \quad (4)$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_C}{P_C} \quad (5)$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{0,082 \cdot 215,5}{45,8} = 0,0334 \quad (6)$$

Isolando o termo  $\underline{V}$  teremos:

$$\underline{V}^3 - \frac{R \cdot T}{P} \underline{V}^2 + \left( \frac{a}{P \cdot T^{0,5}} - b^2 - \frac{R \cdot T \cdot b}{P} \right) \cdot \underline{V} - \frac{a \cdot b}{T^{0,5} \cdot P} = 0 \quad (7)$$

Substituindo os valores:

$$\underline{V}^3 - 0,0977 \cdot \underline{V}^2 + 5,534 \cdot 10^{-3} \cdot \underline{V} - 3,312 \cdot 10^{-4} = 0 \quad (8)$$

Resolvendo a Equação 8, obtém-se:

$$\underline{V}_1 = 0,0802 \text{ L/mol} \quad (9)$$

A densidade do metano como gás real é obtida por:

$$\rho = \frac{M}{\underline{V}} = 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1}{0,0802} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 199,5 \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad (10)$$

Uma diferença de 22% entre gás ideal e gás real.

**EXEMPLO 5.2**

Uma indústria farmacêutica utiliza cilindros de oxigênio para suprir este gás para os microorganismos confinados em um bioreator que é utilizado na produção de penicilina. O oxigênio é armazenado em cilindros de metal de 100 L à temperatura de 23°C e P = 150 atm.

Se um bioreator consome oxigênio a uma vazão de 0,25 mols por minuto, em quanto tempo o cilindro de oxigênio deve ser substituído por outro (utilize a equação de Redlich-Kwong).

Dados para o oxigênio:

$$T_C = 154,6 \text{ K}$$

$$P_C = 49,8 \text{ atm}$$

**RESOLUÇÃO**

Usando a forma generalizada da equação de estado de Redlich-Kwong teremos:

$$P = \frac{R \cdot T}{\underline{V} - b} - \frac{a}{T^{0,5} \cdot \underline{V} \cdot (\underline{V} + b)} \quad (5.3)$$

$$a = 0,42748 \cdot \frac{R^2 \cdot T_C^{2,5}}{P_C} \quad (1)$$

$$a = 0,42748 \cdot \frac{0,082^2 \cdot 154,6^{2,5}}{49,8} = 17,15 \quad (2)$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_C}{P_C} \quad (3)$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{0,082 \cdot 154,6}{49,8} = 0,0221 \quad (4)$$

Isolando o termo  $\underline{V}$  teremos:

$$\underline{V}^3 - \frac{R \cdot T}{P} \underline{V}^2 + \left( \frac{a}{P \cdot T^{0,5}} - b^2 - \frac{R \cdot T \cdot b}{P} \right) \cdot \underline{V} - \frac{a \cdot b}{T^{0,5} \cdot P} = 0 \quad (5)$$

Substituindo os valores:

$$\underline{V}^3 - 0,162 \cdot \underline{V}^2 + 0,00258 \cdot \underline{V} - 1,469 \cdot 10^{-4} = 0 \quad (6)$$

Resolvendo a Equação 6, obteremos uma raiz real:

$$\underline{V}^V = 0,151 \text{ L/mol} \quad (7)$$

Sabendo que o volume do cilindro usado é de 100 L, podemos calcular o número de moles contido no cilindro, considerando que na pressão do cilindro, com o cilindro cheio de O<sub>2</sub> na fase gasosa.

$$n = V_{\text{cilindro}} \cdot \frac{1}{\underline{V}} = 100 \text{ L} \cdot \frac{1}{0,151} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 662,3 \text{ mol} \quad (8)$$

Calculando o tempo de troca do cilindro para o bioreator:

$$t = \frac{n}{\text{consumo}} = 662,3 \text{ mol} \times \frac{1}{0,25} \frac{\text{min}}{\text{mol}} = 2649 \text{ min} = 44 \text{ h} \quad (9)$$

**EXEMPLO 5.3**

O etano é um dos componentes encontrados no gás natural (uma mistura de metano, etano, propano e outros hidrocarbonetos). Calcule o volume molar e a densidade da fase vapor do etano usando a equação de Redlich-Kwong a 35 atm e 370 K.

Dados para o etano:

$$T_C = 305,1 \text{ K}$$

$$P_C = 48,8 \text{ atm}$$

$$PM = 30 \text{ g/mol}$$

**RESOLUÇÃO**

Usando a forma generalizada da equação de estado de Redlich-Kwong teremos:

$$P = \frac{R \cdot T}{\underline{V} - b} - \frac{a}{T^{0,5} \cdot \underline{V} \cdot (\underline{V} + b)} \quad (5.3)$$

$$a = 0,42748 \cdot \frac{R^2 \cdot T_C^{2,5}}{P_C} \quad (1)$$

$$a = 0,42748 \cdot \frac{0,082^2 \cdot 305,1^{2,5}}{48,8} = 95,77 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{K}^{0,5}}{\text{mol}^2} \quad (2)$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_C}{P_C} \quad (3)$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{0,082 \cdot 305,1}{48,8} = 0,0444 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \quad (4)$$

Para obtermos o volume molar do etano usando a equação de Redlich-Kwong, podemos usar a forma iterativa de resolução. Para isso precisamos isolar o termo  $\underline{V}$  na equação 5.3. Para isolar o termo  $\underline{V}$  podemos multiplicar os dois lados da equação por  $\underline{V}$  e depois rearranjar a equação para isolar  $\underline{V}$  de um lado da equação:

$$\underline{V} \cdot P = \left( \frac{R \cdot T}{\underline{V} - b} \right) \cdot \underline{V} - \left( \frac{a}{T^{0,5} \cdot \underline{V} \cdot (\underline{V} + b)} \right) \cdot \underline{V} \quad (5)$$

$$\underline{V} = \frac{R \cdot T \cdot \underline{V}}{P \cdot (\underline{V} - b)} - \frac{a}{T^{0,5} \cdot P \cdot (\underline{V} + b)} \quad (6)$$

Uma alternativa é multiplicar os dois lados da equação por  $(\underline{V} - b)$  e depois rearranjar a equação para isolar  $\underline{V}$  de um lado da equação:

$$(\underline{V} - b) \cdot P = \left[ \frac{R \cdot T}{\underline{V} - b} \right] \cdot (\underline{V} - b) - \left[ \frac{a}{T^{0,5} \cdot \underline{V} \cdot (\underline{V} + b)} \right] \cdot (\underline{V} - b) \quad (5a)$$

$$(\underline{V} - b) \cdot P = R \cdot T - \frac{a \cdot (\underline{V} - b)}{T^{0,5} \cdot \underline{V} \cdot (\underline{V} + b)} \quad (5b)$$

$$\underline{V} - b = \frac{R \cdot T}{P} - \frac{a \cdot (\underline{V} - b)}{T^{0,5} \cdot P \cdot \underline{V} \cdot (\underline{V} + b)} \quad (5c)$$

$$\underline{V} = \frac{R \cdot T}{P} + b - \frac{a \cdot (\underline{V} - b)}{T^{0,5} \cdot P \cdot \underline{V} \cdot (\underline{V} + b)} \quad (5d)$$

Sendo que as duas equações resultantes deverão apresentar a mesma resposta para o volume molar da fase vapor.

Substituindo os valores conhecidos (P, T, R, a, b) na equação (5) teremos:

$$\underline{V} = \frac{0,8668 \cdot \underline{V}}{(\underline{V} - 0,0444)} - \frac{0,1423}{(\underline{V} + 0,0444)} \quad (7)$$

Como estimativa inicial, para iniciar as iterações, podemos usar o valor do volume molar ideal do gás (usando a equação de gás ideal):

$$\underline{V}_1 = \frac{R \cdot T}{P} = \frac{0,082 \cdot 370}{35} = 0,866 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \quad (8)$$

Fazendo as iterações até que o valor de  $\underline{V}$  fique constante obteremos os seguintes valores para as iterações:

$$\underline{V}_2 = 0,758 \text{ L/mol}$$

$$\underline{V}_3 = 0,743 \text{ L/mol}$$

$$\underline{V}_4 = 0,741 \text{ L/mol}$$

$$\underline{V}_5 = 0,740 \text{ L/mol}$$

$$\underline{V}_6 = 0,740 \text{ L/mol}$$

O valor obtido na última iteração poderá ser usado como o volume molar da fase gás do etano:  $\underline{V} = 0,740$  L/mol a 370 K e 35 atm. A densidade por sua vez é calculada pela fórmula:

$$\rho = \frac{M}{\underline{V}} \quad (9)$$

$$\rho = \frac{30 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,740 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 40,5 \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad (10)$$

### EXEMPLO 5.4

Calcule a entalpia do etano a 35 atm e 370 K usando a equação de Redlich-Kwong como equação de estado para o cálculo da entalpia.

Dados para o etano:

$$T_C = 305,1 \text{ K}$$

$$P_C = 48,8 \text{ atm}$$

$$PM = 30 \text{ g/mol}$$

$$\Delta H_f(298 \text{ K}) = 84586,5 \text{ J/mol}$$

$$C_p = 6,889 + 0,172 T \text{ J/mol.K}$$

### RESOLUÇÃO

A entalpia do etano pode ser calculada pela equação 5.20, que é baseada na equação de estado de Redlich-Kwong.

$$H(T, P) = H^{IG}(T) + (P \cdot \underline{V} - R \cdot T) + \frac{1,5 \cdot a}{T^{0,5} \cdot b} \cdot \ln\left(\frac{\underline{V}}{\underline{V} + b}\right) \quad (5.20)$$

No exemplo anterior, foram calculados os parâmetros a e b para a equação de Redlich-Kwong, assim como o volume molar do etano a 35 atm e 370 K.

$$a = 95,77 \text{ atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{K}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 0,0444 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\underline{V} = 0,740 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Estes valores poderão ser utilizados também neste exemplo pois as condições termodinâmicas são iguais (mesma temperatura e pressão).

A entalpia residual é calculada por:

$$H^R = (P \cdot \underline{V} - R \cdot T) + \frac{1,5 \cdot a}{T^{0,5} \cdot b} \cdot \ln\left(\frac{\underline{V}}{\underline{V} + b}\right) \quad (1)$$

$$H^R = (35 \cdot 0,740 - 0,082 \cdot 370) + \frac{1,5 \cdot 95,77}{370^{0,5} \cdot 0,0444} \cdot \ln\left(\frac{0,740}{0,740 + 0,0444}\right) \quad (2)$$

$$H^R = -14,241 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol}} \quad (3)$$

Geralmente desejamos calcular a entalpia de um componente em sua unidade no SI (J/mol) e portanto o valor encontrado na equação 3 deve ser convertido para J/mol ( $\sim \text{m}^3 \cdot \text{Pa/mol}$ ).

$$H^R = -14,241 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol}} \cdot \frac{1\text{m}^3}{1000\text{L}} \cdot \frac{101330\text{Pa}}{1\text{atm}} \quad (4)$$

$$H^R = -1443,0 \frac{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}}{\text{mol}} = -1443,0 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (5)$$

A entalpia ideal do etano deve ser calculada integrando-se a capacidade calorífica em relação à temperatura:

$$H^{IG} = H(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T C_p \, dT \quad (6)$$

$$H^{IG} = H(298\text{K}) + A \cdot (T - 298) + \frac{B}{2} (T^2 - 298^2) \quad (7)$$

$$H^{IG} = 84586,5 + 6,889 \cdot (370 - 298) + \frac{0,172}{2} (370^2 - 298^2) \quad (8)$$

$$H^{IG} = 89218,8 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (9)$$

Somando-se os dois termos encontrados:

$$H = H^{IG} + H^R = 89218,8 - 1443,0 \quad (10)$$

$$H = 87775,8 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (11)$$

### EXEMPLO 5.5

O butano é um dos componentes do GLP (gás liquefeito de petróleo). Nos botijões de gás, o butano líquido se encontra pressurizado e em equilíbrio com a fase gás, estando entre 75 e 85% na forma líquida e o restante na forma gás. Calcule o volume molar do butano na fase líquida usando a equação de Redlich-Kwong a 15 atm e 298 K.

