

Propriedades Termodinâmicas de Fluidos

Professor: Ricardo Pires

SUMÁRIO

- ▶ identidades termodinâmicas
- ▶ relações de Maxwell
- ▶ funções termodinâmicas:
 - ▶ H, A, G, S, U
- ▶ grandezas residuais

OBJETIVO

- ▶ Desenvolver a partir da 1ª e 2ª Lei da Termodinâmica as relações fundamentais entre as propriedades que fornecem a estrutura matemática da Termodinâmica. Delas, deduziremos por exemplo, as equações que permitem o cálculo de valores da entalpia e da entropia a partir de dados PVT e capacidades caloríficas.

1) Relações entre propriedades para fases homogêneas

- ▶ As leis da termodinâmica para um sistema fechado com n moles e para um processo reversível:

$$d(nU) = dQ_{\text{rev}} + dW_{\text{rev}} \quad (1)$$

Em que:

$$dW_{\text{rev}} = -Pd(nV) \quad (2)$$

$$dQ_{\text{rev}} = Td(nS) \quad (2^{\text{a}} \text{ Lei}) \quad (3)$$

- ▶ Combinando estas 3 equações:

(U, S e V : valores molares de energia interna, da entropia e volume)

$$\mathbf{d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) \quad (4)}$$

propriedades primárias (P, V, T, U e S)

Esta equação não tem a sua “aplicação” restrita aos processos reversíveis.

► Pode ser aplicada:

- ❖ qualquer processo
- ❖ sistemas com massa constante
- ❖ mudança diferencial de um estado de equilíbrio para outro.
- ❖ a sistema constituído por uma única fase (um sistema homogêneo) ou por várias fases.
- ❖ sistema quimicamente inerte ou podem ocorrer reações químicas no seu interior.

Porém, tem-se a exigência que o sistema seja fechado e que a mudança ocorra entre estados de equilíbrio.

Propriedades adicionais → por definição

- ▶ Entalpia: $H \equiv U + PV$ (5)
- ▶ Energia livre de Helmholtz: $A \equiv U - TS$ (6)
- ▶ Energia livre de Gibbs: $G \equiv H - TS$ (7)
- ▶ Diferenciando a equação (5) e multiplicando por n :
 - ▶ $d(nH) = d(nU) + Pd(nV) + (nV)dP$
- ▶ Substituindo $d(nU)$ pela equação (4) temos:
 - ▶ $d(nH) = Td(nS) - Pd(nV) + Pd(nV) + (nV)dP,$

$$\mathbf{d(nH) = Td(nS) + (nV)dP \quad (8)}$$

- ▶ Também da equação (6): $d(nA) = d(nU) - Td(nS) - (nS)dT$
- ▶ Substituindo $d(nU)$ pela equação (4) temos:
- ▶ $d(nA) = Td(nS) - Pd(nV) - Td(nS) - (nS)dT,$
- ▶ Então:

$$\mathbf{d(nA) = -Pd(nV) - (nS)dT \quad (9)}$$

- ▶ De modo similar a equação (7):

$$\mathbf{d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \quad (10)}$$

As equações 8, 9 e 10 estão sujeitas às mesmas restrições da equação (4)

Relações fundamentais entre propriedades

Eq's 4, 8, 9 e 10 para um mol (ou para uma unidade de massa) de um fluido homogêneo com composição constante, assumem as formas simplificadas

$$\blacktriangleright dU = TdS - PdV \quad (11)$$

$$\blacktriangleright dH = TdS + VdP \quad (12)$$

$$\blacktriangleright dA = -PdV - SdT \quad (13)$$

$$\blacktriangleright dG = VdP - SdT \quad (14)$$

Outro conjunto de equações é originado delas com a aplicação do critério de

RELAÇÕES DE MAXWELL

Se $F = F(x,y)$, diferencial total de F é definida por: $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)dy$

ou $dF = Mdx + Ndy$ (15)

Onde $M \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_Y$ e $N \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x$, diferenciando novamente:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial Y}\right)_X = \frac{\partial^2 F}{\partial_Y \partial_X} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_Y = \frac{\partial^2 F}{\partial_X \partial_Y}$$

Como a ordem da diferenciação não importa em segundas derivadas em relação a duas variáveis independentes:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_X = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_Y$$

(16)



Critério de exatidão



Diferenciais exatas

Equações de Maxwell

U, H, A e G → funções de T, P, V e S (eq's 11 – 14)

Usando o critério de exatidão, tem-se as Equações de Maxwell

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_V \quad (17)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P \quad (18)$$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \quad (18)$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = - \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T \quad (19)$$

Eq's 11-14 → base para outras equações que relacionam propriedades termodinâmicas, podendo ser avaliadas a partir de dados experimentais.

H e S em termos de T e P

- ▶ Determinação de ΔH e ΔS (equações de balanço de H e de S) → mais úteis quando são expressas em função de T e P
- ▶ Usualmente, as informações experimentais comuns disponíveis na literatura dizem respeito a C_p (ou C_v) e à relação P-V-T

$$H = H(T, P) \Rightarrow dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T dP \quad (20)$$

$$S = S(T, P) \Rightarrow dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T dP \quad (21)$$

- ▶ Da Eq (12) $dH = TdS + VdP$
- ▶ Dividindo por dT e considerando $P = \text{constante}$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{TdS}{dT} + \frac{VdP}{dT}$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{T \partial S}{\partial T} \right|_P + \cancel{\left. \frac{V \partial P}{\partial T} \right|_P}^0$$

- ▶ Sabendo que

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = C_p \quad \longrightarrow \quad \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P = \frac{C_p}{T} \quad (22)$$

- ▶ Da Eq (12) $dH = TdS + VdP$
- ▶ Dividindo por dP e considerando $T = \text{constante}$

$$\frac{dH}{dP} = \frac{TdS}{dP} + \frac{VdP}{dP}$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T = \left. \frac{T \partial S}{\partial P} \right|_T + V$$

- ▶ Da Eq (19) [Relação de Maxwell]

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = - \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T = V - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \quad (23)$$

- ▶ Substituindo os termos em destaque nas Eq's (20) e (21), tem-se;

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \right] dP \quad (24)$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P dP \quad (25)$$

Eq's (24) e (25) relacionam H e S de fluídos homogêneos com composição constante à T e P

U em termos de P

- Diferenciando a Eq.: $U = H - PV$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_T = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T - P \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T - V$$

- Da Eq (23)

$$\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T = V - \left. \frac{T \partial V}{\partial T} \right|_P$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_T = V - \left. \frac{T \partial V}{\partial T} \right|_P - \left. \frac{P \partial V}{\partial P} \right|_T - V$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_T = - \left. \frac{T \partial V}{\partial T} \right|_P - \left. \frac{P \partial V}{\partial P} \right|_T \quad (26)$$

Exemplo da aplicação: Gás ideal

- Comportamento PVT de um fluido no estado de gás ideal $\rightarrow PV^{\text{gi}} = RT$

$$\left. \frac{\partial V^{\text{gi}}}{\partial T} \right|_P = \frac{R}{P} \quad \text{onde } V^{\text{gi}} = \text{volume molar do gás ideal}$$

Substituindo em (24) e (25)

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \right] dP \quad (24)$$

$$dH^{\text{gi}} = C_p^{\text{gi}} dT + \left[V - T \frac{R}{P} \right] dP \quad \Rightarrow \quad dH^{\text{gi}} = C_p^{\text{gi}} dT + [V - V] dP \quad \Rightarrow \quad dH^{\text{gi}} = C_p^{\text{gi}} dT$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P dP \quad (25) \quad \Rightarrow \quad dS^{\text{gi}} = C_p^{\text{gi}} \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

Exemplo da aplicação: Para líquidos

Compressibilidade isotérmica $\rightarrow \kappa \equiv -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$ Expansividade volumétrica $\rightarrow \beta \equiv \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P$

$$dH = C_p dT + \left[V - T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \right] dP \quad (24) \quad \Rightarrow \quad dH = C_p dT + [V - T\beta V] dP$$

$$dH = C_p dT + V[1 - \beta T] dP \quad (24.I)$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P dP \quad (25) \quad \Rightarrow \quad dS = C_p \frac{dT}{T} - \beta V dP \quad (25.I)$$

