

11

Capítulo

Exercícios e outras práticas sobre as aplicações da Termodinâmica Química – 2ª parte

*In theory, there is no difference between theory and practice. But, in practice, there is.*¹ Jan L. A. van de Snepscheut.

São apresentados, neste capítulo, os exercícios resolvidos e propostos referentes aos Capítulos 6 a 10. Existem, também, propostas de outros tipos de trabalhos, tais como a elaboração de desenvolvimentos de aplicações de informática. Está incluída uma lista de exercícios existentes em outros livros de Termodinâmica Química. Complementação das referências bibliográficas dos outros dois capítulos.

¹ “Na teoria, não há diferença entre teoria e prática. No entanto, na prática, há”. Jan L.A. van de Snepscheut (1953-1994), professor de Ciência da Computação no Instituto de Tecnologia da Califórnia. Veja mais no endereço: <http://www.cs.utexas.edu/users/EWD/transcriptions/EWD11xx/EWD1177.html>, consultado em 12/2/2008.

Sumário

11. Exercícios e outras práticas sobre as aplicações da Termodinâmica	
Química – 2ª parte.	660
11.1. Introdução	666
11.2. Exercícios resolvidos.	666
11.2.1. Cálculos térmicos de gases ideais e substâncias reais.	666
11.2.1.1. Dedução de equações para propriedades de gases ideais	666
11.2.1.2. Cálculo da capacidade calorífica de um gás ideal	671
11.2.1.3. Cálculo de variações de propriedades energéticas de um gás ideal.	671
11.2.1.4. Projeto de um sistema de resfriamento de cilindros de amostra usando dados térmicos	672
11.2.1.5. Verificação da condição de idealidade	675
11.2.1.6. Dedução de equações para propriedades residuais com uma equação de estado	678
11.2.1.7. Cálculo de variações de propriedades usando os gráficos generalizados das propriedades residuais.	680
11.2.2. Propriedades de equilíbrio de substâncias puras	682
11.2.2.1. Dedução da equação de Clapeyron	682
11.2.2.2. Equação de Clapeyron em termos do fator de compressibilidade	683
11.2.2.3. Dedução da equação de Clausius-Clapeyron	684
11.2.2.4. Equação de Clapeyron em termos do fator de compressibilidade e de propriedades reduzidas.	684
11.2.2.5. Cálculo da entalpia de vaporização com gráfico generalizado	685
11.2.2.6. Cálculo da entalpia de vaporização com a equação de Watson.	686
11.2.2.7. Cálculo da entalpia de vaporização com a equação Clapeyron usando dados experimentais de pressão de vapor, temperatura de saturação e volume molar.	686
11.2.2.8. Cálculo da entalpia de vaporização com dados experimentais de entalpias do vapor e do líquido saturados.	687
11.2.2.9. Cálculo da entalpia de vaporização com a equação de Clausius-Clapeyron	688
11.2.2.10. Cálculo da entalpia de vaporização com a equação de Clapeyron e com a derivada (dPV/DT) calculada com a equação de Lee-Kesker para a pressão de vapor	688
11.2.2.11. Cálculo de propriedades críticas e entalpia de vaporização de uma substância da qual são conhecidas somente fórmula, massa molecular e temperatura normal de ebulição	691
11.2.2.12. Verificação da qualidade dos dados estimados no exercício 11.2.2.11.	692
11.2.2.13. Estimativa de propriedades de substâncias usando-se um processo industrial como motivação.	692
11.2.2.14. Comparação de dados estimados com dados experimentais (comprovação da qualidade dos métodos usados no exercício 11.2.2.13)	696