Dados para o butano:

$$T_C = 426,0 \text{ K}$$

$$P_C = 36,0 \text{ atm}$$

$$PM = 58 \text{ g/mol}$$

### RESOLUÇÃO

Usando a forma generalizada da equação de estado de Redlich-Kwong teremos:

$$P = \frac{R \cdot T}{\underline{V} - b} - \frac{a}{T^{0,5} \cdot \underline{V} \cdot (\underline{V} + b)} \quad (5.3)$$

$$a = 0,42748 \cdot \frac{R^2 \cdot T_C^{2,5}}{P_C} \quad (1)$$

$$a = 0,42748 \cdot \frac{0,082^2 \cdot 426,0^{2,5}}{36,0} = 299,1 \quad (2)$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_C}{P_C} \quad (3)$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{0,082 \cdot 426,0}{36,0} = 0,0841 \quad (4)$$

A obtenção do volume molar da fase líquida de um componente é mais difícil de ser obtida sem uma calculadora científica capaz de resolver equações cúbicas. A forma mais fácil é através do método da bissecção. Substituindo os valores conhecidos na equação 5.3 teremos:

$$P = \frac{0,082 \cdot 298}{\underline{V} - 0,0841} - \frac{299,1}{298^{0,5} \cdot \underline{V} \cdot (\underline{V} + 0,0841)} \quad (5)$$

$$P = \frac{24,44}{\underline{V} - 0,0841} - \frac{17,33}{\underline{V} \cdot (\underline{V} + 0,0841)} \quad (6)$$

Em geral como estimativa inicial podemos usar valores próximos do valor do parâmetro b. Não devemos usar o valor b pois geraria uma divisão por zero no primeiro termo.

Usando um valor próximo ( $\underline{V} = 0,080$  L/mol) podemos calcular a pressão na equação 6:

$$P = \frac{24,44}{0,080 - 0,0841} - \frac{17,33}{0,080 \cdot (0,080 + 0,0841)} = -7281,1 \text{ atm} \quad (7)$$

O valor usado ( $\underline{V} = 0,080$  L/mol) gera um valor negativo para o primeiro termo da equação e uma pressão de -7281,1 atm. Como o primeiro termo é negativo, e o segundo termo sempre será positivo, então a pressão sempre será negativa para chutes de  $\underline{V}$  abaixo de b, pois um número negativo menos um número positivo sempre será negativo.

Desta forma o volume molar do líquido será sempre maior do que o valor de b. Usando um valor acima de b ( $\underline{V} = 0,100$  L/mol) podemos calcular a pressão na equação 6:

$$P = \frac{24,44}{0,100 - 0,0841} - \frac{17,33}{0,100 \cdot (0,100 + 0,0841)} = 595,8 \text{ atm} \quad (8)$$

O novo valor usado ( $\underline{V} = 0,100$  L/mol) gera um valor positivo porém alto para a pressão (595,8 atm). Como procuramos pelo valor de  $\underline{V}$  que resulte numa pressão de 15 atm, isso quer dizer que o valor do nosso chute inicial está baixo, e o volume molar do líquido deve estar acima deste valor (acima de 0,100 L/mol).

Usando um valor de  $\underline{V} = 0,110$  L/mol obteremos  $P = 132,0$  atm

Usando um valor de  $\underline{V} = 0,120$  L/mol obteremos  $P = -26,0$  atm

Entre 0,110 e 0,120 L/mol temos uma mudança no sinal da pressão, o que indica que  $P = 15$  atm está entre os valores de  $\underline{V} = 0,110$  e 0,120 L/mol.

Usando um valor de  $\underline{V} = 0,116$  L/mol obteremos  $P = 19,5$  atm

Usando um valor de  $\underline{V} = 0,117$  L/mol obteremos  $P = 6,3$  atm

Analisando os valores encontrados, temos que  $P = 15$  atm está entre  $\underline{V} = 0,116$  e  $\underline{V} = 0,117$  L/mol. Se quisermos uma precisão de 3 casas decimais, podemos escolher um destes dois valores. Como  $P = 15$  atm está mais próximo de  $P = 19,5$  atm, então podemos dizer que o volume molar do butano a 15 atm e 298 K é 0,116 L/mol.

## EXERCÍCIOS

5.1. Escreva a equação de estado de Peng-Robinson na forma de uma equação cúbica ( $V^3 + \alpha.V^2 + \beta.V + \gamma = 0$ ).

5.2. Calcule a densidade do metano nas mesmas condições do Exemplo 5.1, porém utilizando a equação de Peng-Robinson.

Dados:  $R = 0,082$  L.atm.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

Temperatura crítica = 215,5 K

Pressão crítica = 45,8 atm

Fator acêntrico = 0,011

Peso molecular do metano = 16,0 g/mol

Resp.: 125,0 g/L

5.3. Calcule a densidade do eteno à pressão de 100 atm e temperatura de 300°C, usando a equação de gás ideal e a equação de Redlich-Kwong. Verifique a diferença entre os resultados.

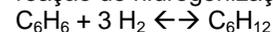
Dados: Temperatura crítica = 282,4 K

Pressão crítica = 49,7 atm

Peso molecular do metano = 28 g/mol

Resp.:  $\rho_{RK} = 62,2$  g/L

5.4. Uma indústria possui um reator para produção de ciclohexano, através da reação de hidrogenização do benzeno:



O benzeno e o hidrogênio são produzidos pela própria indústria, porém em unidades diferentes. O benzeno é produzido continuamente, porém a produção de hidrogênio sofre paradas constantes. Para que o processo de produção de ciclohexano não pare, a indústria deve manter uma reserva de hidrogênio capaz de fornecer o equivalente a dois dias de hidrogênio para a planta de ciclohexano. Sabendo que a produção diária de ciclohexano é de 10 ton/dia e o hidrogênio deve ser armazenado a 30°C e 100 atm, calcule o volume do tanque de armazenagem de hidrogênio, considerando que todo o H<sub>2</sub> armazenado está na forma de gás. Utilize a equação de Redlich-Kwong para calcular o volume molar do hidrogênio.

Dados:  $R = 0,082$  L.atm.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

Temperatura crítica = 33,2 K

Pressão crítica = 13,0 atm

Peso molecular do hidrogênio = 2,0 g/mol

Resp: 188,6 m<sup>3</sup>

5.5. Um tanque de butano a 5 atm e 298 K contém 80% de líquido e 20% de vapor (em mol). Sabendo que o butano obedece a equação de Peng-Robinson, calcule o volume que um tanque deve ter para comportar 60 kg de butano.

$$\text{Resp: } V^V = 907 \text{ L}$$

5.6. Um cilindro de nitrogênio tem uma capacidade para comportar 0,1 m<sup>3</sup> de gás. Em um cilindro cheio, o nitrogênio tem um volume molar igual a 0,16 L/mol. Após 5 dias de uso constatou-se que o volume molar do nitrogênio subiu para 0,40 L/mol. O cilindro é armazenado a temperatura constante de 298 K e o cilindro contém nitrogênio somente na fase gás. Calcule: (a) a pressão inicial do cilindro cheio, (b) a pressão após 5 dias de uso, (c) a massa inicial de nitrogênio no cilindro cheio, (d) a massa de nitrogênio que foi utilizada durante os 5 dias. Use a equação de Redlich-Kwong.

$$\text{Resp: (a) } 153,5 \text{ atm, (b) } 60,3 \text{ atm, (c) } 17,5 \text{ kg, (d) } 10,5 \text{ kg.}$$

5.7. Um reservatório deverá conter 100 kg de butano, pressurizado a 10 atm e temperatura ambiente (25°C). Nestas condições 95% do butano estará na fase líquida e 5% estará na fase gás (porcentagens em massa). Calcule o volume do reservatório.

Dados: Utilize a equação do virial para cálculo do volume molar do gás.

$$B = -2,65 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$C = 3,025 \cdot 10^{-7} \text{ m}^6/\text{mol}$$

$$\text{Volume molar da fase líquida} = 0,114 \text{ L/mol}$$

$$\text{Resp.: } V = 385,1 \text{ L}$$

5.8. Calcule o volume molar e a densidade da fase vapor do propano usando a equação de Redlich-Kwong a 25 atm e 340 K.

$$\text{Resp: } 0,728 \text{ L/mol; } 57,7 \text{ g/L}$$

5.9. Calcule a entalpia do propano a 25 atm e 340 K usando a equação de Redlich-Kwong como equação de estado para o cálculo da entalpia.

$$\text{Resp: } 104715 \text{ J/mol.}$$

5.10. Calcule o calor de reação para a reação de hidrogenização do benzeno para produção de ciclohexano, considerando que os gases são reais e que a reação se processa a 5 atm e 590 K. Utilize a equação de estado de Peng-Robinson para os cálculos das entalpias dos componentes.

$$\text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$$

Dados:

	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (atm)	ω	ΔH(298K) (J/mol)	C <sub>p</sub> A (J/mol.K)	C <sub>p</sub> B (J/mol.K <sup>2</sup> )
Hidrogênio	33,2	13,0	-0,218	0,0	27,14	0,00927
Ciclohexano	553,5	40,7	0,212	-123200	-54,54	0,6113
Benzeno	562,2	48,9	0,212	82980	-33,92	0,4739

5.11. Um compressor multiestágio comprime oxigênio para ser usado num processo de produção de ácido tereftálico. O processo requer, entrando no reator, 50 m<sup>3</sup>/h de O<sub>2</sub> a 100 atm e 350°C.

O compressor tem três estágios. No primeiro estágio de compressão, o O<sub>2</sub> sai a P = 30 atm e T = 750 K, devendo entrar no segundo estágio de compressão a 303 K. No segundo estágio, o O<sub>2</sub> sai a P = 60 atm e T = 800 K, devendo entrar no terceiro estágio a 303 K.

Calcule, o fluxo mássico de O<sub>2</sub> entrando no reator, o fluxo volumétrico de O<sub>2</sub> que deve ser captado na entrada do compressor (P = 1 atm e T = 298 K), o calor trocado em cada trocador de calor (trocador entre primeiro e segundo estágio, trocador entre segundo e terceiro estágio, trocador entre compressor e reator).

5.12. Na produção de polietileno, o gás etileno é comprimido de 1 atm e 25°C até uma pressão de 35 atm e 60°C. Calcule o trabalho realizado pelo compressor para comprimir 10 ton/h de etileno.

Dados: O etileno obedece a equação de Redlich-Kwong

$$\text{PM} = 28 \text{ g/mol}$$

$$\text{H}(298\text{K}) = 52233 \text{ J/mol}$$

$$\text{C}_p = 3,946 + 0,1561 \cdot T \text{ J/mol.K}$$

$$\text{T}_c = 282,4 \text{ K}$$

$$\text{P}_c = 5,036 \text{ MPa} = 49,7 \text{ atm}$$

$$\text{Resp.: } 53993,1 \text{ J/mol}$$

## 6

## EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS MONOCOMPONENTE

### 6.1. CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO

O objetivo deste capítulo é caracterizar o estado de equilíbrio para sistemas termodinâmicos fechados, sujeitos a restrições como temperatura e volume constantes, ou temperatura e pressão constantes.

Para os sistemas fechados e isolados que apresentam energia interna e volume constante, no equilíbrio, a entropia atinge um valor máximo. Desta forma, dado um estado inicial de um fluido, as condições iniciais se modificarão seguindo um aumento de entropia, sendo que quando a entropia ( $S$ ) atinge o seu valor máximo, o estado final de equilíbrio é atingido.

Vários fluidos poderão apresentar em certas condições duas ou mais fases (sólido, líquido e gasoso), estabelecendo um equilíbrio entre as fases, onde parte do fluido estará em uma fase e outra parte do fluido estará em uma outra fase distinta (por exemplo, uma parte do fluido estará na forma líquida e outra parte em fase gasosa). A quantidade de fluido em cada uma das fases em equilíbrio pode ser calculada conhecendo-se os critérios de equilíbrio termodinâmico.

O critério de equilíbrio para sistemas em equilíbrio é a igualdade (uniformidade) da temperatura, pressão e energia livre de Gibbs ( $G$ ), definida como  $G = H - TS$ .