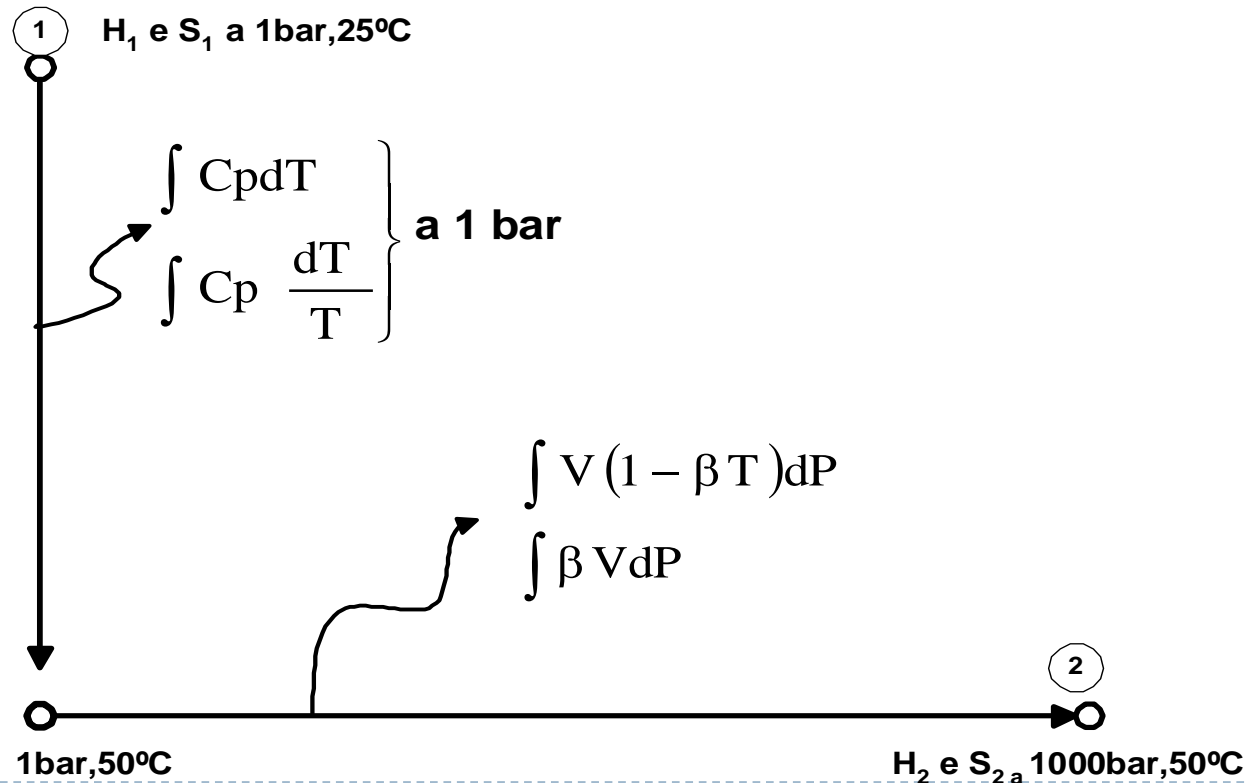
$$\frac{\partial U}{\partial P} \Big|_T = V - \frac{T \partial V}{\partial T} \Big|_P - \frac{P \partial V}{\partial P} \Big|_T - V \quad (26) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial U}{\partial P} \Big|_T = V - T\beta V + P\kappa V - V$$

$$\frac{\partial U}{\partial P} \Big|_T = (\kappa P - T\beta) V$$

β e $V \rightarrow$ normalmente considerados constantes na integração dos últimos termos das Eq.'s (24.I) e (25.I), e iguais a um valor médio apropriado.
NULOS para fluidos incompressíveis

Exemplo 1: Determine as variações da H e da S da água líquida para uma mudança de estado de 1 bar e 25°C para 1000 bar e 50°C. Encontram-se disponíveis os seguintes dados para a água.

T(°C)	P(bar)	C _p (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	V(cm ³ mol ⁻¹)	β(K ⁻¹)
25	1	75,305	18,071	256×10 ⁻⁶
25	1000	...	18,012	366×10 ⁻⁶
50	1	75,314	18,234	458×10 ⁻⁶
50	1000		18,174	568×10 ⁻⁶



A energia livre de Gibbs como função de geração

A relação fundamental (14)

$$dG = VdP - SdT$$

Expressa a relação:

$$G = G(P, T)$$

As variáveis canônicas (específicas) de G são P e $T \rightarrow$ diretamente medidas e controladas

Forma alternativa \rightarrow relação entre as propriedades originais e da identidade matemática

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{1}{RT}dG - \frac{G}{RT^2}dT$$

Substituindo dG e G :

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{1}{RT}(VdP - SdT) - \frac{(H - TS)}{RT^2}dT \quad \Rightarrow \quad d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT \quad (27)$$

$$G/RT = f(P, T)$$

Relação adimensional com H

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \left(\frac{\partial(G/RT)}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial(G/RT)}{\partial T}\right)_P dT$$

$$\frac{V}{RT} = \left(\frac{\partial(G/RT)}{\partial P}\right)_T \quad \frac{H}{RT} = -T \left(\frac{\partial(G/RT)}{\partial T}\right)_P$$

Conhecendo G é possível determinar H e V por diferenciação de $G \rightarrow G$ é uma função de geração

Por definição:

$$\frac{S}{R} = \frac{H}{RT} - \frac{G}{RT}$$

$$\frac{U}{R} = \frac{H}{RT} - \frac{PV}{RT}$$

A ENERGIA DE GIBBS QUANDO FORNECIDA COMO FUNÇÃO DE T E P SERVE COMO UMA FUNÇÃO DE GERAÇÃO PARA AS OUTRAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS.

2) PROPRIEDADES RESIDUAIS

- ▶ $M \rightarrow$ valor molar de qualquer propriedade termodinâmica extensiva (V, U, H, S, G). Grandeza residual correspondente é definida pela relação:

$$M^R \equiv M - M^{ig} \quad (28)$$

- ▶ $M^R \rightarrow$ diferença entre o valor da propriedade correspondente ao estado real e o seu valor, nas mesmas condições de T e P , caso o sistema seja considerado um gás ideal.

- ▶ energia de Gibbs residual :

$$G^R \equiv G - G^{ig}$$

- ▶ $G \Rightarrow$ valores de energia de Gibbs real
- ▶ $G^{gi} \Rightarrow$ valores de energia de Gibbs de gás ideal
- ▶ Volume residual é.

$$V^R \equiv V - V^{ig} = V - \frac{RT}{P}$$

$$V^R = \frac{RT}{P} (Z - 1)$$

PROPRIEDADES RESIDUAIS

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT} dP - \frac{H^R}{RT^2} dT = \frac{V^R}{RT} dP \quad (\text{const } T)$$

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P \frac{V^R}{RT} dP = \int_0^P (Z-1) \frac{dP}{P} \quad (\text{const } T) \quad (29) \quad (6.49)$$

Derivando a Eq. 29 e combinando com $\frac{H}{RT} = -T \left(\frac{\partial (G/RT)}{\partial T} \right)_P$

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \quad (\text{const } T) \quad (30) \quad (6.46)$$

$$\frac{S^R}{R} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} - \int_0^P (Z-1) \frac{dP}{P} \quad (\text{const } T) \quad (31) \quad (6.48)$$

O fator de compressibilidade é definido como: $Z = \frac{PV}{RT}$

Os valores de Z e $\left. \frac{\partial Z}{\partial T} \right|_P$

São obtidos a partir de dados experimentais P-V-T:

- As integrais são avaliadas por métodos numéricos ou gráficos.
- Alternativamente, quando Z encontra-se representado por uma equação de estado, as duas integrais são avaliadas analiticamente.

Aplicada à entropia e à entalpia a equação: $M^R = M - M^{gi}$, temos:

$$\mathbf{H = H^{gi} + H^R \quad e \quad S = S^{gi} + S^R}$$

$$H^{gi} = H_0^{gi} + \int_{T_0}^T C_p^{gi} dT$$

$$S^{gi} = S_0^{gi} - \int_{T_0}^T C_p^{gi} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

$$H = H_0^{gi} + \int_{T_0}^T C_p^{gi} dT + H^R$$

$$S = S_0^{gi} - \int_{T_0}^T C_p^{gi} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R$$

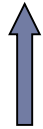
*Propriedades Residuais a
partir da EQUAÇÃO DO
VIRIAL EM FUNÇÃO DE P*

$$\frac{G^R}{RT} = 2B\rho + \frac{3}{2}C\rho^2 - \ln Z$$

$$\frac{H^R}{RT} = T \left[\left(\frac{B}{T} - \frac{dB}{dT} \right) \rho + \left(\frac{C}{T} - \frac{1}{2} \frac{dB}{dT} \right) \rho^2 \right]$$

$$\frac{S^R}{R} = \ln Z - T \left[\left(\frac{B}{T} + \frac{dB}{dT} \right) \rho + \frac{1}{2} \left(\frac{C}{T} + \frac{dB}{dT} \right) \rho^2 \right]$$

ρ densidade molar



São úteis para gases até pressões moderadas, porém requerem dados do segundo e terceiro coeficientes do virial.

*Propriedades Residuais a
partir de EQUAÇÕES DE
ESTADO CUBICAS*

$$\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln(Z - \beta) - qI$$

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 + \left[\frac{d \ln \alpha(T_r)}{d \ln T_r} - 1 \right] qI$$

$$\frac{S^R}{R} = \ln(Z - \beta) + \frac{d \ln \alpha(T_r)}{d \ln T_r} qI$$

Para vdw: $I = \frac{\beta}{Z + \epsilon\beta}$

$$q = \frac{\Psi \alpha(T_r)}{\Omega T_r}$$

P/ as demais: $I = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left(\frac{Z + \sigma\beta}{Z + \epsilon\beta} \right)$ $\beta = \Omega \frac{P_r}{T_r}$

Raízes com características do Vapor da equação de estado cúbica genérica

Primeiro chute: $Z=1$
$$Z = 1 + \beta - q\beta \frac{Z - \beta}{(Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta)}$$

$$q = \frac{\Psi \alpha(T_r)}{\Omega T_r}$$

$$\beta = \Omega \frac{P_r}{T_r}$$

Raízes com características do Líquido da equação de estado cúbica genérica

Primeiro chute: $Z=\beta$
$$Z = \beta + (Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta) \left(\frac{1 + \beta - Z}{q\beta} \right)$$

Table 3.1: Parameter Assignments for Equations of State

For use with Eqs. (3.49) through (3.56)

Eq. of State	$\alpha(T_r)$	σ	ϵ	Ω	Ψ	Z_c
vdW (1873)	1	0	0	1/8	27/64	3/8
RK (1949)	$T_r^{-1/2}$	1	0	0.08664	0.42748	1/3
SRK (1972)	$\alpha_{\text{SRK}}(T_r; \omega)^{\dagger}$	1	0	0.08664	0.42748	1/3
PR (1976)	$\alpha_{\text{PR}}(T_r; \omega)^{\ddagger}$	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0.07780	0.45724	0.30740

$$^{\dagger}\alpha_{\text{SRK}}(T_r; \omega) = \left[1 + (0.480 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2) (1 - T_r^{1/2}) \right]^2$$

$$^{\ddagger}\alpha_{\text{PR}}(T_r; \omega) = \left[1 + (0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2) (1 - T_r^{1/2}) \right]^2$$

Ex. 6.4

Find values for the H^R and S^R for n-butane gas at 500 K
50 bar as given by the Redlich/Kwong Equation.

