

5 Capítulo *Exercícios e outras práticas sobre as aplicações da Termodinâmica Química – 1ª parte*

Só quero saber do que pode dar certo

Não tenho tempo a perder.

(letra da música Go Back, cantada pelo grupo Titãs. Composição de Sérgio Britto, Torquato Neto e Martin Cardoso)

Capítulo complementar aos Capítulos 3 e 4, pois aqui se encontram os exercícios resolvidos e propostos referentes a tais capítulos. Existem, também, propostas de outros tipos de trabalhos, tais como seminários e elaboração de desenvolvimentos de aplicações de informática. Complementação das referências bibliográficas dos outros dois capítulos.

Sumário

5. Exercícios e outras práticas sobre as aplicações da Termodinâmica Química	
– 1ª Parte	274
5.1. Introdução.....	278
5.2. Exercícios resolvidos sobre equações de estado derivadas do teorema dos estados correspondentes (TEC).....	278
5.2.1. Leitura de dados em gráficos generalizados.....	278
5.2.2. Leitura de dados em gráficos generalizados para uma substância específica e determinação do estado de uma substância	278
5.2.3. Desenvolvimento de algoritmo para determinação do estado de uma substância	282
5.2.4. Determinação do estado de uma substância e de sua densidade em uma condição de pressão e temperatura especificada.....	282
5.2.5. Cálculo de pressão de vapor	284
5.2.6. Determinação de estado e cálculo de várias propriedades usando gráficos generalizados.....	285
5.2.7. Determinação de estado, cálculo da densidade de líquido saturado e mudança de estado	286
5.2.8. Verificação da incompressibilidade de líquidos.....	287
5.2.9. Determinação do estado de agregação e verificação da incompressibilidade de líquidos	288
5.2.10. Estudo do comportamento das curvas da densidade reduzida isotérmica em função da pressão reduzida e obtenção da derivada $\left(\frac{\partial \rho_r}{\partial P_r}\right)_{T_r}$	288
5.2.11. Cálculo da derivada $\left(\frac{\partial \rho_r}{\partial P_r}\right)_{T_r}$ e construção da curva $\left(\frac{\partial \rho_r}{\partial P_r}\right)_{T_r} = f(P_r)$	290
5.2.12. Dimensionamento de reservatório cilíndrico	292
5.2.13. Cálculo de trabalho reversível envolvido em um processo isotérmico	293
5.2.14. Dimensionamento de reservatório esférico para armazenar uma mistura de hidrocarbonetos	294
5.2.15. Cálculo de vazão mássica de mistura de hidrocarbonetos escoando em tubulação	295
5.2.16. Estados do vapor d'água e comparação de valores calculados com dados da tabela de vapor d'água (<i>steam tables</i>).....	296
5.2.17. Escoamento de líquido puro (no estado de líquido saturado) em tubulação industrial: determinação de temperatura para atingir regime de escoamento	298
5.2.18. Cálculo do volume molar de uma mistura gasosa usando gráficos generalizados	298
5.2.19. Cálculo do volume molar de uma mistura líquida usando gráficos generalizados	299
5.3. Exercícios resolvidos sobre equações de estado analíticas	301
5.3.1. Traçado de esquemas de isotermas, isóbaras e isócoras de equação de estado	301
5.3.2. Dedução de expressão para cálculo de parâmetros de equação de estado cúbica	301
5.3.3. Cálculo de propriedade com equação de estado cúbica: desenvolvimento de expressão para o termo $(C_p - C_v)$	302
5.3.4. Cálculo de propriedade com equação de estado cúbica: cálculo de $(C_p - C_v)$ para o metano	303

