

# TERMODINÂMICA DA ENGENHARIA QUÍMICA I

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Geormenny R. Santos

# RESUMO

Tabela 1  
Relações Termodinâmicas Importantes para um Sistema Homogêneo Fechado

## Definições de H, A e G

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ A &= U - TS \\ G &= U + PV - TS = H - TS = A + PV \end{aligned}$$

## Equações Fundamentais

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV & dA &= -SdT - PdV \\ dH &= TdS + VdP & dG &= -SdT + VdP \end{aligned}$$

## Funções de Potencial

$$\begin{aligned} dU_{s,v} &\leq 0 & dA_{T,v} &\leq 0 \\ dH_{s,p} &\leq 0 & dG_{T,p} &\leq 0 \end{aligned}$$

## Relações de Maxwell

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_v & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \end{aligned}$$

## Identities

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v &= T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_s &= V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s &= -P = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T & \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v &= -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

## Capacidades caloríficas e coeficientes

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v &= C_v & \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v &= \frac{C_v}{T} & \alpha &= \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p &= C_p & \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \frac{C_p}{T} & \beta &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_{Z,n} = \left(\frac{\partial(nX)}{\partial(nY)}\right)_{Z,n} = \frac{n}{n} \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

# Sistemas homogêneos abertos

## SISTEMAS HOMOGENÊNEOS

### Fechados

$$\underline{U} = \underline{U}(\underline{S}, \underline{V})$$

$$\underline{H} = \underline{H}(\underline{S}, P)$$

$$\underline{A} = \underline{A}(T, \underline{V})$$

$$\underline{G} = \underline{G}(T, P)$$

### Abertos

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m)$$

$$H = H(S, P, n_1, n_2, \dots, n_m)$$

$$A = A(T, V, n_1, n_2, \dots, n_m)$$

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_m)$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} ds + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i$$

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,n} dP + \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i$$

$$dA = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,n_i} dT + \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{S,n_i} dV + \sum_i \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{V,n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{V,n_i} dP + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i$$

# Sistemas homogêneos abertos

Tabela 1  
Relações Termodinâmicas Importantes para um Sistema Homogêneo Fechado

## Definições de H, A e G

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ A &= U - TS \\ G &= U + PV - TS = H - TS = A + PV \end{aligned}$$

## Equações Fundamentais

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV & dA &= -SdT - PdV \\ dH &= TdS + VdP & dG &= -SdT + VdP \end{aligned}$$

## Funções de Potencial

$$\begin{aligned} dU_{S,V} &\leq 0 & dA_{T,V} &\leq 0 \\ dH_{S,P} &\leq 0 & dG_{T,P} &\leq 0 \end{aligned}$$

## Relações de Maxwell

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \end{aligned}$$

## Identities

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S &= V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -P = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T & \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V &= -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} dn_i$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{V,n} dS + VdP + \left(\sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,V,n_j} \right) dP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} dn_i$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n_i} dT - HdV + \left(\sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{S,n_j} \right) dV + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} dn_i$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{V,n_i} dT + VdP + \left(\sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{S,V,n_j} \right) dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} dn_i$$

## Sistemas homogêneos abertos

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} dn_i$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

## Sistemas homogêneos abertos

$$\underline{U} = \underline{U}(\underline{S}, \underline{V}, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad dU = TdS - PdV + \sum_i m_i dn_i$$

$$\underline{H} = \underline{H}(\underline{S}, P, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad dH = TdS + VdP + \sum_i m_i dn_i$$

$$\underline{A} = \underline{A}(T, \underline{V}, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad dA = -SdT - PdV + \sum_i m_i dn_i$$

$$\underline{G} = \underline{G}(T, P, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad dG = -SdT + VdP + \sum_i m_i dn_i$$

Temos então quatro expressões para  $\mu_i$ , cada uma sendo a derivada de uma propriedade extensiva em relação à quantidade do componente em questão, e cada uma envolvendo um grupo fundamental de variáveis

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

## Sistemas homogêneos abertos

- O potencial Químico ( $\mu_i$ )

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

$\overline{M} = \left( \frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$       **Prop. parciais molares**

$\mu_i$  é a energia de Gibbs parcial molar, mas não é a energia interna, entalpia ou energia livre de Helmholtz parcial molar, já que as variáveis T e P, escolhidas arbitrariamente na definição das **quantidades parciais molares**, são as variáveis fundamentais para a energia livre de Gibbs.