Solution

$$T_r = 500/425.1 = 1.176, \quad P_r = 50/37.96 = 1.317$$

From Table 3.1:

$$Eq.(3.53); \quad \beta = \Omega \frac{P_r}{T_r} = 0.08664 \frac{1.317}{1.176} = 0.09703$$

$$Eq.(3.54); \quad q = \frac{\Psi \alpha(T_r)}{\Omega T_r} = \frac{0.42748}{(0.08664)(1.176)^{3/2}} = 3.8689$$

$$\begin{aligned}
 \text{Eq.(3.52): } Z &= 1 + \beta - q\beta \frac{Z - \beta}{(Z + \varepsilon\beta)(Z + \sigma\beta)} \\
 &= 1 + 0.09703 - (3.8689)(0.09703) \frac{Z - 0.09703}{Z(Z + 0.09703)}
 \end{aligned}$$

Solution of this Eq. yields $Z = 0.6850$. Then:

$$I = \ln \frac{Z + \beta}{Z} = 0.13247$$

With $\ln \alpha(T_r) = -\frac{1}{2} \ln T_r$, $d \ln \alpha(T_r) / d \ln T_r = -\frac{1}{2}$. Then:

$$\text{Eq.(6.67): } \frac{H^R}{RT} = 0.6850 - 1 + (-0.5 - 1)(3.8689)(0.13247) = -1.0838$$

$$\text{Eq.(6.68): } \frac{S^R}{R} = \ln(0.6850 - 0.09703) - [0.5(3.8689)0.13247] = -0.78735$$

$$\text{Thus, } H^R = 8.314(500)(-1.0838) = -4,505 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$S^R = 8.314(-0.78735) = -6.546 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

These results are compared with those of other calculation in Table 6.3.

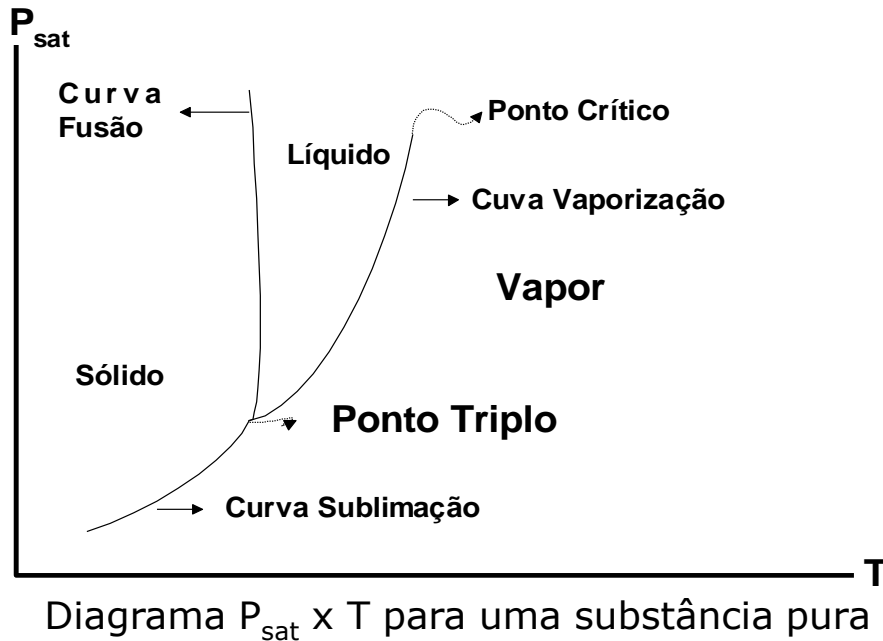
Table 6.3: Values for Z , H^R , and S^R for n -Butane at 500 K and 50 bar

Method	Z	$H^R/\text{J mol}^{-1}$	$S^R/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
vdW Eqn.	0.6608	−3,937	−5.424
RK Eqn.	0.6850	−4,505	−6.546
SRK Eqn.	0.7222	−4,824	−7.413
PR Eqn.	0.6907	−4,988	−7.426
Lee/Kesler [†]	0.6988	−4,966	−7.632
Handbook [‡]	0.7060	−4,760	−7.170

[†] Described in Sec. 6.7.

[‡] Values derived from numbers in Table 2–240, p. 2–223, *Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., Don Green (ed.), McGraw-Hill, New York, 1997.

3) Sistemas Bifásicos



Transição de Fase → ocorre quando uma das curvas é cruzada a P e T constante, e os valores molares ou específicos das propriedades termodinâmicas extensivas (H, U, V) variam bruscamente.

Exceção → energia de Gibbs molar ou específica, que para **espécies puras** não varia durante uma mudança de fase, como fusão, vaporização ou sublimação.

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \quad p/n, T \text{ e } P \text{ constantes} \rightarrow \begin{matrix} G^\alpha = G^\beta \\ dG^\alpha = dG^\beta \end{matrix} \quad (6.69)$$

- Para duas fases α e β em equilíbrio, onde $M \rightarrow$ grandeza de mudança de fase:

$$\Delta M^{\text{fase}} = M^{\alpha} - M^{\beta}$$

- Da relação (6.69): $dG^{\alpha} = dG^{\beta} \rightarrow -S^{\alpha}dT + V^{\alpha}dP^{\text{sat}} = -S^{\beta}dT + V^{\beta}dP^{\text{sat}}$

- $\Delta V^{\text{fase}}dP^{\text{sat}} = \Delta S^{\text{fase}}dT$

- Da definição de: $G = H - TS \rightarrow H^{\alpha} - TS^{\alpha} = H^{\beta} - TS^{\beta} \rightarrow \Delta H^{\text{fase}} = T(\Delta S^{\text{fase}}) \rightarrow \Delta S^{\text{fase}} = \frac{\Delta H^{\text{fase}}}{T}$

$$\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta S^{\text{fase}}}{\Delta V^{\text{fase}}} = \frac{\Delta H^{\text{fase}}}{T\Delta V^{\text{fase}}} \quad (6.71)$$

Equação de Clapeyron

- Caso particular de transição de fase do líquido (l) para o vapor (v):

- Fazendo $\Delta V^{\text{lv}} = \Delta Z^{\text{lv}}RT/P^{\text{Sat}}$:

$$\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta H^{\text{lv}}}{T\Delta V^{\text{lv}}} \quad (6.72)$$

$$\frac{d \ln P^{\text{sat}}}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^{\text{lv}}}{R\Delta Z^{\text{lv}}} \quad (6.74)$$

- ▶ Caso particular: fase vapor = gás ideal e $V^l \lll V^v$

$$\Delta V^{lv} = V^v = \frac{RT}{P^{sat}} \quad \longrightarrow \quad \Delta Z^{lv} = 1$$

$$\Delta H^{lv} = - \frac{R d \ln P^{sat}}{d(1/T)}$$

equação de Clausius/Clapeyron



relaciona diretamente o calor latente de vaporização à curva de pressão de vapor

Válida para baixas P 's

Para representação gráfica de $\ln P^{sat}$ versus $1/T$

inclinação



$$\Delta H^{lv}$$

- ▶ Lembrando da hipótese adicional $\Delta H^{\text{fase}} = \text{constante}$, a integração da equação de Clausius/Clapeyron resulta em:
-

$$\ln P^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T} \quad (6.75)$$

- ▶ A e B são constantes para uma dada espécie.
- ▶ Obtenção de modelos mais precisos para a relação $P^{\text{sat}}(T)$, na faixa de temperatura entre o ponto triplo e o ponto crítico \rightarrow Eq. de Antoine :

$$\ln P^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T + C} \quad (6.76)$$



Apêndice B – Tabela B.2

Correlações dos estados correspondentes para pressão de vapor

$$\ln P_r^{Sat}(T_r) = \ln P_r^0(T_r) + \omega \ln P_r^1(T_r)$$

$$\ln P_r^0(T_r) = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln T_r + 0,169347 T_r^6$$

$$\ln P_r^1(T_r) = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln T_r + 0,43577 T_r^6$$

$$\omega = \frac{\ln P_{rn}^{Sat} - \ln P_r^0(T_{rn})}{\ln P_r^1(T_{rn})}$$



Relação em sistemas bifásicos

- ▶ Sistema → constituído pelas fases líquido saturado e vapor saturado coexistindo em equilíbrio
- ▶ O valor total de qualquer propriedade extensiva do sistema bifásico (U, H, V, S) é igual à soma das propriedades totais das fases.