5.3.5.	Cálculo de propriedade com equação de estado cúbica: desenvolvimento de expressão para a variação isotérmica da energia interna com o volume molar	305
5.3.6.	Cálculo de propriedade com equação de estado cúbica: cálculo da variação isotérmica da energia interna com o volume molar para o n-butano	306
5.3.7.	Cálculo do volume molar de um gás com dois modelos diferentes.....	307
5.3.8.	Dimensionamento de um reservatório para armazenar CO ₂ usando equação de estado cúbica	308
5.3.9.	Dimensionamento de um reservatório para armazenar n-butano no estado de vapor saturado usando equação de estado cúbica	309
5.3.10.	Dedução da equação de estado cúbica na forma cúbica em Z (fator de compressibilidade).....	311
5.3.11.	Cálculo do volume molar de uma mistura usando a EDE VDW e cálculo das raízes efetuado com o método de Newton-Raphson (resolução passo a passo)	312
5.3.12.	Cálculo do volume molar de uma mistura usando a EDE PR	316
5.3.13.	Cálculo do volume molar de líquidos no ponto de ebulição normal..	316
5.3.14.	Cálculo do volume molar de líquido saturado com as equações de Rackett e a COSTALD	318
5.3.15.	Cálculo do volume molar de líquido saturado e comprimido com as equações COSTALD e COSTALP	320
5.3.16.	Cálculo do volume molar de misturas líquidas nos estados saturado e comprimido com as equações COSTALD e COSTALP.....	321
5.4.	Exercícios propostos	323
5.4.1.	Determinação do estado e cálculo de propriedades de um fluido puro usando gráficos generalizados	323
5.4.2.	Estudo de condições e propriedades de um fluido puro usando gráficos generalizados.....	323
5.4.3.	Cálculo de propriedades e de outros parâmetros de fluido puro experimentando transformação isotérmica usando gráficos generalizados.....	324
5.4.4.	Desenvolvimento de método de cálculo de fator de compressibilidade de líquidos partindo da densidade	324
5.4.5.	Cálculo de Z com equações de estado cúbicas pelo método de Newton-Raphson: comparação entre vários métodos de obtenção das raízes.....	324
5.4.6.	Cálculo do volume molar de líquidos no ponto de ebulição normal usando métodos para a estimativa do volume molar de líquidos saturados	324
5.4.7.	Cálculo do volume molar de líquido saturado com a equação de Cibulka	324
5.4.8.	Desenvolvimento de algoritmo e de programa de computador para o cálculo do volume molar de líquido saturado com a equação de Coniglio et al.....	324
5.4.9.	Cálculo do volume molar de líquido saturado e comprimido com a equação de Cibulka.....	324
5.4.10.	Comparação entre o desempenho de vários modelos para a estimativa do volume molar de líquidos comprimidos	324
5.4.11.	Comparação entre o desempenho de vários modelos para a estimativa do volume molar de misturas líquidas nos estados saturado e comprimido	325
5.5.	Temas para seminários e programas para computador	325
5.5.1.	Instruções gerais	325
5.5.2.	Temas para elaboração de seminários.....	325
5.5.3.	Temas para elaboração de programas de computador.....	327
5.6.	Nomenclatura	328
5.7.	Referências bibliográficas	328

Lista de figuras

Figura 5.1.	Esquemas das leituras do fator de compressibilidade.....	279
Figura 5.2.	Esquema das leituras das correções de Z quando $Z_c \neq 0,27$	280
Figura 5.3.	Esquema da localização do ponto $P_r = 0,045$ e $T_r = 0,79$ na região de gás subcrítico.	281
Figura 5.4.	Pressão de vapor reduzida do benzeno em função da temperatura reduzida.....	283
Figura 5.5.	Verificação do estado do acetileno na condição 1 ($T_1 = 4,4^\circ\text{C} = 277,6\text{ K}$ e $P_1 = 2148,7\text{ kPa}$ ou $T_{r1} = 0,90$ e $P_{r1} = 0,35$).....	285
Figura 5.6.	Esquema da leitura da densidade reduzida do líquido saturado a T_r , no gráfico da densidade reduzida em função da pressão reduzida ($Z_c = 0,27$) – Figuras 4.13a ou 4.15	286
Figura 5.7.	Esquema da leitura da densidade reduzida do líquido saturado a $T = -132,12$ ($T_r = 0,74$), no gráfico da densidade reduzida em função da pressão reduzida ($Z_c = 0,27$) – Figuras 4.13a ou 4.15.....	288
Figura 5.8.	Esquema do gráfico da densidade reduzida em função da pressão e da temperatura reduzidas	289
Figura 5.9.	Densidade reduzida em função da pressão e da temperatura reduzidas: esquema das regiões das isotermas e determinação gráfica da derivada $\left(\frac{\partial \rho_r}{\partial P_r}\right)_{T_r}$	289
Figura 5.10.	Gráfico da derivada $\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T$ em função da pressão (A, B e C correspondem às regiões do gráfico da Figura 5.9).....	292
Figura 5.11.	Gráfico $P = f(\tilde{v})$ para cálculo do trabalho	294
Figura 5.12.	Esquemas da isoterma, da isóbara e da isócara da equação de estado $P = \frac{RT}{(\tilde{v} - b)}$	301
Figura 5.13.	Pressão de vapor do n-butano em função do inverso da temperatura.	310