11.2.3.	Cálculos relacionados com sistemas heterogêneos de um só componente	697
11.2.3.1.	Metodologia para cálculo da quantidade de uma substância pura no equilíbrio líquido-vapor a ser adicionada em um cilindro	697
11.2.3.2.	Cálculos relacionados com uma substância pura no equilíbrio líquido-vapor a ser adicionada em um cilindro	699
11.2.3.3.	Variação de entalpia ocorrida no aquecimento de sistema heterogêneo de um só componente	702
11.2.4.	Cálculo de fugacidades	703
11.2.4.1.	Cálculo da fugacidade com uma equação de estado cúbica	703
11.2.4.2.	Cálculo da fugacidade com gráficos generalizados	704
11.2.4.3.	Comparação entre valores de fugacidade calculados com diversos métodos	704
11.2.4.4.	Cálculo de fugacidade de componentes em mistura	705
11.2.4.5.	Cálculo de fugacidade de mistura – uso de gráfico generalizado	705
11.2.4.6.	Cálculo de fugacidade de mistura – outro método	706
11.2.4.7.	Cálculo de fugacidade de mistura usando valores de fugacidade de um componente na mistura calculados com equações de estado	706
11.2.5.	Propriedades de equilíbrio de misturas	706
11.2.5.1.	Estimativa da temperatura crítica real da mistura pelo método de Li	706
11.2.5.2.	Estimativa da temperatura crítica real da mistura pelo método de Chueh e Prausnitz	706
11.2.5.3.	Cálculo de propriedades críticas de mistura pelo método pseudocrítico	707
11.2.5.4.	Comparação entre dado experimental de propriedade crítica de mistura e valores calculados com diversos métodos estimativos	708
11.2.5.5.	Determinação de propriedades e características do equilíbrio líquido-vapor de misturas partindo de um diagrama de Kuenen	708
11.2.5.6.	Determinação do volume molar de líquido e vapor de misturas binárias em equilíbrio	708
11.2.5.7.	Determinação de composições e de quantidades de vapor e líquido de mistura binária em equilíbrio líquido-vapor	709
11.2.5.8.	Determinação de composições e quantidades de vapor e líquido de mistura ternária em equilíbrio líquido-vapor	709
11.2.5.9.	Cálculo da constante de equilíbrio de fases (K) pelo método rigoroso usando dados de coeficiente de atividade	710
11.2.5.10.	Cálculo da composição de uma mistura binária em equilíbrio líquido-vapor considerando-a solução ideal	712
11.2.5.11.	Verificação da validade de consideração de solução ideal para uma determinada mistura em equilíbrio líquido-vapor	713
11.2.5.12.	Calcular a composição de uma mistura em equilíbrio líquido-vapor usando um ábaco para misturas de hidrocarbonetos	714

11.2.5.13.	Cálculo da composição de uma mistura em equilíbrio líquido-vapor usando dados experimentais da constante de equilíbrio líquido-vapor (K).....	714
11.2.5.14.	Cálculo da composição de uma mistura em equilíbrio líquido-vapor usando um ábaco para determinação da constante de equilíbrio líquido-vapor (K).....	715
11.2.5.15.	Verificação da condição de equilíbrio líquido-vapor de uma mistura usando um ábaco para determinação da constante de equilíbrio líquido-vapor (K)	715
11.2.5.16.	Uso do ábaco de K em função da pressão e da temperatura para misturas contendo hidrocarbonetos .	716
11.2.5.17.	Cálculos relacionados com o equilíbrio líquido-vapor de soluções ideais tendo-se dados de pressão de vapor	716
11.2.6.	Aplicações da Termodinâmica	718
11.2.6.1.	Reação química – cálculo de massa de amônia a ser carregada em um cilindro submetido a altas pressões e temperaturas	718
11.2.6.2.	Escoamento de fluidos – aplicação da primeira lei da Termodinâmica no escoamento de líquido no interior de tubulações.....	723
11.2.6.3.	Destilação – cálculo da composição de correntes de fundo e de topo de vaso flash	727
11.2.6.4.	Destilação – cálculo de colunas de destilação pelo método de McCabe-Thiele	728
11.3.	Exercícios propostos.....	730
11.3.1.	Cálculo de variações de propriedades energéticas de gás natural..	730
11.3.2.	Cálculo da entalpia de vaporização de vapor d'água	730
11.3.3.	Cálculo de consumo de vapor para aquecer uma mistura de compostos orgânicos	730
11.3.4.	Cálculo de fator acêntrico com dados de pressão de vapor	730
11.3.5.	Cálculos relacionados com equilíbrio em reações químicas	730
11.3.5.1.	Cálculo da constante de equilíbrio Kf.....	730
11.3.5.2.	Obtenção de correlações empíricas para a constante de equilíbrio Kf.....	731
11.3.5.3.	Determinação das características térmicas de reações partindo da observação de curvas de Kf	731
11.3.5.4.	Cálculo de Kf para reações em fases líquida e sólida	731
11.4.	Temas para desenvolvimento de programas para computador	731
11.4.1.	Desenvolvimento de programa para cálculo de várias propriedades de substâncias puras	731
11.4.2.	Desenvolvimento de programa de computador para fornecer dados de tabela de vapor d'água (steam tables)	731
11.4.3.	Desenvolvimento de programa para cálculos de propriedades de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias.....	731
11.5.	Lista de exercícios e exemplos resolvidos encontrados em livros de Termodinâmica Química	732
11.6.	Nomenclatura.....	736
11.7.	Referências bibliográficas.....	736