$$M = (1 - x^v)M^l + x^vM \quad (6.82)$$

ou

$$M = M^l + x^v.\Delta M^{lv} \quad (6.82)$$

4) Diagramas termodinâmicos

- ▶ São gráficos que representam a temperatura, a pressão, o volume, a entalpia e a entropia de uma substância
- ▶ Diagramas mais comuns:
 - ▶ Temperatura/entropia
 - ▶ Pressão/entropia
 - ▶ Entalpia/entropia (Mollier)

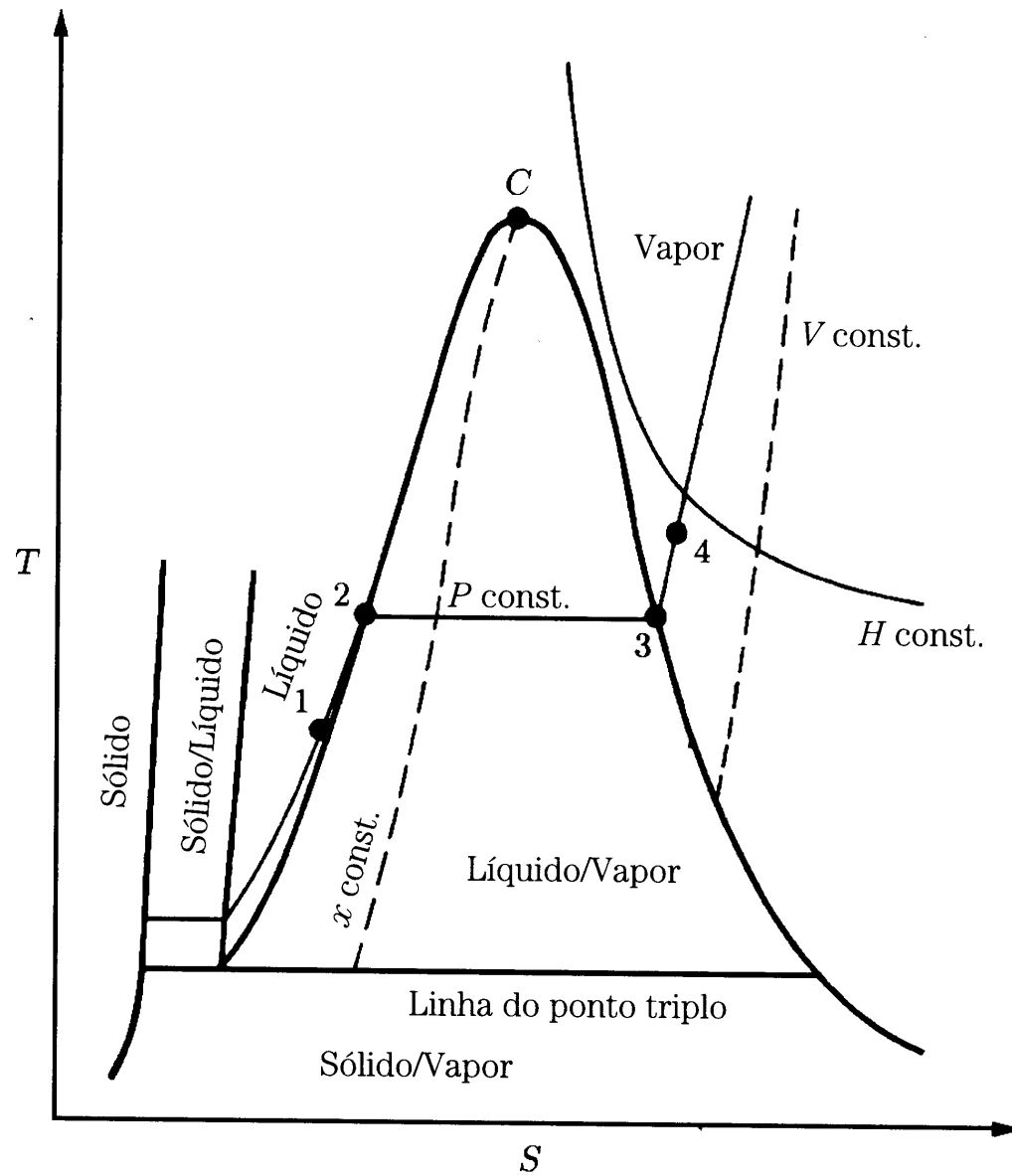


Fig. 6.2: Diagrama TS

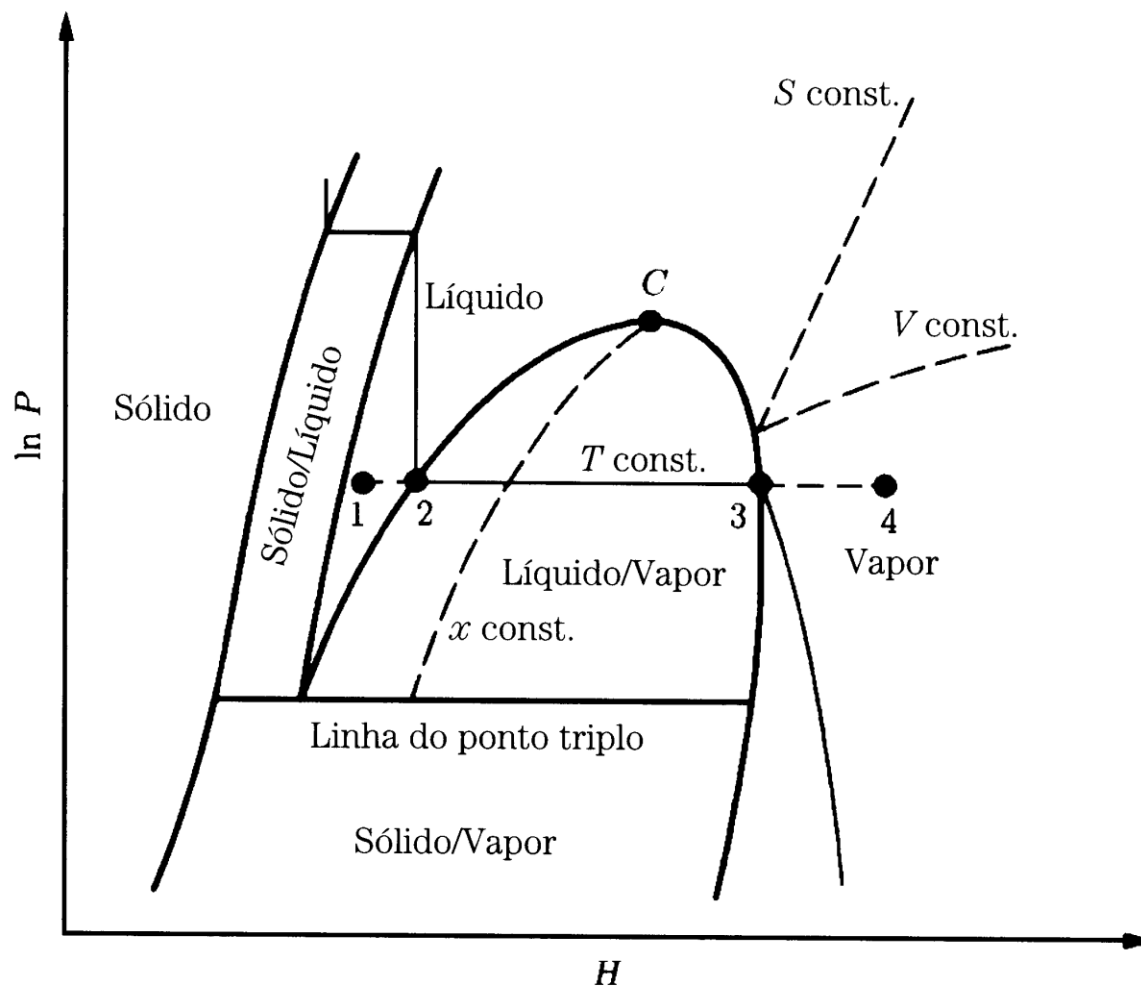


Fig. 6.3: Diagrama PH

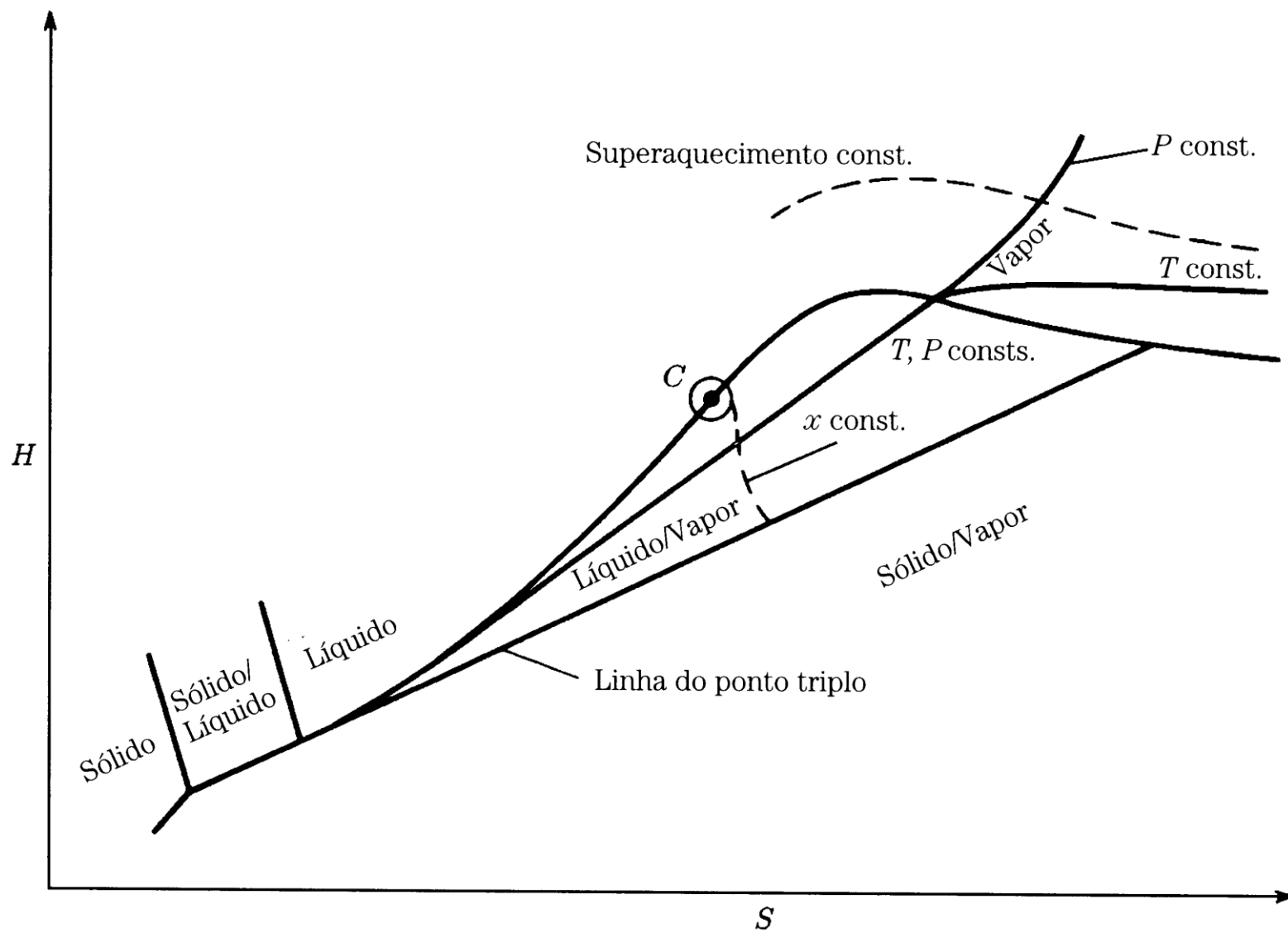


Fig. 6.4: Diagrama de Mollier

Table F.1 Saturated Steam, SI Units

V = SPECIFIC VOLUME $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
 U = SPECIFIC INTERNAL ENERGY kJ kg^{-1}
 H = SPECIFIC ENTHALPY kJ kg^{-1}
 S = SPECIFIC ENTROPY $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$

		SPECIFIC VOLUME V				INTERNAL ENERGY U			ENTHALPY H			ENTROPY S		
	T K	P kPa	sat. liq.	evap.	sat. vap.	sat. liq.	evap.	sat. vap.	sat. liq.	evap.	sat. vap.	sat. liq.	evap.	sat. vap.
0	273.15	0.611	1.000	206300.	206300.	-0.04	2375.7	2375.6	-0.04	2501.7	2501.6	0.0000	9.1578	9.1578
0.01	273.16	0.611	1.000	206200.	206200.	0.00	2375.6	2375.6	0.00	2501.6	2501.6	0.0000	9.1575	9.1575
1	274.15	0.657	1.000	192600.	192600.	4.17	2372.7	2376.9	4.17	2499.2	2503.4	0.0153	9.1158	9.1311
2	275.15	0.705	1.000	179900.	179900.	8.39	2369.9	2378.3	8.39	2496.8	2505.2	0.0306	9.0741	9.1047
3	276.15	0.757	1.000	168200.	168200.	12.60	2367.1	2379.7	12.60	2494.5	2507.1	0.0459	9.0326	9.0785
4	277.15	0.813	1.000	157300.	157300.	16.80	2364.3	2381.1	16.80	2492.1	2508.9	0.0611	8.9915	9.0526

Table F.2 Superheated Steam, SI Units

		TEMPERATURE: T kelvins (TEMPERATURE: t °C)									
P/kPa $T^{\text{sat}}/\text{K}(t^{\text{sat}}/^{\circ}\text{C})$		sat. liq.	sat. vap.	348.15 (75)	373.15 (100)	398.15 (125)	423.15 (150)	448.15 (175)	473.15 (200)	498.15 (225)	523.15 (250)
1 290.13(6.98)	V	1.000	129200.	160640.	172180.	183720.	195270.	206810.	218350.	229890.	241430.
	U	29.334	2385.2	2480.8	2516.4	2552.3	2588.5	2624.9	2661.7	2698.8	2736.3
	H	29.335	2514.4	2641.5	2688.6	2736.0	2783.7	2831.7	2880.1	2928.7	2977.7
	S	0.1060	8.9767	9.3828	9.5136	9.6365	9.7527	9.8629	9.9679	10.0681	10.1641