Lista de tabelas

Tabela 5.1.	Algoritmo para a determinação do estado de uma substância (substância puras)	282
Tabela 5.2.	Pressão de vapor do benzeno em função da temperatura (Daubert, 1985).	283
Tabela 5.3.	Propriedades lidas e calculadas para as substâncias selecionadas.	284
Tabela 5.4.	Cálculo da derivada $\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T$	291
Tabela 5.5.	Dados para a construção do gráfico $P = f(\tilde{v})$ para o etanol a 202°C ...	293
Tabela 5.6.	Propriedades dos componentes da mistura: n-butano (1) e n-exano (2)..	294
Tabela 5.7.	Propriedades dos componentes da mistura: n-butano (1) e n-exano (2)..	296
Tabela 5.8.	Cálculo do volume molar do metano por tentativas e erros.....	305
Tabela 5.9.	Determinação dos volumes molares por tentativas e erros.....	307
Tabela 5.10.	Equação RK expressa em função do fator de compressibilidade, Z e equação de Virial truncada no terceiro termo.	307
Tabela 5.11.	Determinação do fator de compressibilidade com a EDE RK por tentativas e erros	308
Tabela 5.12.	Cálculo do volume molar por tentativas e erros	309
Tabela 5.13.	Pressão de vapor do n-butano em função da temperatura (Daubert, 1985).	309
Tabela 5.14.	Determinação do volume molar por tentativas e erros usando a EDE VDW	311
Tabela 5.15.	Propriedades dos componentes da mistura e suas frações molares ...	313
Tabela 5.16.	Resultados obtidos na estimativa da mistura gasosa com os vários modelos adotados.	316

5.1. Introdução

Neste capítulo, são apresentados exercícios resolvidos e propostos sobre os assuntos vistos nos dois últimos capítulos: equações de estado (Capítulo 3) e equações de estado para líquidos (Capítulo 4). Os exercícios são apresentados na seguinte ordem: primeiro os resolvidos e depois os propostos; dentro de cada uma dessas categorias, apresentam-se antes os baseados em gráficos generalizados e, posteriormente, aqueles sobre equações analíticas. Essa mesma ordem é seguida na parte dos exercícios propostos. Os exercícios foram tratados como estudos de casos; e, para cada um deles, atribuiu-se um título explicativo do problema tratado. Esse procedimento visa a auxiliar tanto professores quanto alunos a se prepararem para suas respectivas atividades didáticas. Os profissionais da área também acharão úteis tais títulos quando forem usar este livro como fonte de informações na resolução de seus problemas práticos do dia-a-dia.

Além dos exercícios, são apresentados temas para seminários e elaboração de programas de computador. Como nos capítulos anteriores, existe a nomenclatura e as referências bibliográficas usadas.

Deve-se observar que as propriedades das substâncias, tais como massa molecular, propriedades críticas e fator acêntrico, são obtidas do banco de dados apresentado no Apêndice 2, salvo indicação em contrário, e, nesses casos, a fonte da propriedade será especificada.

5.2. Exercícios resolvidos sobre equações de estado derivadas do teorema dos estados correspondentes (TEC)

5.2.1. Leitura de dados em gráficos generalizados

Leia nos gráficos de fator de compressibilidade em função de P_r e T_r (Figuras 3.12a e b), os valores de Z , para uma substância com $Z_c = 0,27$, nas seguintes condições: (a) $P_r = 2,0$ e $T_r = 1,35$; (b) $P_r = 0,045$ e $T_r = 0,79$. Observação: use o gráfico que permitir maior precisão de leitura.

Solução:

Primeiramente, vamos resolver a situação $P_r = 2,0$ e $T_r = 1,35$. Nesse caso, deve-se usar o gráfico da Figura 3.12a, pois é o que possibilita a leitura nos valores de P_r e T_r especificados. Essa leitura está esquematizada na Figura 5.1a. Nessa mesma figura estão ponto crítico, isothermas supercríticas ($T_r > 1,0$), isoterma crítica ($T_r = 1,0$), isothermas subcríticas ($T_r < 1,0$) e valor de Z no ponto crítico (Z_c), que é 0,27, pois esse gráfico é válido para substâncias com esse valor de fator de compressibilidade crítica. Realizando a leitura desejada, vê-se que o valor de Z , quando $P_r = 2,0$ e $T_r = 1,35$, é 0,765.

No caso da segunda situação, não poderá ser empregada a mesma figura usada na anterior para obter o valor de Z nas condições de P_r . Será considerado o gráfico da Figura 3.12b. No caso estudado, tem-se $P_r = 0,045$ e $T_r = 0,79$. Para a leitura de Z para esses valores, deve-se proceder como está esquematizado na Figura 5.1b. Fazendo a leitura, obtém-se, para $P_r = 0,045$ e $T_r = 0,79$, o valor de $Z = 0,96$.

5.2.2. Leitura de dados em gráficos generalizados para uma substância específica e determinação do estado de uma substância

Para ambas as condições de P_r e T_r do exercício 5.2.1 e usando os gráficos generalizados do fator de compressibilidade, determine, para o dicloroetileno: os valores de Z (corrigidos), P e T ; e em que estado de agregação a substância se encontra em cada um dos casos. **Informação adicional:** sabe-se que o valor de Z_c para o dicloroetileno não é igual a 0,27, portanto, os valores de Z lidos nos gráficos devem ser corrigidos.

Solução:

As propriedades críticas do dicloroetileno são $T_c = 561,0$ K; $P_c = 5370,0$ kPa; $\tilde{v}_c = 0,2200$ m³/kgmol e $Z_c = 0,253$.