Critérios de equilíbrio:

$$T^I = T^{II} \quad (6.1)$$

$$P^I = P^{II} \quad (6.2)$$

$$G^I = G^{II} \quad (6.3)$$

$G^i$	energia livre de Gibbs na fase $i$ [J/mol]
$P^i$	pressão na fase $i$ [Pa]
$T^i$	temperatura na fase $i$ [K]

### 6.2. CRITÉRIOS DE ESTABILIDADE

Além dos critérios de existência do estado de equilíbrio de um fluido, devem-se ainda respeitar os critérios de estabilidade do equilíbrio:

$$C_V > 0 \quad \text{critério de estabilidade térmica} \quad (6.4)$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 \quad \text{critério de estabilidade mecânica} \quad (6.5)$$

Um estado de equilíbrio estável é um estado de equilíbrio em que qualquer pequena flutuação nas condições internas se dissipa ao invés de aumentar, ou seja, caso haja uma pequena modificação no sistema, o sistema voltará sozinho para a mesma condição de equilíbrio inicial.

Se observarmos o formato da curva de uma isoterma obtida pelas equações de estado termodinâmico cúbicas veremos que para as isotermas abaixo da temperatura crítica a isoterma forma uma espécie de onda (Figura 6.1a). Pelo critério de estabilidade mecânica (Equação 6.5), a região da curva entre  $a'$  e  $b'$  não pode existir pois não atende este critério.

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0 \quad \text{na região da curva entre } a' \text{ e } b' \quad (6.6)$$

Entre as pressões  $P(a')$  e  $P(b')$  existe uma pressão, conhecida como pressão de vapor ( $P^{vap}$ ), onde para uma certa temperatura  $T$  haverá a coexistência das fases gás e líquido (Figura 6.1b).

Em casos especiais onde o resfriamento de um vapor ou o aquecimento de um líquido é feito sem que haja nucleação (formação de bolhas de vapor ou gotículas de líquido) e que ocorre somente sobre superfícies totalmente lisas e limpas, é possível levar um líquido ao estado superaquecido ou levar um vapor ao estado subresfriado. Estes estados são conhecidos como estados metaestáveis, onde qualquer modificação no sistema pode reverter a metaestabilidade, havendo vaporização instantânea do líquido superaquecido e condensação instantânea do vapor subresfriado. A linha que liga  $P^{vap}$  até  $P(a')$  é conhecida como região de líquido superaquecido, e a linha que liga  $P^{vap}$  até  $P(b')$  é conhecida como região de vapor subresfriado (Figura 6.1d).

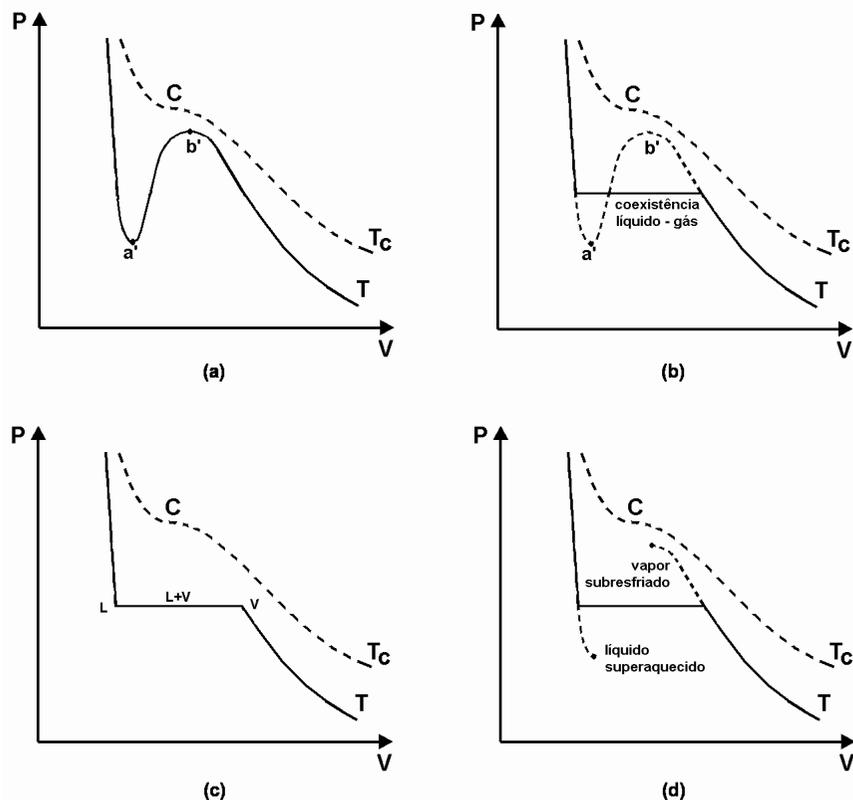


Figura 6.1. (a) isoterma obtida via equações de estado termodinâmico cúbicas; (b) isoterma mostrando a região de coexistência da fase gás e de fase líquido para a temperatura  $T$  ( $T < T_c$ ); (c) representação usual das isothermas para temperaturas  $T < T_c$ ; (d) região de fluido metaestável (vapor subresfriado e líquido superaquecido).

Na região de co-existência temos que o volume molar global é dado pela soma dos volumes molares de cada fase multiplicada pela fração molar do componente em cada uma das fases:

$$\underline{V} = x^L \cdot \underline{V}^L + x^V \cdot \underline{V}^V \quad (6.7)$$

$$\underline{V} = \underline{V}^L + x^V \cdot (\underline{V}^V - \underline{V}^L) = \underline{V}^L + x^V \cdot \Delta \underline{V} \quad (6.8)$$

$\underline{V}^L$	volume molar da fase líquida [L/mol]
$\underline{V}^V$	volume molar da fase vapor [L/mol]
$x^L$	fração molar da fase líquida
$x^V$	fração molar da fase vapor

### 6.3. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

O equilíbrio líquido-vapor ocorre quando:

$$G^L(T,P) = G^V(T,P) \quad (6.9)$$

Como a energia livre de Gibbs é difícil de ser calculada, na química e engenharia química usamos o conceito de fugacidade para estabelecer e calcular o equilíbrio, pois a fugacidade é proporcional à energia livre de Gibbs.

$$f^L(T,P) = f^V(T,P) \quad (6.10)$$

$f^L$	fugacidade da fase líquida [Pa]
$f^V$	fugacidade da fase vapor [Pa]

### 6.4. FUGACIDADE

A fugacidade de uma substância pura é definida como:

$$f = P \cdot \exp\left[\frac{G(T,P) - G^{IG}(T,P)}{R \cdot T}\right] = P \cdot \exp\left[\frac{G^R}{R \cdot T}\right] \quad (6.11)$$

$$f = P \cdot \exp\left[\frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_0^P \left(\underline{V} - \frac{R \cdot T}{P}\right) dP\right] \quad (6.12)$$

$f$	fugacidade [Pa]
$G^R$	energia livre de Gibbs residual [J/mol]
$G^{IG}$	energia livre de Gibbs do gás ideal [J/mol]

A partir da Equação 6.11, percebe-se que a fugacidade tem unidade de pressão e que a fugacidade se aproxima do valor da pressão quando a pressão tende a zero. Na prática considera-se que em pressões baixas, onde o

comportamento do fluido se aproxima do estado de gás ideal, a fugacidade do fluido será igual à pressão do sistema.

É comum utilizar o coeficiente de fugacidade ( $\phi$ ) em vários cálculos, sendo que este é definido como:

$$\phi = \frac{f}{P} \quad (6.13)$$

$$\phi = \exp \left[ \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_0^P \left( \frac{V}{P} - \frac{R \cdot T}{P} \right) dP \right] \quad (6.14)$$

$\phi$  coeficiente de fugacidade

Para os gases ideais, o coeficiente de fugacidade é igual a 1, pois para estes tipos de fluidos a fugacidade do fluido é igual à pressão do sistema.

A partir dos critérios de equilíbrio que estabelecem a igualdade das temperaturas, pressões e energias livres de Gibbs, e das definições de fugacidade e do coeficiente de fugacidade, podemos utilizar como critério de equilíbrio:

$$G^I = G^{II} \quad (6.3)$$

$$f^I = f^{II} \quad (6.15)$$

$$\phi^I = \phi^{II} \quad (6.16)$$

Para obter uma fórmula para calcular o coeficiente de fugacidade de um fluido pode-se utilizar a Equação 6.14, porém como muitas equações de estado são escritas na forma  $P = f(T, \underline{V})$ , é mais fácil utilizar a expressão:

$$\ln \phi = (Z-1) - \ln Z + \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_{V=\infty}^V \left( \frac{R \cdot T}{\underline{V}} - P \right) d\underline{V} \quad (6.17)$$

$Z$  compressibilidade do fluido

O procedimento para obtenção de uma fórmula para o coeficiente de atividade de um fluido real através de uma equação de estado qualquer deve seguir as seguintes etapas (aconselha-se utilizar um software matemático para realização dos passos):

1. Escolha uma equação de estado na forma  $P = f(T, \underline{V})$ ;
2. Faça  $\frac{R \cdot T}{\underline{V}} - P$  substituindo  $P$  pela fórmula da equação de estado;
3. Integre o resultado do passo 2 em relação a  $\underline{V}$ ;
4. Divida a fórmula encontrada no passo 3 por  $(R \cdot T)$ ;
5. Pegue a fórmula encontrada no passo 4 e some  $[(Z-1) - \ln Z]$ ;

## 6.5. FUGACIDADE DE GASES PUROS

O cálculo da fugacidade de uma substância pura em fase gasosa é dado por:

$$\ln \phi^V = \ln \frac{f^V}{P} = (Z^V - 1) - \ln Z^V + \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_{V=\infty}^{V=Z^V RT/P} \left( \frac{R \cdot T}{\underline{V}} - P \right) d\underline{V} \quad (6.18)$$

$Z^V$  compressibilidade do fluido no estado vapor

Na Equação 6.18 deve-se utilizar o valor da compressibilidade do fluido no estado vapor e o volume molar do fluido em estado gasoso.

Usando a equação de Redlich-Kwong teremos a seguinte fórmula para o coeficiente de fugacidade:

$$\ln \phi^V = \left( \frac{P \cdot \underline{V}}{R \cdot T} - 1 \right) + \ln \left[ \frac{R \cdot T}{P \cdot (\underline{V} - b)} \right] + \frac{a}{b \cdot R \cdot T^{1.5}} \cdot \ln \left( \frac{\underline{V}}{\underline{V} + b} \right) \quad (6.19)$$

Lembrando que o valor do volume molar a ser usado é o volume molar do fluido na fase gasosa (maior raiz da equação de estado).

Se a equação do virial for usada, obtemos a fórmula:

$$\ln \phi^V = \frac{2 \cdot B(T)}{\underline{V}} - \ln \left[ 1 + \frac{B(T)}{\underline{V}} \right] \quad (6.20)$$

Deve-se salientar que a equação do virial utilizada para o cálculo da fugacidade quando truncada no segundo coeficiente do virial torna-se menos precisa à medida que a pressão aumenta.

Utilizando-se a equação de Peng-Robinson, que descreve bem o comportamento de hidrocarbonetos e gases simples, tem-se:

$$\ln \phi^V = (Z^V - 1) - \ln \left( Z^V - \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \right) - \frac{a}{2,83 \cdot b \cdot R \cdot T} \cdot \ln \left[ \frac{Z^V + 2,41 \cdot \frac{b \cdot P}{R \cdot T}}{Z^V + 0,41 \cdot \frac{b \cdot P}{R \cdot T}} \right] \quad (6.21)$$

De forma geral, o cálculo da fugacidade de uma substância pura em fase gasosa a partir de uma equação de estado volumétrica envolve as seguintes etapas:

1. Para um dado valor de T e P, deve-se calcular o volume molar  $\underline{V}$  ou o fator de compressibilidade Z usando a equação de estado escolhida. Ao usar as equações de estado cúbicas ou outras mais complexas, a solução utilizada será a de baixa densidade, ou seja, o maior valor de  $\underline{V}$  ou Z;
2. O valor calculado de  $\underline{V}$  ou Z é então aplicado nas Equações 6.19, 6.20, 6.21, ou outra equação equivalente para o cálculo do coeficiente da fugacidade da substância.