10 318.98(45.83)	V	1.010	14670.	16030.	17190.	18350.	19510.	20660.	21820.	22980.	24130.
	U	191.822	2438.0	2479.7	2515.6	2551.6	2588.0	2624.5	2661.4	2698.6	2736.1
	H	191.832	2584.8	2640.0	2687.5	2735.2	2783.1	2831.2	2879.6	2928.4	2977.4
	S	0.6493	8.1511	8.3168	8.4486	8.5722	8.6888	8.7994	8.9045	9.0049	9.1010

Exemplo 6.7



$$BE: 0 = m_1(H_1 + E_{c1}) - m_2(H_2 + E_{c2})$$

$$m_1 = m_2 \quad \Delta H = -\Delta E_c$$

$$BS: 0 = m_1 S_1 - m_2 S_2$$

$$\Delta S = 0 \text{ (isentrópico)}$$

a) $P_1 = 1000 \text{ kPa}$ $T_1 = 250^\circ\text{C}$ $P_2 = 200 \text{ kPa}$

			TEMPERATURE: T kelvins (TEMPERATURE: t °C)								
P/kPa $T^{\text{sat}}/\text{K} (t^{\text{sat}}/^{\circ}\text{C})$		sat. liq.	sat. vap.	448.15 (175)	473.15 (200)	493.15 (220)	513.15 (240)	533.15 (260)	553.15 (280)	573.15 (300)	598.15 (325)
	V	1.127	194.29	205.92	216.93	227.55	237.89	248.01	257.98	270.27
1000	U	761.478	2581.9	2620.9	2657.7	2693.0	2727.4	2761.0	2794.2	2835.2
453.03(179.89)	H	762.605	2776.2	2826.8	2874.6	2920.6	2965.2	3009.0	3052.1	3105.5
	S	2.1382	6.5828	6.6922	6.7911	6.8825	6.9680	7.0485	7.1251	7.2163
	V	1.127	194.29	205.92	216.93	227.55	237.89	248.01	257.98	270.27

T S H
 240 6,8825 2920,6

$$S_1 = 6,9252 \text{ kJ/kg K} = S_2 \rightarrow P_2 = 200 \text{ kPa}$$

250 S1 H1

$$H_1 = 2942,9 \text{ kJ/kg}$$

260 6,9680 2965,2

$\frac{P/\text{kPa}}{T^{\text{sat}}/\text{K}(t^{\text{sat}}/^{\circ}\text{C})}$		sat. liq.	sat. vap.	573.15 (300)	623.15 (350)	673.15 (400)
200 393.38(120.23)	V	1.061	885.44	1316.2	1432.8	1549.2
	U	504.489	2529.2	2808.8	2887.2	2966.9
	H	504.701	2706.3	3072.1	3173.8	3276.7
	S	1.5301	7.1268	7.8937	8.0638	8.2226
	V	1.064	792.97	1169.2	1273.1	1376.6

$$S_2 = 6,9252 \text{ kJ/kg K}$$

$$P_2 = 200 \text{ kPa}$$

$$S = x S^{L,\text{sat}} + y S^{V,\text{sat}}$$

$$x + y = 1$$

$$S = (1-y) S^{L,\text{sat}} + y S^{V,\text{sat}}$$

$$6,9252 = (1-y) \cdot 1,5301 + y \cdot 7,1268$$

$$y = 0,9640$$

$$H = (1-y) H^{L,\text{sat}} + y H^{V,\text{sat}}$$

$$H = 0,0360 \cdot 504,701 + 0,9694 \cdot 2706,3$$

$$H = 2627,0 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta H = 2627 - 2942,0 = -315,9 \text{ kJ/kg}$$



