Estratégia Concursos

Aula 00 - Profº Carlos Nogueira

Conhecimentos Específicos p/ Petrobras (Engenheiro de Petróleo Júnior) 2021 - Pré-Edital

Autor:

Carlos Augusto Nogueira Júnior, Felipe Canella, Juliano de Pelegrin

30 de Setembro de 2020

Sumário

Termodinâmica 4

1 – Variáveis Termodinâmicas 4

1.1 – Variáveis Intensivas 4

1.2 – Variáveis Extensivas 5

1.3 – Equações de Estado 7

2 – Conservação de Energia 7

2.1 – Primeira Lei da Termodinâmica (Balanço de Energia) 8

2.2 – Relação Energia Interna (U) – Entalpia (H) 15

2.3 – Capacidade Calorífica 17

2.4 – Diagramas PT e PV 20

3 – Entropia e a 2ª Lei da Termodinâmica 24

3.1 – Entropia 24

3.2 – Enunciado de Clausius 26

3.3 – Enunciado de Kelvin-Planck 27

3.4 – Energia Livre de Gibbs e Helmholtz 28

3.5 – Máquinas Térmicas e Eficiência 29

3.6 – Processo Politrópico 33

4 – Ciclos de Potência e Refrigeração 34

4.1 – Ciclo de Potência 34

4.2 – Ciclo de Refrigeração 36

4.3 – Ciclos Brayton, Otto e Diesel 39

4.3.1 – Ciclo Brayton 39

4.3.2 – Ciclo Otto 40

4.3.3 – Ciclo Diesel 41

5 – Propriedades Termodinâmicas 43

5.1 – Propriedades Importantes 43

5.2 – Relações de Maxwell 44

5.3 – Identidades Termodinâmicas 44

5.4 – Equação de Estado de van der Waals 44

6 – Equilíbrio Termodinâmico 45

6.1 – Critérios para o Equilíbrio 45

6.2 – Regra da Alavanca 47

6.3 – Fugacidade 47

6.4 – Potencial Químico 49

6.5 – Propriedades em Excesso 49

6.6 – Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) 49

6.6.1 – Lei de Raoult 49

6.6.2 – Lei de Henry 54

6.7 – Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL) 55

7 – Considerações Finais 56

Questões Comentadas 57

Lista de Questões 77

Gabarito 90

TERMODINÂMICA

Caros alunos, na aula de hoje vamos estudar um dos assuntos que mais geram dificuldade em provas de concursos: a **Termodinâmica.** A despeito da dificuldade que muitos possam ter, os alunos do Estratégia Concursos terão acesso a um conteúdo que vai direto ao ponto, de maneira facilitada e aplicada às questões que efetivamente caem.

Peço a vocês que prestem bastante atenção às equações passo a passo. Muitas pessoas estudam termodinâmica tentando decorar fórmulas prontas, e acabam errando questões valiosíssimas, que a maioria erra, porque decorou a equação para um caso específico, e não de forma geral, aprendendo a desenvolver fórmulas para diferentes casos.

Como você já deve saber, os balanços que serão apresentados nesta aula podem ser aplicados aos mais diferentes tipos de dispositivos utilizados na indústria, dentre eles, bombas, compressores, trocadores de calor, válvulas, turbinas, bocais, difusores, etc. Para cada dispositivo haverá equações de balanço específicas. É um compromisso meu com vocês, alunos do **Estratégia,** apresentar minuciosamente o desenvolvimento de cada equação particular.

Esqueça o trauma que termodinâmica possa ter sido na faculdade, e, juntos, vamos gabaritar as questões dessa disciplina.

Boa aula!

1 – Variáveis Termodinâmicas

O principal objetivo do estudo da termodinâmica para o engenheiro é a determinação dos **estados de equilíbrio**. A determinação dos mesmos, você verá, depende avaliação de diferentes propriedades.

Ao pensar em termodinâmica, a primeira propriedade que nos salta aos olhos é a **temperatura**. Entretanto, muitas outras propriedades terão importante valor para a determinação do estado termodinâmico de um determinado sistema. Dentre elas, podemos citar: pressão, volume específico, massa, energia interna, entalpia, entropia, energia livre de Gibbs, fugacidade, potencial químico, etc.

As diversas propriedades termodinâmicas podem ser subdivididas em duas espécies: variáveis **intensivas** e variáveis **extensivas.**

1.1 – Variáveis Intensivas

Variáveis intensivas são propriedades termodinâmicas que **independem do tamanho** de um sistema. Em outras palavras, se um sistema tem 500 g de massa de uma determinada substância

ou tem 1.000 g da mesma substância, a propriedade estudada terá o mesmo valor. Usaremos letras minúsculas ou maiúsculas com circunflexo para representar essas variáveis (ex: h, u, Û, etc).

Aqui vão alguns exemplos de variáveis intensivas que você precisa ter em mente:

- Pressão;
- Temperatura;
- Massa Específica;
- Volume Específico;
- Energia Interna Específica;
- Entalpia Específica; e
- Entropia Específica.

1.2 – Variáveis Extensivas

Diferentemente das variáveis intensivas, as variáveis extensivas **dependem do tamanho** do sistema. Em outras palavras, a quantidade de energia em um sistema com 500 g de massa será menor que a quantidade de energia de um sistema com 1.000 g de massa, e ambos os sistemas estiverem nas mesmas condições de temperatura, pressão e forem compostos das mesmas espécies químicas. No nosso texto, usaremos letras maiúsculas sem circunflexo para representar essas propriedades (ex: U, H, V, S)

Memorize os seguintes exemplos, listados abaixo:

- Massa;
- Volume;
- Energia Interna;
- Entalpia; e

➢ Entropia.

Você pode observar, que há energia interna, entalpia e entropia tanto na lista de variáveis intensivas quanto na lista de variáveis extensivas. O macete é o seguinte: se tiver a palavra **específica**, a variável é **intensiva,** porque trata-se de uma determinada **propriedade de estado** (ainda vermos do que se trata) dividido por quantidade de matéria (massa ou mol).

Propriedade de Estado

Na termodinâmica de equilíbrio, a finalidade precípua do analista é determinar os diversos estados termodinâmicos. As características de um **estado termodinâmico de equilíbrio** são:

↳ Não varia com o tempo;

↳ O sistema é uniforme (não há gradientes de temperatura, pressão, velocidade ou concentração);

↳ Todos os fluxos de calor, massa ou trabalho entre o sistema e a vizinhança são nulos; e

↳ A taxa global das reações químicas é nula.

A forma de descrever quantitativamente os estados termodinâmicos de equilíbrio é através das propriedades de estado. **Propriedade ou variável de estado** se refere a **qualquer variável intensiva de um sistema em equilíbrio**, tais como: temperatura, pressão, volume específico, energia interna específica, entre outras.

É importante ressaltar, que essas variáveis **dependem apenas do estado termodinâmico**, e não do caminho percorrido pelo sistema até o equilíbrio.

1.3 – Equações de Estado

Estudos empíricos provaram que a **determinação de qualquer variável** de estado **depende** apenas do conhecimento de outras **duas propriedades de estado**.

Em linhas gerais, existem propriedades primárias (temperatura, pressão e volume), que podem ser medidas em um determinado sistema, e, a partir dessas, é possível calcular indiretamente as demais variáveis de estado.

As equações que permitem correlacionar uma variável de estado com outras variáveis são conhecidas como **equações de estado**:

$$\widehat{U} = \widehat{U}(T, P)$$
$$P = P(\widehat{V}, T)$$
$$\widehat{H} = \widehat{H}(P, \widehat{V})$$

O exemplo clássico de equação de estado é a **lei dos gases ideais**: $\boldsymbol{P\widehat{V} = RT}$

2 – Conservação de Energia

Pela lei de Lavoisier da conservação de massa, a quantidade de matéria não se perde, pelo contrário, se conserva. Ao tratarmos de termodinâmica, a quantidade que sempre se conservará é a energia.

Todo engenheiro deve saber que energia é gênero que comporta várias espécies. A manifestação da energia pode ser através da entalpia, energia interna, trabalho, energia cinética, assim por diante.

A **primeira lei da termodinâmica** implica na **conservação da energia** no universo, ou seja, energia é indestrutível, apenas transformável.

"ENERGIA NÃO SE CRIA OU SE DESTRÓI, SE TRANSFORMA!"

2.1 – Primeira Lei da Termodinâmica (Balanço de Energia)

Já descrevemos formalmente no que consiste a primeira lei. Nesse tópico, nosso interesse reside em quantificar toda a energia que um determinado sistema possui, além do que foi recebido ou cedido pela vizinhança do mesmo. A forma que temos de fazer isso é através do **balanço de energia:**

$$\frac{d}{dt}\left\{U + M\left(\frac{v^2}{2} + \psi\right)\right\} = \sum_{k=1}^{K} \dot{M}_k \left(\widehat{H} + \frac{v^2}{2} + \psi\right)_k + \dot{Q} + \dot{W}$$

Meus caros, essa equação precisa fazer parte de você. Lembra-se quando eu falei que você não deveria decorar equações de balanço específicas de cada dispositivo? Aquilo não se aplica à equação supracitada. Você precisa decorá-la, pois a partir dela chegaremos às específicas.

O que significa cada letra/símbolo dessa equação?

- **U: energia interna;**

- M: massa acumulada no sistema;
- v: velocidade;
- ψ: gravidade multiplicada por cota;
- $\dot{M}_k$: vazão mássica ou molar das diversas correntes (positivo para correntes de entrada; negativo para correntes de saída);
- $\widehat{H}$: entalpia específica das correntes;
- $\dot{Q}$: taxa de calor global transferida do/para o sistema; e
- $\dot{W}$: taxa de trabalho (potência) exercida pelo/sobre o sistema.

A equação global de balanço de energia é a fonte para as demais equações de conservação de energia que estudaremos. As equações mais específicas são meras simplificações da equação global. Na prática, o que faremos é reescrever o balanço global, eliminando alguns termos ou reescrevendo-os de maneira um pouco diferente.

De antemão, há duas parcelas que desprezaremos na maioria dos balanços: a parcela de energia cinética e energia potencial. Apenas em bocais, difusores e, às vezes, em turbinas voltaremos a considerar a parcela da energia cinética. Eliminando essas duas, temos a seguinte equação:

$$\frac{dU}{dt} = \sum_{k=1}^{K} \left(\dot{M}\widehat{H}\right)_k + \dot{Q} + \dot{W}$$

A parcela da taxa de trabalho pode ser escrita como a contribuição de duas parcelas diferentes, o trabalho de eixo (normalmente exercido por eixos de bombas, compressores, turbinas e sopradores) e o trabalho de expansão/compressão do fluido:

$$\dot{W} = \dot{W}_s - P\frac{dV}{dt}$$

O primeiro termo se refere à taxa de trabalho de eixo e o segundo à taxa de trabalho de expansão/compressão.

Abaixo trago um quadro-resumo contendo o balanço geral de energia e formas particulares do mesmo na forma diferencial, como apresentamos:

- Balanço Geral: $\frac{d}{dt}\left\{U + M\left(\frac{v^2}{2} + \psi\right)\right\} = \sum_{k=1}^{K} \dot{M}_k \left(\widehat{H} + \frac{v^2}{2} + \psi\right)_k + \dot{Q} + \dot{W}$
- Para um sistema fechado sem variação de velocidade e altura: $\dot{M}_k = 0, \frac{dM}{dt} = 0, dv = 0, e\ d\psi = 0$. A equação resumida fica: $\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} = \dot{Q} + \dot{W}_s - P\frac{dV}{dt}$
- Para um processo adiabático: $\dot{Q} = 0$.
- Para um sistema aberto no estado estacionário: $0 = \sum_{k=1}^{K} \dot{M}_k \left(\widehat{H} + \frac{v^2}{2} + \psi\right)_k + \dot{Q} + \dot{W}$.

Viu? Como eu já havia falado, todos os casos particulares decorrem da equação do balanço geral de energia.

Até agora, você pôde observar que a variável tempo esteve implícita ou explicitamente presente em todos os termos da equação. Para facilitar a manipulação algébrica dos termos, multiplicamos ambos os lados da equação geral por dt, quando estivermos operando com sistemas fechados. Como em sistemas fechados não existem correntes nem trabalho de eixo, a equação se resume a:

$$dU = Q - PdV$$

Veja que o ponto sumiu sobre as letras das variáveis da equação. Isso significa que não estamos mais considerando taxas, mas valores líquidos de energia.

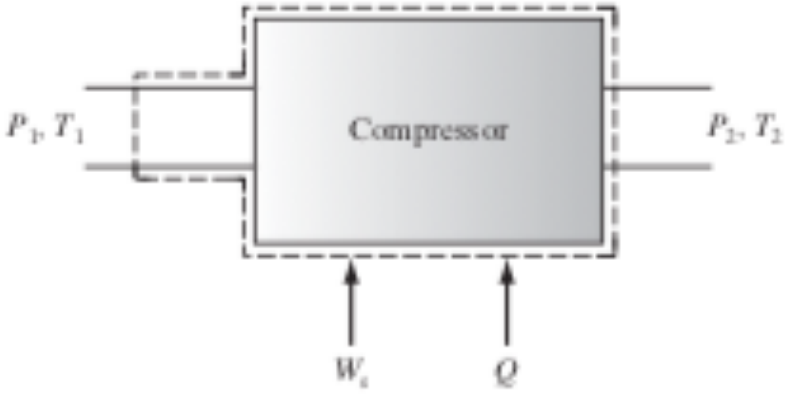
De posse das particularidades apresentadas até então, vejamos como isso se aplica a diversos exemplos de dispositivos industriais.

2.1.1 – Compressor

O compressor é um equipamento que tem como finalidade promover a **movimentação de uma gás ou mistura de gases** como resultado da pressurização do mesmo.

Funciona, normalmente, em sistemas abertos em estado estacionário, e não apresenta variações de cota e velocidade relevantes.

Desta forma, a equação geral tem nulas as parcelas da esquerda (são função do tempo, e em regimes estacionários, as variáveis não variam). Além disso, o trabalho exercido sobre o gás se reduz ao trabalho de eixo.



A equação particular fica como se segue:

$$0 = \dot{M}\left(\widehat{H}_1 - \widehat{H}_2\right) + \dot{Q} + \dot{W}_s$$

Para questões de concurso, preste bastante atenção, normalmente o compressor será considerado como um dispositivo bem isolado, ou seja, operando adiabaticamente ($\dot{Q} = 0$). Se a questão não falar nada sobre dissipação de calor no compressor, considere-o adiabático, descrito pela seguinte equação:

$$\dot{W}_s = \dot{M}(\widehat{H}_2 - \widehat{H}_1)$$

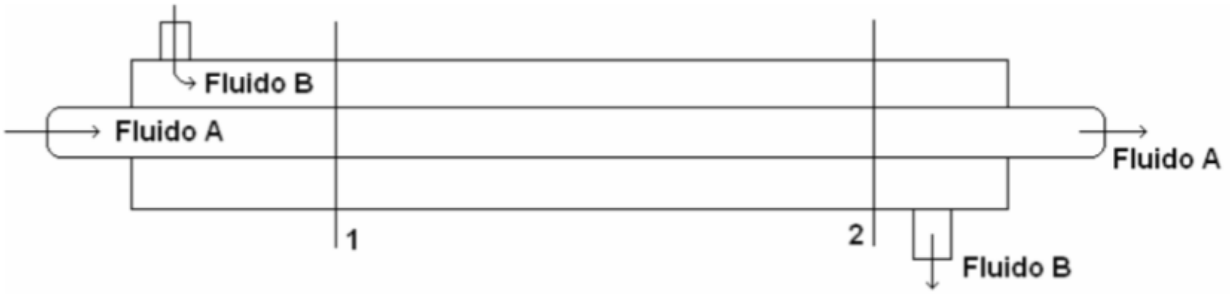
2.1.2 – Bomba

As bombas são dispositivos que, analogamente ao compressor, tem a finalidade de movimentar fluidos. Neste caso, a bomba movimenta **líquidos**.

O balanço de energia é igual ao descrito para os compressores.

2.1.3 – Trocadores de Calor

Os trocadores de calor são dispositivos dotados de duas correntes diferentes que trocam calor entre si.



Em trocadores de calor, não há taxa de trabalho envolvida, apenas os termos de entalpia de entrada e saída, e taxa de calor. O balanço de energia deve ser feito para as duas correntes envolvidas. O termo de calor usado deverá ser negativo para o fluido mais quente que cede energia para o fluido frio. No balanço do fluido frio, o termo de calor deverá ser positivo, pois recebe energia do fluido quente.

Para a figura acima, considere que A é o fluido quente e B é o fluido frio, temos as seguintes equações de balanço:

Fluido A: $0 = \dot{M}_A\left(\widehat{H}_{A1} - \widehat{H}_{A2}\right) + \dot{Q}$

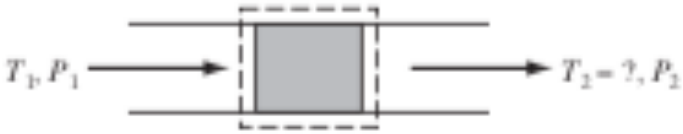
Fluido B: $0 = \dot{M}_B\left(\widehat{H}_{B1} - \widehat{H}_{B2}\right) + \dot{Q}$

Com um algebrismo fácil, podemos chegar a seguinte relação:

$$\dot{M}_B\left(\widehat{H}_{B2} - \widehat{H}_{B1}\right) = \dot{M}_A\left(\widehat{H}_{A2} - \widehat{H}_{A1}\right)$$

2.1.4 – Válvulas de Estrangulamento

Válvulas são dispositivos que operam, idealmente, de maneira adiabática, não possuem termo de trabalho, e são inseridas em regime estacionário.



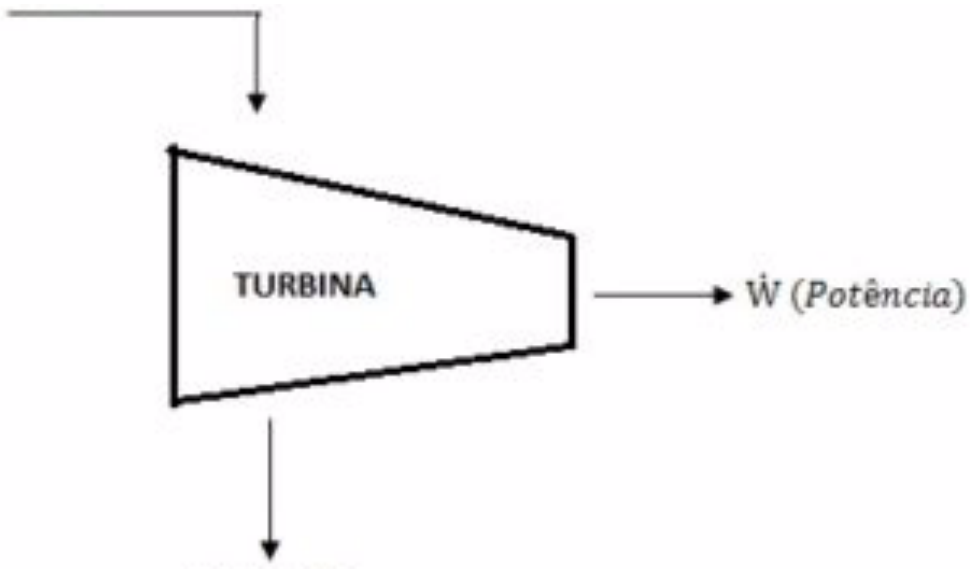
A equação fica como à seguir:

$$0 = \dot{M}\left(\widehat{H}_1 - \widehat{H}_2\right) \therefore \widehat{H}_1 = \widehat{H}_2$$

Temos como resultado do balanço a igualdade de entalpias à montante e à jusante da válvula. Trata-se de um processo de **expansão isentálpico ou de Joule-Thomson.**

2.1.5 – Turbinas

As turbinas são máquinas projetadas para aproveitar o trabalho produzido pelo fluido (normalmente é vapor) para gerar energia elétrica. O equacionamento termodinâmico é parecido com o que vimos para compressores e bombas. A diferença reside no fato de o trabalho não ser absorvido pelo fluido, mas gerado pelo mesmo.