## 6.6. FUGACIDADE DE LÍQUIDOS PUROS

Pode-se empregar a Eq. 6.18 para o cálculo da fugacidade de uma substância em fase líquida ( $f^L$ ), utilizando  $Z^L$  (compressibilidade do fluido no estado líquido) no lugar de  $Z^V$ :

$$\ln \phi^L = \ln \frac{f^L}{P} = (Z^L - 1) - \ln Z^L + \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_{\underline{V}=\infty}^{\underline{V}=Z^L RT/P} \left( \frac{R \cdot T}{\underline{V}} - P \right) d\underline{V} \quad (6.22)$$

$Z^L$  compressibilidade do fluido no estado líquido

Dessa forma, para se calcular a fugacidade de um fluido na fase líquida, pode-se utilizar as equações de Redlich-Kwong, Peng-Robinson ou outra equação para o cálculo da fugacidade na fase gasosa, porém substituindo  $\phi^L$  no lugar de  $\phi^V$ ,  $Z^L$  no lugar de  $Z^V$  e usando nos cálculos o volume molar obtido pela menor raiz da equação de estado.

Em alguns casos, as equações de estado não ajustam bem o comportamento da fase líquida de um fluido. Neste caso, o cálculo da

fugacidade via Equação 6.22 não pode ser utilizada. Para estes casos, o cálculo da fugacidade da fase líquida é dada por:

$$f^L = P^{\text{vap}} \cdot \phi^{\text{sat}} \cdot \exp \left[ \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_{P^{\text{vap}}}^P \underline{V} dP \right] \quad (6.23)$$

onde o termo exponencial é conhecido como correção de Poynting.

$P^{\text{vap}}$  pressão de vapor na temperatura T [Pa]  
 $\phi^{\text{sat}}$  coeficiente de fugacidade do fluido saturado calculado na pressão de vapor

Uma vez que os líquidos podem ser encarados como fluidos incompressíveis (nas condições longe do ponto crítico), pois o volume molar dos líquidos não varia muito com a pressão, então podemos escrever a fugacidade da fase líquida como:

$$f^L = P^{\text{vap}} \cdot \phi^{\text{sat}} \cdot \exp \left[ \frac{\underline{V}_{\text{sat}}^L \cdot (P - P^{\text{vap}})}{R \cdot T} \right] \quad (6.24)$$

$\underline{V}_{\text{sat}}^L$  volume molar do líquido saturado na temperatura e pressão T e P [m<sup>3</sup>/mol]

De modo bastante aproximado, quando um líquido está submetido a baixas pressões e sua pressão de vapor é baixa, então para uma dada temperatura pode-se supor que  $f^L = P^{\text{vap}}$ .

## 6.7. FUGACIDADE DE SÓLIDOS PUROS

A pressão de vapor de um sólido geralmente é muito baixa e, portanto o coeficiente de fugacidade da substância é próximo de 1. Assim, a fugacidade de um sólido pode ser estimada, com boa aproximação por:

$$f^S = P^{\text{vap}} \cdot \exp \left[ \frac{\underline{V}^S \cdot (P - P^{\text{vap}})}{R \cdot T} \right] \quad (6.25)$$

Para pressões baixas a Equação 6.25 pode ser simplificada para:

$$f^S = P^{\text{vap}} \quad (6.26)$$

## 6.8. PRESSÃO DE VAPOR PARA UMA SUBSTÂNCIA PURA

A pressão de vapor de uma substância pura (ou pressão de equilíbrio líquido-vapor) pode ser calculada a partir de uma equação de estado ou a partir de equações de pressão de vapor. O cálculo via equações de pressão de vapor é mais fácil e rápida, porém nem sempre se encontram os parâmetros das equações de pressão de vapor

As equações de pressão de vapor mais conhecidas são as equações de Antoine (Equação 6.27), Riedel (Equação 6.28) e Harlecher-Braun (Equação 6.29):

$$\ln P^{\text{vap}}(T) = A - \frac{B}{T + C} \quad (6.27)$$

$$\ln P^{\text{vap}}(T) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T^6 \quad (6.28)$$

$$\ln P^{\text{vap}}(T) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + \frac{D \cdot P^{\text{vap}}}{T^2} \quad (6.29)$$

A pressão de equilíbrio líquido-vapor de uma substância pura pode ser calculada utilizando uma equação de estado. Inicialmente, escolhe-se uma temperatura entre o ponto de fusão e a temperatura crítica do fluido de interesse e estima-se a pressão de vapor. A equação de estado adotada é resolvida com esses valores de T e P para os volumes (compressibilidades) do líquido e do vapor, lembrando que o menor valor de  $\underline{V}$  corresponde ao líquido, enquanto o maior valor de  $\underline{V}$  corresponde ao vapor.

Esses valores permitem o cálculo das fugacidades das fases líquido e vapor utilizando as expressões apropriadas para os coeficientes de fugacidade, dada a equação de estado escolhida. Se  $f^L$  for igual a  $f^V$  dentro de uma faixa de tolerância, a pressão estimada é a pressão de vapor correta na temperatura de interesse. Contudo, caso a fugacidade da fase líquida seja maior que a da fase vapor, a pressão estimada é muito baixa; a pressão estimada é muito alta quando

a fugacidade da fase vapor é maior que a da fase líquida. De qualquer forma, uma nova estimativa da pressão deve ser feita corrigindo a estimativa inicial.

Para algumas pressões à temperaturas abaixo da temperatura crítica, podem ser obtidas três soluções para a compressibilidade ou o volume específico. Caso a pressão do sistema seja maior que a pressão de vapor, o líquido é a fase estável e a menor compressibilidade (ou volume específico) é a solução correta a ser utilizada nos cálculos das outras propriedades termodinâmicas. Por outro lado, se a pressão do sistema é menor que a pressão de vapor, o vapor é a fase estável e a maior compressibilidade (ou volume específico) deve ser utilizada.

## 6.9. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS TRANSIÇÕES DE FASE

Se o equilíbrio de fases quiser ser mantido, e houver uma mudança na pressão ou temperatura do sistema, isto necessariamente implicará em mudanças na energia livre de Gibbs de cada fase.

Mudanças na temperatura e pressão de um sistema, mantendo-se uma situação de equilíbrio de fases devem, necessariamente, implicar em mudanças iguais na energia livre de Gibbs de cada fase. Daí resulta que:

$$\left( \frac{\partial P^{\text{sat}}}{\partial T} \right)_{G^I=G^{II}} = \frac{\Delta S}{\Delta \underline{V}} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta \underline{V}} \quad (6.30)$$

A Eq. 6.30 é conhecida como equação de Clapeyron, que correlaciona a inclinação das curvas de coexistência de fases em um diagrama P-T às variações de entalpia e volume de uma transição entre fases.

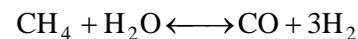
No ponto crítico do fluido, as fases coexistentes são indistinguíveis e portanto  $\Delta H$ ,  $\Delta \underline{V}$  e  $\Delta S$  são iguais a zero neste ponto. Longe do ponto crítico temos que  $\Delta H$ ,  $\Delta \underline{V}$  e  $\Delta S$  são diferentes de zero e se aproximam de zero à medida que se aproximam do ponto crítico. A Eq. 6.30 é particularmente aplicada à linha de coexistência vapor-líquido, fornecendo a variação da pressão de vapor com a variação da temperatura. Considerando-se que  $\underline{V}^V \gg \underline{V}^L$  para as temperaturas nas quais a pressão de vapor não é muito alta e se admitindo que a fase vapor é ideal temos que:

$$\ln \frac{P^{\text{vap}}(T_2)}{P^{\text{vap}}(T_1)} = -\frac{\Delta H^{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (6.31)$$

A Eq. 6.31 é conhecida como equação de Clausius-Clapeyron. O calor de vaporização, na verdade, é função da temperatura; contudo, na aplicação da Eq. 6.31 supôs-se que o calor de vaporização seja constante, algo válido apenas para pequenas faixas de temperatura.

### EXEMPLO 6.1

A produção de gás de síntese é um dos mais importantes processos da indústria química, especialmente visando a produção de hidrogênio através da reação:



Esta reação é realizada em alta temperatura e alta pressão. Geralmente a reação ocorre em um reator tubular, mas em pequenas quantidades pode ser feita em um equipamento conhecido como caixa de equilíbrio de van't Hoff. Na caixa de van't Hoff os reagentes são introduzido através de pistões e os produtos são retirados também por meio de pistões. Cada entrada e saída de reagentes e produtos contém uma membrana semi-permeável que permite apenas a passagem de um gás específico (Figura 6.2).

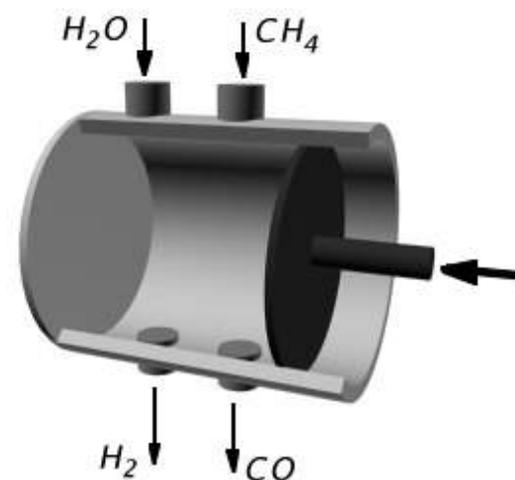


Figura 6.2. Caixa de Equilíbrio de Van't Hoff

Por se passar em alta temperatura e pressão, para se calcular a condição de equilíbrio que marca o fim da reação é necessário calcular a fugacidade dos componentes da reação e posteriormente calcular a energia livre de Gibbs para a reação obtendo-se a constante de equilíbrio da reação.

Utilizando os dados das tabelas de vapor superaquecido, calcule a fugacidade do vapor de água a 300°C e 8,0 MPa, que entra no sistema de reação.

## RESOLUÇÃO

A 300°C e 0,01 MPa, encontra-se nas tabelas de vapor superaquecido que  $H = 3076,5$  kJ/kg e  $S = 9,2813$  kJ/kg.K.

Da definição da energia livre de Gibbs temos:

$$\hat{G}(300^\circ\text{C}; 0,01\text{MPa}) = \hat{H} - T \cdot \hat{S} \quad (1)$$

$$\hat{G}(300^\circ\text{C}; 0,01\text{MPa}) = 3076,5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - 573,15 \text{ K} \cdot 9,2813 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad (2)$$

$$\hat{G}(300^\circ\text{C}; 0,01\text{MPa}) = -2243,1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad (3)$$

A peso molecular da água é 18,0 g/mol, então:

$$G(300^\circ\text{C}; 0,01\text{MPa}) = -2243,1 \frac{\text{J}}{\text{g}} \cdot 18,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = -40409 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (4)$$

Dado que a pressão é tão baixa ( $0,01 \text{ MPa} \cong 0,1 \text{ atm}$ ) e muito inferior à pressão de saturação do vapor a 300°C ( $P^{\text{sat}} = 8,58 \text{ MPa}$ ), pode-se considerar que nestas condições o vapor se comporta como um gás ideal.

