

6

Capítulo

Do ideal ao real I: propriedades termodinâmicas de sistemas não ideais

*L'imagination est l'arme seule dans la guerre contre réalité*¹(Jules de Gaultier).

Apresentam-se as propriedades dos gases ideais e citam-se os modos para se corrigir valores ideais para serem obtidos os reais. Introduz-se o conceito de resíduo (função desvio da idealidade) e mostra-se como calcular tais desvios com equações de estado, tanto para substâncias puras quanto para misturas. Nomenclatura e referências bibliográficas. Os exercícios propostos e resolvidos referentes a este capítulo estão no Capítulo 11.

¹ A imaginação é a única arma na guerra contra a realidade. Jules de Gaultier (1858-1942) foi um filósofo francês.

Sumário

6. Do ideal ao real I: propriedades termodinâmicas de sistemas não ideais	332
6.1. Gás ideal e suas propriedades	335
6.2. Misturas ideais, soluções ideais, mistura de gases ideais: fundamentos e conceitos iniciais sobre suas propriedades	343
6.3. Mistura de gases ideais	344
6.3.1. Entropia de mistura	346
6.4. Propriedades residuais ou funções desvios da idealidade	349
6.4.1. Cálculo de propriedades residuais com equações de estado derivadas do teorema dos estados correspondentes	353
6.4.2. Cálculo de propriedades residuais com equações de estado analíticas	359
6.5. Nomenclatura	365
6.6. Referências bibliográficas	368
6.7. Exercícios	369

Lista de figuras

Figura 6.1. Esquema do gráfico de $P(\tilde{v}) = f$ para várias temperaturas, de um gás ideal	335
Figura 6.2. Gráfico generalizado de $Z = f(P_r, T_r)$ mostrando os critérios para considerar-se (ou não) um gás como gás ideal.	336
Figura 6.3. Valores de \tilde{c}_p^* e de \tilde{c}_p^Π para vários tipos de gases (mono, di e triatômicos), em função da temperatura (dados de NIST WebBook – http://webbook.nist.gov/ – em 21/1/2008).	339
Figura 6.4. Esquema das rotas possíveis para misturar dois gases de modo a formar uma mistura ideal.	345
Figura 6.5. Variação de entropia associada com as rotas de Amagat e Dalton para a mistura de dois componentes puros A e B.	346
Figura 6.6. Esquema da função $M = f(T, P)$ e caminhos para calcular $\Delta M = (M_2 - M_1)$	349
Figura 6.7. Entalpia residual em função de T_r e P_r para $Z_c = 0,27$	355
Figura 6.8. Correção para a entalpia residual, em função de T_r e P_r , quando $Z_c \neq 0,27$	356
Figura 6.9. Entropia residual em função de T_r e P_r para $Z_c = 0,27$	356
Figura 6.10. Correção para a entropia residual, em função de T_r e P_r , quando $Z_c \neq 0,27$	357
Figura 6.11. Energia interna residual em função de T_r e P_r para $Z_c = 0,27$	357
Figura 6.12. Correção para a energia interna residual, em função de T_r e P_r quando $Z_c \neq 0,27$	358
Figura 6.13. Capacidade calorífica residual em função de T_r e P_r para $Z_c = 0,27$	358

Lista de tabelas

Tabela 6.1. Propriedades termodinâmicas de um gás ideal	337
Tabela 6.2. Alguns métodos clássicos de contribuição de grupos para estimativa de $\tilde{c}_p^*, \Delta \tilde{h}_f^*, \Delta \tilde{g}_f^*, \tilde{s}^*$	340
Tabela 6.3. Valores dos grupos do método de Rihani-Doraiswamy para cálculo do capacidade calorífica do gás ideal (Rihani e Doraiswamy, 1965)	341