Além disso, para algumas turbinas operando a altíssima velocidade, o termo de velocidade é levado em consideração no balanço energético:

$$0 = \dot{M}\left(\widehat{H}_1 + \frac{v_1^2}{2} - \widehat{H}_2 - \frac{v_2^2}{2}\right) + \dot{W}_s$$

Caso a equação não forneça ou peça valores de velocidade, a equação resultante fica como à seguir:

$$\dot{W}_s = \dot{M}\left(\widehat{H}_2 - \widehat{H}_1\right)$$

O valor negativo da potência sairá da própria equação, em virtude de a entalpia de saída ser menor que a entalpia de entrada.

Em algum momento da nossa aula foi falado sobre alterar o sinal dos termos de trabalho e calor? **NÃO!!!**

Não há necessidade de alterar o sinal dos termos citados acima. Muita gente preparada se enrola ao mudar esses sinais. O sinal será consequência dos valores usados no balanço.

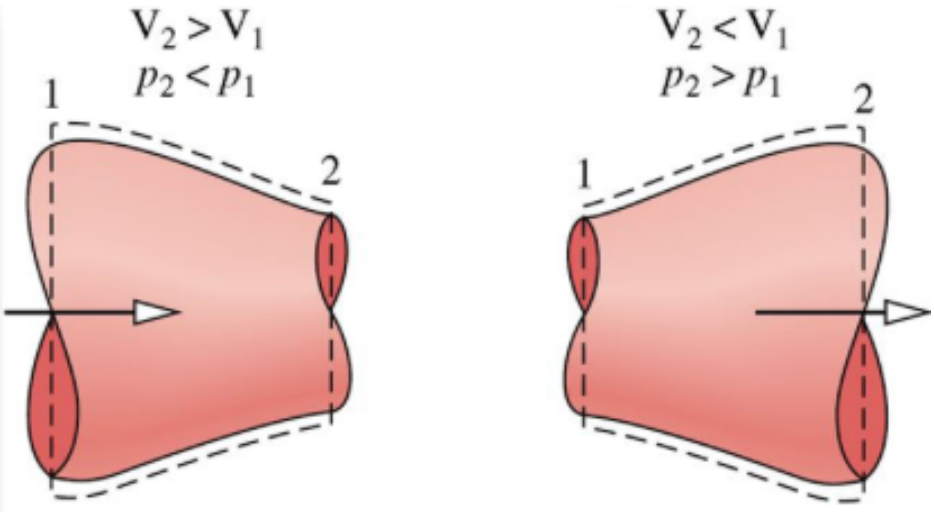
Por exemplo, ao utilizar os valores de entalpia de entrada e saída coletadas de tabelas termodinâmicas, o valor do **trabalho para a turbina será negativo**, e o **trabalho para o compressor será positivo**, naturalmente.

Ora, meus caros, se na **turbina**, o vapor que exerce trabalho sobre o eixo, esse trabalho está sendo produzido pelo **sistema sobre a sua vizinhança**. De maneira diversa, no **compressor**, uma fonte externa (vizinhança) está atuando sobre o eixo, movimentando o fluido, ou seja, **trabalho da vizinhança está entrando no sistema**.

2.1.6 – Bocais e Difusores

Bocais são dispositivos, idealmente isolados (adiabáticos), usados para converter energia de pressão em aumento de energia cinética, ou seja, aumentar a velocidade de escoamento, conforme pode ser visto na figura da esquerda.

Difusores são parecidos com os bocais, inclusive fisicamente, mas operam de maneira contraria, pois convertem energia cinética em aumento de energia de pressão, ou seja, a velocidade à montante do difusor é maior que à jusante.



Como já vimos, nada de alterar os sinais dos termos do balanço de energia. O equacionamento de ambos os dispositivos é igual, desprezando-se os termos de acúmulo (à esquerda da igualdade) e os termos de taxa de calor e trabalho.

Resumindo, temos:

$$0 = \left(\widehat{H}_1 + \frac{v_1^2}{2} - \widehat{H}_2 - \frac{v_2^2}{2}\right)$$

2.1.6 – Conjunto Cilindro-Pistão

Posteriormente, quando virmos ciclos de motores Diesel e Otto, modelaremos o funcionamento dos mesmos como conjuntos cilindro-pistão, sem fluxo de massa.

Para esses casos ficará mais fácil manipular a equação que derivamos sem a variável tempo.

Relembrando:

$$dU = Q - PdV$$

2.2 – Relação Energia Interna (U) – Entalpia (H)

Vimos em todas as equações do balanço de energia derivadas até aqui a presença da entalpia (H) e/ou energia interna (U). Chegou a hora de definirmos conceitualmente essas importantes variáveis de estado.

A **energia interna (U)** diz respeito à movimentação, interação e ligações das moléculas de uma determinada substância. Essa propriedade depende da temperatura e pressão em que uma substância se encontra.

A **entalpia (H)** é definida como a propriedade termodinâmica dependente da energia interna e do produto da pressão e volume de uma substância:

$$H \equiv U + PV$$

Podemos aplicar derivada em ambos os lados, e encontraremos:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

Tomando a equação acima, em base molar ou mássica, e aplicando no balanço de energia (substituindo U) para sistema fechado de cilindro-pistão, chegamos à seguinte relação:

$$d\hat{H} - \hat{V}dP - Pd\hat{V} = Q - Pd\hat{V} \quad \therefore$$

$$d\hat{H} = Q + \hat{V}dP$$

Em alguns casos, quando não for possível determinar a variação de volume ou quando o processo for isocórico (isovolumétrico), a equação acima será de grande valia.

Para **sólidos e líquidos**, o volume específico é muito pequeno, e, mesmo a altas pressões, o produto PV é muito pequeno, fazendo com que:

$$H \approx U$$

Além desse fato, sólidos e líquidos são, em geral, considerados **incompressíveis**.

$$\left(\frac{d\hat{V}}{dP}\right)_T = 0$$

2.3 – Capacidade Calorífica

Neste tópico, introduzo a definição de duas propriedades termodinâmicas da matéria que serão incluídas, em combinação com a lei dos gases ideais, na maioria das equações envolvendo balanço de energia.

A primeira é o **calor específico à volume constante (C_v):**

$$C_v \equiv \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T}\right)_V$$

A segunda propriedade é o **calor específico à pressão constante (Cp):**

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T}\right)_P$$

Previamente, na corrente aula, vimos a equação que rege os **gases ideais**, que como o próprio nome já indica, só existem em condições ideais, ou seja, não existem efetivamente. Entretanto, sob determinadas condições de pressão e temperatura, os gases reais se comportam aproximadamente iguais aos gases ideais. A condição para que isso ocorra são **baixas pressões e altas temperaturas**.

As propriedades termodinâmicas entalpia e energia interna são funções apenas da temperatura para os gases ideais:

$$\hat{U} = \hat{U}(T)$$

$$\hat{H} = \hat{H}(T)$$

Fazendo uso das definições de calor específico, aplicando aos gases ideais, temos:

$$d\hat{U} = C_v dT$$

$$d\hat{H} = C_p dT$$

Para **sistemas fechados com gases ideais**, como é o caso do conjunto cilindro-pistão, podemos substituir a energia e entalpia como funções dos calores específicos:

$$C_v dT = Q - P d\hat{V}$$

$$C_p dT = Q + \hat{V} dP$$

Para **processos adiabáticos**, podemos escrever as duas equações acima manipulando-as com a equação dos gases ideais. Acompanhe a manipulação algébrica. Na prova, você deve ser capaz de conseguir desenvolver o equacionamento abaixo:

Isolando P da equação dos gases ideais e substituindo na primeira das equações derivadas acima, temos:

$$P = \frac{RT}{\hat{V}} \therefore$$

$$C_v dT = -\frac{RT}{\hat{V}} d\hat{V} \therefore$$

$$\frac{C_v}{R}\frac{dT}{T} = -\frac{d\hat{V}}{\hat{V}}$$

Se integrarmos entre os estados 1 e 2 (processo adiabático 1-2), temos:

$$\frac{C_v}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} = -\int_{\hat{V}_1}^{\hat{V}_2}\frac{d\hat{V}}{\hat{V}} \therefore$$

$$\frac{C_v}{R}\ln\frac{T_2}{T_1} = -\ln\frac{\hat{V}_2}{\hat{V}_1} \therefore$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{\widehat{V}_2}{\widehat{V}_1}\right)^{C_v/R}$$

Se você fizer o mesmo para a segunda equação, mas isolando V na equação dos gases ideais, você encontrará a seguinte relação:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{R/C_p}$$

Caros alunos, tem uma última relação que envolve calor específico que eu quero que vocês memorizem:

$$C_p \equiv C_v + R$$

(CESPE - 2019 - SLU-DF - Analista de Gestão de Resíduos Sólidos - Engenharia Química) Com relação a gases reais e a desvio da idealidade, julgue o item a seguir.

A equação mais simples utilizada para explicar o comportamento dos gases ideais é válida para regiões de baixa pressão.

Comentários:

Conforme vimos no texto acima, de fato, a lei dos gases ideais se aplica apenas a regiões de baixa pressão, e é conforme a seguinte equação:

$$PV = RT$$

Gabarito: Correto.

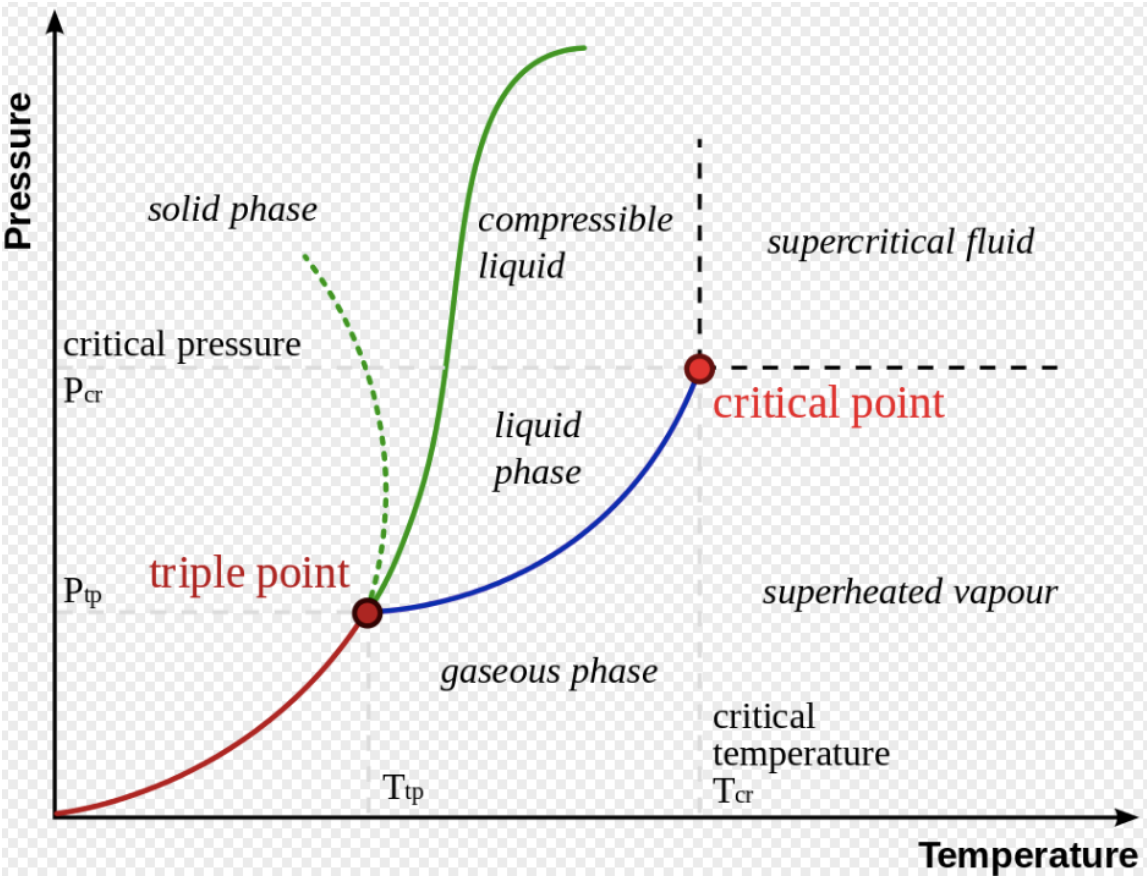
2.4 – Diagramas PT e PV

Gostaria de antecipar a apresentação dos tão conhecidos diagramas P-T e P-V. Em geral, nos livros, esses diagramas são apresentados em capítulos específicos de propriedades termodinâmicas e/ou ciclos termodinâmicos.

Entretanto, me sinto no dever de apresenta-los nesse momento, pois podem facilitar a resolução de questões envolvendo primeira lei da termodinâmica.

2.4.1 – Diagrama PT

Veja a figura abaixo:



Queridos alunos, esse diagrama, por vezes, é apresentado contendo menos regiões que deveria. Vamos à descrição da figura.

O diagrama PT é dividido em três regiões diferentes, que representam os estados de agregação da matéria, as fases: **sólida, líquida e gasosa (vapor).**

As linhas que separam essas fases são regiões de equilíbrio de fases, onde duas ou mais fases coexistem a uma determinada temperatura e pressão.

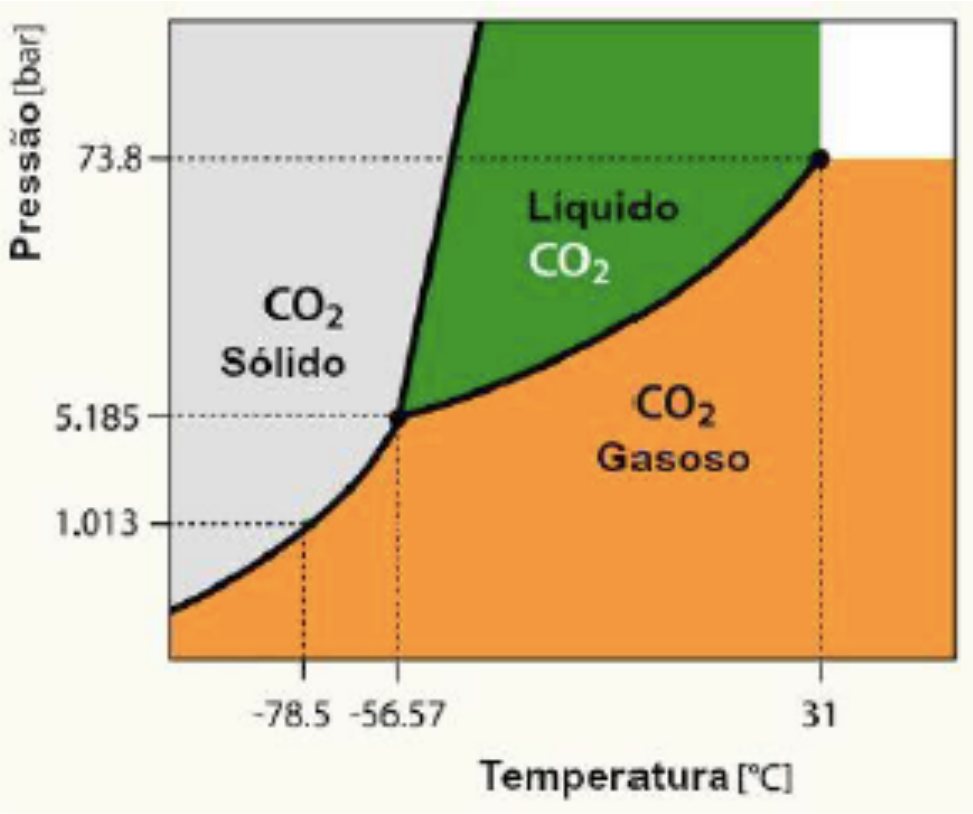
A linha vermelha designa a região de equilíbrio sólido-vapor, cuja transformação de fases no sentido sólido-vapor recebe o nome de sublimação, e no sentido vapor-sólido recebe o nome de ressublimação.

A linha verde representa a região de equilíbrio sólido-líquido, cuja transformação de fases no sentido sólido-líquido recebe o nome de fusão, e no sentido líquido-sólido recebe o nome de solidificação. Observe que a maioria das substâncias possui o comportamento da linha verde cheia. A água, entretanto, possui um comportamento anômalo a baixas temperaturas devido às suas interações intermoleculares, se comportando de acordo com a linha verde rachurada.

A linha azul, de maior importância, representa a região de equilíbrio líquido-vapor (ELV), cuja transformação no sentido líquido-vapor recebe o nome de ebulição, e no sentido vapor-líquido recebe o nome de liquefação. A região à direita dessa linha recebe o nome de vapor superaquecido. A região à esquerda é conhecida como líquido comprimido ou subresfriado.

Veja que além das linhas, há dois pontos de fundamental importância. O primeiro é o **ponto triplo**, onde as **três fases (sólido, líquido e vapor) coexistem**. O segundo é o **ponto crítico**, onde o menisco que separava as fases líquido e vapor desaparece, e dão origem a um estado de agregação conhecido como **fluido supercrítico (FSC)**. Pouca gente entende do que se trata o FSC, pois a depender da temperatura e pressão que se encontra pode ter propriedades mais próximas dos líquidos ou dos gases.

(NUCEPE - 2018 - PC-PI - Perito Criminal – Química) O diagrama de fase de uma substância permite identificar a fase mais estável da substância em determinada temperatura e pressão. A partir do diagrama de fase do CO_2, apresentado a seguir, identifique a única afirmação INCORRETA.



A) A temperatura de fusão do CO_2 diminui com o aumento da pressão.

B) O CO_2 sólido é mais denso que no estado líquido.

C) Independente da temperatura, o CO_2 não existe no estado líquido sob pressão ambiente de 1 atm.

D) Ao nível do mar, o dióxido de carbono sublima.

E) Em 5,1 atm e -56 °C, coexistem as fases sólida, líquida e gasosa do CO_2 .

Comentários:

Letra A: **Incorreto.** Como podemos ver acompanhando a linha de equilíbrio sólido-líquido, o aumento da pressão acompanha o aumento da temperatura.

Letra B: Correto. O estado de agregação dos sólidos possui interações mais fortes que os líquidos. Logo, as moléculas ficam mais perto umas das outras, o que implica em um menor volume, ou seja, em maior densidade.

Letra C: Correto. Ora, pelo que podemos ver, a 1,013 bar (pressão atmosférica), o CO_2 só pode existir sob a forma sólida ou gasosa, ou seja, o único processo de transformação de fases possível é a sublimação.

Letra D: Correto. Mesma explicação do item anterior.