Sabe-se que, do equacionamento da termodinâmica:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \underline{V} \quad (5)$$

Então, para um gás ideal nas condições descritas no problema:

$$G^{\text{IG}}(300^\circ\text{C}; 8\text{MPa}) = G^{\text{IG}}(300^\circ\text{C}; 0,01\text{MPa}) + \int_{0,01\text{MPa}}^{8\text{MPa}} \underline{V}^{\text{IG}} dP \quad (6)$$

$$G^{\text{IG}}(300^\circ\text{C}; 8\text{MPa}) = -40409 + \int_{0,01\text{MPa}}^{8\text{MPa}} \frac{R \cdot T}{P} dP \quad (7)$$

$$G^{\text{IG}}(300^\circ\text{C}; 8\text{MPa}) = -40409 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{8}{0,01}\right) \quad (8)$$

$$G^{\text{IG}}(300^\circ\text{C}; 8\text{MPa}) = -40409 + 8,314 \cdot 573,15 \cdot \ln(800) \quad (9)$$

$$G^{\text{IG}}(300^\circ\text{C}; 8\text{MPa}) = -8555,7 \text{ J/mol} \quad (10)$$

Das tabelas de vapor superaquecido, têm-se que  $\hat{H} = 2785,0$  kJ/kg e  $\hat{S} = 5,7906$  kJ/kg.K para o vapor real a 300°C e 8 MPa. Assim:

$$\hat{G}(300^\circ\text{C}; 8\text{MPa}) = 2785,0 - 573,15 \cdot 5,7906 = -533,88 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad (11)$$

e

$$G(300^\circ\text{C}; 8\text{MPa}) = -533,88 \frac{\text{J}}{\text{g}} \cdot 18,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = -9617,9 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (12)$$

A fugacidade pode, agora, ser calculada pela Eq. 6.7:

$$f = P \cdot \exp\left[\frac{G(T, P) - G^{\text{IG}}(T, P)}{R \cdot T}\right] \quad (6.7)$$

$$f(300^\circ\text{C}; 8\text{MPa}) = 8 \cdot \exp\left[\frac{-9617,9 - (-8555,7)}{8,314 \cdot 573,15}\right] \quad (13)$$

$$f(300^\circ\text{C}; 8\text{MPa}) = 6,402 \text{ MPa} \quad (14)$$

Obs: A fugacidade nessas condições também poderia ter sido calculada utilizando-se informações PVT listadas nas tabelas de vapor superaquecido em conjunto com a Eq. 6.8:

$$f = P \cdot \exp\left[\frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_0^P \left(\underline{V} - \frac{R \cdot T}{P}\right) dP\right] \quad (6.8)$$

Nesse caso, para calcular a integral da Eq. 6.8 são utilizados os dados desde 0,01 MPa (ou da menor pressão disponível) até a pressão de interesse (8 MPa). O valor de  $f$  obtido deverá ser próximo do valor calculado na equação (14).

O cálculo do equilíbrio da reação requer o cálculo da variação da energia livre de Gibbs no processo, que pode ser resumido como:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{f_{\text{CO}} \cdot f_{\text{H}_2}}{f_{\text{CH}_4} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (15)$$

e a constante de equilíbrio é obtida via:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (16)$$

**EXEMPLO 6.2**

Calcular a fugacidade do álcool etílico em fase gasosa e em fase líquida usando a equação de estado de Redlich-Kwong.

Dados:  $T = 100^\circ\text{C}$   
 $P = 10 \text{ atm}$   
 $T_C = 243,1^\circ\text{C}$   
 $P_C = 63,1 \text{ atm}$   
 Constantes de Antoine:  $A = 8,1122$ ;  $B = 1592,86$ ;  $C = 226,18$   
 com  $P^{\text{vap}}$  em mmHg e  $T$  em  $^\circ\text{C}$

**RESOLUÇÃO**

A fugacidade de um gás pode ser calculada por:

$$\ln \phi^V = \left( \frac{P \cdot \underline{V}}{R \cdot T} - 1 \right) + \ln \left[ \frac{R \cdot T}{P \cdot (\underline{V} - b)} \right] + \frac{a}{b \cdot R \cdot T^{1,5}} \cdot \ln \left( \frac{\underline{V}}{\underline{V} + b} \right) \quad (6.19)$$

Para resolver esta equação devemos calcular primeiramente o volume molar do gás resolvendo a equação de estado nas condições do processo ( $T = 100^\circ\text{C}$  e  $P = 10 \text{ atm}$ )

$$P = \frac{R \cdot T}{\underline{V} - b} - \frac{a}{T^{0,5} \cdot \underline{V} \cdot (\underline{V} + b)} \quad (5.3)$$

$$a = 0,42748 \cdot \frac{R^2 \cdot T_C^{2,5}}{P_C} \quad (1)$$

$$a = 0,42748 \cdot \frac{0,082^2 \cdot 516,1^{2,5}}{63,1} = 275,9 \quad (2)$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_C}{P_C} \quad (3)$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{0,082 \cdot 516,1}{63,1} = 0,0581 \quad (4)$$

Isolando o termo  $\underline{V}$  teremos:

$$\underline{V}^3 - \frac{R \cdot T}{P} \underline{V}^2 + \left( \frac{a}{P \cdot T^{0,5}} - b^2 - \frac{R \cdot T \cdot b}{P} \right) \cdot \underline{V} - \frac{a \cdot b}{T^{0,5} \cdot P} = 0 \quad (5)$$

Substituindo os valores:

$$\underline{V}^3 - 3,06 \cdot \underline{V}^2 + 1,247 \cdot \underline{V} - 0,0830 = 0 \quad (6)$$

Resolvendo a Equação 6, obtém-se:

$$\underline{V}^V = 2,591 \text{ L/mol} \quad (7)$$

Calculando a equação da fugacidade para a fase gás tem-se:

$$\ln \phi^V = (0,847 - 1) + \ln[1,208] + 8,039 \cdot \ln(0,978) \quad (8)$$

$$\ln \phi^V = -0,1429 \quad (9)$$

$$\phi^V = 0,8669 \quad (10)$$

$$f^V = \phi^V \cdot P = 0,8669 \cdot 10 \text{ atm} \quad (11)$$

$$f^V = 8,669 \text{ atm} \quad (12)$$

A fugacidade do líquido pode ser calculada pela equação:

$$f^L = P^{\text{vap}} \cdot \phi^{\text{sat}} \cdot \exp \left[ \frac{\underline{V}_{\text{sat}}^L \cdot (P - P^{\text{vap}})}{R \cdot T} \right] \quad (13)$$

Para resolver esta equação devemos calcular primeiramente a pressão de vapor a  $100^\circ\text{C}$  (temperatura do processo).

$$\ln P^{\text{vap}}(T) = A - \frac{B}{T + C} \quad (6.27)$$

$$\ln P^{\text{vap}}(T) = 8,1122 - \frac{1592,86}{100 + 226,18} = 3,229 \quad (14)$$

$$P^{\text{vap}} = 1694,3 \text{ mmHg} = 2,229 \text{ atm} \quad (15)$$

Depois precisamos calcular o coeficiente de fugacidade da fase vapor nas condições de saturação ( $T = 100^\circ\text{C}$  e  $P = P^{\text{vap}} = 2,229 \text{ atm}$ )

$$\ln \phi^V = \left( \frac{P \cdot \underline{V}}{R \cdot T} - 1 \right) + \ln \left[ \frac{R \cdot T}{P \cdot (\underline{V} - b)} \right] + \frac{a}{b \cdot R \cdot T^{1,5}} \cdot \ln \left( \frac{\underline{V}}{\underline{V} + b} \right) \quad (6.19)$$

Para resolver esta equação devemos calcular primeiramente o volume molar do líquido saturado resolvendo a equação de estado nas condições de saturação ( $T = 100^\circ\text{C}$  e  $P = P^{\text{vap}} = 2,229 \text{ atm}$ ).

$$\underline{V}^3 - \frac{R \cdot T}{P} \underline{V}^2 + \left( \frac{a}{P \cdot T^{0,5}} - b^2 - \frac{R \cdot T \cdot b}{P} \right) \cdot \underline{V} - \frac{a \cdot b}{T^{0,5} \cdot P} = 0 \quad (5)$$

Substituindo os valores:

$$\underline{V}^3 - 13,72 \cdot \underline{V}^2 + 5,608 \cdot \underline{V} - 0,372 = 0 \quad (16)$$

Resolvendo a Equação 16, obtém-se:

$$\underline{V}^{\text{sat,L}} = 0,336 \text{ L/mol} \quad (17)$$

Calculando a equação do coeficiente de fugacidade para a fase líquida tem-se:

$$\ln \phi^{\text{sat}} = (0,969 - 1) + \ln[1,036] + 8,039 \cdot \ln(0,996) \quad (18)$$

$$\ln \phi^{\text{sat}} = -0,02785 \quad (19)$$

$$\phi^{\text{sat}} = 0,9725 \quad (20)$$

Calculando a equação para a fugacidade do líquido tem-se:

$$f^{\text{L}} = P^{\text{vap}} \cdot \phi^{\text{sat}} \cdot \exp \left[ \frac{\underline{V}^{\text{L}}_{\text{sat}} \cdot (P - P^{\text{vap}})}{R \cdot T} \right] \quad (21)$$

$$f^{\text{L}} = 2,229 \cdot 0,9725 \cdot \exp \left[ \frac{0,336 \cdot (10 - 2,229)}{0,082 \cdot 373} \right] \quad (22)$$

$$f^{\text{L}} = 2,361 \text{ atm} \quad (23)$$

### EXEMPLO 6.3

Sistemas de misturas binárias como água e álcool são muito comuns em indústrias para produção de álcool combustível. Nos cálculos rigorosos de colunas de destilação para a separação deste tipo de mistura é importante levar em conta a não-idealidade do sistema, uma vez que o sistema água-álcool apresenta um ponto de azeótropo. Se a não idealidade não for considerada, o projeto da coluna estará incorreto e se colocada em funcionamento não haverá a separação esperada dos componentes.



Figura 6.3. Parte de uma Coluna de Destilação

O equilíbrio entre as fases nos pratos da coluna é calculado utilizando a igualdade:

$$\hat{\phi}_i^{\text{V}} = \hat{\phi}_i^{\text{L}} \quad (1)$$

A fugacidade da fase líquida por sua vez é obtida por:

$$\hat{\phi}_i^{\text{L}} = x_i \cdot \frac{\hat{f}_i^{\text{L}}}{P} \quad (2)$$

onde  $i$  se refere aos diversos componentes do sistema.

Sabendo que a pressão de vapor da água pura a  $310,6 \text{ K}$  é  $6,455 \text{ kPa}$ . Calcule a fugacidade da água líquida a  $310,6 \text{ K}$  submetida a uma pressão de  $100 \text{ bar}$ . Dados:  $1 \text{ bar} = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ;  $R = 8,314 \text{ Pa m}^3/\text{mol K}$ ;

$$\underline{V}_{\text{H}_2\text{O}}(310,6 \text{ K}; 6,455 \text{ kPa}) = 0,018 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

## RESOLUÇÃO

A fugacidade de um líquido pode ser calculado por:

$$f^L = P^{\text{vap}} \cdot \phi_{\text{sat}} \cdot \exp\left[\frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_{P^{\text{vap}}}^P \underline{V} \, dP\right] \quad (1)$$

Como a pressão de vapor é baixa ( $P^{\text{vap}} = 0,06 \text{ atm}$ ) na temperatura de interesse, podemos considerar que:

$$\phi_{\text{sat}} \approx 1 \quad (2)$$

Considerando o líquido como uma fase incompressível, temos:

$$\int_{P^{\text{vap}}}^P \frac{\underline{V}}{R \cdot T} \, dP = \frac{\underline{V}}{R \cdot T} \cdot \int_{P^{\text{vap}}}^P dP = \frac{\underline{V} \cdot (P - P^{\text{vap}})}{R \cdot T} \quad (3)$$

Então, a equação (1) torna-se:

$$f_{\text{H}_2\text{O}} = P^{\text{vap}} \cdot \exp\left[\frac{\underline{V} \cdot (P - P^{\text{vap}})}{R \cdot T}\right] \quad (4)$$

Substituindo-se os valores fornecidos, obtém-se:

$$f_{\text{H}_2\text{O}} = 6,455 \text{ kPa} \cdot \exp\left[\frac{0,018 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \cdot (1,0 \cdot 10^4 \text{ kPa} - 6,455 \text{ kPa})}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 310,6 \text{ K}}\right] \quad (5)$$

$$f_{\text{H}_2\text{O}} = 6,921 \text{ kPa} \quad (6)$$

Obs: O valor real da fugacidade da água líquida a 310,6 K e 100 bar é de 6,925 kPa. Dessa forma, percebe-se que as aproximações feitas nas equações (2) e (3) são razoáveis.