# O que é uma propriedade parcial molar???



$$\bar{M} = \left( \frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

Sugere que 1 mol de um componente  $i$ , numa determinada temperatura e pressão, tem um conjunto de propriedades  $(\bar{H}_i, \bar{S}_i, \bar{V}_i, \dots)$  que são parcialmente responsável pela propriedade  $(H, S, V, \dots)$  da solução de que  $i$  faz parte.

$$M = n_1 \cdot \bar{M}_1 + n_2 \cdot \bar{M}_2 + n_3 \cdot \bar{M}_3 + \dots$$

$$M = \sum n_i \cdot \bar{M}_i \quad \text{como} \quad X = n \cdot \underline{X}$$

$$n \cdot \underline{M} = \sum n_i \cdot \bar{M}_i$$

$$\underline{M} = \sum x_i \cdot \bar{M}_i$$

## Propriedade parcial molar

*Precisa-se preparar num laboratório, 2l. de uma solução de metanol (1) em água (2) a 30% molar. Quantos litros de metanol puro e quantos de água, a 25°C, devem ser misturados para formar a solução a 25°C? Os volumes parciais molares do metanol e da água, numa solução a 30% molar em metanol, a 5°C, são 38,632cm<sup>3</sup>/mol e 17,765cm<sup>3</sup>/mol , respectivamente :*

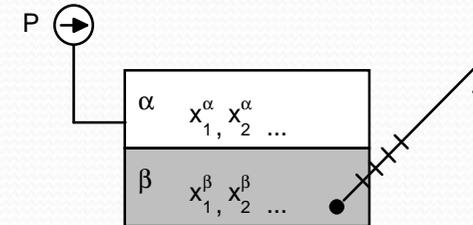
*Os volumes molares dos componentes puros são:*

$$\underline{V}_1 = 40,727 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\underline{V}_2 = 18,068 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

# Sistemas heterogêneos fechados e o equilíbrio

Um sistema heterogêneo fechado é composto de duas ou mais fases.



Consideremos as condições nas quais um sistema deste tipo estará em equilíbrio em relação aos três processos:

- Transferência de calor,
- Deslocamento da fronteira e
- Transferência de massa.

## *Critério de Equilíbrio*

$$dU_{S,V} \leq 0$$

$$dH_{S,P} \leq 0$$

$$dA_{T,V} \leq 0$$

$$dG_{T,P} \leq 0$$

(Propriedades extensivas)

(Gibbs, 1875)

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)}$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)}$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)}$$

$$\mu_m^{(1)} = \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)}$$

(Propriedades intensivas)

# A equação de Gibbs-Duhem e a regra das fases

- Podemos caracterizar completamente o estado intensivo de cada fase de um sistema em estado de equilíbrio interno com  $m+2$  variáveis

$$\left\{ \begin{array}{l} T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \\ P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \\ \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \\ \mu_m^{(1)} = \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)} \end{array} \right.$$

- A regra de fases de Gibbs nos diz quantas variáveis são independentes

$$F = N - p + 2$$

- A equação de Gibbs-Duhem nos diz como essas variáveis estão relacionadas.