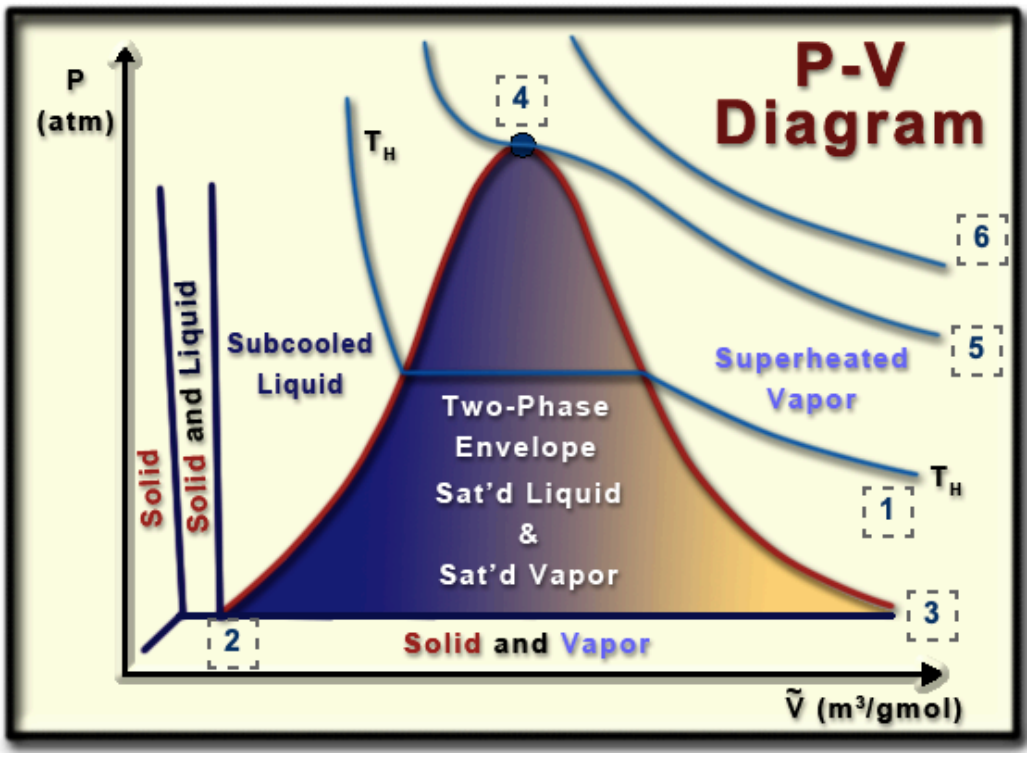
Letra E: Correto. Como podemos ver no diagrama, a essa pressão e temperatura, encontra-se o ponto triplo do gás carbônico.

Gabarito: Letra A.

2.4.2 – Diagrama PV

O diagrama P-V é o que mais vai ajudar você a resolver questões envolvendo transformações em ciclos, posteriormente.

Na prova, desenhar o diagrama P-V e traçar os pontos participantes de uma transformação pode facilitar muito na hora de montar as equações de balanço de energia. Veja abaixo como é o diagrama P-V:



Como já falamos anteriormente, observe que o volume de líquidos e sólidos praticamente não se altera com a mudança de pressão, por se tratarem de fases incompressíveis. A região sob o domo é a região de equilíbrio líquido-vapor (ELV), tão importante para os engenheiros químicos. O lado esquerdo do domo representa a fase de líquido subresfriado, e o lado direito representa a fase de vapor superaquecido. O ponto máximo do domo representa o ponto crítico da substância. As linhas 1, 5 e 6 são as isotermas.

3 – Entropia e a 2ª Lei da Termodinâmica

Em determinados processos, o correto balanceamento de massa e energia não será suficiente para alcançar os objetivos esperados. Os sistemas de equações podem apresentar mais incógnitas que equações, impossibilitando, assim, encontrar uma solução (sistema subdeterminado).

Lembra-se de quando falamos que seria necessário o conhecimento de pelo menos duas propriedades para a determinação de uma terceira?

Uma equação a mais seria necessária para resolver o problema do sistema subdeterminado. O balanço que é inserido no equacionamento, e que eu preciso que você decore, é o **balanço de entropia**, decorrente da **segunda lei da termodinâmica**, que explicaremos adiante:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{k=1}^{K} \dot{M}_k \hat{S}_k + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{ger}$$

3.1 – Entropia

Considere um processo real, onde um estado A, a uma determinada pressão e temperatura, é levado a um estado B. Nessa transformação pode existir transferência de calor e/ou trabalho. Na prática, se quisermos retornar do estado B para o estado A, normalmente serão observadas perdas, e esse processo se torna mais dificultado.

O que acarretaria nessa situação?

A essa impossibilidade de retornar a um estado inicial fazendo lançando mão da mesma transformação, mas ao contrário, é dado o nome de **irreversibilidade**. A propriedade termodinâmica que mede o grau de irreversibilidade de um sistema é a **entropia**. Da termodinâmica estatística, entropia pode ser entendida como o **grau de desordem** do conjunto sistema-vizinhança (universo).

No estudo das propriedades termodinâmicas, a entropia é uma função de estado. Em um sistema onde há calor e trabalho fluindo através da fronteira com a vizinhança, a taxa de variação de

entropia é dado pela componente $\dot{Q}/T$, onde T é a temperatura absoluta do sistema (em questões de concurso, normalmente em K). Se houver correntes entrando e saindo no sistema, a entropia acumulada do sistema também variará em decorrência desse fluxo convectivo.

Já vimos que a entropia é uma função de estado, mas além disso, a entropia possui uma taxa positiva de geração.

Cuidado para não confundir!!!

A entropia do sistema pode ter valores positivos ou negativos. Entretanto, a taxa de **geração de entropia no universo** (sistema + vizinhança) deverá ser sempre **positiva**. $\dot{S}_{ger} \geq 0$

No equilíbrio, outra condição é alcançada: $\frac{dS}{dt} = 0$.

Para algumas ocasiões, o calor (Q) da segunda lei da termodinâmica será colocado como função da entropia (S) na equação da primeira lei. Para um sistema fechado e reversível, por exemplo, a segunda lei para os gases ideais ($S_{ger} = 0$) fica conforme a seguir:

$$dS = \frac{Q}{T} \therefore Q = TdS$$

Podemos incluir esse valor de Q na equação da primeira lei da termodinâmica, e chegamos à seguinte relação:

$$\boldsymbol{dU = TdS - PdV}$$

Se usarmos a definição de entalpia (H = U + PV), chegamos à seguinte relação:

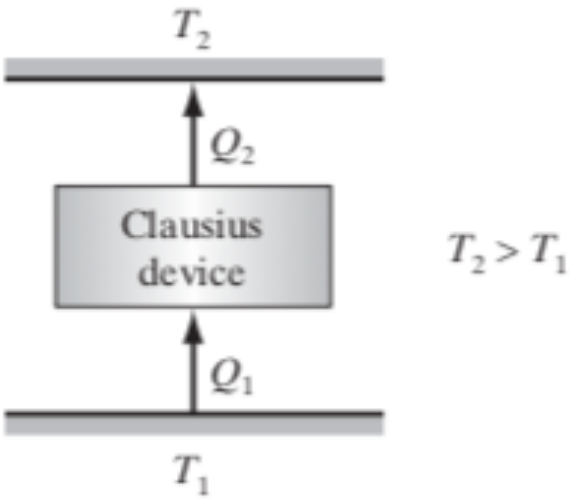
$$\boldsymbol{dH = TdS + VdP}$$

As relações acima serão importantes quando falarmos sobre Relações de Maxwell.

Em suma, a segunda lei da termodinâmica pode ser verificada matematicamente por dois enunciados: de **Clausius e Kelvin-Planck.**

3.2 – Enunciado de Clausius

De acordo com esse físico, não é possível projetar um dispositivo que opere em ciclo ($U_i = U_f$; $S_i = S_f$), cujo único efeito seja a transferência de calor de um corpo frio para um corpo quente. Em outras palavras, **sem que haja uma força motriz qualquer**, é **impossível transferir calor de uma fonte fria para uma fonte quente**.



Vamos ao balanço de energia para o dispositivo acima:

$$U_f - U_i = 0(pois\ é\ um\ ciclo) = Q_1 + Q_2$$

Derivemos a segunda lei da termodinâmica para esse dispositivo:

$$S_i - S_f = 0 = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + S_{ger} \therefore S_{ger} = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$$

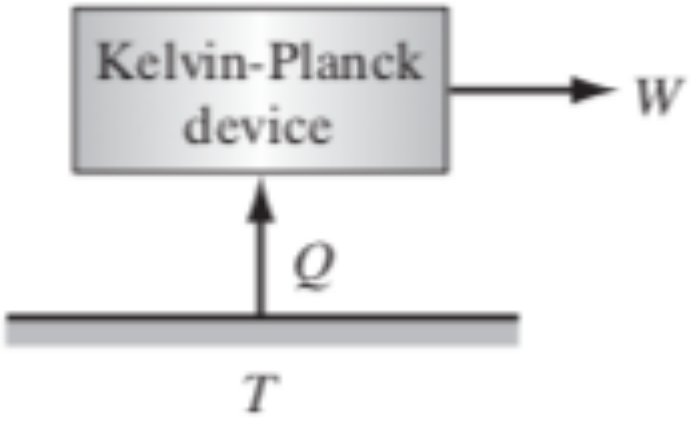
Escrevendo Q_2 em função de Q_1 no balanço de energia, e substituindo no balanço de entropia, chegamos à seguinte relação:

$$S_{ger} = Q_1\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \therefore Se\ T_2 > T_1, logo\ \boldsymbol{S_{ger} < 0}$$

Assim, como S_{ger} resultou em valor negativo, esse processo é **impossível**, pois **viola a segunda lei da termodinâmica**. Observe, que se tivéssemos considerado apenas a primeira lei da termodinâmica poderíamos ter incorrido em erro, pois segundo a mesma o processo seria possível.

3.3 – Enunciado de Kelvin-Planck

Esse enunciado afirma que **não é possível construir um dispositivo operando em ciclo, cujo todo o calor absorvido seja convertido em trabalho**.



Vamos fazer o que fizemos com o enunciado de Clausius, aplicar o balanço de energia e de entropia:

$$U_f - U_i = 0 = Q + W \therefore W = -Q$$

$$S_f - S_i = 0 = \frac{Q}{T} + S_{ger} \therefore S_{ger} = -\frac{Q}{T}$$

Da segunda lei da termodinâmica, para S_{ger} ser positivo, Q deve ser negativo. Ou seja, haveria uma perda de calor e não uma absorção de calor para ser convertido em trabalho, tornando esse processo impossível.

Trago a seguir um quadro com exemplos de processos que se comportam aproximadamente como processos reversíveis e processos manifestamente irreversíveis.

Reversível x Irreversível

Processo Reversível: são aqueles que existem **sem gradientes** consideráveis de temperatura interna, pressão e velocidade, ou seja, sem escoamento interno ou

dissipação viscosa. Exemplos: escoamento de fluido em turbina, compressor ou bocal bem projetado; compressão ou expansão uniforme e lenta de um fluido; processos que ocorrem bem lentamente, sem produzir gradientes consideráveis.

Processo Irreversível: são processos que existem **com gradientes** de temperatura interna, pressão e/ou velocidade, de tal maneira que acarretam escoamentos internos (mistura vigorosa) e/ou dissipação viscosa. Exemplos: escoamento viscoso em tubulações; escoamento através de acidentes restritivos, como válvulas, placas de orifício, ou recheio poroso; processos de transferência de calor em que há gradiente de temperatura; processos em geral cujo atrito é considerável; mistura de fluidos de diferentes temperaturas, pressões e/ou composição.

Uma outra característica do **processo reversível** consiste na **produção máxima de trabalho** quando a vizinhança extrai trabalho do sistema.

3.4 – Energia Livre de Gibbs e Helmholtz

Até esse momento da aula, nós estudamos propriedades que possuem significado físico de mais fácil compreensão. Contudo, com a manipulação matemática das equações de balanço, e à medida que os cálculos foram ficando mais complexos, o artifício matemático utilizado pelos físicos foi a definição de novas propriedades de estado.

Abaixo, trago a definição de duas propriedades que serão de fundamental importância no estudo do equilíbrio de fases e na derivação das relações de Maxwell:

ENERGIA LIVRE DE GIBBS (G):

$$G \equiv H - TS$$

ENERGIA LIVRE DE HELMHOLTZ (A):

$$A \equiv U - TS$$

Vamos derivar ambas equações acima e combiná-las aos balanços de energia e entropia:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

Suponhamos que o processo é reversível e possui trabalho de eixo (Ws):

$$dU = TdS + W_s^{rev} - PdV \therefore dA + TdS + SdT = TdS + W_s^{rev} - PdV \therefore$$

$$\boldsymbol{dA = W_s^{rev} - PdV - SdT}$$

Ora, para um processo **isotérmico e isocórico**, temos que:

$$PdV = 0; SdT = 0, logo$$

$$\boldsymbol{W_s^{rev} = \Delta A = A_2 - A_1}$$

Vamos, agora, usar a energia livre de Gibbs no balanço contendo entalpia:

$$dH - PdV - VdP = TdS + W_s^{rev} - PdV \therefore$$

$$dG + TdS + SdT - PdV - VdP = TdS + W_s^{rev} - PdV \therefore$$

$$\boldsymbol{dG = W_s^{rev} + VdP - SdT}$$

Portanto, para um processo **isotérmico e isobárico,** temos que:

$$VdP = 0; SdT = 0, logo$$

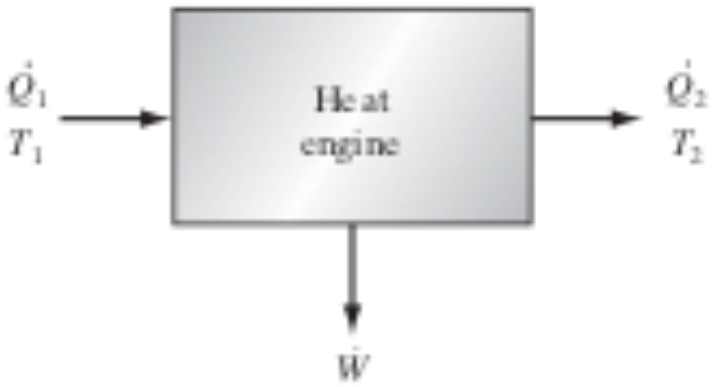
$$\boldsymbol{W_s^{rev} = \Delta G = G_2 - G_1}$$

3.5 – Máquinas Térmicas e Eficiência

Todo o equacionamento que vimos foi para aplicá-lo a sua finalidade precípua, o projeto de máquinas que convertem calor em trabalho. Muito esforço foi depreendido por parte dos

engenheiros para desenvolver equipamentos que aproveitassem ao máximo a energia calorífica para produzir potência.

Daí vem o conceito de eficiência. Eficiência de uma máquina térmica é a fração do calor que supre um dispositivo que é efetivamente convertida em trabalho:



Na figura acima, observe que $\dot{Q}_1$está suprindo o dispositivo, $\dot{Q}_2$está sendo rejeitado pelo sistema, e a máquina está produzindo $\dot{W}$ de potência sobre a vizinhança.

A definição de **eficiência térmica** é a seguinte:

$$\boldsymbol{\eta = \frac{-W}{Q_1}}$$

Agora vamos montar os balanços de energia e entropia para o dispositivo acima:

$$0 = Q_1 + Q_2 + W \therefore W = -Q_1 - Q_2$$

Para um processo ocorrendo de forma reversível:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \therefore Q_2 = -\frac{Q_1 T_2}{T_1} \therefore W = -Q_1\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

Aplicando o resultado da equação acima na definição de eficiência, temos:

$$\boldsymbol{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

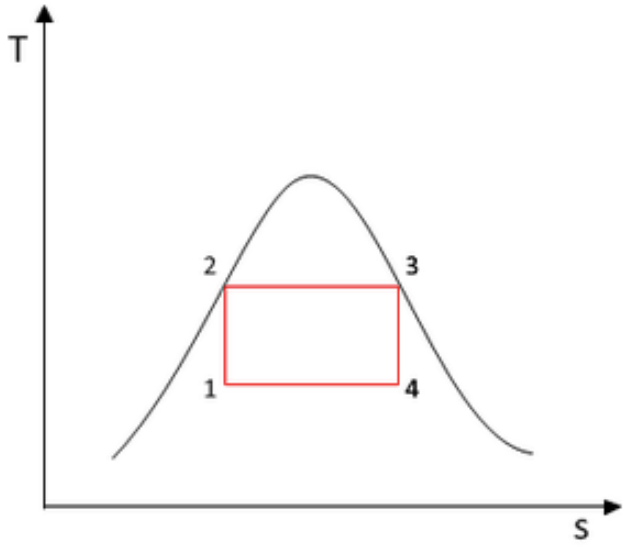
A máquina cíclica que opera de forma reversível, fazendo uso de um reservatório a alta temperatura, um reservatório a baixa temperatura e um conjunto cilindro-pistão movimentando sem atrito é conhecida como **Ciclo de Carnot.**

A equação de eficiência que depende apenas das temperaturas das fontes quente e fria é denominada **eficiência de Carnot**, e trata-se da **maior eficiência que pode ser alcançada** por uma máquina térmica.

O ciclo de Carnot é subdividido em **4 processos (2 processos isotérmicos e 2 processos adiabáticos),** quais sejam:

- **Expansão isotérmica reversível:** $W = -\int_{V_2}^{V_3} PdV \therefore Q_{23};$
- **Expansão adiabática reversível:** $W = -\int_{V_3}^{V_4} PdV \therefore Q_{34} = 0;$
- **Compressão isotérmica reversível:** $W = -\int_{V_4}^{V_1} PdV \therefore Q_{41};$ e
- **Compressão adiabática reversível:** $W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV \therefore Q_{12} = 0.$

Quando vimos sobre primeira lei da termodinâmica falamos sobre os diagramas P-T e P-V. Agora, no estudo de máquinas térmicas, vamos introduzir o diagrama T-S, já que será muito recorrente a aparição de processos isentrópicos (ΔS = 0):

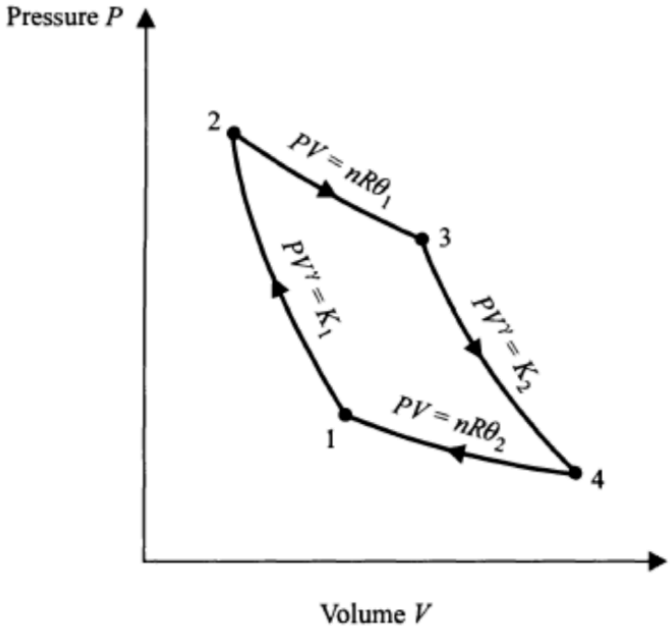


Da segunda lei da termodinâmica, **processos reversíveis adiabáticos** também são conhecidos como processos **isentrópicos**:

$$dS = \frac{Q}{T} = 0 \therefore S_1 = S_2 \therefore S_3 = S_4$$

Na figura acima, temos que os processos 1-2 e 3-4 são processos isentrópicos, ou seja, adiabáticos reversíveis.

O diagrama P-V para o ciclo de Carnot, fica conforme abaixo:



Caro aluno, é muito importante que você saiba que a **expansão isotérmica faz a substância sair da fase de líquido saturado para vapor saturado**, e que as demais fases serão coexistências de líquido-vapor (ELV).

O trabalho líquido produzido pelo ciclo de Carnot é numericamente igual à área do diagrama T-S: $\boldsymbol{W_{liq} = \acute{A}REA\ (T - S)}$.

(CESPE - 2019 - SLU-DF - Analista de Gestão de Resíduos Sólidos - Engenharia Química) Com relação aos processos termodinâmicos que envolvem liberação e aproveitamento de energia, julgue o item que se segue.