## EXEMPLO 6.4

Vários processos industriais utilizam a mudança de fase de um ou mais componentes para separação de misturas, purificação de produtos, etc. As mudanças de fase utilizadas podem ser via fusão, sublimação, evaporação e ebulição dos componentes. A escolha por uma delas é feita por razões econômicas, por tempo de processamento necessário ou pela sensibilidade ao calor por parte de uma das substâncias envolvidas no processo.

A água, considerada como solvente universal, está presente em diversos processos produtivos. Por ser usada muitas vezes como solvente, ou por ser um subproduto de uma reação química, a água geralmente deve ser removida do produto final. Processos de purificação como este podem ser feitos em colunas de destilação, colunas flash, evaporadores, entre outros.

Em todas elas, um dado importante durante o projeto são os calores relativos à mudança de fase (calor de vaporização, calor de sublimação e calor de fusão). O cálculo destes calores é feito a partir das pressões de vapor dos componentes em várias temperaturas. Para a água, são disponíveis os seguintes dados de pressão de vapor:

	T(°C)	P(mm Hg)
	-4	3,280
gelo	-2	3,880
água	2	5,294
	4	6,101

Calcule o calor de vaporização ( $\Delta H^{\text{vap}}$ ), o calor de sublimação ( $\Delta H^{\text{sub}}$ ) e o calor de fusão do gelo ( $\Delta H^{\text{fus}}$ ).

## RESOLUÇÃO

A Eq. 6.28 relaciona dados de pressão de vapor de uma substância e o calor envolvido numa mudança de fase:

$$\ln \frac{P^{\text{vap}}(T_2)}{P^{\text{vap}}(T_1)} = -\frac{\Delta H^{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (6.28)$$

Isolando o termo do calor de vaporização ( $\Delta H^{\text{vap}}$ ) temos:

$$\Delta H^{\text{vap}} = -R \cdot \left\{ \frac{\ln \left[ \frac{P^{\text{vap}}(T_2)}{P^{\text{vap}}(T_1)} \right]}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \right\} \quad (1)$$

Na tabela temos que as pressões de vapor para a água (fase líquida) indicam a pressão na qual haverá o equilíbrio líquido-vapor na temperatura indicada, e podem ser usadas para o cálculo do calor de vaporização.

Substituindo os valores disponíveis na equação (1), obtém-se:

$$\Delta H^{\text{vap}} = -8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \left[ \frac{\ln \left( \frac{6,101 \text{ mmHg}}{5,294 \text{ mmHg}} \right)}{\frac{1}{277,15 \text{ K}} - \frac{1}{275,15 \text{ K}}} \right] \quad (2)$$

$$\Delta H^{\text{vap}} = -8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \left[ \frac{0,1419}{-2,623 \cdot 10^{-5}} \right] = 44983 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (3)$$

Na tabela temos que as pressões de vapor para o gelo (fase sólida) indicam a pressão na qual haverá o equilíbrio sólido-vapor na temperatura indicada, e podem ser usadas para o cálculo do calor de sublimação.

$$\Delta H^{\text{sub}} = -R \cdot \left\{ \frac{\ln \left[ \frac{P^{\text{sub}}(T_2)}{P^{\text{sub}}(T_1)} \right]}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \right\} \quad (4)$$

Substituindo os dados fornecidos na equação (4), obtém-se:

$$\Delta H^{\text{sub}} = -8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \left[ \frac{\ln \left( \frac{3,880 \text{ mmHg}}{3,280 \text{ mmHg}} \right)}{\frac{1}{271,15 \text{ K}} - \frac{1}{269,15 \text{ K}}} \right] = 50965 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (5)$$

Uma vez que:

$$\Delta H^{\text{vap}} = H(\text{vapor}) - H(\text{líquido}) \quad (6)$$

e

$$\Delta H^{\text{sub}} = H(\text{vapor}) - H(\text{sólido}) \quad (7)$$

tem-se que:

$$\Delta H^{\text{fus}} = H(\text{líquido}) - H(\text{sólido}) \quad (8)$$

ou

$$\Delta H^{\text{fus}} = \Delta H^{\text{sub}} - \Delta H^{\text{vap}} \quad (9)$$

Finalmente:

$$\Delta H^{\text{fus}} = 50965 - 44979 = 5986 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (10)$$

## EXERCÍCIOS

- 6.1. Calcule a fugacidade do vapor saturado a 300°C. São dados, a 300°C, para vapor saturado:  $P^{\text{sat}} = 8,581 \text{ MPa}$ ,  $\hat{H} = 2749,0 \text{ kJ/kg}$  e  $\hat{S} = 5,7045 \text{ kJ/kg.K}$
- 6.2. Calcule a fugacidade da água líquida a 310,6 K e 1000 bar, sabendo-se que nessa temperatura sua pressão de vapor é de 6,455 kPa.
- 6.3. Calcule a fugacidade da fase líquida do etilbenzeno puro a 1 atm e 390 K. O etilbenzeno segue a equação de estado de Redlich-Kwong.

Dados:

Tc (K)	Pc (atm)	Pressão de Vapor (atm)				P.M. (g/mol)
		A	B	C	D	
617,2	36,0	-7,486	1,454	-3,375	-2,230	106

$$\ln\left(\frac{P^{\text{vap}}}{P_C}\right) = (1-x)^{-1} \cdot [A \cdot x + B \cdot x^{1,5} + C \cdot x^3 + D \cdot x^6]$$

$$x = 1 - \frac{T}{T_C}$$

Resp:  $f_{ET}^L = 0,573 \text{ atm}$ 

- 6.4. Calcule a fugacidade da fase vapor da acetona pura a 1 atm e 70°C. A acetona segue a equação de estado de Redlich-Kwong.

Dados:

Tc (K)	Pc (atm)	Pressão de Vapor (atm)				P.M. (g/mol)
		A	B	C	D	
508,1	47,0	-7,455	1,202	-2,439	-3,356	58

$$\ln\left(\frac{P^{\text{vap}}}{P_C}\right) = (1-x)^{-1} \cdot [A \cdot x + B \cdot x^{1,5} + C \cdot x^3 + D \cdot x^6]$$

$$x = 1 - \frac{T}{T_C}$$

- 6.5. O ponto triplo do iodo ( $I_2$ ) ocorre a 112,9°C e 11,57 kPa. O calor de fusão no ponto triplo é 15,27 kJ/mol e são disponíveis os seguintes dados de pressão de vapor para o iodo sólido:

$P^{\text{vap}}$ (kPa)	2,67	5,33	8,00
T (°C)	84,7	97,5	105,4

Calcule a temperatura normal de ebulição do iodo.

## 7

## EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS MULTICOMPONENTE

### 7.1. EQUILÍBRIO DE FASES

O critério de equilíbrio para sistemas em equilíbrio é a igualdade (uniformidade) da temperatura, pressão e energia livre de Gibbs (G). A diferença para os sistemas multicomponentes é que a energia livre de Gibbs para cada componente da mistura deve ser igual em ambas fases.

Critérios de equilíbrio:

$$T^I = T^{II} \quad (7.1)$$

$$P^I = P^{II} \quad (7.2)$$

$$G_i^I = G_i^{II} \quad (7.3)$$

$G_i^j$	energia livre de Gibbs do componente i na fase j [J/mol]
$P^j$	pressão na fase j [Pa]
$T^j$	temperatura na fase j [K]

Como a fugacidade é proporcional à energia livre de Gibbs então o equilíbrio também poderá ser caracterizado pela igualdade das fugacidades dos componentes da mistura nas várias fases do sistema.

$$f_i^I(T,P) = f_i^{II}(T,P) \quad (7.4)$$

$f_i^j$	fugacidade do componente i na fase j [Pa]
---------	---

Para o equilíbrio líquido-vapor teremos que a fugacidade de cada componente na fase líquida deverá ser igual a fugacidade de cada componente na fase vapor para que o equilíbrio seja atingido.

$$f_i^L(T,P) = f_i^V(T,P) \quad (7.5)$$

### 7.2. FUGACIDADE DE MISTURA

A fugacidade de cada componente na mistura é definida como:

$$\bar{f}_i = P_i \cdot \exp\left[\frac{\bar{G}_i(T, P, x_i) - \bar{G}_i^{IDM}(T, P, x_i)}{R \cdot T}\right] = P_i \cdot \exp\left[\frac{G^{ex}}{R \cdot T}\right] \quad (7.6)$$

$$\bar{f}_i = P_i \cdot \exp\left[\frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_0^P (\bar{V}_i - \bar{V}_i^{IDM}) dP\right] \quad (7.7)$$

$$P_i = x_i \cdot P \quad (7.8)$$

$\bar{f}_i$	fugacidade do componente i na mistura [Pa]
$G^{ex}$	energia livre de Gibbs de excesso [J/mol]
$\bar{G}_i^{IDM}$	energia livre de Gibbs do componente i na mistura ideal [J/mol]
$\bar{G}_i$	energia livre de Gibbs do componente i na mistura real [J/mol]
$P_i$	pressão parcial do componente i [Pa]
$\bar{V}_i$	volume molar do componente i na mistura real [L/mol]
$\bar{V}_i^{IDM}$	volume molar do componente i na mistura ideal [L/mol]
$x_i$	fração molar do componente i na mistura

O coeficiente de fugacidade de misturas ( $\phi_i$ ) é definido como:

$$\phi_i = \frac{\bar{f}_i}{x_i \cdot P} \quad (7.9)$$

$\phi_i$	coeficiente de fugacidade do composto i na mistura
----------	--

Para os misturas ideais, o coeficiente de fugacidade é igual a 1.

Para obter uma fórmula para calcular o coeficiente de fugacidade de um fluido pode-se utilizar a Equação 7.10:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_{V=\infty}^V \left[ \frac{R \cdot T}{V} - N \cdot \left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \right] dV - \ln Z \quad (7.10)$$

### 7.3. FUGACIDADE DE MISTURAS GASOSAS

A forma mais simples de calcular a fugacidade de uma mistura gasosa é pela Regra de Lewis-Randall que é válida quando a compressibilidade ( $Z$ ) da mistura varia linearmente com a fração molar dos componentes da mistura. Neste caso a fugacidade do composto  $i$  na mistura é proporcional à fração do composto  $i$  na mistura e a fugacidade da mistura é calculada com base na fugacidade do componente puro:

$$\bar{f}_i^V = y_i \cdot f_i^V \quad (7.11)$$

O coeficiente de fugacidade também pode ser calculado através de regras de mistura. Para a equação de Redlich-Kwong:

$$\ln \bar{\phi}_i = \frac{b_i}{b} \cdot (Z^V - 1) - \ln \left( Z^V - \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \right) + \frac{a}{b \cdot R \cdot T^{1.5}} \cdot \left[ \frac{b_i}{b} - \frac{2 \cdot \sum_k (y_k \cdot a_{ik})}{a} \right] \cdot \ln \left( 1 + \frac{b \cdot P}{Z^V \cdot R \cdot T} \right) \quad (7.12)$$

$$b = \sum_i (y_i \cdot b_i) \quad (7.13)$$

$$a = \sum_i \sum_j (y_i \cdot y_j \cdot a_{ij}) \quad (7.14)$$

$$b_i = 0,0867 \cdot \frac{R \cdot T_{Ci}}{P_{Ci}} \quad (7.15)$$

$$a_{ij} = 0,4278 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{Cij}^{2,5}}{P_{Cij}} \quad (7.16)$$

$$T_{Cij} = (T_{Ci} - T_{Cj})^{0,5} \quad (7.17)$$

$$P_{Cij} = \frac{Z_{Cij} \cdot R \cdot T_{Cij}}{V_{Cij}} \quad (7.18)$$

$$Z_{Cij} = \frac{Z_{Ci} + Z_{Cj}}{2} \quad (7.19)$$

$$Z_{Ci} = \frac{P_{Ci} \cdot V_{Ci}}{R \cdot T_{Ci}} \quad (7.20)$$

$$V_{Cij} = \left( \frac{V_{Ci}^{0,33} + V_{Cj}^{0,33}}{2} \right)^3 \quad (7.21)$$

O cálculo da fugacidade de mistura a partir da equação 7.12 deve seguir os seguintes passos:

1. Obtenha as propriedades críticas dos componentes da mistura ( $T_C$ ,  $P_C$ ,  $V_C$ )
2. Calcule  $V_{Cij}$  pela equação 7.21
3. Calcule  $Z_{Ci}$  e  $Z_{Cj}$  pelas equações 7.20 e 7.19
4. Calcule  $P_{Cij}$  e  $T_{Cij}$  pelas equações 7.18 e 7.17
5. Calcule  $a_{ij}$  e  $b_i$  pelas equações 7.16 e 7.15
6. Calcule  $a$  e  $b$  pelas equações 7.14 e 7.13
7. Calcule o  $Z^V$  da mistura através da resolução da equação de estado, usando na resolução da equação de estado os valores de  $a$  e  $b$  encontrados
8. Calcule o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na mistura pela equação 7.12
9. Calcule a fugacidade do componente  $i$  na mistura

### 7.4. FUGACIDADE DE MISTURAS LÍQUIDAS

A fugacidade de um componente em uma mistura na fase líquida pode ser calculada com base no cálculo do coeficiente de fugacidade ou no coeficiente de atividade.