# A equação de Gibbs-Duhem e a regra das fases

- Consideremos uma fase qualquer dentro do sistema heterogêneo fechado como se fosse um sistema homogêneo

$$dU = TdS - PdV + \sum_i m_i dn_i$$

- Podemos integrar esta equação de um estado de massa zero ( $U=S=V=n_1=\dots=n_m=0$ ) até um estado de massa finita ( $U,S,V,n_1,\dots,n_m$ ) a temperatura, pressão e composição constante

$$\int_0^U dU = T \int_0^S dS - P \int_0^V dV + \sum_i \mu_i \int_0^{n_i} dn_i$$

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i$$

- Se adicionamos uma pequena quantidade de fase com a mesma temperatura, pressão e composição, obtemos um aumento finito da fase.

$$\rightarrow dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

$$TdS - PdV + \sum_i m_i dn_i = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_i m_i dn_i + \sum_i n_i dm_i$$

$$SdT - VdP + \sum_i n_i dm_i = 0$$

# O Potencial Químico

Com a introdução do potencial químico por Gibbs, o problema do equilíbrio de fases foi completamente solucionado, numa base teórica.

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)}$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)}$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)}$$

$$\mu_m^{(1)} = \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)}$$

- Nosso objetivo deve ser relacionar o potencial químico com quantidades fisicamente mensuráveis, tais como temperatura, pressão e composição

APLICAR à Gigs-Duhem para cada componente  $i$  puro ( $n_i = n$  e  $i = 1$ )

$$SdT - VdP + \sum_i n_i dm_i = 0$$

$$dm_i = -\underline{S}_i dT + \underline{V}_i dP$$

# O Potencial Químico

$$dm_i = -\underline{S}_i dT + \underline{V}_i dP$$

Gibbs-Duhem para cada componente  $i$  puro  
( $n_i = n$  e  $i = 1$ )

**1ª DIFICULDADE:** não é possível calcular valores absolutos do potencial químico, mas apenas variações, devido variações de T e P.

**SOLUÇÃO:** Adotar um estado de referência

$$\int_{m_i^{ref}}^{m_i} dm_i = -\int_{T^{ref}}^T \underline{S}_i dT + \int_{P^{ref}}^P \underline{V}_i dP = m_i - m_i^{ref}$$

$$m_1^{(a)} = m_1^{(b)} = \dots = m_1^{(p)}$$

$$\cancel{m_1^a} - \cancel{m_1^{ref}} = \cancel{m_1^b} - \cancel{m_1^{ref}} = \dots = \cancel{m_1^p} - \cancel{m_1^{ref}}$$

→ constante

$$m_1^{(a)} = m_1^{(b)} = \dots = m_1^{(p)}$$

nOK!!!

# O Potencial Químico

$$dm_i = -\underline{S}_i dT + \underline{V}_i dP$$

Gibbs-Duhem para cada componente  $i$  puro  
( $n_i = n$  e  $i = 1$ )

**2ª DIFICULDADE:** relacionar  $\mu_i$ ,  $T$  e  $P$ .

**SOLUÇÃO:** Lewis definiu *fugacidade* (1º considerou o gás ideal e depois generalizou  $l, v, s$ )

nGás ideal ( $T = \text{constante}$ )

$$dm_i = -\underline{S}_i dT + \underline{V}_i dP$$

$$dm_i = \underline{V}_i dP$$

$$\frac{\partial m_i}{\partial P} = \underline{V}_i$$

$$P\underline{V}_i = RT$$

$$\underline{V}_i = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{\partial m_i}{\partial P} = \frac{RT}{P}$$

$$\int_{m_i^{ref}}^{m_i} dm_i = RT \int_{P^o}^P \frac{dP}{P}$$

$$m_i - m_i^{ref} = RT \ln \frac{P}{P^o}$$

nGás ideal ( $T = \text{constante}$ )