Lista de figuras

Figura 11.1.	Esquema da instalação para obtenção de acetileno	671
Figura 11.2.	Esquema da instalação piloto.....	672
Figura 11.3.	Esquema do cilindro coletor de amostras.....	674
Figura 11.4.	Esquema do sistema de resfriamento (tanque, cilindro coletor de amostras, agitador).....	676

Figura 11.5. Gráfico de α_1 em função da pressão para o isobutano – estudo dos estados de agregação.	677
Figura 11.6. Esquema da leitura das entalpias do líquido e do vapor saturados para uma dada isoterma T_r	685
Figura 11.7. Esquema do processo do sistema estudado neste exercício	693
Figura 11.8. Temperatura de ebulição (T_b) e de fusão (T_f) normais de hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta em função do número de carbonos da molécula (NC)	693
Figura 11.9. Temperaturas T_b , T_f de hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta em função do número de carbonos da molécula (NC) – traçado dos limites de temperatura e de compostos.	694
Figura 11.10. Gráfico do fator de compressibilidade com as linhas de título na região de equilíbrio líquido-vapor (Hougen et al., 1959)	697
Figura 11.11. Leitura de propriedades na linha de saturação: (a) leitura de Z_{VS} ; (b) leitura de ρ_{rLS}	699
Figura 11.12. Esquema da leitura da correção de Z , quando $Z_c \neq 0,27$, para $T_r = 0,85$ no ponto de saturação	700
Figura 11.13. Diagrama pressão-composição para misturas de metano e etano (Bloomer et al., 1953) – resolução do exercício 11.2.5.7.	709
Figura 11.14. Coeficiente de atividade para a solução aquosa de metanol (Adler e Palazzo, 1959).	710
Figura 11.15. Diagrama de equilíbrio para a mistura de n-pentano (1) e acetona (2) $T = 422,6$ K – dados experimentais e valores calculados considerando solução ideal.	714
Figura 11.16. Constante de equilíbrio líquido-vapor (K_i) para a mistura acetona (1) e n-butanol (2) a 298,0 K (Fordyce e Simonsen, 1949).	714
Figura 11.17. Esquema de leitura da Figura 9.31 para K de misturas de hidrocarbonetos.	715
Figura 11.18. Dados ELV para a mistura de metanol e etanol a $P = 1$ atm: (a) diagrama de equilíbrio; (b) diagrama T-x-y (x e y do metanol).	717
Figura 11.19. Esquema do perfil de tubulação.	723
Figura 11.20. Diagrama de equilíbrio, linha de operação e determinação de composições para o exercício 11.2.6.3.	727
Figura 11.21. Diagrama de equilíbrio para a mistura metanol-água, linhas de operação e determinação do número de pratos teóricos pelo método de McCabe-Thiele para o exercício 11.2.6.4.	729
Figura 11.22. Pressão de vapor reduzida do ciclohexanol em função da temperatura reduzida.	730

Lista de tabelas

Tabela 11.1. Dados do acetileno	671
Tabela 11.2. Dados dos materiais envolvidos no projeto do tanque de resfriamento.	673
Tabela 11.3. Dados coletados e corrigidos para as propriedades residuais	682
Tabela 11.4. Dados do acetileno	685
Tabela 11.5. Dados do acetileno no estado saturado	686
Tabela 11.6. Dados do n-butano saturado.	689
Tabela 11.7. Dados do ciclohexanol.	691
Tabela 11.8. Comparação entre informações básicas do banco e valores calculados	696
Tabela 11.9. Dados coletados e corrigidos para os desvios de entalpia	702
Tabela 11.10. Propriedades críticas dos componentes da mistura (temperatura e volume molar críticos) e frações volumétricas	706
Tabela 11.11. Dados de equilíbrio lidos na Figura 11.13	709
Tabela 11.12. Propriedades do metanol (1) e da água (2) e suas frações molares na mistura	711