Quando a equação de estado representa bem o comportamento de misturas líquidas, a fugacidade de um componente  $i$  em uma mistura líquida pode ser calculada com base nas regras de mistura, como mostrado para o cálculo de misturas gasosas, porém usando a compressibilidade da fase líquida ( $Z^L$  – calculado com base em  $V^L$ ). Este é o caso de misturas de hidrocarbonetos

ou misturas de hidrocarbonetos com gases dissolvidos (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e outros).

$$\ln \bar{\phi}_i^L = \frac{b_i}{b} \cdot (Z^L - 1) - \ln \left( Z^L - \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \right) + \frac{a}{b \cdot R \cdot T^{1.5}} \cdot \left[ \frac{b_i}{b} - \frac{2 \cdot \sum_k (y_k \cdot a_{ik})}{a} \right] \cdot \ln \left( 1 + \frac{b \cdot P}{Z^L \cdot R \cdot T} \right) \quad (7.22)$$

Devido a maior aproximação das moléculas em um líquido, a interação entre as diferentes moléculas de uma mistura é maior o que faz com que o comportamento de muitas misturas líquidas não seja descrito corretamente pelas equações de estado e, portanto as regras de mistura não possam ser utilizadas com sucesso. Este é o caso de misturas contendo álcoois, bases, ácidos, eletrólitos e outros.

Para calcular corretamente a interação entre as moléculas de uma mistura líquida podemos calcular a fugacidade de um composto numa mistura líquida com base no coeficiente de atividade.

$$\bar{f}_i^L = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^L \quad (7.23)$$

$$f_i^L = P^{\text{vap}} \cdot \phi^{\text{sat}} \cdot \exp \left[ \frac{V_{\text{sat}}^L \cdot (P - P^{\text{vap}})}{R \cdot T} \right] \quad (7.24)$$

$\gamma_i$	coeficiente de atividade do composto i na mistura
------------	---

## 7.5. COEFICIENTE DE ATIVIDADE

O coeficiente de atividade é definido como:

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^{\text{ex}}}{R \cdot T} \quad (7.25)$$

O cálculo do coeficiente de atividade depende da teoria escolhida para determinar a energia livre de Gibbs de excesso ( $G^{\text{ex}}$ ). Existem várias teorias e modelos de funções para descrever a energia livre de Gibbs de excesso, como a equação de Margules, equação de Van Laar, modelo NRTL, UNIFAC,

UNIQUAC e muitos outros. Algumas teorias são baseadas simplesmente em modelos que tentam ajustar dados experimentais por polinômios e outras são baseadas com teorias mais complexas envolvendo estatística mecânica e na forma físico-química de interação entre as moléculas da mistura.

## Equação de Margules

A equação de Margules é uma das formas mais simples de descrever o comportamento de uma mistura líquida e se baseia no ajuste de dados experimentais por uma equação polinomial simples:

$$\bar{G}^{\text{ex}} = A \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (7.26)$$

A	parâmetro do modelo
$G^{\text{ex}}$	energia livre de Gibbs de excesso
$x_1$	fração molar do componente 1
$x_2$	fração molar do componente 2

A energia livre de Gibbs de excesso para o componente  $i$  é definida como a derivada da energia livre de Gibbs de excesso pelo número de moles do componente  $i$ :

$$\bar{G}_i^{\text{ex}} = \left. \frac{\partial (N \cdot G^{\text{ex}})}{\partial N_i} \right|_{T, P, N_2} \quad (7.27)$$

Para obter uma expressão para energia livre de Gibbs de excesso para o componente  $i$  via equação de Margules tem-se que resolver a equação 7.27 substituindo a equação 7.26 no termo  $G^{\text{ex}}$ . Para o componente 1 temos:

$$\bar{G}_1^{\text{ex}} = \frac{\partial}{\partial N_1} (N \cdot A \cdot x_1 \cdot x_2) \quad (7.28)$$

Como  $x_1$  e  $x_2$  são funções de  $N_1$  e  $N_2$  então:

$$\bar{G}_1^{\text{ex}} = \frac{\partial}{\partial N_1} \left( N \cdot A \cdot \frac{N_1}{N} \cdot \frac{N_2}{N} \right) \quad (7.29)$$

$$\bar{G}_1^{\text{ex}} = \frac{\partial}{\partial N_1} \left( A \cdot N_1 \cdot \frac{N_2}{N} \right) \quad (7.30)$$

Porém  $N$  é o somatório do número de moles de todos os componentes na mistura:

$$\bar{G}_1^{\text{ex}} = \frac{\partial}{\partial N_1} \left( \frac{A \cdot N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2} \right) \quad (7.31)$$

Uma vez que a equação foi colocada em função do número de moles dos componentes presentes na mistura então a derivada pode ser feita:

$$\bar{G}_1^{\text{ex}} = A \cdot \left[ \frac{N_2}{N_1 + N_2} - \frac{N_1 \cdot N_2}{(N_1 + N_2)^2} \right] \quad (7.32)$$

Aplicando o mínimo denominador comum (MDC):

$$\bar{G}_1^{\text{ex}} = A \cdot \left[ \frac{N_2 \cdot (N_1 + N_2)}{(N_1 + N_2)^2} - \frac{N_1 \cdot N_2}{(N_1 + N_2)^2} \right] \quad (7.33)$$

$$\bar{G}_1^{\text{ex}} = A \cdot \left[ \frac{N_2^2 + N_2 \cdot N_1 - N_1 \cdot N_2}{(N_1 + N_2)^2} \right] \quad (7.34)$$

$$\bar{G}_1^{\text{ex}} = A \cdot \left[ \frac{N_2^2}{(N_1 + N_2)^2} \right] = A \cdot \left[ \frac{N_2^2}{N_T^2} \right] \quad (7.35)$$

$$\bar{G}_1^{\text{ex}} = A \cdot x_2^2 \quad (7.36)$$

Aplicando a função obtida na definição do coeficiente de atividade teremos:

$$\ln \gamma_1 = \frac{\bar{G}_1^{\text{ex}}}{R \cdot T} = \frac{A \cdot x_2^2}{R \cdot T} \quad (7.37)$$

$$\gamma_1 = \exp \left( \frac{A \cdot x_2^2}{R \cdot T} \right) \quad (7.38)$$

De forma análoga para  $G_2^{\text{ex}}$  teremos:

$$\gamma_2 = \exp \left( \frac{A \cdot x_1^2}{R \cdot T} \right) \quad (7.39)$$

Pela sua simplicidade, o modelo de Margules é capaz de representar o comportamento de misturas líquidas onde as moléculas da mistura têm tamanho, formato e natureza química semelhantes.

### Equação de van Laar

A equação de van Laar é um pouco mais complexa que a equação de Margules e consegue descrever o comportamento de uma mistura líquida quando as moléculas da mistura não têm tamanho, forma e natureza química semelhantes.

$$\frac{\bar{G}^{\text{ex}}}{R \cdot T} = \frac{2 \cdot a_{12} \cdot x_1 \cdot q_1 \cdot x_2 \cdot q_2}{x_1 \cdot q_1 + x_2 \cdot q_2} \quad (7.40)$$

A resolução da equação de van Laar resulta nas seguintes equações para os coeficientes de atividades:

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha}{\left[ 1 + \frac{\alpha \cdot x_1}{\beta \cdot x_2} \right]^2} \quad (7.41)$$

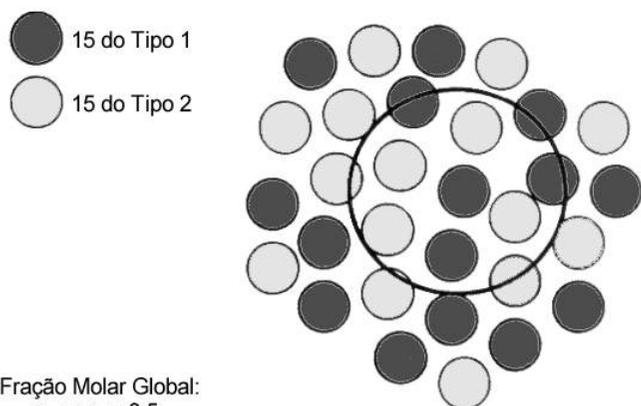
$$\ln \gamma_2 = \frac{\beta}{\left[ 1 + \frac{\beta \cdot x_2}{\alpha \cdot x_1} \right]^2} \quad (7.42)$$

onde:  $\alpha = 2 \cdot q_1 \cdot a_{12}$  e  $\beta = 2 \cdot q_2 \cdot a_{12}$

$\alpha, \beta$  parâmetros do modelo

### Modelo NRTL (Non-Random Two-Liquid)

O modelo NRTL considera que a composição local dos componentes é diferente da composição global dos componentes na mistura líquida.



Fração Molar Global:  
 $x_1 = x_2 = 0.5$

$x_{21} = \frac{\text{moléculas do tipo 2 em torno de uma molécula do tipo 1}}{\text{moléculas totais em torno de uma molécula do tipo 1}}$

$x_{11} = 0.375$   
 $x_{21} = 0.625$   
 $x_{12} = 0.625$   
 $x_{22} = 0.375$

Esta consideração se baseia na forma de interação entre as diferentes moléculas da mistura, no seu tamanho e na sua energia de interação.

$$\frac{\bar{G}^{\text{ex}}}{R \cdot T} = x_1 \cdot x_2 \cdot \left( \frac{\tau_{21} \cdot G_{21}}{x_1 + x_2 \cdot G_{21}} + \frac{\tau_{12} \cdot G_{12}}{x_2 + x_1 \cdot G_{12}} \right) \quad (7.43)$$

A resolução da equação do modelo NRTL resulta nas seguintes equações para os coeficientes de atividades:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \cdot \left[ \tau_{21} \cdot \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 \cdot G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} \cdot G_{12}}{(x_2 + x_1 \cdot G_{12})^2} \right] \quad (7.44)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \cdot \left[ \tau_{12} \cdot \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 \cdot G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} \cdot G_{21}}{(x_1 + x_2 \cdot G_{21})^2} \right] \quad (7.45)$$

Para mistura multicomponente os coeficientes de atividade dos componentes da mistura podem ser calculados pela equação:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ij} \cdot G_{ji} \cdot x_j}{\sum_j G_{ji} \cdot x_j} + \sum_j \frac{G_{ji} \cdot x_j}{\sum_k G_{kj} \cdot x_k} \cdot \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_k \tau_{kj} \cdot G_{kj} \cdot x_k}{\sum_k G_{kj} \cdot x_k} \right) \quad (7.46)$$

$\tau, G$  parâmetros do modelo

### Modelo UNIQUAC e UNIFAC

UNIQUAC → Universal Quasi-Chemical  
 UNIFAC →

Os modelos UNIQUAC e UNIFAC são baseados na teoria de estatística mecânica e assim como o modelo NRTL considera que as composições locais na mistura são diferentes da composição global. Considera também as diferenças no tamanho e formato das moléculas da mistura e as diferenças de energias entre as moléculas.