Tabela 6.4.	Valores dos grupos do método de Joback para cálculo da capacidade calorífica do gás ideal (Joback, 1984).....	342
Tabela 6.5.	Variações da energia interna, entalpia e entropia em termos das propriedades residuais.	352
Tabela 6.6.	Numeração dos gráficos generalizados das propriedades residuais e respectivos gráficos das correções quando $Z_c \neq 0,27$	355
Tabela 6.7.	Funções resíduos para as EDE cúbicas mais conhecidas (para formas gerais, ver Tabela 6.10).....	361
Tabela 6.8.	Expressões gerais usadas para a obtenção de funções residuais (M^R) para substâncias puras e misturas com composição fixa, para EDE da forma $Z = P \tilde{v}/RT = f(T, \tilde{v}, y)$, com $\lim_{\tilde{v} \rightarrow \infty} Z = 1$ (Poling et al., 2001).....	362
Tabela 6.9.	Propriedades residuais com a equação de Virial (EDE VIR) (Reid et al., 1977, 1987; Poling et al., 2001).....	362
Tabela 6.10.	Propriedades residuais com a equação de Benedict-Webb-Rubin (EDE BWR) (Reid et al., 1977).....	363
Tabela 6.11.	Propriedades residuais com as equações de estado cúbicas – EDE cúbicas ou EDE da família VDW (Poling et al., 2001).	365

A maioria dos modelos termodinâmicos parte de uma situação hipotética, válida somente para situações bem restritas; e, para sistemas reais, são corrigidos. Isso se aplica bem aos diversos modelos vistos no Capítulo 3, as equações de estado. Neste capítulo, serão abordados outros modelos desse tipo. Serão consideradas, principalmente, as propriedades residuais ou funções desvios da idealidade, aplicáveis para as propriedades energéticas ou calóricas (entalpia, energia interna, energia livre, entropia, capacidade calorífica).

Todas essas informações formam os alicerces para o estudo dos itens importantes e extremamente aplicados, por exemplo, na elaboração de projetos de processos, de equipamentos e desenvolvimento de simuladores. Do bom entendimento do que vai ser visto a seguir depende o sucesso das etapas futuras do estudo da Termodinâmica Química aplicada.

Primeira parte: modelos ideais

6.1. Gás ideal e suas propriedades

No Capítulo 3, foi apresentada a equação do gás ideal (equação GI), a equação 3.4, mostrada, também, na Tabela 6.1:

$$P\tilde{v} = RT \quad (3.4)$$

Na Figura 6.1, vê-se a representação dessa equação por meio de um esquema do gráfico de $P = f(\tilde{v})$, no qual estão várias isotermas.

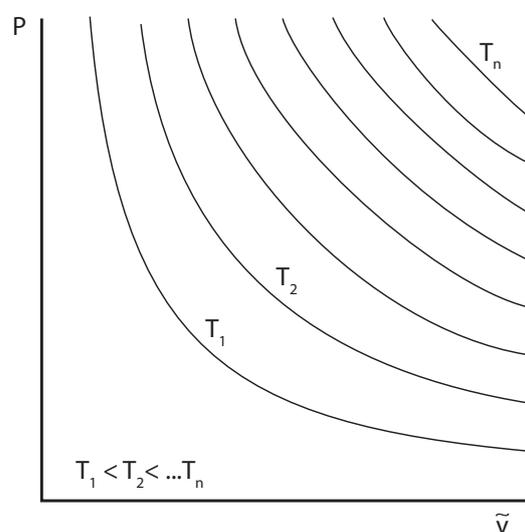


Figura 6.1. Esquema do gráfico de $P = f(\tilde{v})$ para várias temperaturas de um gás ideal.

Seria correto dizer, então, que um gás ideal é aquele que obedece à equação GI? Sim, porém não é somente isso. A lei dos gases ideais expressa pela equação 3.4 foi obtida a partir de observações empíricas,² em meados do século XIX, originadas por uma coleção de dados PVT experimentais, obtidos em condições de pressão e temperatura limitadas. Na época, não estavam disponíveis alguns conhecimentos. Atualmente, quando a ciência já engloba os fundamentos da Mecânica Quântica, da Termodinâmica Estatística e ramos afins, é possível delinear o modelo que representa um gás ideal.

² Uma combinação das leis de Charles, Gay-Lussac e Boyle.