Tabela 11.13. Pressão de vapor do n-pentano e da acetona a 422 K, calculados com a equação de Wagner usando-se o programa DBPRS	713
Tabela 11.14. Dados ELV isotérmicos (P-T-x ₁ -y ₁) para a mistura de n-pentano (1) e acetona (2) T = 422,6 K	713
Tabela 11.15. Propriedades do n-butano e do n-hexano	716
Tabela 11.16. Dados de pressão de vapor para metanol e etanol (Perry e Chilton, 1974 – Tabelas 3.8 e 3.9)	716
Tabela 11.17. Dados de equilíbrio líquido-vapor calculados	717
Tabela 11.18. Propriedades dos componentes da mistura	719
Tabela 11.19. Coeficientes de fugacidade em função das propriedades reduzidas dos componentes da mistura (a 450°C, ou 723,15 K e 30 atm).	719
Tabela 11.20. Resolução da equação 11.160 por tentativas e erros	720
Tabela 11.21. Resolução da equação 11.161 por tentativas e erros	722
Tabela 11.22. Dados de tubos de aço carbono: diâmetro interno e área da seção transversal para fluxo	725
Tabela 11.23. Coeficientes K e perda de carga dos acidentes da tubulação esquematizada na Figura 11.19	726
Tabela 11.24. Dados de equilíbrio para a mistura de n-hexano (1) e n-octano (2)	727
Tabela 11.25. Dados de equilíbrio para a mistura de metanol (A) e água (B).	728
Tabela 11.26. Exercícios e exemplos resolvidos encontrados em livros de Termodinâmica Química	732

11.1. Introdução

Este capítulo apresenta exercícios resolvidos sobre os assuntos abordados nos Capítulos 6 a 10. Apesar de estarem disponíveis problemas sobre vários assuntos, alguns tópicos não foram abordados. Por exemplo: psicrometria e cálculos de coeficientes de atividade com modelos (UNIFAC, NRTLs etc.) são alguns dos assuntos ausentes. Se houver necessidade de estudar psicrometria, recomenda-se consulta a livros sobre operações unitárias; no Capítulo 10 existe uma lista de obras recomendadas. Nesses livros poderão ser encontrados itens sobre secagem (ou mesmo sobre psicrometria) e, ali, com certeza, estarão exemplos resolvidos. No caso de cálculos de coeficientes de atividade com modelos, recomenda-se fortemente consultar as duas últimas edições do *The properties of gases and liquids* (Reid et al., 1987; Poling et al., 2001), com farta coleção de exercícios e exemplos resolvidos. Não serão abordadas aplicações clássicas das leis da Termodinâmica, ciclos e diagramas termodinâmicos (tais como diagrama de Mollier, por exemplo). Sugere-se que os interessados nesses tópicos recorram aos textos tradicionais, sugeridos no Capítulo 1, e às seções correspondentes do *Chemical Engineer's Handbook* (Perry e Green, 1997, 1999).

Foi acrescentada uma pequena lista de citações de exercícios e exemplos resolvidos de alguns livros-textos de Termodinâmica Química. Isso foi feito para dar o *input* inicial, pois essa coleção poderá ser ampliada de acordo com necessidades e interesses. Nas várias obras sobre Termodinâmica, referenciadas no transcorrer deste texto, é possível encontrar muitos exemplos e exercícios.

11.2. Exercícios resolvidos

11.2.1. Cálculos térmicos de gases ideais e substâncias reais

11.2.1.1. Dedução de equações para propriedades de gases ideais

Obtenha expressões para variações de energia interna, entalpia, entropia, energia livre de Helmholtz, energia livre de Gibbs e para relações ($C_p - C_v$) e C_p/C_v , válidas para gases ideais.

Solução:

Vamos começar pelas

a) Equações diferenciais

a.1) *variação de energia interna*

Use, no início, as equações da Tabela 1.4 do Capítulo 1. Assim, da equação 1.39, tem-se a variação diferencial da energia interna:

$$dU = -T \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_p dP - P d\tilde{v} + C_p dT \quad (1.39)$$

Da equação dos gases ideais: $P\tilde{v} = nRT$ ou $P\tilde{v} = RT$ (3.4)
obtem-se a derivada do volume molar com a temperatura, mantendo a pressão constante:

$$\left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{P} \quad (11.1)$$

Substituindo a equação anterior na equação 1.39, tem-se

$$\begin{aligned} dU &= -T \frac{R}{P} dP - P d\tilde{v} + C_p dT = -\tilde{v} dP - P d\tilde{v} + C_p dT = \\ &= -d(P\tilde{v}) + C_p dT = -d(RT) + C_p dT = -RdT + C_p dT \end{aligned}$$

$$\text{ou: } dU = (C_p - R) dT \quad (11.2)$$

a.2) *variação de entalpia*

$$\text{Parte-se da equação 1.42, } dH = \left[\tilde{v} - T \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_p \right] dP + C_p dT \quad (1.42)$$