Os modelos UNIQUAC e UNIFAC são compostos por duas partes, uma chamada combinatorial que considera as diferenças de tamanho e forma das moléculas da mistura e uma chamada residual que considera as diferenças de energia.

$$\frac{\bar{G}^{\text{ex}}}{R \cdot T} = \frac{\bar{G}^{\text{ex}}(\text{combinatorial})}{R \cdot T} + \frac{\bar{G}^{\text{ex}}(\text{residual})}{R \cdot T} \quad (7.47)$$

$$\frac{\bar{G}^{\text{ex}}(\text{combinatorial})}{R \cdot T} = \sum_i x_i \cdot \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot \sum_i x_i \cdot q_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (7.48)$$

$$\frac{\bar{G}^{\text{ex}}(\text{residual})}{R \cdot T} = -\sum_i q_i \cdot x_i \cdot \ln \left( \sum_j \theta_j \cdot \tau_{ji} \right) \quad (7.49)$$

$$\theta_i = \frac{x_i \cdot q_i}{\sum_j x_j \cdot q_j} \quad (7.50)$$

$$\phi_i = \frac{x_i \cdot r_i}{\sum_j x_j \cdot r_j} \quad (7.51)$$

$r_i$	parâmetro volumétrico da espécie $i$
$q_i$	parâmetro da área superficial da espécie $i$
$\theta_i$	fração da área da espécie $i$
$\phi_i$	fração volumétrica da espécie $i$

A resolução da equação do modelo UNIQUAC e UNIFAC resulta nas seguintes equações para os coeficientes de atividades:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma(\text{combinatorial}) + \ln \gamma(\text{residual}) \quad (7.52)$$

$$\ln \gamma(\text{combinatorial}) = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \cdot \sum_j x_j \cdot l_j \quad (7.53)$$

$$\ln \gamma(\text{residual}) = -q_i \cdot \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \cdot \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \cdot \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \cdot \tau_{kj}} \right] \quad (7.54)$$

$$l_i = (r_i - q_i) \cdot \frac{z}{2} - (r_i - 1) \quad (7.55)$$

Os parâmetros  $r_i$ ,  $q_i$  e  $\tau_{ij}$  dependem das moléculas presentes na mistura (formato, tamanho, composição química, etc.). Nos modelos UNIFAC e UNIQUAC estes parâmetros são calculados através de teoria de contribuição de grupos, onde  $r_i$ ,  $q_i$  e  $\tau_{ij}$  são calculados a partir da soma das contribuições individuais de cada parte estruturante da molécula (grupos funcionais).

## 7.6. FUGACIDADE DE MISTURAS NÃO-SIMPLES

Misturas não-simples são misturas de componentes em que na temperatura e pressão do sistema um ou mais componentes da mistura só existem numa fase (e não nas duas ou mais fases do sistema em equilíbrio). As misturas não-simples são encontradas nos sistemas de equilíbrio líquido-vapor e nos cálculos de solubilidade de gases em líquidos e solubilidade de sólidos em líquidos.

No caso do equilíbrio líquido-vapor de uma mistura com mais de dois componentes, um dos componentes pode na temperatura e pressão do sistema permanecer somente como líquido ou somente como gás, enquanto dos outros componentes da mistura co-existem nas fases líquido e gás.

No caso de solubilidade de gases em líquidos, o componente gasoso está presente na fase gás e na fase líquida, enquanto que o componente líquido principal não está presente no sistema como um gás.

No caso de solubilidade de sólidos em líquidos, o componente sólido está presente na fase sólida e na fase líquida (dissolvido no líquido), enquanto que o componente líquido principal não está no estado sólido.

Nos cálculos do equilíbrio deve-se calcular a fugacidade de cada componente em cada uma das fases do sistema, porém no caso das misturas não-simples, um ou mais componentes não estão presentes numa das fases. Neste caso a fugacidade do componente que não participa de uma das fases é calculado num estado hipotético, ou seja, fazendo de conta que ele existe naquela fase.

O cálculo da fugacidade de um componente num estado hipotético pode ser feito de três formas.

### Via Fugacidade de Mistura

Deve-se calcular a fugacidade do componente no estado hipotético usando as equações para cálculo da fugacidade de mistura apresentadas anteriormente nas seções 7.3 (para componente num estado hipotético gasoso) e 7.4 (para componente num estado hipotético líquido).

### Via Extrapolação

A fugacidade de um componente hipotético no estado líquido pode ser calculada por:

$$\bar{f}_i^L = P_i^{\text{vap}} \quad (7.56)$$

O calculo neste caso é válido para pressões de vapor baixas.

A fugacidade de um componente hipotético no estado gasoso pode ser calculada pela equação 7.57 para pressões baixas e pela equação 7.58 para pressões elevadas.

$$\bar{f}_i^v = P \quad (7.57)$$

$$\bar{f}_i^v = P \cdot \phi_i^v \quad (7.58)$$

onde  $\phi_i^v$  é calculado através de gráficos.

### Lei de Henry (Extrapolação Refinada)

A lei de Henry é a forma mais utilizada para calcula a fugacidade de gases ou sólidos em mistura com um líquido e é precisa quando os componentes sólidos ou gasosos dissolvidos no líquido estão em concentrações diluídas.

$$\bar{f}_i^L = x_i \cdot H_i \quad (7.59)$$

$H_i$  constante de Henry

A constante de Henry depende do para soluto-solvente, da temperatura e da pressão do sistema, e é encontrada em tabelas e artigos científicos.

Quando a concentração do soluto for alta deve-se fazer uma correção na lei de Henry através da utilização do coeficiente de atividade.

$$\bar{f}_i^L = x_i \cdot \gamma_i^* \cdot H_i \quad (7.60)$$

$$\gamma_i^* = \frac{\gamma_i(T, P, x_i)}{\gamma_i(T, P, x_i = 0)} \quad (7.61)$$

## EXERCÍCIOS

7.1. Calcule a fugacidade do dióxido de carbono em uma mistura equimolar de CO<sub>2</sub> e metano a 500 K e 500 atm usando a regra de mistura com a equação de Redlich-Kwong.

Resp:  $f_{\text{CO}_2} = 387,2 \text{ atm}$

7.2. Calcule a fugacidade de mistura na fase líquida, a 390 K, de uma mistura contendo 40% de etilbenzeno (composto 1) e 60% de tolueno (composto 2). Considere que o coeficiente de atividade para a mistura pode ser representado pela equação de van Laar, com  $\alpha = 1,15$  e  $\beta = 1,54$ . A fugacidade do tolueno puro em fase líquida a 390 K é  $f^L = 1,165 \text{ atm}$ .

Dados:

	Tc (K)	Pc (atm)	Pressão de Vapor (atm)				P.M. (g/mol)
			A	B	C	D	
1	617,2	36,0	-7,486	1,454	-3,375	-2,230	106
2	591,8	41,0	-7,286	1,381	-2,834	-2,792	92

$$\ln\left(\frac{P^{\text{vap}}}{P_C}\right) = (1-x)^{-1} \cdot [A \cdot x + B \cdot x^{1,5} + C \cdot x^3 + D \cdot x^6]$$

$$x = 1 - \frac{T}{T_C}$$

$P^{\text{vap}}$  e  $P_C$  estão em atm; T e  $T_C$  em K.

Resp:  $f_{\text{ET}}^L = 0,38 \text{ atm}$ ;  $f_{\text{TOL}}^L = 0,83 \text{ atm}$

7.3. Calcule a fugacidade do etanol em fase líquida na mistura benzeno (1) – etanol (2) com 25% em mol de etanol a 70°C e 1 atm.

Dados:  $\alpha = 1,946$

$\beta = 1,610$

	Tc [K]	Pc [atm]	Ctes. Eq. Antoine		
			A	B	C
Etanol	516,1	63,1	8,1122	1592,86	226,184
Benzeno	561,5	47,7	6,8799	1196,76	219,161

$$\log P^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T + C} \quad P^{\text{sat}} \text{ em mmHg e } T \text{ em } ^\circ\text{C}$$

$$\text{Resp: } f_{ET}^L = 0,706 \text{ atm}$$

**7.4a.** Calcule a fugacidade de mistura para a acetona e para a água na fase líquida, a 70°C, em uma mistura contendo 30% de acetona (composto 1) e 70% de água (composto 2). Considere que o coeficiente de atividade para a mistura pode ser representado pela equação de van Laar, com  $\alpha = 2,05$  e  $\beta = 1,50$ .

Dados:

	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (atm)	Pressão de Vapor (atm)				P.M. (g/mol)
			A	B	C	D	
Acetona	508,1	47,0	-7,455	1,202	-2,439	-3,356	58
Água	647,3	221,2	-7,765	1,458	-2,776	-1,233	18

$$\ln\left(\frac{P^{\text{vap}}}{P_C}\right) = (1-x)^{-1} \cdot [A \cdot x + B \cdot x^{1,5} + C \cdot x^3 + D \cdot x^6]$$

$$x = 1 - \frac{T}{T_C}$$

$P^{\text{vap}}$  e  $P_C$  estão em atm;  $T$  e  $T_C$  em K.

**7.4b.** Considerando que a mistura calcule a composição da fase vapor em uma mistura que contém 20% em massa de água em acetona (a 70°C).

## EXERCÍCIOS DE PROVAS NACIONAIS E CONCURSOS

**(PROVÃO 1998)** Uma solução líquida, contendo 30% molar de n-pentano (1) e 70% molar de n-heptano (2), encontra-se em equilíbrio de fases com o seu vapor a 50°C.

(i) Calcule o fator  $K_i = y_i / x_i$  para os dois componentes nas condições acima, em que  $y_i$  = fração molar do componente  $i$  na fase vapor, e  $x_i$  = fração molar do componente  $i$  na fase líquida. Admita que a solução líquida seja ideal e que a pressão do sistema seja suficientemente baixa para que sejam desprezadas correções nas fases líquida e vapor. As pressões de vapor são dadas pelas expressões abaixo, nas quais  $p_i^{\text{sat}}$  encontra-se expressa em kPa e  $T$  em K.

$$\text{n-pentano: } \ln(p_1^{\text{sat}}) = 13,8183 - 2.477,07 / (T - 39,94)$$

$$\text{n-heptano: } \ln(p_2^{\text{sat}}) = 13,8587 - 2.911,32 / (T - 56,51)$$

$$\text{Resp.: } K_1 = 2,61; K_2 = 0,31$$

**(PROVÃO 1999)** 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 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.

$$\alpha_{N_2, C_2H_6} = \frac{y_{N_2} / x_{N_2}}{y_{C_2H_6} / x_{C_2H_6}}$$

Sabe-se que, na solução gasosa, nas condições acima, 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 o do nitrogênio, em óleo, é igual a 1000 bar.

$$\text{Resp.: } \alpha = 8,435$$

**(PROVÃO 2001)** Ensaio de laboratório revelam que a solubilidade do dióxido de carbono, em termos de fração molar, em um hidrocarboneto não volátil, é igual a  $5 \times 10^{-3}$  a  $10^5$  Pa e 330 K. Calcule a solubilidade do dióxido de carbono nesse hidrocarboneto a  $5 \times 10^6$  Pa e 330 K. Admita que a fase vapor se comporte como gás ideal e que a Constante de Henry independa da pressão.

$$\text{Resp.: } s = 0,25$$

**(TRANSPETRO 2005)** A pressão de vapor de uma dada substância a 288K é um décimo da verificada a 298K. Indique a estimativa correta para o calor de vaporização dessa substância. ( $R = 8,314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

- (A) 9KJ/mol
- (B) 20KJ/mol
- (C) 71KJ/mol
- (D) 100 KJ/mol
- (E) 164KJ/mol

**(TRANSPETRO 2005)** Em relação ao equilíbrio líquido-vapor, considere as afirmações a seguir.

- I - Ponto de Bolha é a temperatura de uma solução, de composição determinada, em que principia a vaporização, durante um processo de aquecimento.
- II - Ponto de Orvalho é a temperatura em que principia a condensação de um vapor, durante um processo de condensação.
- III - Para um líquido puro, os pontos de bolha e orvalho coincidem com o ponto crítico.
- IV - Os pontos de bolha e orvalho de soluções ideais podem ser calculados a partir da Lei de Dalton.

Está(ão) correta(s) apenas a(s) afirmação(ões):

- (A) II
- (B) IV
- (C) I e II
- (D) II e III
- (E) III e IV