O rendimento de uma máquina térmica que obedece ao ciclo de Carnot depende exclusivamente das temperaturas da fonte fria e da fonte quente.

Comentários:

Conforme vimos no texto acima, de fato, o ciclo de Carnot tem sua eficiência dependente apenas das temperaturas das fontes fria e quente, conforme equação a seguir:

$$\boldsymbol{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

Gabarito: Correto.

3.6 – Processo Politrópico

Trata-se de todo processo que obedece à seguinte relação: $P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} = constante$

O trabalho de eixo para os processos politrópicos é conforme abaixo:

$$\boldsymbol{W_s = \frac{\gamma(P_2V_2 - P_1V_1)}{\gamma - 1}}$$

Onde γ pode assumir os seguintes valores:

- γ = 0 para um processo isobárico;
- γ = 1 para um processo isotérmico;
- γ = ∞ para um processo isocórico; e

↳ γ = cp/cv para um processo adiabático e reversível (isentrópico).

4 – Ciclos de Potência e Refrigeração

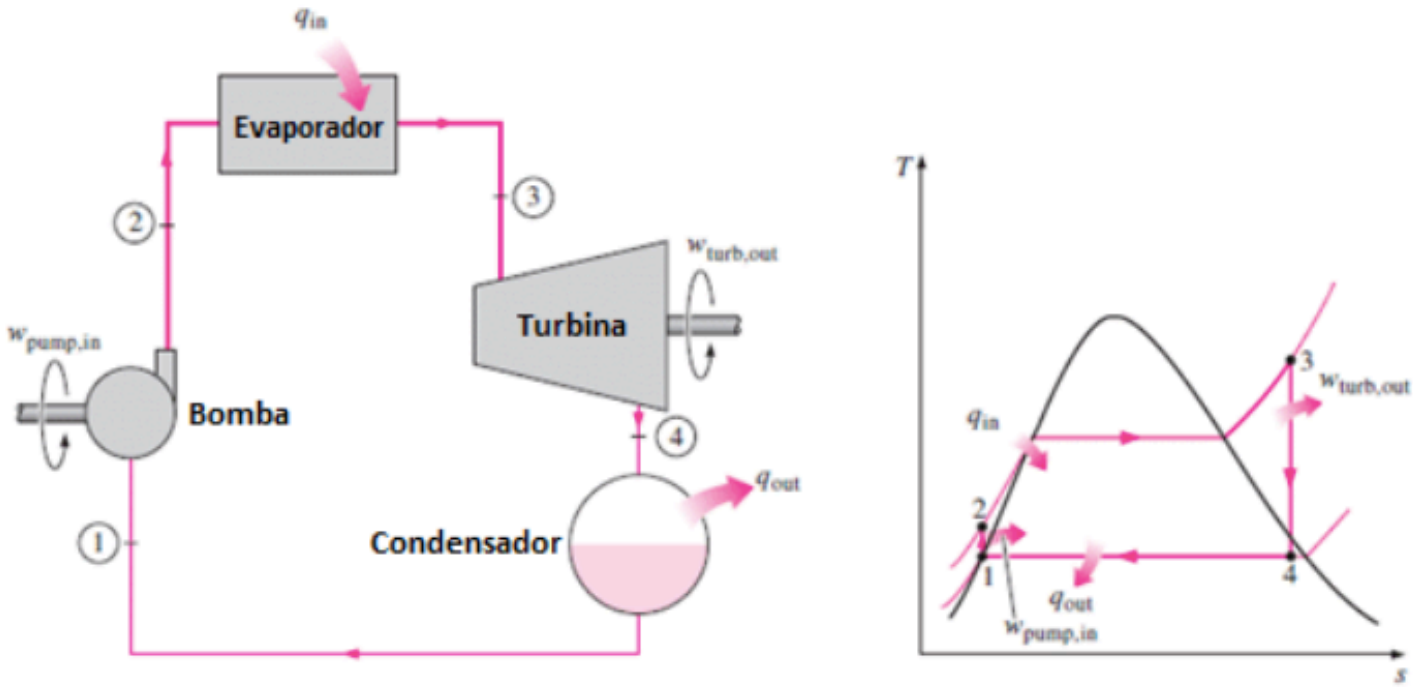
Caros alunos, até o presente momento consideramos apenas o ciclo de Carnot, que diz respeito a um ciclo contendo dois processos adiabáticos reversíveis (isentrópicos) e dois processos isotérmicos. O ciclo de Carnot possui a maior eficiência que pode ser encontrada em uma máquina térmica.

Entretanto, as condições operacionais do ciclo de Carnot são difíceis de serem implementadas em virtude das irreversibilidades inerentes aos processos térmicos, além de existirem outros ciclos que produzem uma maior quantidade de trabalho, a despeito de uma menor eficiência.

Neste tópico apresentaremos os ciclos de potência e refrigeração, que são industrialmente viáveis. Você verá os ciclos de potência e refrigeração de **Rankine**, tão abordados em provas de concursos.

4.1 – Ciclo de Potência

No ciclo Rankine, a **turbina e a bomba** operam de forma **isentrópica**, como já vimos, de forma adiabática e reversível. O **condensador opera isobaricamente** e o fluido no **evaporador (boiler)** é **aquecido à pressão constante**, também.



Na figura acima, é importante que você observe o sentido do fluxo no ciclo Rankine. Neste momento, eu apresentarei cada processo e transformação de fases ocorrendo no ciclo supracitado:

1- Na bomba, o líquido saturado recebe trabalho da vizinhança, tendo sua pressão aumentada, transformando-se em líquido subresfriado. Como consequência do aumento de pressão há também o aumento de temperatura, num processo isentrópico ($S_1 = S_2$);
2- O líquido subresfriado que saiu da bomba entra no evaporador, onde é aquecido à pressão constante (isobaricamente), sendo transformado em vapor superaquecido para entrar na turbina;
3- O vapor superaquecido entra na turbina, produzindo trabalho sobre a vizinhança. Essa operação é adiabática e reversível (isentrópica), onde o vapor superaquecido é transformado em mistura de líquido e vapor (equilíbrio líquido-vapor);
4- A mistura líquido/vapor que saiu da turbina é resfriada isobaricamente no condensador, onde sai líquido saturado, que vai iniciar todo o processo, novamente.

O balanço de energia de cada processo do ciclo Rankine não tem segredo, se dá conforme já vimos anteriormente. Vamos ao equacionamento dos balanços de massa e energia dos dois dispositivos que consomem/produzem trabalho (potência, neste caso), respectivamente:

Bomba:

$$\frac{dM}{dt} = 0 = \dot{M}_1 + \dot{M}_2 \therefore \dot{M}_1 = -\dot{M}_2 = \dot{M}$$

$$\frac{dU}{dt} = 0 = \dot{M}_1\widehat{H}_1 + \dot{M}_2\widehat{H}_2 + \dot{W}_B$$

Combinando as equações acima com a definição de entalpia (H) como função da energia interna, chegamos ao seguinte resultado:

$$\boldsymbol{\dot{W}_B = \dot{M}\widehat{V}_1(P_2 - P_1)}$$

Uma vez que o volume molar e a energia interna de um líquido são independentes da pressão a uma temperatura constante, podemos escrever que o volume molar à jusante da bomba é igual ao volume molar à montante da mesma.

Turbina:

$$\frac{dM}{dt} = 0 = \dot{M}_3 + \dot{M}_4 \therefore \dot{M}_3 = -\dot{M}_4 = \dot{M}$$

$$\frac{dU}{dt} = 0 = \dot{M}_3\widehat{H}_3 - \dot{M}_4\widehat{H}_4 + \dot{W}_T$$

Combinando as equações acima, temos a seguinte relação:

$$\dot{W}_T = \dot{M}(\widehat{H}_4 - \widehat{H}_3)$$

Caros alunos, vamos relembrar a definição de eficiência:

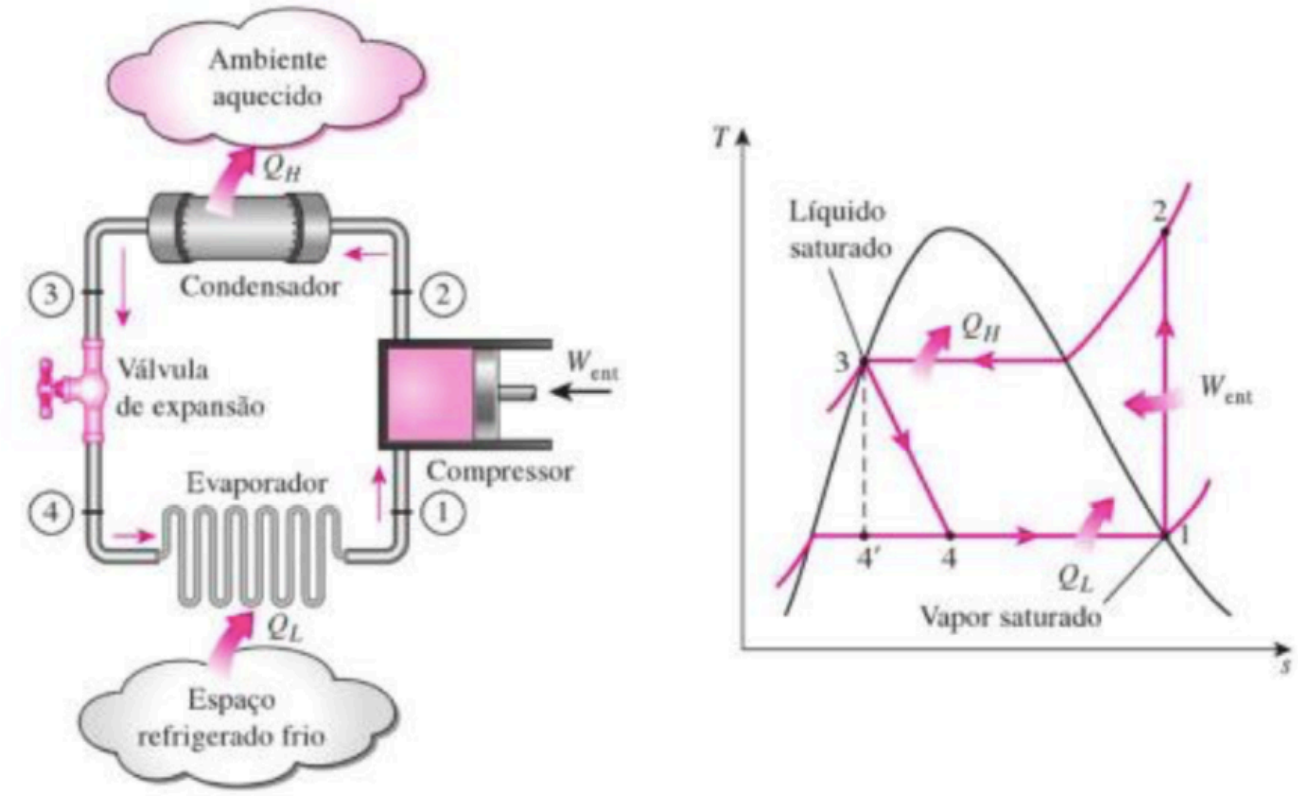
$$\eta = \frac{Taxa\ líquida\ de\ trabalho\ obtida}{Taxa\ de\ Calor\ absorvida\ pelo\ ciclo}$$

Para o ciclo Rankine, a eficiência fica conforme a seguinte equação:

$$\eta = \frac{-(\dot{W}_T + \dot{W}_B)}{\dot{Q}_{evap}}$$

4.2 – Ciclo de Refrigeração

O principal ciclo de refrigeração usado é o de **compressão de vapor**. A bomba é trocada por um compressor e a turbina por uma válvula de expansão. Observe a figura abaixo:



O **compressor** no ciclo opera de forma **isentrópica**. A **válvula de expansão** opera de forma **insentálpica**, um fenômeno conhecido como **expansão de Joule-Thomson**. O **condensador e o evaporador** operam de forma **isobárica**.

A capacidade de resfriamento de um gás refrigerante pode ser calculado através do coeficiente de Joule-Thomson (μ_{JT}):

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

μJT > 0: há resfriamento na expansão.

μJT < 0: há aquecimento na expansão.

μJT = 0: não aquece nem resfria na expansão, é o caso dos gases ideais. Como vimos anteriormente, a entalpia de gases ideais depende somente da temperatura, logo, num processo isentálpico, a temperatura à montante e à jusante são idênticas.

A maioria dos gases se comportam como refrigerantes quando em expansão isentálpica. Entretanto, alguns gases nobres, em determinadas condições, se comportam como aquecedores.

Regra de ouro, caro aluno: **quanto maior é o coeficiente de Joule-Thomson, melhor refrigerante é o gás.**

Retomando ao ciclo, ao vermos os ciclos de potência sempre observamos a qualidade de um ciclo através da eficiência, pois nosso intuito, nesse caso, é saber quanto de potência líquida conseguimos produzir a partir de determinada quantidade de calor absorvida.

Para **ciclos de refrigeração**, o nosso intuito é calcular quando de calor somos capazes de remover de determinado compartimento á partir de determinada taxa de trabalho fornecida pelo compressor. A constante que permite avaliar o desempenho de um ciclo de refrigeração recebe o nome de **coeficiente de performance (COP)**.

$$COP = \frac{Calor\ removido\ da\ região\ de\ baixa\ temperatura}{Taxa\ de\ trabalho\ requerido\ para\ a\ remoção\ de\ calor}$$

Do ciclo representado, temos:

$$COP = \frac{\dot{Q}_{evaporador}}{\dot{W}_{compressor}}$$

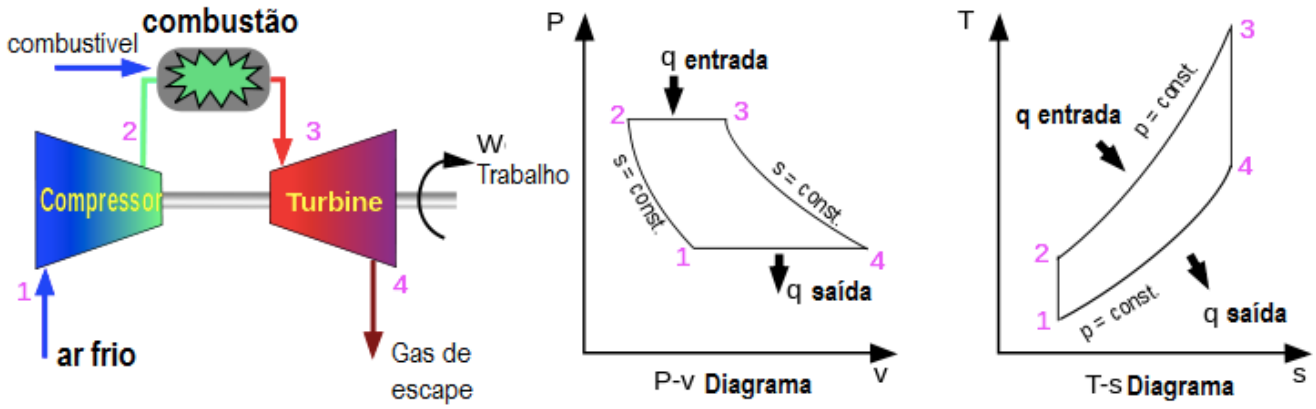
- Eficiência: admite valores entre 0 e 1;
- **COP: admite valores maiores que 1, e é interessante que seja o maior possível, pois isso reflete a capacidade refrigeradora do ciclo em questão.**

4.3 – Ciclos Brayton, Otto e Diesel

Neste tópico estudaremos três ciclos comumente abordados em termodinâmica e, sem dúvida alguma, os ciclos que possuem maior aplicação prática, especialmente os ciclos Otto e Diesel, que vemos no nosso dia a dia nos meios de transporte, em geral.

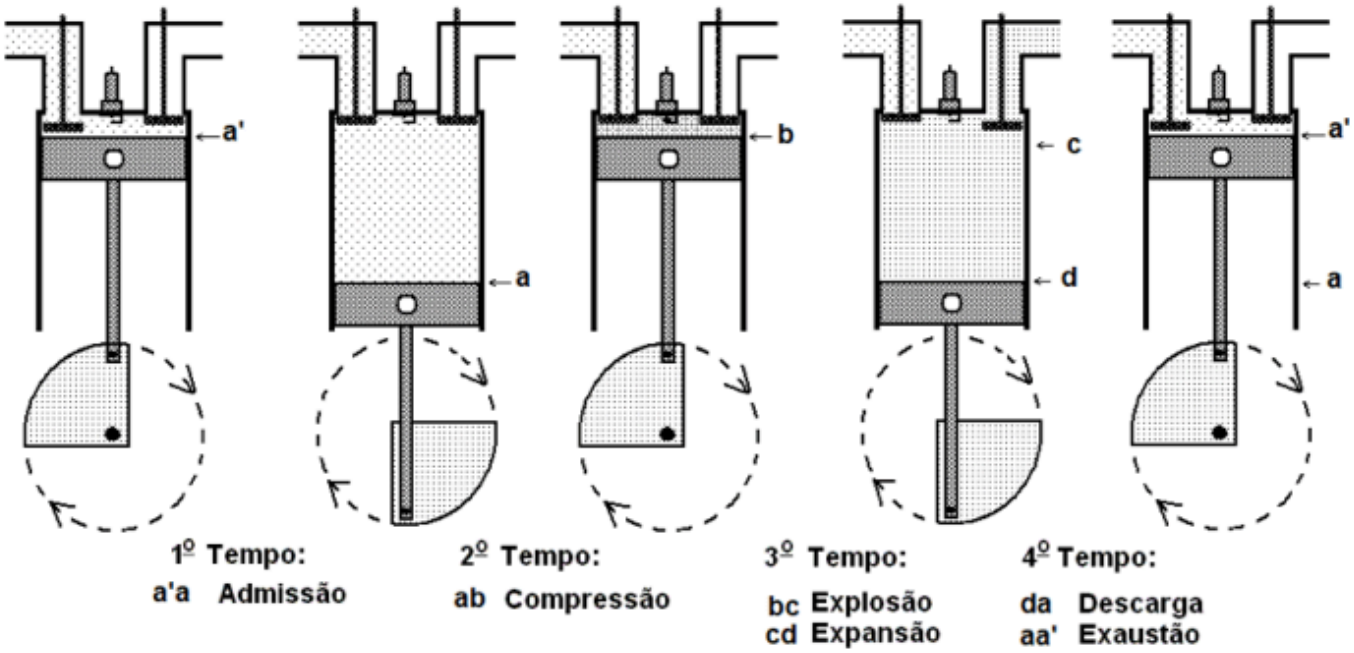
Apesar de funcionarem em regime transiente, estudaremos, idealmente, como ciclos operando em regime contínuo.