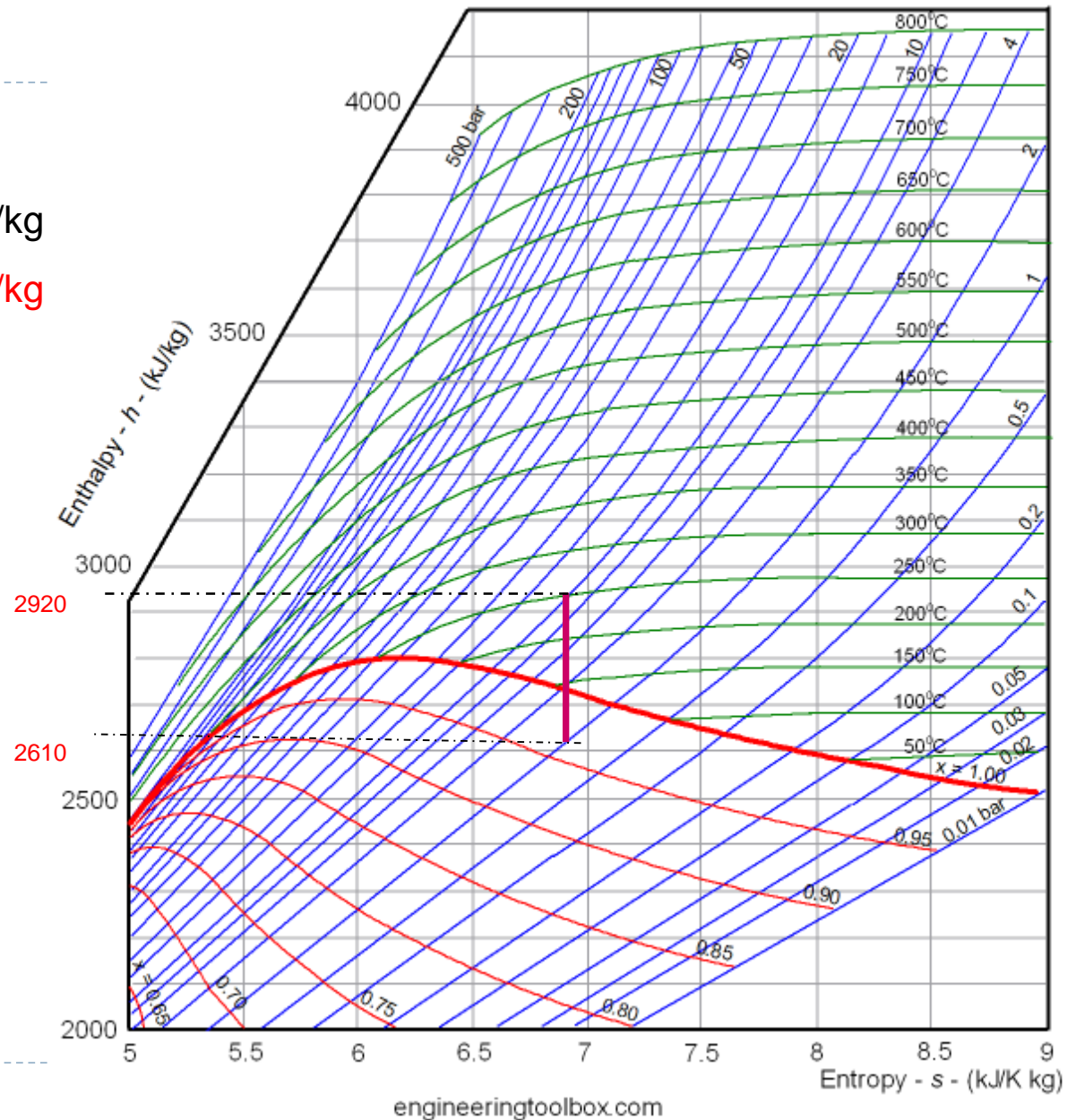
Diagrama

$$\Delta H = 2627 - 2942,0 = -315,9 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta H = 2610 - 2920,0 = -310,0 \text{ kJ/kg}$$

$$y = 0,9640$$

$$y = 0,96$$



Correlações Generalizadas para propriedades de Gases

$$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)^1}{RT_c} \quad (6.85)$$

$$\frac{S^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)^1}{R} \quad (6.86)$$

Valores calculados para $(H^R)^0/RT_c$, $(H^R)^1/RT_c$, $(S^R)^0/R$, $(S^R)^1/R$ com base nas Tabelas E.5 a E.12 como função de Tr e Pr .

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 \rightarrow \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} = \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r} \right)_{P_r} + \omega \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{P_r} \quad \leftarrow \text{Tabelas E.1 - E.4}$$

$$Eq.(6.83): \quad \frac{H^R}{RT_c} = \underbrace{\left[-T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} \right]}_{\left(\frac{H^R}{RT_c} \right)^0} - \omega \underbrace{\left[T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} \right]}_{\left(\frac{H^R}{RT_c} \right)^1}$$

$$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)^1}{RT_c} \quad \dots(6.85)$$

$$Eq.(6.84): \quad \frac{S^R}{R} = \underbrace{\left[- \int_0^{P_r} \left\langle T_r \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{P_r} + Z^0 - 1 \right\rangle \frac{dP_r}{P_r} \right]}_{\left(\frac{S^R}{R} \right)^0} - \omega \underbrace{\left[\int_0^{P_r} \left\langle T_r \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{P_r} + Z^1 \right\rangle \frac{dP_r}{P_r} \right]}_{\left(\frac{S^R}{R} \right)^1}$$

$$\frac{S^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)^1}{R} \quad \dots(6.86)$$

Tabelas E.5 - E.12

Correlação Generalizada para o segundo coeficiente do virial generalizado

$$\frac{H^R}{RT_c} = P_r \left[B^0 - T_r \frac{dB^0}{dT_r} + \omega \left(B^1 - T_r \frac{dB^1}{dT_r} \right) \right] \quad (6.87)$$

$$\frac{S^R}{R} = -P_r \left[\frac{dB^0}{dT_r} + \omega \frac{dB^1}{dT_r} \right] \quad (6.88)$$

Geralmente, válidas para baixas e moderadas pressões.

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} \quad (3.65)$$

$$B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}} \quad (3.66)$$

$$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0,675}{T_r^{2,6}} \quad (6.89)$$

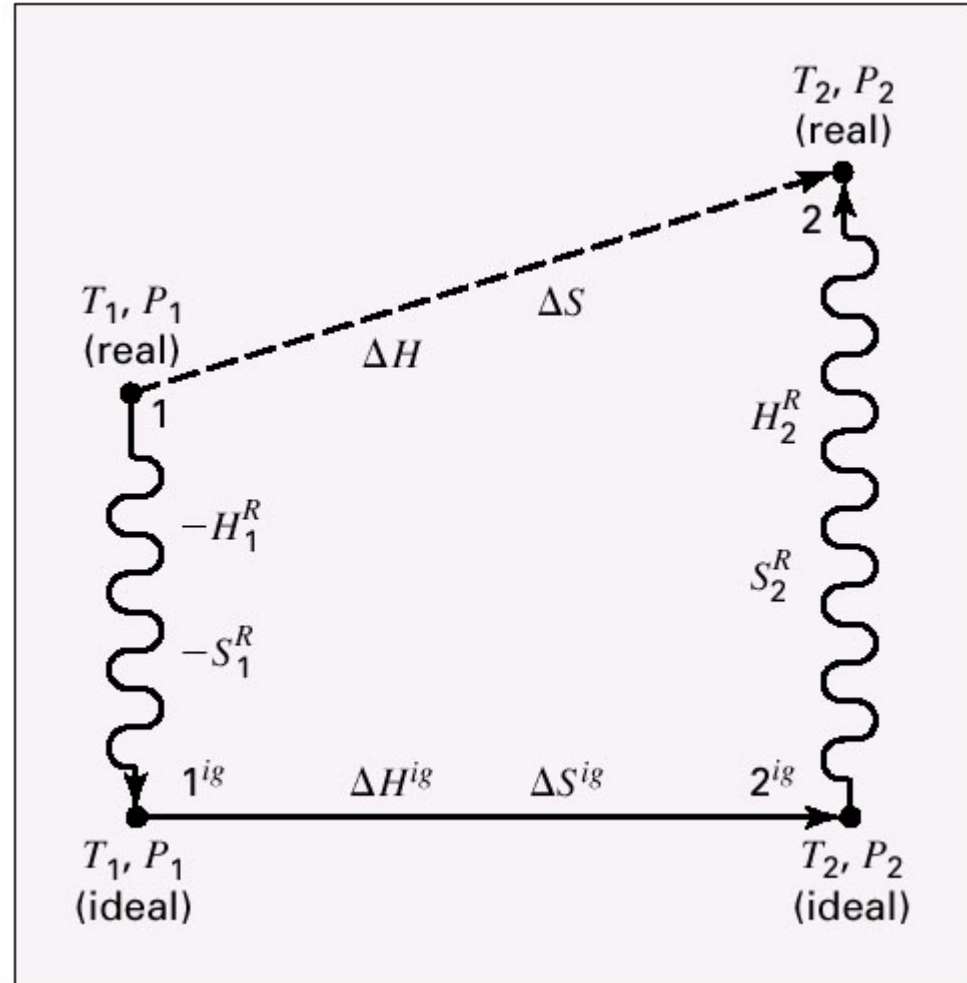
$$\frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0,722}{T_r^{5,2}} \quad (6.90)$$

Trajetórias de Cálculo

$$H_1 = H_0^{ig} + \int_{T_0}^{T_1} C_p^{ig} dT + H_1^R$$

$$H_2 = H_0^{ig} + \int_{T_0}^{T_2} C_p^{ig} dT + H_2^R$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p^{ig} dT + H_2^R - H_1^R$$



Extensão para misturas gasosas

T_{pc} e P_{pc} são as temperatura e pressão críticas da mistura gasosa.

$$\omega \equiv \sum_i y_i \omega_i$$

$$T_{pc} \equiv \sum_i y_i T_{c_i}$$

$$P_{pc} \equiv \sum_i y_i P_{c_i}$$

$$T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}}$$

$$P_{pr} = \frac{P}{P_{pc}}$$

Parâmetros reduzidos da mistura gasosa

Esses parâmetros substituem T_r e P_r nas entradas das tabelas do apêndice E.