# Fugacidade e Atividade

$$dm_i = -\underline{S}_i dT + \underline{V}_i dP$$

Gibbs-Duhem para cada componente  $i$  puro  
( $n_i = n$  e  $i = 1$ )

n Generalização à Lewis definiu *fugacidade*

Para um processo isotérmico de qualquer componente em qualquer sistema, **sólido**, **líquido ou gasoso**, **puro ou misturado**, **ideal ou não ideal**, a variação do potencial químico é

$$m_i - m_i^{ref} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o}$$

*fugacidade* à é uma pressão corrigida

*P/ Gás Ideal* à a fugacidade é igual à pressão

$$f_i = P$$

*P/ e para um componente  $i$  numa mistura de gases ideais* à a fugacidade é igual à pressão parcial

$$f_i = y_i P$$

# Fugacidade e Atividade

à Outra forma de abordar a definição de fugacidade é analisar a relação da energia livre de Gibbs com a temperatura e a pressão:

$$d\bar{m}_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP$$

$$d\bar{G}_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP$$

$$m_i = \left( \frac{\mathcal{G}}{\mathcal{N}_i} \right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_i$$

$$\underline{G} = \sum x_i \cdot \bar{G}_i$$

$$\underline{G}_i = \bar{G}_i = m_i \quad \text{np/ 1 componente i}$$

• Gás ideal (T = constante)

$$d\bar{G}_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP$$

$$d\bar{G}_i = \bar{V}_i dP$$

$$d\bar{G}_i^{ideal} = RT \frac{dP}{P}$$

$$d\bar{G}_i^{ideal} = RT d \ln P$$

• Generalização (T = constante)

$$d\bar{G}_i = RT d \ln f_i$$

# Aplicar a equação de Potencial químico no critério de equilíbrio

$$T^{(a)} = T^{(b)}$$

$$P^{(a)} = P^{(b)}$$

$$m_i^{(a)} = m_i^{(b)}$$

$$m_i - m_i^{ref} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o}$$



$$\mu_i^{o\alpha} + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{o\alpha}} = \mu_i^{o\beta} + RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{o\beta}}$$

n Para simplificar existem duas possibilidades....

# Aplicar a equação de Potencial químico no critério de equilíbrio

$$\mu_i^{\text{o}\alpha} + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{\text{o}\alpha}} = \mu_i^{\text{o}\beta} + RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{\text{o}\beta}}$$

1ª possibilidades à que o estado de referência das duas fases é o mesmo.

$$\left. \begin{array}{l} \mu_i^{\text{o}\alpha} = \mu_i^{\text{o}\beta} \\ f_i^{\text{o}\alpha} = f_i^{\text{o}\beta} \end{array} \right\} \quad f_i^a = f_i^b$$

1ª possibilidades à que o estado de referência das duas fases é o mesmo.

$$\left. \begin{array}{l} \mu_i^{\text{o}\alpha} = \mu_i^{\text{o}\beta} \\ f_i^{\text{o}\alpha} = f_i^{\text{o}\beta} \end{array} \right\} \quad f_i^a = f_i^b$$

# Aplicar a equação de Potencial químico no critério de equilíbrio

$$\mu_i^{\alpha} + RT \ln \frac{f_i^{\alpha}}{f_i^{\alpha\beta}} = \mu_i^{\beta} + RT \ln \frac{f_i^{\beta}}{f_i^{\alpha\beta}}$$

2ª possibilidade → o estado de referencia tem  $T = \text{constante}$  mas pressão e composição diferentes

pode parecer redundante mas vamos calcular o potencial químico de um estado de referência ( $\mu_i^{\alpha}$ ) usando  $\mu_i^{\beta}$  como estado de referencia

$$\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta} = RT \ln \frac{f_i^{\alpha}}{f_i^{\alpha\beta}}$$

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta}$$

# Aplicar a equação de Potencial químico no critério de equilíbrio

$$T^{(a)} = T^{(b)}$$

$$P^{(a)} = P^{(b)}$$

$$m_i^{(a)} = m_i^{(b)}$$

Daqui para frente



$$T^{(a)} = T^{(b)}$$

$$P^{(a)} = P^{(b)}$$

$$f_i^{(a)} = f_i^{(b)}$$

E agora?

Nosso problema passa a ser relacionar fugacidade com T, P e x.