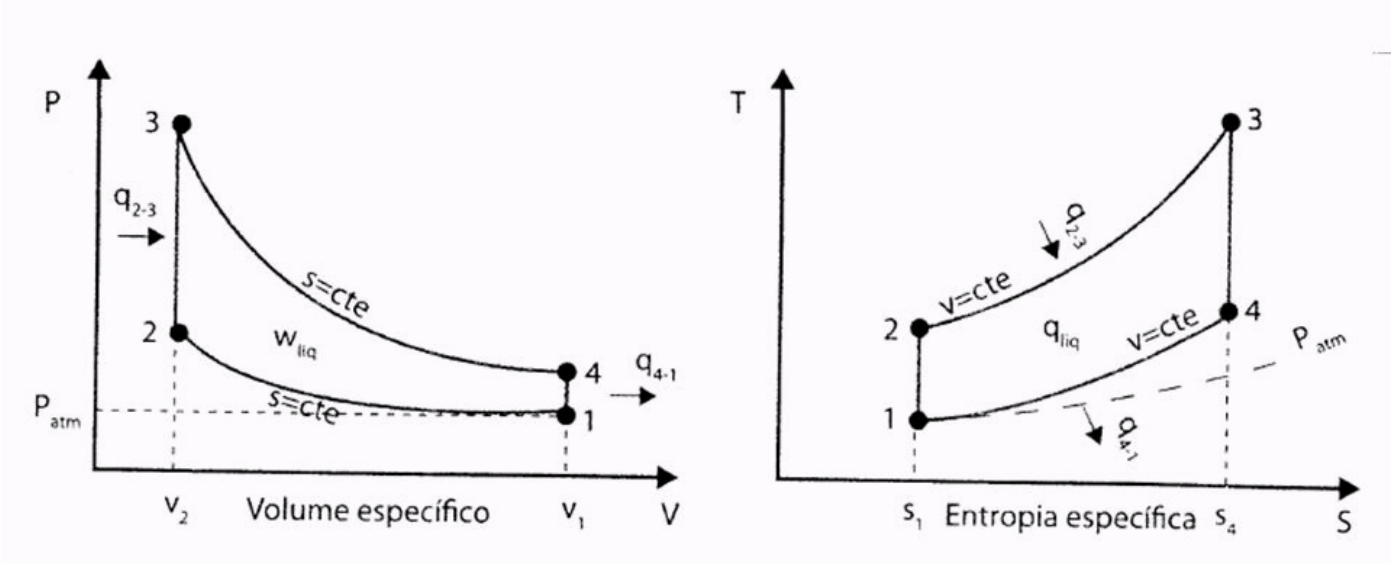
4.3.1 – Ciclo Brayton



Queridos alunos do Estratégia, o conceito mais importante que vocês precisam saber é que no **ciclo Brayton a entrada e saída de calor ocorrem à pressão constante**. Conhecer os diagramas acima também é muito importante.

4.3.2 – Ciclo Otto

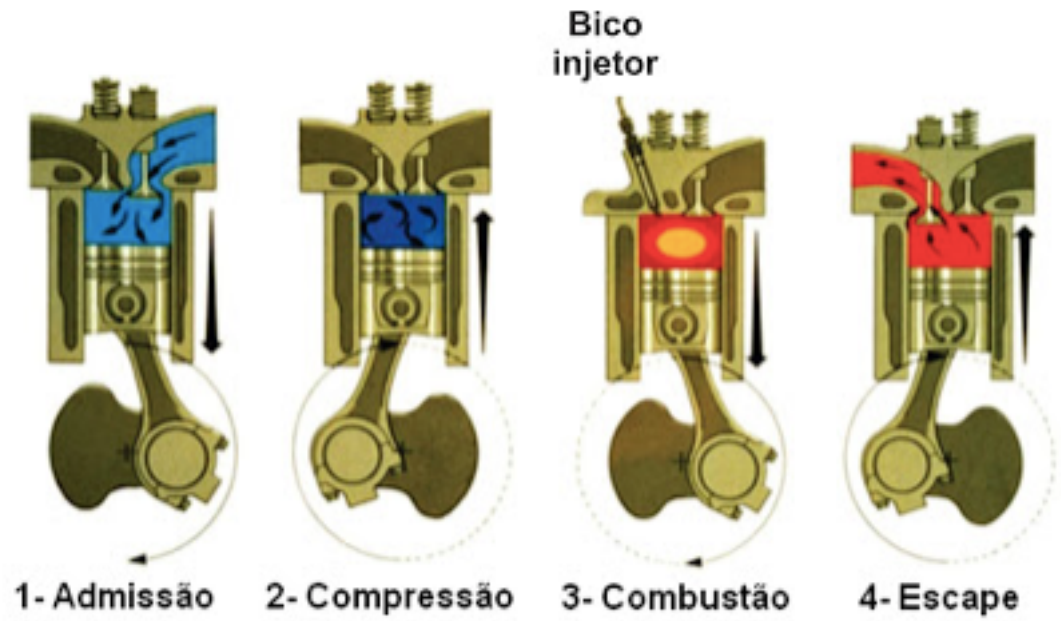


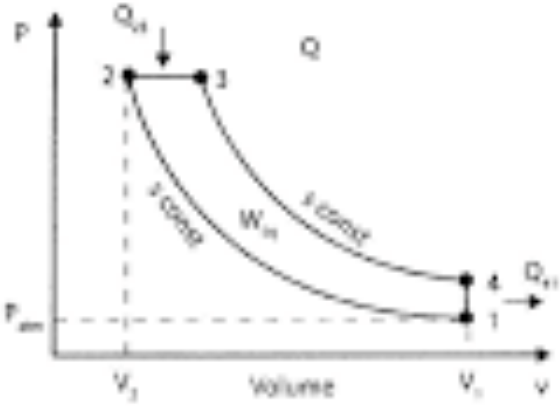


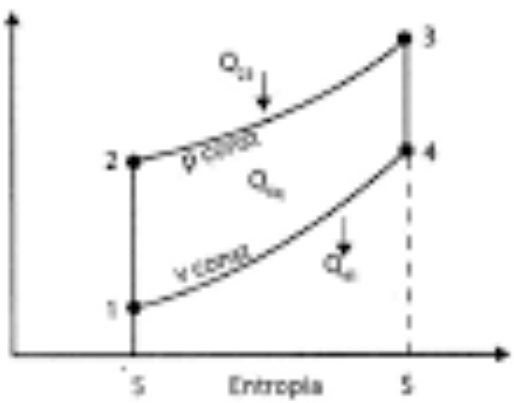
O **ciclo Otto** representa uma máquina de combustão interna (MCI), cuja combustão do fluido combustível ocorre por **centelha**. Você precisa saber, também, que a **entrada e saída de calor ocorrem à volume constante**. Além disso, a **admissão e exaustão de ar (comburente) ocorrem à pressão constante**.

Claro, assim como o ciclo Brayton, **DECORE** os diagramas P-V e T-S do ciclo Otto!

4.3.3 – Ciclo Diesel







O **ciclo Diesel** também é uma MCI, mas que opera por **compressão**. A **entrada de calor ocorre à pressão constante** e a **saída de calor ocorre à volume constante**. A admissão/exaustão de ar é idêntica à do ciclo Otto.

Não preciso mais dizer que você tem que decorar os diagramas acima!

Em **ciclos termodinâmicos**, a **variação das propriedades de estado global é numericamente igual a zero.**

Ex: $\Delta U = 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta H = 0$.

Observação: calor e trabalho não são propriedades de estado!

(CESPE - 2019 - SLU-DF - Analista de Gestão de Resíduos Sólidos - Engenharia Química) Com relação aos processos termodinâmicos que envolvem liberação e aproveitamento de energia, julgue o item que se segue.

Em um processo termodinâmico cíclico, isto é, que se origina e termina em um mesmo estado, a variação da energia interna é nula.

Comentários:

Isso mesmo, como vimos, a variação global das propriedades de estado é numericamente nula.

Gabarito: Correto.

5 – Propriedades Termodinâmicas

Em geral, quando estudamos propriedades termodinâmicas de fluidos reais, desenvolvemos uma infinidade de equações, que, para concursos públicos, não possuem qualquer serventia. Vamos nos ater ao que cai.

Nesta seção trarei a definição matemática de algumas propriedades comumente encontradas nos balanços de energia. Falarei também sobre as relações de Maxwell, essas você precisa saber! Apresentarei, por fim, a principal equação que descreve os gases reais e que mais é cobrada em provas: a equação de van der Waals.

Vamos lá!!!

5.1 – Propriedades Importantes

Coeficiente de Expansão Térmica: $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Compressibilidade Isotérmica: $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

Os calores específicos já tratamos anteriormente.

$$C_v \equiv \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T}\right)_V$$

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T}\right)_P$$

5.2 – Relações de Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \underline{V}}\right)_{\underline{S}} = -\left(\frac{\partial P}{\partial \underline{S}}\right)_{\underline{V}} \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\underline{S}} = \left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial \underline{S}}\right)_{P}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\underline{V}} = \left(\frac{\partial \underline{S}}{\partial \underline{V}}\right)_{T} \qquad \left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial T}\right)_{P} = -\left(\frac{\partial \underline{S}}{\partial P}\right)_{T}$$

5.3 – Identidades Termodinâmicas

$$\left(\frac{\partial \underline{H}}{\partial \underline{S}}\right)_{P} = \left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial \underline{S}}\right)_{\underline{V}} = T \qquad \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial P}\right)_{T} = \left(\frac{\partial \underline{H}}{\partial P}\right)_{\underline{S}} = \underline{V}$$

$$\left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial \underline{V}}\right)_{\underline{S}} = \left(\frac{\partial \underline{A}}{\partial \underline{V}}\right)_{T} = -P \qquad \left(\frac{\partial \underline{A}}{\partial T}\right)_{\underline{V}} = \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial T}\right)_{P} = -\underline{S}$$

5.4 – Equação de Estado de van der Waals

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a}{\underline{V}^2}$$

As constantes ***a*** e ***b*** possuem significado físico, que eu gostaria que você levasse consigo para a prova:

- a: relacionada às forças de atração/repulsão molecular;
- b: relacionado ao volume das moléculas.

6 – Equilíbrio Termodinâmico

Caros alunos, toda a termodinâmica que estudamos até o presente momento faz parte do núcleo de assuntos pertinentes à maioria das engenharias. Por exemplo, ciclos de potência e de refrigeração são assuntos também vistos em engenharia mecânica, engenharia de controle e automação, etc.

O que nos diferencia das demais engenharias, no que diz respeito a termodinâmica, é o estudo do equilíbrio e estabilidade dos sistemas, para ser mais preciso, o entendimento sobre equilíbrio de fases, que ressalto o equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido.

Saber sobre equilíbrio termodinâmico nos levará a fazer bons projetos de colunas de destilação, absorvedores, extratores líquido-líquido, etc.

Neste tópico, falarei sobre os principais critérios para que seja atingido o equilíbrio. Não enfatizaremos muito nos cálculos mais robustos, que para a graduação e projetos são muito importantes, mas que para concursos públicos possuem baixíssima incidência.

Abordaremos, todavia, o método gráfico, fazendo uso da regra da alavanca para resolver questões envolvendo equilíbrio líquido-vapor.

Preparados?! Mãos à obra!!!

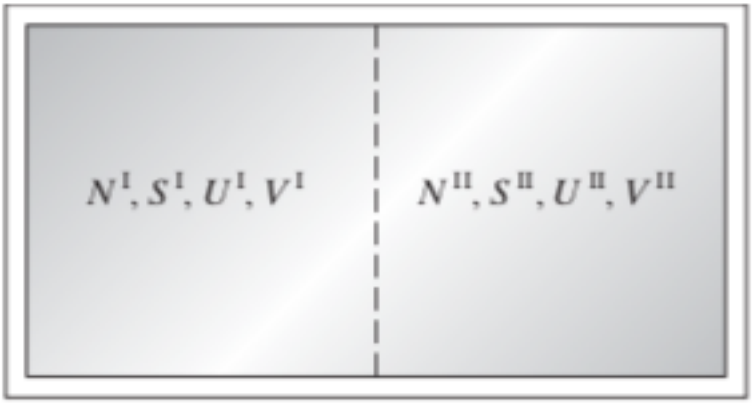
6.1 – Critérios para o Equilíbrio

Em primeiro plano, analisemos um sistema fechado isolado, ou seja, sem qualquer troca de energia com a vizinhança. O balanço de entropia (2ª lei), fica conforme a seguir:

$$\boxed{\frac{dS}{dt} = \dot{S}_{gen} \geq 0}$$

Como a entropia somente pode aumentar à medida que se aproxima do equilíbrio, a **entropia deve ser máxima no equilíbrio.**

Se subdividirmos o sistema acima em dois subsistemas na condição de não equilíbrio, e o deixarmos tempo suficiente para que um subsistema entre em equilíbrio com o outro, chegaremos às seguintes consequências:



Condição 1	$T^{I} = T^{II}$
Condição 2	$P^{I} = P^{II}$
Condição 3	$G^{I} = G^{II}$

Ademais, você precisa saber que o principal critério é que a **energia livre de Gibbs (G) chega a um valor mínimo no equilíbrio.**

Para que as fases sejam consideradas **estáveis**, os seguintes critérios devem ser obedecidos:

$$C_V > 0 \quad \text{and} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

6.2 – Regra da Alavanca

Quando consideramos um sistema em equilíbrio líquido-vapor, por exemplo, se quisermos calcular uma propriedade global do sistema, conseguimos fazê-lo a partir das frações de líquido (x_L) e de vapor (y_V) e suas respectivas propriedades:

$$M = x_L M_L + y_V M_V$$

Sabemos que $x_L + y_V = 1$. Portanto, chegamos à seguinte expressão como função apenas da propriedade de vapor:

$$y_V = \frac{M - M_L}{M_V - M_L} \rightarrow Regra\ da\ Alavanca$$

6.3 – Fugacidade

Vimos, ainda nesse tópico de equilíbrio, que um dos critérios é a igualdade da energia livre de Gibbs. Com sucessivas manipulações matemáticas, que não fazem parte do escopo da nossa aula, é definida uma nova função termodinâmica, a **fugacidade (f).**

$$f = P \exp\left\{\frac{\underline{G}(T,P) - \underline{G}^{\mathrm{IG}}(T,P)}{RT}\right\}$$

Com o intuito de adimensionalizar a propriedade, foi definido o coeficiente de fugacidade (ϕ), de acordo com a seguinte expressão:

$$\phi = \frac{f}{P}$$

Agora, você deve estar se perguntando por que eu apresentei essas propriedades se não vamos dar o tratamento matemático que elas merecem.

Porque é bastante recorrente questões teóricas que cobram os critérios para o equilíbrio de fases. Dois critérios muito importantes são a **igualdade de fugacidade e coeficiente de fugacidade das fases**:

$$f^{\mathrm{I}}(T,P) = f^{\mathrm{II}}(T,P)$$

$$\phi^{\mathrm{I}}(T,P) = \phi^{\mathrm{II}}(T,P)$$

Se a questão perguntar qual é o **coeficiente de fugacidade do gás ideal, responda que é igual a 1 (um)**.

Quando a fase gasosa de um ELV se aproximar de um gás ideal, a fugacidade das fases pode ser calculada pela seguinte relação:

$$f_L = f_V = P^{vap}$$

A equação que melhor descreve a pressão d)e saturação (ou de vapor) é a **equação de Antoine**:

$$\ln P^{\mathrm{vap}}(T) = A - \frac{B}{T+C}$$

6.4 – Potencial Químico

Em sistemas contendo múltiplos componentes aparece a figura do potencial químico (μ), que é igual à energia livre de Gibbs parcial para determinada espécie:

$$\mu_i = \bar{G}_i$$

Um dos critérios de equilíbrio de fases para sistemas multicomponente é que o potencial químico de determinada espécie seja igual em todas as fases em equilíbrio:

$$\boldsymbol{\mu_i^I = \mu_i^{II}}$$

6.5 – Propriedades em Excesso

A definição de qualquer propriedade em excesso (M^{EX}) é a diferença entre a propriedade a uma determinada temperatura e pressão e a propriedade da solução ideal:

$$M^{EX} = M - M^{id}$$

6.6 – Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

O entendimento do ELV se faz primordial para análise e projeto de unidades de separação, tais como, colunas de destilação, absorvedores, strippers, etc.

Como vimos anteriormente, um dos critérios que satisfaz o equilíbrio é a igualdade de fugacidade de uma determinada espécie entre as fases:

$$\boxed{\bar{f}_i^L(T, P, \underline{x}) = \bar{f}_i^V(T, P, \underline{y})}$$

6.6.1 – Lei de Raoult

Caros alunos, essa é a lei mais cobrada em provas de concurso público, seja conceitualmente quanto nos cálculos. Segue a definição da mesma:

$$\boxed{x_i P_i^{vap}(T) = y_i P = P_i}$$

Essa relação é digna de algumas considerações que eu quero que você saiba:

- **A fase líquida é uma solução ideal. Coeficiente de atividade é igual a 1;**
- **A fase vapor é uma mistura de gases ideais. Coeficiente de fugacidade é igual a 1;**
- **A pressão de equilíbrio é função linear da fração molar.**

Dados empíricos de ELV podem ser plotados em diagramas **P-x,y (parte superior é a fase líquida/ponto de bolha e a parte inferior é a fase vapor/ponto de orvalho) ou T-x,y (parte superior é a fase vapor/ponto de orvalho e a parte inferior é a fase líquida/ponto de bolha).** Existem também os diagramas y-x. Apresento todos eles abaixo:

Diagrama P-x,y a T constante

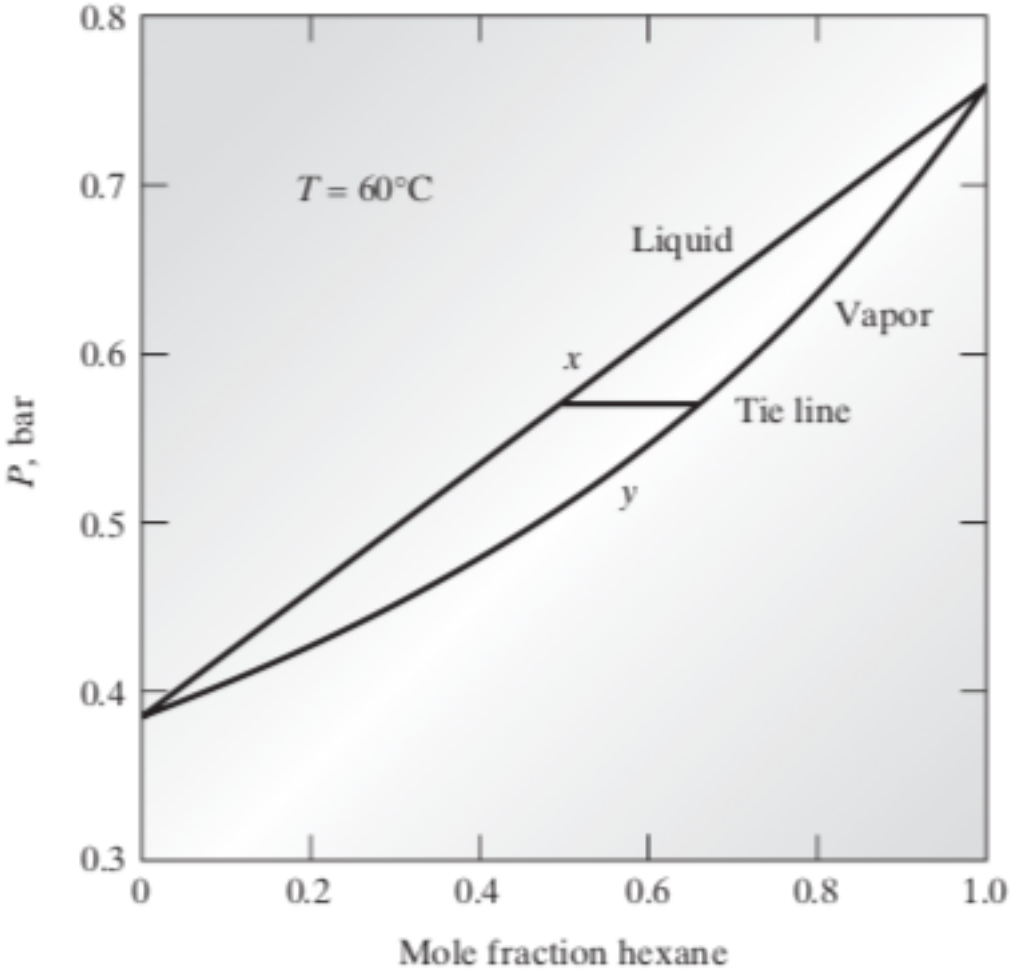


Diagrama T-x,y a P constante

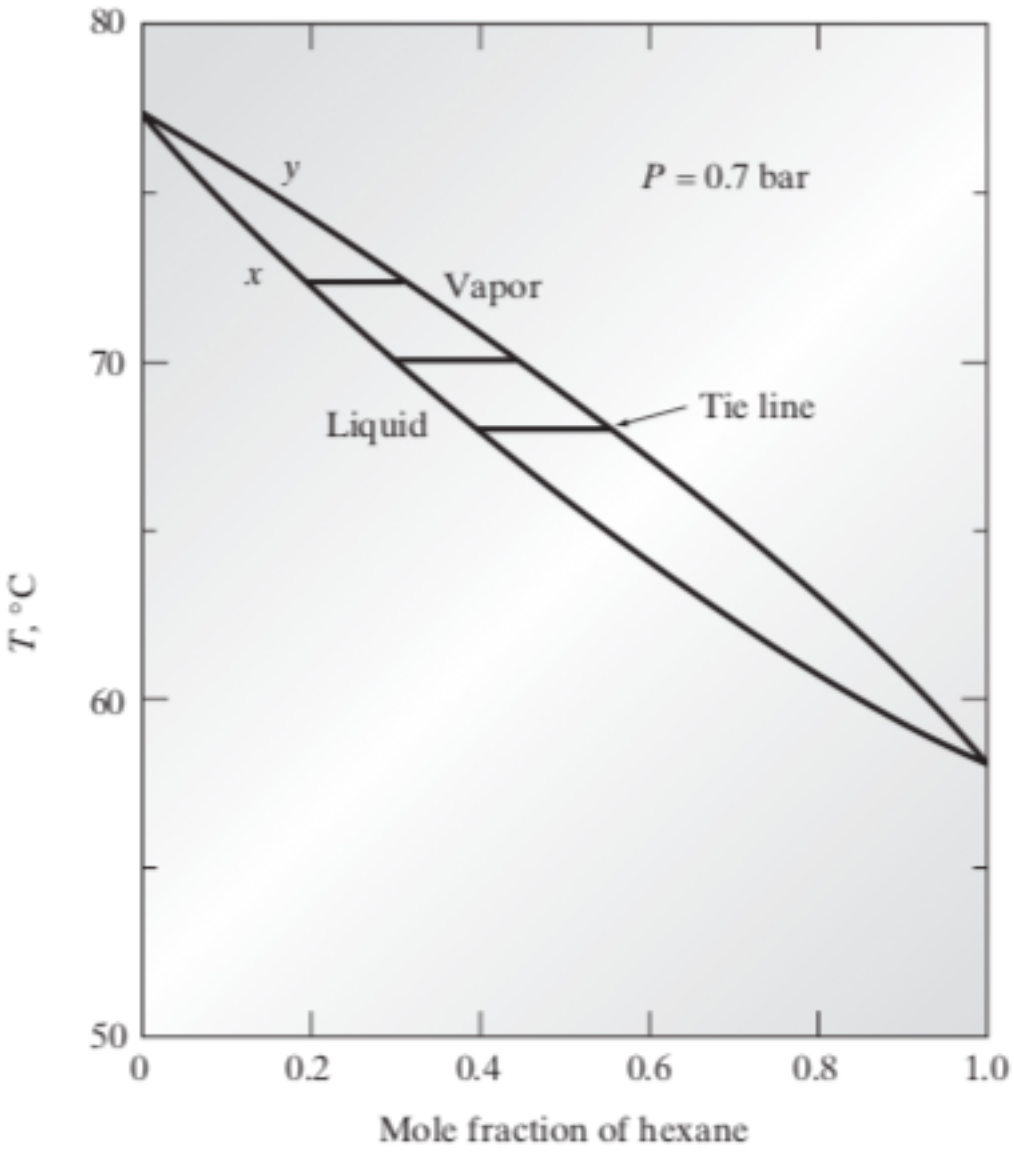
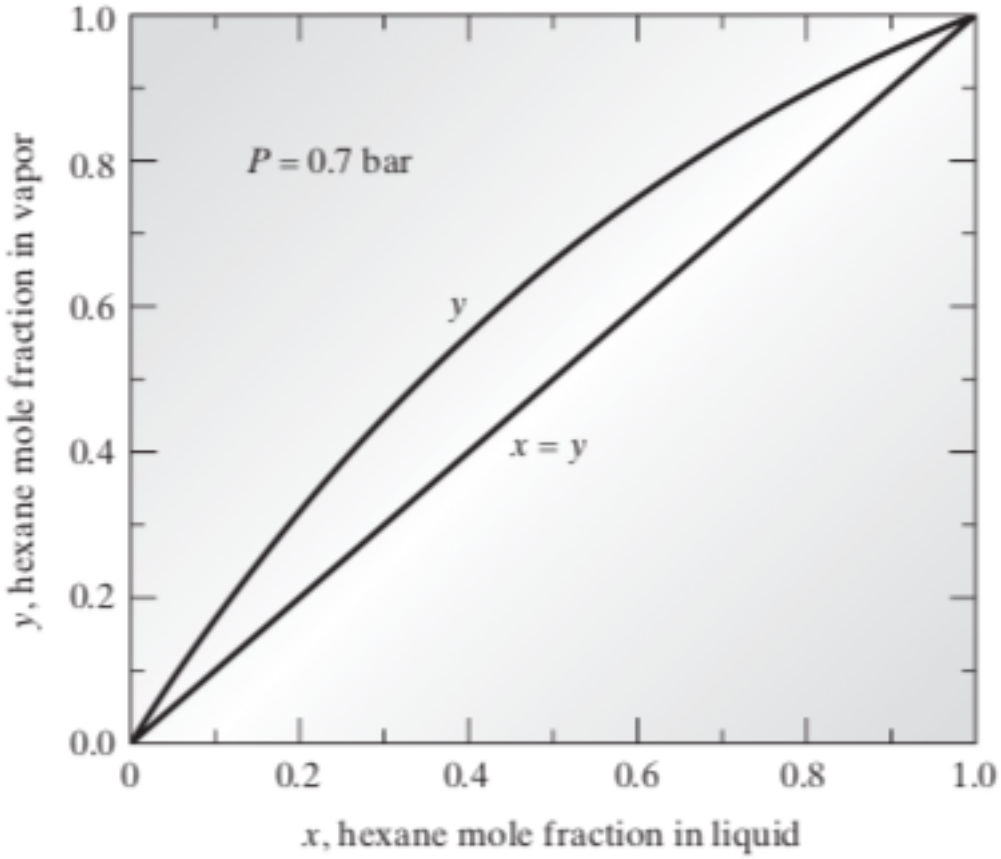
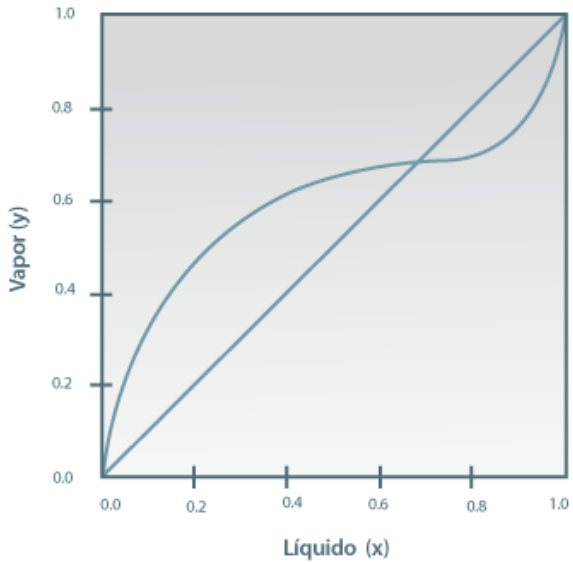


Diagrama y-x a P constante



Quando **a curva x e curva y se interceptam no diagrama y-x temos um ponto de azeótropo,** que significa que **não é possível haver separação por simples destilação.** Veja, abaixo, um diagrama contendo azeótropo:



Observe que o azeótropo aparecerá nos três tipos de diagramas. **O azeótropo clássico é encontrado na mistura água-etanol.**

Ainda nesta toada gostaria de apresentar a definição de volatilidade e volatilidade relativa:

Volatilidade (K): $K_i = \frac{y_i}{x_i}$

Volatilidade Relativa (α): $\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{\frac{y_i}{x_i}}{\frac{y_j}{x_j}}$

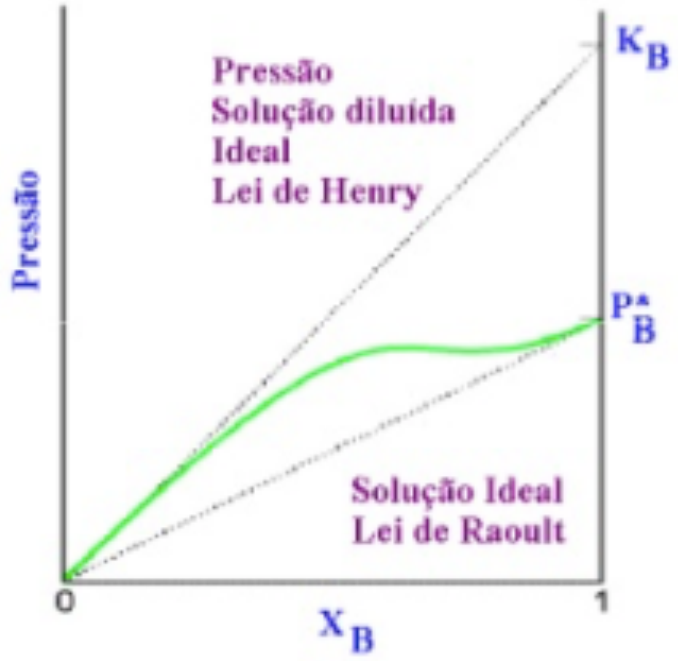
Caros alunos, **quanto maior for a volatilidade relativa entre duas espécies, maior é a facilidade de as duas serem separadas por destilação.**

6.6.2 – Lei de Henry

Esta é a lei que melhor descreve quando um gás está diluído em solução líquida. O gás e a solução são considerados ideais, e a relação é a seguinte:

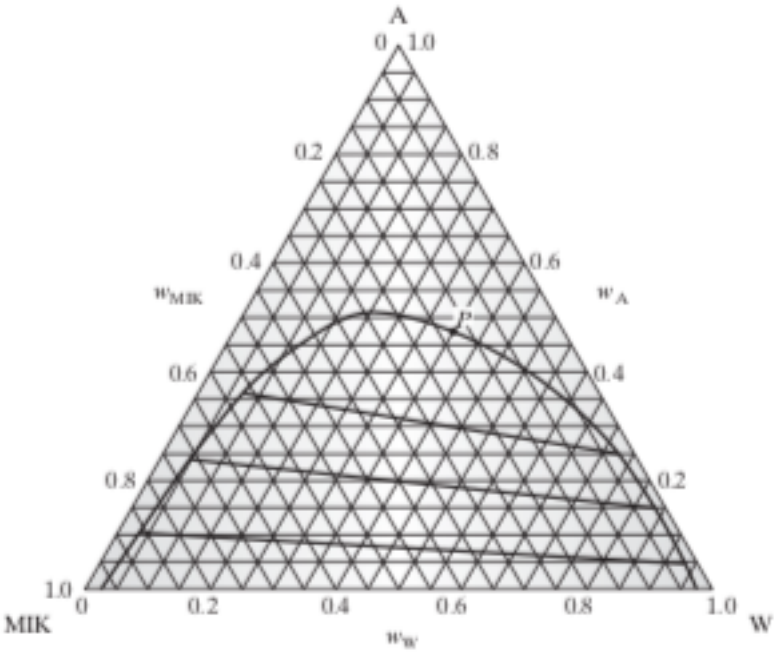
$$y_i P = x_i H$$

$$onde\ H\ é\ a\ constante\ de\ proporcionalidade\ de\ Henry$$



6.7 – Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)

No que diz respeito a **ELL**, vou me ater somente a diagramas ternários, que é o que mais cai nas provas de concursos. Apresentarei o **diagrama ternário**, apontando os principais pontos a serem memorizados:



O gráfico que quero que você compreenda é o triângulo equilátero acima. Nele, temos nos vértices três espécies diferentes (A, W e MIK).

Nas arestas temos as composições de cada espécie. **A curva dentro do triângulo é conhecida como curva de solubilidade**, sob a qual temos duas fases líquidas, uma rica em determinada substância de interesse (refinado) e outra pobre (extrato).

A região fora da curva é uma região onde não há separação de fases, ou seja, é uma mistura homogênea.

As linhas dentro da região contendo duas fases recebem o nome de linhas de amarração ou tie lines. As **tie lines permitem ao engenheiro saber a composição de cada substância em cada fase (refinado e extrato).** Basta que o usuário do diagrama vá às duas interseções das tie lines com a curva de solubilidade e rebata esses pontos às três arestas que representam as composições das respectivas substâncias.

7 – Considerações Finais

Chegamos ao final da nossa aula! Termodinâmica é uma disciplina muito densa, mas que sempre está nas provas para engenharia.

Não adianta se desesperar com o conteúdo, leia a aula, resolva as questões. Se errar volte para a teoria e veja os comentários às questões. Não tenha receio em ter que revisar essa aula duas ou três vezes. Na verdade, eu indico que você faça isso e tente resolver os exercícios sem olhar a resolução.

Quaisquer dúvidas, vocês podem entrar em contato comigo através do meu e-mail.

Bons estudos!!!

Carlos Nogueira

E-mail: carlosaugustonjr@gmail.com

QUESTÕES COMENTADAS

1. (*CESPE - 2019 - SLU-DF - Analista de Gestão de Resíduos Sólidos - Engenharia Química*) Com relação aos processos termodinâmicos que envolvem liberação e aproveitamento de energia, julgue o item que se segue.

Em um processo termodinâmico cíclico, isto é, que se origina e termina em um mesmo estado, a variação da energia interna é nula.

Comentários:

Isso mesmo, pela primeira lei da termodinâmica, chegamos à expressão para energia interna:

$$dU = 0$$

Gabarito: Correta.

2. (CESGRANRIO - 2018 - LIQUIGÁS - Profissional de Vendas - Júnior) Um gás ideal, inicialmente em (p_0 ,V_0 ,T_0), passa por um processo termodinâmico constituído por duas etapas: I) uma expansão isobárica até $2V_0$; II) uma compressão isotérmica até V_0 . Sendo (p_f ,T_f), respectivamente, a pressão e a temperatura ao fim do processo acima, podem ser escritas essas duas grandezas, em função de (p_0 ,T_0), como:

A) ($2p_0$, $2T_0$)

B) ($2p_0$, T_0)

C) (p_0 , T_0)

D) (p_0 , $2T_0$)

E) (p_0 /2, T_0)

Comentários:

Vamos considerar processo a processo, isso facilita a arrumação das equações.

I) Expansão isobárica:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1}$$

Onde $p_0 = p_1$ e $V_1 = 2V_0$. Encontremos T_1 como função das demais variáveis:

$$\frac{V_0}{T_0} = \frac{2V_0}{T_1} \therefore T_1 = 2T_0$$

II) Compressão isotérmica:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_f V_f}{T_f}$$

Onde $V_f = V_0$, $V_1 = 2V_0$, $\mathbf{T_f = T_1 = 2T_0}$, $p_1 = p_0$. Vamos, agora, calcular p_f:

$$p_0 2V_0 = p_f V_0 \therefore \boldsymbol{p_f = 2p_0}$$

Gabarito: Letra A.

3. (CESGRANRIO - 2018 - Petrobras - Químico de Petróleo Júnior) Uma máquina térmica opera em ciclos gerando um trabalho de W = 200 J/ciclo, absorvendo uma quantidade de calor Q_H = 1000 J/ciclo de uma fonte quente (T_H = 500 K) e rejeitando Q_C = 800 J/ciclo em uma fonte fria (T_C = 200 K). Determine se o ciclo é reversível ou irreversível, e calcule a variação de entropia no Universo, em J/K, a cada realização de um ciclo acima.

A) Irreversível; + 2,0

B) Reversível; - 2,0

C) Irreversível; 0

D) Irreversível; + 4,0

E) Reversível; 0

Comentários:

Para determinarmos se um ciclo é reversível ou irreversível, precisamos lançar mão da segunda lei da termodinâmica. A variação de entropia do universo é sinônimo de entropia gerada.

$$dS = 0 = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_C}{T_C} + S_{ger} = \frac{1000}{500} - \frac{800}{200} + S_{ger}$$

$$\boldsymbol{S_{ger} = +2,0\ J/K}$$

Desta forma, como tivemos um valor positivo de entropia gerada, trata-se de um processo irreversível.

Lembre-se, que para um processo ser considerado reversível, sua entropia gerada deve ser nula.

Gabarito: Letra A.

4. (COMPERVE - 2017 - UFRN - Engenheiro Químico) Uma máquina térmica real produz trabalho, transferindo energia em forma de calor de uma fonte quente, a 150 °C, para uma temperatura de 30 °C. O rendimento máximo é de aproximadamente

A) 28%

B) 40%

C) 20%

D) 80%

Comentários:

Quando uma questão cobrar de você o rendimento máximo, deve ser calculado o rendimento de Carnot, de acordo com a seguinte equação:

$$\eta = 1 - \frac{T_{frio}}{T_{quente}}$$

Lembre-se de sempre converter as temperaturas para Kelvin (K), somando 273:

$$\eta = 1 - \frac{30 + 273}{150 + 273} = 0{,}28$$

Multiplicando por 100 o resultado acima, obtemos um rendimento máximo de, aproximadamente, **28%.**

Gabarito: Letra A.

5. (COMPERVE - 2017 - UFRN - Engenheiro Químico) De acordo com a 2ª Lei da termodinâmica, quando ocorrem mudanças em um sistema fechado,

A) a entropia do sistema diminui quando o processo é reversível e aumenta quando é irreversível

B) a entropia não varia nos processos irreversíveis e tende a aumentar nos processos reversíveis

C) a entropia pode aumentar nos processos irreversíveis ou permanecer constante nos processos reversíveis, mas, nunca diminui.

D) a entropia do sistema tende a diminuir e a energia interna aumentar garantindo a reversibilidade da mudança no sistema.

Comentários:

Conforme vimos quando tratamos da segunda lei, a entropia do universo tende a aumentar nos processos irreversíveis ou ser nula em processos reversíveis. Contudo, jamais a variação de entropia do universo poderá ser negativa.

Atenção!!! A variação de entropia do sistema ou a variação de entropia da vizinhança podem ser negativas, apenas a do universo que não poderá ser.

Gabarito: Letra C.

6. (COMPERVE - 2017 - UFRN - Engenheiro Químico) Considere um sistema contendo um gás ideal, que sofre uma transformação isocórica. As expressões para o trabalho e o calor dessa transformação são, respectivamente:

A) $w = 0$ $q = n.R.T.ln\frac{V_F}{V_I}$

B) $w = n.\ C_v\ .\ \Delta T$ $q = 0$

C) $w = 0$ $q = n.\ C_v\ .\ \Delta T$

D) $w = n.R.T.ln\frac{V_F}{V_I}$ $q = n.\ C_P\ .\ \Delta T$

Comentários:

Aplicaremos a primeira lei da termodinâmica para um sistema fechado, que é regida pela seguinte equação:

$$dU = Q + W \therefore dU = nc_v dT \therefore W = -PdV$$

Se o processo é isocórico, $dV = 0$, logo $W = 0$.

Desta forma, $Q = n.c_v dT$.

Gabarito: Letra C.

7. (FUNDATEC - 2017 - IGP-RS - Perito Criminal - Química/ Engenharia Química) O aumento na entropia de um sistema representa:

A) Aumento da disponibilidade de energia.