Ex. 6.9: Estimate V , U , H and S for 1-butane vapor at 200°C , 70 bar if H and S are set equal to zero for saturated liquid at 0°C .

Assume: $T_c=420.0\text{ K}$, $P_c=40.43\text{ bar}$, $T_n=266.9\text{ K}$, $\omega=0.191$

$$C_{p,ig}/R = 1.967 + 31.630 \times 10^{-3}T - 9.837 \times 10^{-6}T^2 \quad (T/\text{K})$$

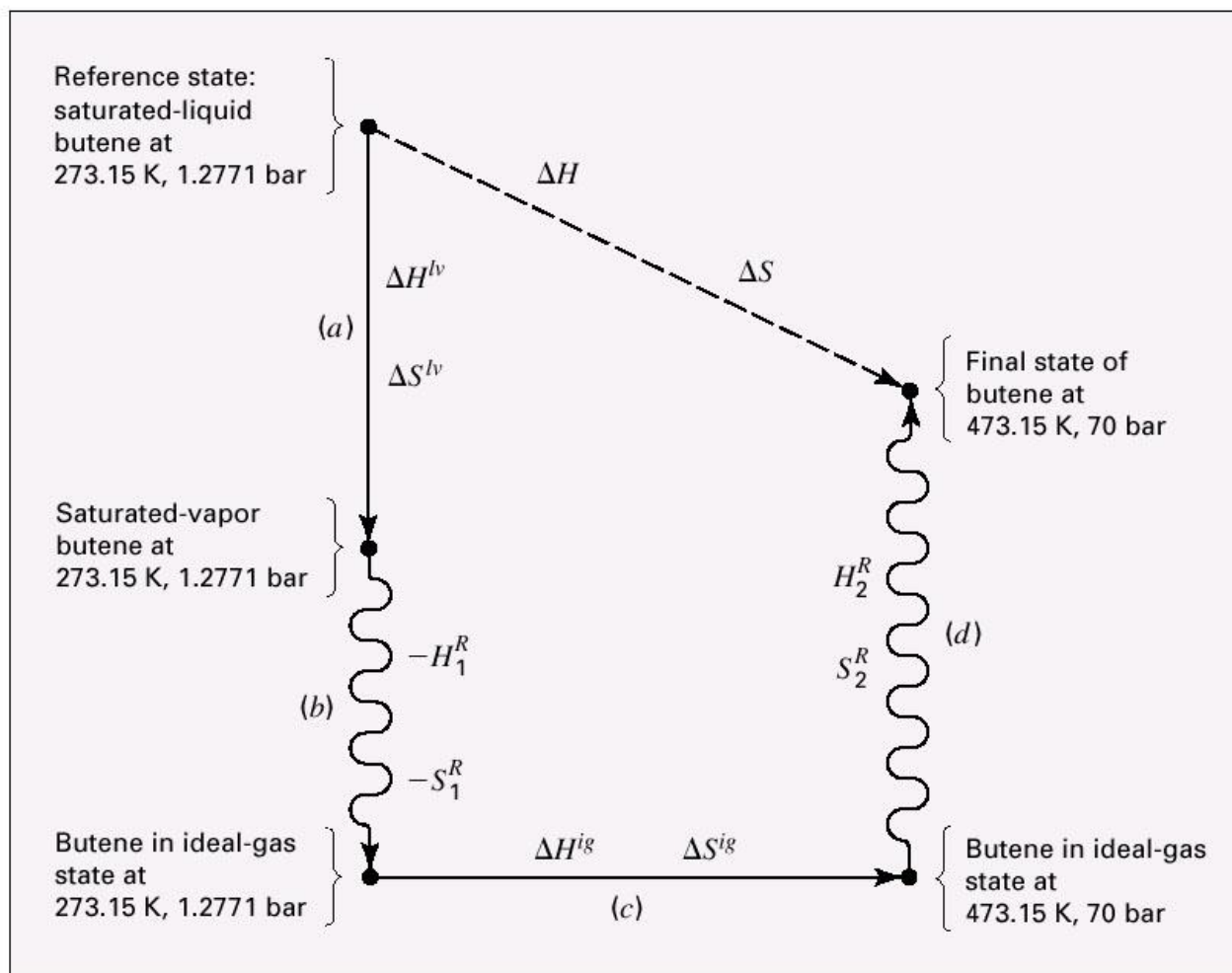


Figure 6.7: Calculational path for Ex. 6.9.

- ▶ Step (a): Vaporization of saturated liquid I-butane at 0°C

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T} \dots (6.75)$$

- ▶ The vapor pressure curve contains both

the normal boiling point; $\ln 1.0133 = A - \frac{B}{266.9}$

the critical point; $\ln 40.43 = A - \frac{B}{420.0}$

Whence, $A = 10.126 \quad B = 2,699.11$

- ▶ Calcular o calor latente de vaporização:
- Equação de Riedel no ponto normal de ebulição:

$$\frac{\Delta H_n^{lv}}{RT_n} = \frac{1.092(\ln P_c - 1.013)}{0.930 - T_{r_n}} = \frac{1.092(\ln 40.43 - 1.013)}{0.930 - 0.636} = 9.979$$

$$\Delta H_n^{lv} = (9.979)(8.314)(266.9) = 22\,137 \text{ J mol}^{-1}$$

- Equação de Watson para $T = 273,15 \text{ K}$

$$\frac{\Delta H^{lv}}{\Delta H_n^{lv}} = \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{r_n}} \right)^{0.38}$$

$$\Delta H^{lv} = (22\,137)(0.350/0.364)^{0.38} = 21\,810 \text{ J mol}^{-1}$$

- Na transição de fase:

$$\Delta S^{lv} = \Delta H^{lv} / T = 21\,810 / 273.15 = 79.84 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

► Step (b): Transformation of saturated vapor into an ideal gas at (T_1, P_1) .

$$\frac{H^R}{RT_c} = P_r \left[B^0 - T_r \frac{dB^0}{dT_r} + \omega \left(B^1 - T_r \frac{dB^1}{dT_r} \right) \right] \dots (6.87)$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \dots (3.65)$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \dots (3.66)$$

$$\frac{S^R}{R} = -P_r \left(\frac{dB^0}{dT_r} + \omega \frac{dB^1}{dT_r} \right) \dots (6.88)$$

$$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}} \dots (6.89)$$

$$\frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}} \dots (6.90)$$

► $T_r = 0.650$ and $P_r = 1.2771/40.43 = 0.0316$

So, $H_1^R = (-0.0985)(8.314)(420) = -344 \text{ Jmol}^{-1}$

$$S_1^R = (-0.1063)(8.314) = -0.88 \text{ Jmol}^{-1}K^{-1}$$

► Step (c): Changes in the ideal gas state

$$\text{Eq.(6.95)} : \Delta H^{\text{ig}} = H_2^{\text{ig}} - H_1^{\text{ig}} = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{\text{ig}} dT$$

$$\text{Eq.(6.96)} : \Delta S^{\text{ig}} = S_2^{\text{ig}} - S_1^{\text{ig}} = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{\text{ig}} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$C_p^{\text{ig}}/R = 1.967 + 31.630 \times 10^{-3} T - 9.837 \times 10^{-6} T^2 \quad (T/\text{K})$$

$$\Delta H^{\text{ig}} = 20,564 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\text{ig}} = 22.18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- ▶ Step (d): Transformation from the ideal gas to real gas state at T_2 and P_2 .

$$T_r = 1.127 \quad P_r = 1.731$$

- ▶ At the higher P ; Eqs.(6.85) and (6.86) with interpolated values from Table E.7, E.8, E.11 and E.12.

$$\frac{H_2^R}{RT_C} = -2.294 + (0.191)(-0.713) = -2.430$$

$$\frac{S_2^R}{R} = -1.566 + (0.191)(-0.726) = -1.705$$

$$\Rightarrow H_2^R = (-2.430)(8.314)(420.0) = -8,485 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$S_2^R = (-1.705)(8.314) = -14.18 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Cálculo do volume final

$$T_r = \frac{200 + 273.15}{420.0} = 1.127 \quad P_r = \frac{70}{40.43} = 1.731$$

Eq.(3.57) and Table E.3 and E.4;

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.485 + 0.191(0.142) = 0.512$$

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{0.512(83.14)(473.15)}{70} = 287.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Table E.3: Values of Z^0