B) Aumento da temperatura.

C) Diminuição da pressão.

D) Degradação da energia.

E) Degradação do Volume.

Comentários:

Como vimos da segunda lei da termodinâmica, o aumento de entropia do sistema pode ocorrer pela adição de calor (aumento da disponibilidade de energia), redução da temperatura da fonte quente ou ocorrência de irreversibilidades.

Gabarito: Letra A.

8. (FUNDATEC - 2017 - IGP-RS - Perito Criminal - Química/ Engenharia Química) Um processo no qual a temperatura da substância de trabalho permanece constante durante a sua expansão ou compressão é chamado processo:

A) Isotérmico.

B) Hiperbólico.

C) Adiabático.

D)Politrópico.

E) Isocórico.

Comentários:

Essa é muito fácil, pessoal, não dá para errar! Quando a temperatura é mantida constante, o processo é isotérmico.

Gabarito: Letra A.

9. (FUNDATEC - 2017 - IGP-RS - Perito Criminal - Química/ Engenharia Química) Em relação à quantidade de calor necessária para elevar a temperatura da massa unitária de gás através de um grau a volume constante, analise as assertivas abaixo e assinale V, se verdadeiras, ou F, se falsas.

( ) Calor específico a volume constante.

( ) Calor específico a pressão constante.

( ) Kilo Joule.

A ordem correta de preenchimento dos parênteses, de cima para baixo, é:

A) F – F – V.

B) F – V – V.

C) V – V – V.

D) V – F – F.

E) V – V – F.

Comentários:

A descrição do enunciado é a definição ipsis litteris do calor específico a volume constante (c_v). O primeiro item é verdadeiro e os demais são falsos.

A resposta correta é V-F-F.

Gabarito: Letra D.

10. (FUNDATEC - 2017 - IGP-RS - Perito Criminal - Química/ Engenharia Química) Em relação a um ciclo consistindo em uma pressão constante, um volume constante e dois processos isentrópicos, analise as assertivas abaixo:

I. Ciclo de Carnot.

II. Ciclo de Stirling.

III. Ciclo Otto.

IV. Ciclo Diesel.

Quais estão corretas?

A) Apenas I.

B) Apenas IV.

C) Apenas II e III.

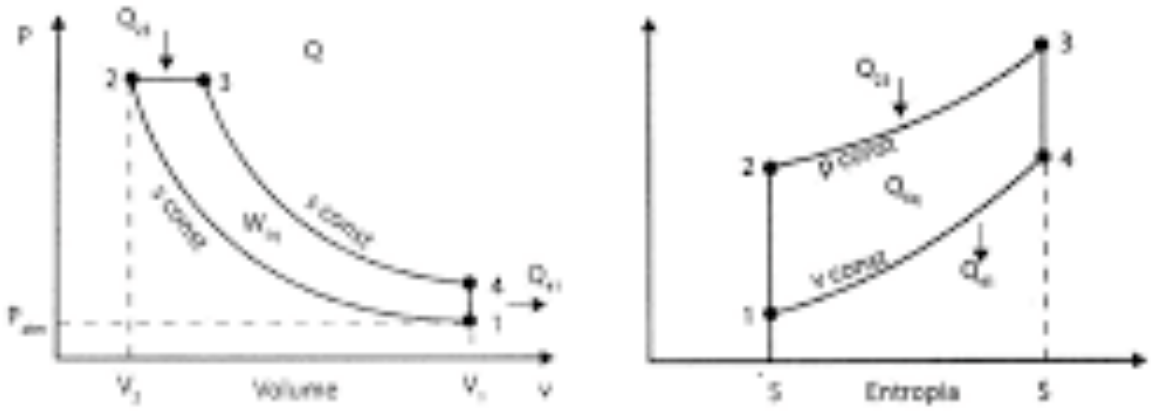
D) Apenas I, II e III.

E) I, II, III e IV.

Comentários:

Lembra-se quando disse que você deveria memorizar todos os diagramas P-V dos ciclos listados anteriormente?

Observe o diagrama do ciclo Diesel:

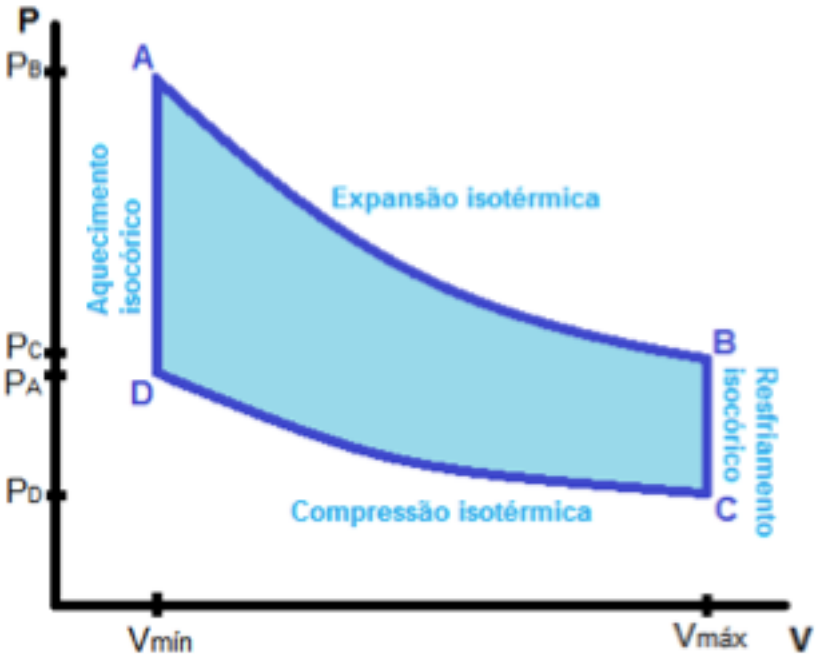


O processo 2-3 ocorre à pressão constante, o processo 4-1 ocorre à volume constante, e os processos 1-2 e 3-4 ocorrem à entropia constante.

O ciclo Carnot ocorre em duas etapas à temperatura constante e duas etapas à entropia constante.

O ciclo Otto ocorre em duas etapas à volume constante e duas etapas à entropia constante.

O ciclo Stirling ocorre segundo o diagrama abaixo:



Ou seja, consiste em dois processos isotérmicos e dois processos isocóricos. Tem pouco ocorrência em concursos públicos, e para resolver essa questão você só precisava conhecer os outros três ciclos. Todavia, não custa conhecer mais esse diagrama P-V.

Gabarito: Letra B.

11. (UFTM - 2016 - UFTM - Tecnólogo - Licenciaturas) Em relação à primeira lei da termodinâmica, analise as afirmativas abaixo: I. A energia interna de um sistema corresponde à soma das energias cinética e potencial das partículas que constituem um gás. II. Se o volume de um sistema (como um gás) é mantido constante, todo o calor recebido é convertido em trabalho, pois, nesse caso, não há variação da energia interna do sistema. III. Na prática não é possível que uma máquina térmica apresente 100% de eficiência, ou seja, uma máquina térmica real não é capaz de converter todo o calor recebido para trabalho. IV. Um processo adiabático é aquele em que o calor não pode entrar ou sair do sistema em função de um isolamento térmico. Assim a única troca possível de energia entre o sistema e o ambiente é através de trabalho. Em relação às afirmações, estão corretas EXCETO:

A) II

B) I

C) III

D) IV

Comentários:

Aqui vai uma questão conceitual, muito importante para consolidar o que você já aprendeu ao longo da aula. Vamos analisar item a item.

Item I: Correto. Isso mesmo, a energia interna é o somatório das energias relacionadas ao movimento e conformação espacial das partículas.

Item II: **Incorreto.** Ora, se o volume é mantido constante, o termo de trabalho PdV é igual a zero, ou seja, todo o calor recebido é usado para variar a energia interna do sistema.

Item III: Correto. Isso é o que descreve o enunciado de Kelvin-Planck, que vimos anteriormente.

Item IV: Correto. Isso mesmo, um sistema adiabático também pode ter sua fronteira conhecida como **diatérmica.**

Gabarito: Letra A.

12. (VUNESP - 2016 - MPE-SP - Analista Técnico Científico - Engenheiro Químico) Uma das maneiras de enunciar a 1ª Lei da Termodinâmica é: "a variação da energia do sistema tem que ser igual à energia transferida através das suas fronteiras com as vizinhanças". Assim, para um sistema fechado sem reação química, ela pode ser expressa pela equação:

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q + W$$

Sendo: ΔU: variação da energia interna (propriedade termodinâmica da substância); ΔE_k e ΔE_p : variações das energias cinética e potencial, respectivamente; Q: calor; W: trabalho que acompanha a variação no volume do sistema.

Aplicando-se a 1ª Lei da Termodinâmica e conhecendo-se as propriedades termodinâmicas da água (Tabela a seguir), pode-se estimar a quantidade de trabalho realizado e o calor necessário para uma massa de 1,0 kg de água líquida a 100 °C, contida em um cilindro por um êmbolo a uma pressão de 0,7 MPa, que é aquecida lentamente até ocupar todo o volume do cilindro. Neste momento, o sistema é uma mistura de líquido mais vapor. Transfere-se, então, mais calor ao sistema, até a água tornar-se vapor saturado a 180 °C.

Propriedades Termodinâmicas da Água Saturada

Pressão	Temperatura	Volume Específico		Energia Interna Específica	
P (MPa)	T (°C)	v_l (m^3/kg)	v_v (m^3/kg)	u_l (kJ/kg)	v_v (kJ/kg)
0,70	165	0,0011	0,30	696	2572
0,75	168	0,0011	0,26	709	2575
0,80	170	0,0011	0,24	720	2577
0,85	173	0,0011	0,23	731	2579
0,90	175	0,0011	0,22	742	2580
0,95	178	0,0011	0,21	752	2582
1,00	180	0,0011	0,20	762	2584

Assinale a alternativa que representa, correta e respectivamente, o valor do trabalho realizado e o calor recebido pelo sistema.

A) 0,14 kJ e 2,028 kJ.

B) 0,14 kJ e 0,14 kJ.

C) 14,0 kJ e 202,8 kJ.

D) 140,0 kJ e 140 kJ.

E) 140,0 kJ e 2028 kJ.

Comentários:

Nesta questão, a banca cobra do candidato saber como usar dados de tabelas termodinâmicas aplicadas ao balanço de energia.

A transformação foi subdividida em dois processos:

Processo 1(1-2): 1,0 kg de água líquida a 100 °C é aquecida a uma pressão constante de 0,7 MPa até preencher todo o volume do cilindro;

Processo 2(2-3): A mistura líquido-vapor resultante do processo 1 é aquecida até 180 °C, quando vira vapor saturado.

As componentes de energia cinética (ΔE_K) e energia potencial (ΔE_P) podem ser negligenciadas, em virtude de não termos variação de velocidade e/ou cota acentuadas.

Abaixo, segue uma tabela com as propriedades nos três pontos distintos (1, 2 e 3):

Ponto	P (MPa)	T (°C)	Fase	Volume Específico (m^3/kg)	Energia Interna Específica (kJ/kg)
1	0,1	100	Líquido saturado	0,0010	Não Fornecida
2	0,7	165	ELV	0,2 (igual ao ponto 3, completando todo o cilindro)	A ser calculada
3	1	180	Vapor saturado	0,2	2584

O trabalho já podemos calcular de posse dos volumes específicos dos pontos 1 e 2:

$$W_{1-2} = -mPdV = -1 \times 0{,}7 \times 10^6 \times (0{,}2 - 0{,}001) = -139{,}3\ kJ \cong -140\ kJ$$

O calor vamos calcular considerando que a energia interna inicial é aproximadamente 696 kJ/kg:

$$\Delta U = Q + W \therefore 1(2584 - 696) = Q - 140\ kJ \therefore Q = 2028\ kJ$$

Gabarito: Letra E.

13. (CESPE - 2019 - SLU-DF - Analista de Gestão de Resíduos Sólidos - Engenharia Química) Para um sistema formado por duas fases — uma líquida e outra vapor — em equilíbrio, em que x_i é a composição do componente i na fase líquida e y_i é a composição do componente i na fase vapor, define-se o termo volatilidade relativa $\left(\alpha = \frac{K_i}{K_j}\right)$ como o quociente entre as razões de equilíbrio de cada um dos componentes $\left(K_{i,j} = \frac{y_{i,j}}{x_{i,j}}\right)$.

A partir dessas informações, julgue o item a seguir.

Para uma mistura binária real com azeótropo de mínimo ponto de ebulição, se o componente mais volátil (i) for considerado como componente base, então a volatilidade relativa será tal que variará de valores inferiores à unidade (α < 1) a valores superiores à unidade (α > 1) ao ultrapassar o ponto azeotrópico.

Comentários:

Errado. Se o componente i é o mais volátil, o mesmo apresentará valor maior de K. Desta forma, ao passar do ponto azeotrópico, α será maior que 1,0.

Gabarito: Errado.

14. (CESPE - 2019 - SLU-DF - Analista de Gestão de Resíduos Sólidos - Engenharia Química) Com relação aos processos termodinâmicos que envolvem liberação e aproveitamento de energia, julgue o item que se segue.

No caso de um sistema formado por duas fases (α, β) e dois componentes (i, j), em que o componente i se encontra presente apenas na fase α, o potencial químico do componente i na fase β pode ser diferente de zero.

Comentários:

Certo. Claro, se o sistema está em equilíbrio, vimos que o potencial químico para determinada espécie é igual nas duas fases. Isso independe se há ou não aquela espécie química em determinada fase. Se na fase α há o componente i, logo o potencial químico será diferente de zero em ambas as fases.

Gabarito: Certo.

15. (CESPE - 2019 - SLU-DF - Analista de Gestão de Resíduos Sólidos - Engenharia Química) Com relação a gases reais e a desvio da idealidade, julgue o item a seguir.

Na equação do virial, usada na mistura de gases reais, os coeficientes dependem exclusivamente da temperatura.

Comentários:

Errado, caro aluno. Apresento, abaixo, a equação do Virial:

$$\frac{P\underline{V}}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{\underline{V}} + \frac{C(T)}{\underline{V}^2} + \cdots$$

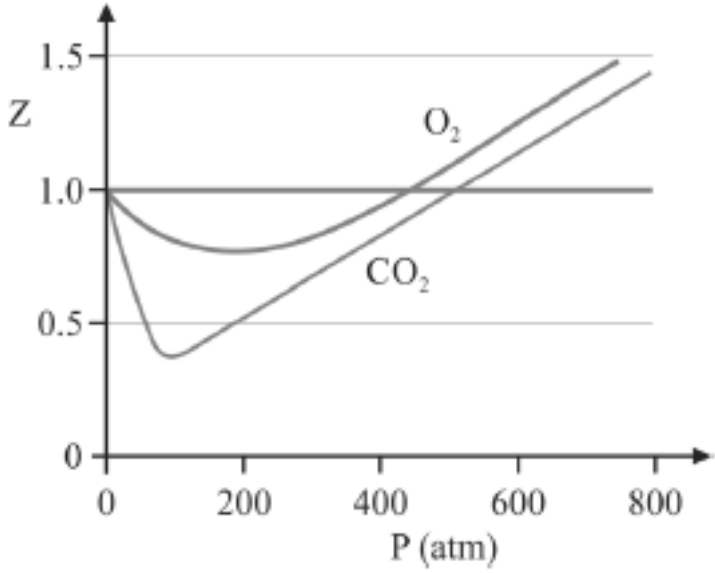
Se a questão tivesse levado em consideração uma espécie pura estaria correta.

Entretanto, foi abordada a aplicação da equação do Virial para uma mistura de gases reais, e, para esse caso, os coeficientes são dependentes da temperatura e da composição. Veja o coeficiente B, por exemplo:

$$B_{\text{mix}}(T, \underline{x}) = \sum_{\text{i}} \sum_{\text{j}} x_{\text{i}} x_{\text{j}} B_{\text{ij}}(T)$$

Gabarito: Errado.

16. (CESPE - 2018 - Polícia Federal - Perito Criminal Federal - Área 6)



O O_2 (g) produzido na decomposição de 4,00 mol de H_2O_2 foi coletado a uma pressão de 1,00 atm e uma temperatura de 300 K. Posteriormente, o gás foi comprimido adiabaticamente pelo deslocamento de um pistão móvel até que a pressão interna atingisse 300 atm. Imediatamente após a compressão, a temperatura verificada foi T_2.

A figura precedente mostra o gráfico do coeficiente de compressibilidade (Z) dos gases O_2 e CO_2 em função da pressão para a temperatura T_2. Considerando a situação hipotética apresentada e as informações fornecidas, que a constante universal dos gases seja igual a 0,082 atm × L × mol^{-1} × K^{-1}, que a 300 K e 1,00 atm o O_2 (g) e o CO_2 (g) apresentem comportamento de gás ideal, e que a 300 atm e a uma temperatura T_2 o O_2 (g) e o CO_2 (g) obedeçam a equação de estado de van der Waals expressa como: $p = \frac{R \cdot T}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$, julgue o item que segue.

A partir do gráfico apresentado, conclui-se que o CO_2 (g) apresenta a constante *b* na equação de van der Waals inferior à do O_2 (g).

Comentários:

Meus alunos, não se assuste com o tamanho do enunciado antes de saber o que de fato importa. Você lembra quando eu falei sobre o significado da constante b da eq. de van der Waal (VDW)?

Essa constante representa o volume molecular. O coeficiente de compressibilidade (Z) é definido pela seguinte equação:

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

O volume de um gás descrito por VDW é corrigido pela constante b, ou seja, o V(real) = V – b.

Para uma mesma pressão (P) e temperatura (T), observe que os valores de Z para o CO_2 são menores que para o O_2. Ora, se P e T são iguais e R é uma constante, logo, V(real) do CO_2 é menor, e isso ocorre em virtude de ter um coeficiente b maior.

Desta forma, o enunciado está equivocado ao dizer que o b do CO_2 é menor.

Gabarito: Errado.

17. (NUCEPE - 2018 - PC-PI - Perito Criminal – Química) Os fenômenos naturais podem ser compreendidos por meio das leis da Termodinâmica. Sobre elas e as propriedades da matéria NÃO é correto afirmar:

A) De acordo com a equação fundamental da Termodinâmica, a energia de Gibbs depende apenas da temperatura e da pressão.

B) A matéria sempre flui efetivamente de uma região de maior potencial químico para uma de menor até que os potenciais químicos das duas regiões se igualem.

C) A primeira Lei da Termodinâmica permite identificar os fenômenos naturais possíveis de acontecer.

D) A espontaneidade dos fenômenos naturais é prevista pela segunda Lei da Termodinâmica.

E) A solubilidade de um soluto em um solvente depende da composição da mistura.

Comentários:

Vamos analisar item a item.

Letra A: **Incorreta.** Como vimos, a definição de energia livre de Gibbs é a seguinte: G = H -TS, ou seja, depende da entalpia e da entropia também. A entalpia, por sua vez, depende da pressão e do volume também, além de depender da energia interna. Esse é o nosso gabarito.

Letra B: Correta. Enquanto houver gradiente de potencial químico, haverá transferência de massa até que o equilíbrio seja alcançado, igualando o potencial químico de determinada espécie em todas as fases.

Letra C: Correta. Isso mesmo, a primeira lei só é obedecida para processos possíveis. Processos impossíveis só são detectados pela segunda lei da termodinâmica.

Letra D: Correta. Vide explicação da letra C.

Letra E: Correta. A solubilidade é a razão de composições em determinada fase.

Gabarito: Letra A.