$P_r =$	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
T_r								
0.30	0.2892	0.3479	0.4335	0.5775	0.8648	1.4366	2.0048	2.8507
0.35	0.2604	0.3123	0.3901	0.5195	0.7775	1.2902	1.7987	2.5539
0.40	0.2379	0.2853	0.3563	0.4744	0.7095	1.1758	1.6373	2.3211
0.45	0.2200	0.2638	0.3294	0.4384	0.6551	1.0841	1.5077	2.1338
0.50	0.2056	0.2465	0.3077	0.4092	0.6110	1.0094	1.4017	1.9801
0.55	0.1939	0.2323	0.2899	0.3853	0.5747	0.9475	1.3137	1.8520
0.60	0.1842	0.2207	0.2753	0.3657	0.5446	0.8959	1.2398	1.7440
0.65	0.1765	0.2113	0.2634	0.3495	0.5197	0.8526	1.1773	1.6519
0.70	0.1703	0.2038	0.2538	0.3364	0.4991	0.8161	1.1341	1.5729
0.75	0.1656	0.1981	0.2464	0.3260	0.4823	0.7854	1.0787	1.5047
0.80	0.1626	0.1942	0.2411	0.3182	0.4690	0.7598	1.0400	1.4456
0.85	0.1614	0.1924	0.2382	0.3132	0.4591	0.7388	1.0071	1.3943
0.90	0.1630	0.1935	0.2383	0.3114	0.4527	0.7220	0.9793	1.3496
0.93	0.1664	0.1963	0.2405	0.3122	0.4507	0.7138	0.9648	1.3257
0.95	0.1705	0.1998	0.2432	0.3138	0.4501	0.7092	0.9561	1.3108
0.97	0.1779	0.2055	0.2474	0.3164	0.4504	0.7052	0.9480	1.2968
0.98	0.1844	0.2097	0.2503	0.3182	0.4508	0.7035	0.9442	1.2901
0.99	0.1959	0.2154	0.2538	0.3204	0.4514	0.7018	0.9406	1.2835
1.00	0.2901	0.2237	0.2583	0.3229	0.4522	0.7004	0.9372	1.2772
1.01	0.4648	0.2370	0.2640	0.3260	0.4533	0.6991	0.9339	1.2710
1.02	0.5146	0.2629	0.2715	0.3297	0.4547	0.6980	0.9307	1.2650
1.05	0.6026	0.4437	0.3131	0.3452	0.4604	0.6956	0.9222	1.2481
1.10	0.6880	0.5984	0.4580	0.3953	0.4770	0.6950	0.9110	1.2232
1.15	0.7443	0.6803	0.5798	0.4760	0.5042	0.6987	0.9033	1.2021
1.20	0.7858	0.7363	0.6605	0.5605	0.5425	0.7069	0.8990	1.1844
1.30	0.8438	0.8111	0.7624	0.6908	0.6344	0.7358	0.8998	1.1580
1.40	0.8827	0.8595	0.8256	0.7753	0.7202	0.7761	0.9112	1.1419
1.50	0.9103	0.8933	0.8689	0.8328	0.7887	0.8200	0.9297	1.1339
1.60	0.9308	0.9180	0.9000	0.8738	0.8410	0.8617	0.9518	1.1320
1.70	0.9463	0.9367	0.9234	0.9043	0.8809	0.8984	0.9745	1.1343
1.80	0.9583	0.9511	0.9413	0.9275	0.9118	0.9297	0.9961	1.1391
1.90	0.9678	0.9624	0.9552	0.9456	0.9359	0.9557	1.0157	1.1452
2.00	0.9754	0.9715	0.9664	0.9599	0.9550	0.9772	1.0328	1.1516
2.20	0.9856	0.9847	0.9826	0.9806	0.9827	1.0094	1.0600	1.1635
2.40	0.9941	0.9936	0.9935	0.9945	1.0011	1.0313	1.0793	1.1728
2.60	0.9993	0.9998	1.0010	1.0040	1.0137	1.0463	1.0926	1.1792
2.80	1.0031	1.0042	1.0063	1.0106	1.0223	1.0565	1.1016	1.1830
3.00	1.0057	1.0074	1.0101	1.0153	1.0284	1.0635	1.1075	1.1848
3.50	1.0097	1.0120	1.0156	1.0221	1.0368	1.0723	1.1138	1.1834
4.00	1.0115	1.0140	1.0179	1.0249	1.0401	1.0747	1.1136	1.1773

Table E.4: Values of Z^1

$P_r =$	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
T_r								
0.30	-0.0806	-0.0966	-0.1207	-0.1608	-0.2407	-0.3996	-0.5572	-0.7915
0.35	-0.0921	-0.1105	-0.1379	-0.1834	-0.2738	-0.4523	-0.6279	-0.8863
0.40	-0.0946	-0.1134	-0.1414	-0.1879	-0.2799	-0.4603	-0.6365	-0.8936
0.45	-0.0929	-0.1113	-0.1387	-0.1840	-0.2734	-0.4475	-0.6162	-0.8608
0.50	-0.0893	-0.1069	-0.1330	-0.1762	-0.2611	-0.4253	-0.5831	-0.8099
0.55	-0.0849	-0.1015	-0.1263	-0.1669	-0.2465	-0.3991	-0.5446	-0.7521
0.60	-0.0803	-0.0960	-0.1192	-0.1572	-0.2312	-0.3718	-0.5047	-0.6928
0.65	-0.0759	-0.0906	-0.1122	-0.1476	-0.2160	-0.3447	-0.4653	-0.6346
0.70	-0.0718	-0.0855	-0.1057	-0.1385	-0.2013	-0.3184	-0.4270	-0.5785
0.75	-0.0681	-0.0808	-0.0996	-0.1298	-0.1872	-0.2929	-0.3901	-0.5250
0.80	-0.0648	-0.0767	-0.0940	-0.1217	-0.1736	-0.2682	-0.3545	-0.4740
0.85	-0.0622	-0.0731	-0.0888	-0.1138	-0.1602	-0.2439	-0.3201	-0.4254
0.90	-0.0604	-0.0701	-0.0840	-0.1059	-0.1463	-0.2195	-0.2862	-0.3788
0.93	-0.0602	-0.0687	-0.0810	-0.1007	-0.1374	-0.2045	-0.2661	-0.3516
0.95	-0.0607	-0.0678	-0.0788	-0.0967	-0.1310	-0.1943	-0.2526	-0.3339
0.97	-0.0623	-0.0669	-0.0759	-0.0921	-0.1240	-0.1837	-0.2391	-0.3163
0.98	-0.0641	-0.0661	-0.0740	-0.0893	-0.1202	-0.1783	-0.2322	-0.3075
0.99	-0.0680	-0.0646	-0.0715	-0.0861	-0.1162	-0.1728	-0.2254	-0.2989
1.00	-0.0879	-0.0609	-0.0678	-0.0824	-0.1118	-0.1672	-0.2185	-0.2902
1.01	-0.0223	-0.0473	-0.0621	-0.0778	-0.1072	-0.1615	-0.2116	-0.2816
1.02	-0.0062	-0.0227	-0.0524	-0.0722	-0.1021	-0.1556	-0.2047	-0.2731
1.05	0.0220	0.1059	0.0451	-0.0432	-0.0838	-0.1370	-0.1835	-0.2476
1.10	0.0476	0.0897	0.1630	0.0698	-0.0373	-0.1021	-0.1469	-0.2056
1.15	0.0625	0.0943	0.1548	0.1667	0.0332	-0.0611	-0.1084	-0.1642
1.20	0.0719	0.0991	0.1477	0.1990	0.1095	-0.0141	-0.0678	-0.1231
1.30	0.0819	0.1048	0.1420	0.1991	0.2079	0.0875	0.0176	-0.0423
1.40	0.0857	0.1063	0.1383	0.1894	0.2397	0.1737	0.1008	0.0350
1.50	0.0854	0.1055	0.1345	0.1806	0.2433	0.2309	0.1717	0.1058
1.60	0.0855	0.1035	0.1303	0.1729	0.2381	0.2631	0.2255	0.1673
1.70	0.0838	0.1008	0.1259	0.1658	0.2305	0.2788	0.2628	0.2179
1.80	0.0816	0.0978	0.1216	0.1593	0.2224	0.2846	0.2871	0.2576
1.90	0.0792	0.0947	0.1173	0.1532	0.2144	0.2848	0.3017	0.2876
2.00	0.0767	0.0916	0.1133	0.1476	0.2069	0.2819	0.3097	0.3096
2.20	0.0719	0.0857	0.1057	0.1374	0.1932	0.2720	0.3135	0.3355
2.40	0.0675	0.0803	0.0989	0.1285	0.1812	0.2602	0.3089	0.3459
2.60	0.0634	0.0754	0.0929	0.1207	0.1706	0.2484	0.3009	0.3475
2.80	0.0598	0.0711	0.0876	0.1138	0.1613	0.2372	0.2915	0.3443
3.00	0.0535	0.0672	0.0828	0.1076	0.1529	0.2268	0.2817	0.3385
3.50	0.0497	0.0591	0.0728	0.0949	0.1356	0.2042	0.2584	0.3194
4.00	0.0443	0.0527	0.0651	0.0849	0.1219	0.1857	0.2378	0.2994

$$H = \Delta H = 21,810 - (-344) + 20,564 - 8,485 = 34,233 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$S = \Delta S = 79.84 - (-0.88) + 22.18 - 14.18 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$U = H - PV = 34,233 - \frac{(70)(287.8)}{10 \text{ cm}^3\text{barJ}^{-1}} = 32,218 \text{ Jmol}^{-1}$$

REFERÊNCIAS

- . VAN NESS, H.C.; SMITH J. M.; ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7a Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.**
- . KORETSKY, M. D. Termodinâmica para Engenharia Química, 1ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.**