18. (NUCEPE - 2018 - PC-PI - Perito Criminal – Química) No laboratório de controle de qualidade de uma indústria petroquímica, equivocadamente uma amostra de benzeno puro foi misturada à outra de hexano, também puro. Com o objetivo de determinar a composição molar da mistura, uma pequena amostra foi transferida para recipiente fechado e mantida a 25 °C até que o equilíbrio líquido-vapor fosse estabelecido. Então, o vapor da mistura foi analisado por cromatografia gasosa, que indicou haver 25 %, em mol, de hexano. Considerando o sistema ideal e que a pressão de vapor do hexano puro é 135 mmHg e do benzeno é 95,1 mmHg, a 25 °C, assinale a alternativa que contem a porcentagem molar de hexano no líquido em equilíbrio com o vapor a 25 °C.

A) 19%

B) 75%

C) 50%

D) 25%

E) 10%

Comentários:

Na questão foi pedido para considerar o sistema ideal, ou seja, ambas as fases ideais. Podemos, portanto, considerar a lei de Raoult como válida:

$$x_{hexano}P^{vap} = y_{hexano}P$$

$$x_{hexano}135 = 0{,}25P \therefore P = 540x_{hexano}$$

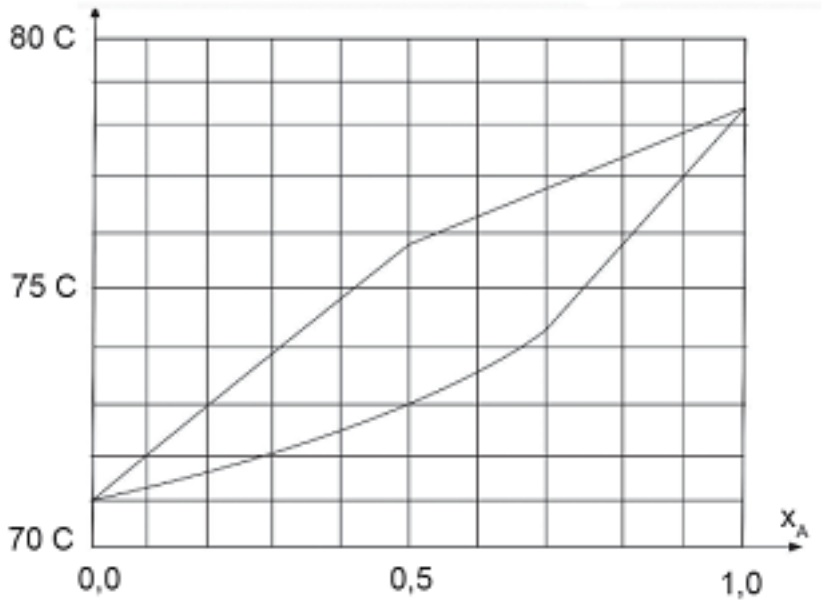
$$x_{benzeno}P^{vap} = y_{benzeno}P$$

$$(1 - x_{hexano})95{,}1 = (1 - 0{,}25)P \therefore 95{,}1 - 95{,}1x_{hexano} = 0{,}75 \times 540x_{hexano}$$

$$\boldsymbol{x_{hexano} = 0,19 = 19\%}$$

Gabarito: Letra A.

19. (CESGRANRIO - 2018 - Petrobras - Químico de Petróleo Júnior) O diagrama de ponto de ebulição da Figura é dado em função da concentração da substância A na mistura A-B.



Qual é a razão entre a concentração molar de A na fase vapor, em relação à líquida para a isoterma de 73°C (fator K)?

A) 0

B) 0,2

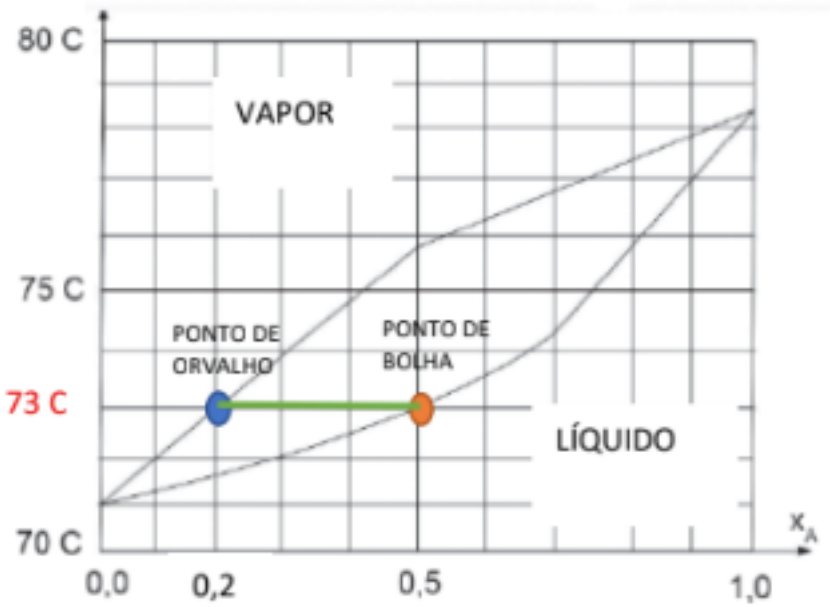
C) 0,4

D) 0,8

E) 11,0

Comentários:

Caro aluno, é importante frisar que em diagramas T-x e P-x, a região correspondente a líquido e vapor são diferentes. No T-x, a região de vapor se encontra na parte superio e a região de líquido se encontra na parte inferior. No diagrama P-x acontece o contrário. Para resolução desta questão, vamos usar o método do gráfico, já especificando as regiões líquido e vapor no gráfico e os respectivos pontos de bolha e de orvalho para a temperatura de 73 °C.



A partir do que foi indicado no gráfico, podemos constatar que a fração molar de A na fase vapor corresponde a 0,2, que indica o ponto de orvalho, e a fração molar de A na fase líquida corresponde a 0,5, que indica o ponto de bolha. Desta forma, o fator K (volatilidade absoluta de A) é a razão da fração molar na fase vapor pela fração molar na fase líquida:

$$K = \frac{y_A}{x_A} = \frac{0,2}{0,5} = 0,4$$

Gabarito: Letra C.

20. (FUNRIO - 2017 - SESAU-RO - Engenheiro Químico) Sobre a Lei de Raoult as seguintes afirmativas são verdadeiras, EXCETO:

A) a fase vapor é considerada gás ideal.

B) a fase líquida é considerada gás ideal.

C) o coeficiente de fugacidade dos compostos na fase gás é igual a 1.

D) o coeficiente de atividade dos compostos na fase líquida é igual a 1.

E) pode ser utilizada para descrever o comportamento de equilíbrio líquido-vapor de alguns sistemas.

Comentários:

Questão conceitual para consolidar o que foi aprendido de ELV.

Letra A: Correta.

Letra B: **Incorreta**. A fase líquida é considerada uma solução ideal, não gás ideal.

Letra C: Correta. Isso mesmo.

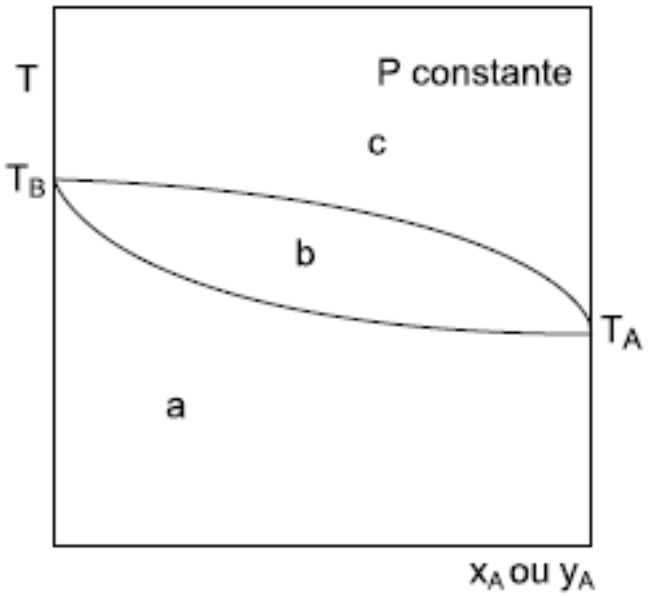
Letra D: Correta.

Letra E: Correta.

Gabarito: Letra B.

21. (VUNESP - 2016 - MPE-SP - Analista Técnico Científico - Engenheiro Químico) A destilação é uma operação unitária que tem por objetivo separar os constituintes de uma mistura líquida por meio da diferença de volatilidade. No desenvolvimento de projetos de colunas de destilação para a separação de compostos binários (A e B), a figura a seguir é bastante prática e amplamente utilizada.

Diagrama isobárico da temperatura em função da fração molar do componente A.



Com relação à figura apresentada, é correto afirmar que

A) T_A é a temperatura de ebulição do componente menos volátil.

B) a curva superior representa o ponto de bolha da mistura, ou seja, o início da condensação por resfriamento, e a curva inferior representa o pondo de orvalho da mistura, ou seja, o início da vaporização por aquecimento.

C) na região b, tem-se uma mistura de A e B na fase líquida, enquanto na região c, tem-se uma mistura de A e B, na fase vapor.

D) para garantir a separação de A e B por diferença de volatilidade, basta que o processo ocorra entre as temperaturas T_A e T_B, qualquer que seja a composição da mistura binária.

E) para uma determinada temperatura de operação entre T_A e T_B, é possível estimar a composição da mistura tanto na fase líquida quanto na fase vapor.

Comentários:

Mais uma questão conceitual de ELV:

Letra A: Incorreta. Essa é a temperatura do componente mais volátil, pois a uma menor temperatura entra em ebulição.

Letra B: Incorreta. A curva superior do diagrama T-x,y é o ponto de orvalho.

Letra C: Incorreta. Na região b há duas fases, uma líquida e outra vapor.

Letra D: Incorreta. Estaria correta se não falasse para qualquer composição. Na verdade, há uma faixa de composição específica onde ocorre separação.

Letra E: Correta.

Gabarito: Letra E.

22. (IADES - 2016 - PC-DF - Perito Criminal - Química) A segunda lei da termodinâmica estabelece que a energia do universo aumenta em um processo espontâneo e mantém-se invariável em um processo de equilíbrio. Acerca desse tema, é correto afirmar que, para um processo

A) espontâneo, $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} - \Delta S_{viz} > 0$.

B) espontâneo, $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} > 0$.

C) espontâneo, $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} \times \Delta S_{viz} > 0$.

D) de equilíbrio, $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} - \Delta S_{viz} < 0$.

E) de equilíbrio, $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} - \Delta S_{viz} = 0$.

Comentários:

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, Sger = ΔSuniv = ΔSsis +ΔSviz > 0 para processos espontâneos ou no equilíbrio. A única alternativa que condiz com a segunda lei é a letra B.

Gabarito: Letra B.

23. (IDECAN - 2015 - INMETRO - Pesquisador - Tecnologista em Metrologia e Qualidade - Engenharia Química) Considerando a fórmula de energia livre de *Gibbs*, sendo $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$, é correto afirmar que se

A) $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$, então ΔG é sempre positivo e o processo é espontâneo.

B) $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$, então ΔG é sempre negativo e o processo é espontâneo.

C) $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$, então ΔG é positivo e espontâneo em altas temperaturas.

D) ΔH < 0 e ΔS < 0, então ΔG é negativo e não espontâneo em baixas temperaturas.

E) o ΔG for igual a zero, o sistema está em desequilíbrio à temperatura e pressão constante.

Comentários:

As alternativas trazem uma análise sobre o ΔG em relação à espontaneidade de um processo. Como você já viu ao longo de toda a teoria, ΔG < 0 leva a um processo espontâneo, conforme apontado pela alternativa B.

Gabarito: Letra B.

24. (CESGRANRIO - 2012 - Petrobras - Engenheiro de Processamento Júnior-2012) Considere um gás que obedece à equação de estado de van der Waals:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

onde a, b e R são constantes, p é a pressão, T a temperatura absoluta, e v o volume molar do gás.
Em comparação com o modelo do gás ideal, o modelo de van der Waals, através do parâmetro b, presente na equação de estado, passa a considera

A) a energia cinética média das moléculas do gás

B) as forças de atração entre as moléculas do gás

C) as transformações irreversíveis

D) o volume ocupado pelas moléculas do gás

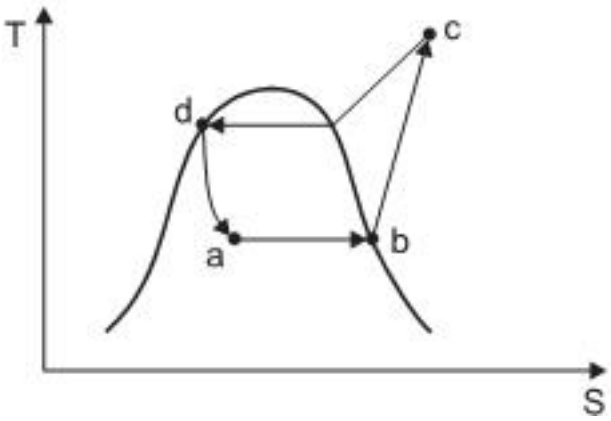
E) as moléculas poliatômicas do gás

Comentários:

Como vimos na teoria, a representa as forças de atração/repulsão e b representa o volume das moléculas.

Gabarito: Letra D.

25. (CESGRANRIO - 2014 - Petrobras - Engenheiro de Processamento Júnior-2014) A Figura a seguir apresenta o diagrama TS de um ciclo de refrigeração com válvula de expansão. Nesse processo, deseja-se que a taxa de refrigeração seja de 2.400kJ/s.



Se as entalpias dos pontos b, c e d são 3.500 kJ/kg, 5.000 kJ/kg e 500 kJ/kg, respectivamente, a vazão do fluido refrigerante (em kg/s) é de

A) 0,30

B) 0,53

C) 0,80

D) 1,25

E) 1,67

Comentários:

Boa questão de ciclo de refrigeração para finalizar nossa bateria de exercícios.

Propositalmente, a banca deixou de informa a entalpia específica do ponto a. Ela deseja que o candidato saiba que entre d e a há uma válvula, e que a mesma se comporta isentalpicamente, logo, $H_A = H_D = 500$ kJ/kg.

A taxa de refrigeração ocorre no evaporador, entre os pontos a e b, conforme equação a seguir:

$$Q = m(H_b - H_a) \therefore 2400 = m(3500 - 500)$$

$$m = 0{,}8\ kg/s$$

Gabarito: Letra C.

LISTA DE QUESTÕES

1. (*CESPE - 2019 - SLU-DF - Analista de Gestão de Resíduos Sólidos - Engenharia Química*) Com relação aos processos termodinâmicos que envolvem liberação e aproveitamento de energia, julgue o item que se segue.

Em um processo termodinâmico cíclico, isto é, que se origina e termina em um mesmo estado, a variação da energia interna é nula.

2. (CESGRANRIO - 2018 - LIQUIGÁS - Profissional de Vendas - Júnior) Um gás ideal, inicialmente em (p_0 ,V_0 ,T_0), passa por um processo termodinâmico constituído por duas etapas: I) uma expansão isobárica até $2V_0$; II) uma compressão isotérmica até V_0 . Sendo (p_f ,T_f), respectivamente, a pressão e a temperatura ao fim do processo acima, podem ser escritas essas duas grandezas, em função de (p_0 ,T_0), como:

A) ($2p_0$, $2T_0$)

B) ($2p_0$, T_0)

C) (p_0 , T_0)

D) (p_0 , $2T_0$)

E) (p_0 /2, T_0)

3. (CESGRANRIO - 2018 - Petrobras - Químico de Petróleo Júnior) Uma máquina térmica opera em ciclos gerando um trabalho de W = 200 J/ciclo, absorvendo uma quantidade de calor Q_H = 1000 J/ciclo de uma fonte quente (T_H = 500 K) e rejeitando Q_C = 800 J/ciclo em uma fonte fria (T_C = 200 K). Determine se o ciclo é reversível ou irreversível, e calcule a variação de entropia no Universo, em J/K, a cada realização de um ciclo acima.

A) Irreversível; + 2,0

B) Reversível; - 2,0

C) Irreversível; 0

D) Irreversível; + 4,0

E) Reversível; 0

4. (COMPERVE - 2017 - UFRN - Engenheiro Químico) Uma máquina térmica real produz trabalho, transferindo energia em forma de calor de uma fonte quente, a 150 °C, para uma temperatura de 30 °C. O rendimento máximo é de aproximadamente

A) 28%

B) 40%

C) 20%

D) 80%

5. (COMPERVE - 2017 - UFRN - Engenheiro Químico) De acordo com a 2ª Lei da termodinâmica, quando ocorrem mudanças em um sistema fechado,

A) a entropia do sistema diminui quando o processo é reversível e aumenta quando é irreversível

B) a entropia não varia nos processos irreversíveis e tende a aumentar nos processos reversíveis

C) a entropia pode aumentar nos processos irreversíveis ou permanecer constante nos processos reversíveis, mas, nunca diminui.

D) a entropia do sistema tende a diminuir e a energia interna aumentar garantindo a reversibilidade da mudança no sistema.

6. (COMPERVE - 2017 - UFRN - Engenheiro Químico) Considere um sistema contendo um gás ideal, que sofre uma transformação isocórica. As expressões para o trabalho e o calor dessa transformação são, respectivamente:

A) $w = 0$ $q = n.R.T.ln\frac{V_F}{V_I}$

B) $w = n.\ C_v\ .\ \Delta T$ $q = 0$

C) $w = 0$ $q = n.\ C_v\ .\ \Delta T$

D) $w = n.R.T.ln\frac{V_F}{V_I}$ $q = n.\ C_P\ .\ \Delta T$

7. (FUNDATEC - 2017 - IGP-RS - Perito Criminal - Química/ Engenharia Química) O aumento na entropia de um sistema representa:

A) Aumento da disponibilidade de energia.

B) Aumento da temperatura.

C) Diminuição da pressão.

D) Degradação da energia.

E) Degradação do Volume.

8. (FUNDATEC - 2017 - IGP-RS - Perito Criminal - Química/ Engenharia Química) Um processo no qual a temperatura da substância de trabalho permanece constante durante a sua expansão ou compressão é chamado processo:

A) Isotérmico.

B) Hiperbólico.

C) Adiabático.

D)Politrópico.

E) Isocórico.

9. (FUNDATEC - 2017 - IGP-RS - Perito Criminal - Química/ Engenharia Química) Em relação à quantidade de calor necessária para elevar a temperatura da massa unitária de gás através de um grau a volume constante, analise as assertivas abaixo e assinale V, se verdadeiras, ou F, se falsas.

( ) Calor específico a volume constante.

( ) Calor específico a pressão constante.

( ) Kilo Joule.

A ordem correta de preenchimento dos parênteses, de cima para baixo, é:

A) F – F – V.

B) F – V – V.

C) V – V – V.

D) V – F – F.

E) V – V – F.

10. (FUNDATEC - 2017 - IGP-RS - Perito Criminal - Química/ Engenharia Química) Em relação a um ciclo consistindo em uma pressão constante, um volume constante e dois processos isentrópicos, analise as assertivas abaixo:

I. Ciclo de Carnot.

II. Ciclo de Stirling.

III. Ciclo Otto.

IV. Ciclo Diesel.

Quais estão corretas?

A) Apenas I.

B) Apenas IV.

C) Apenas II e III.

D) Apenas I, II e III.

E) I, II, III e IV.

11. (UFTM - 2016 - UFTM - Tecnólogo - Licenciaturas) Em relação à primeira lei da termodinâmica, analise as afirmativas abaixo: I. A energia interna de um sistema corresponde à soma das energias cinética e potencial das partículas que constituem um gás. II. Se o volume de um sistema (como um gás) é mantido constante, todo o calor recebido é convertido em trabalho, pois, nesse caso, não há variação da energia interna do sistema. III. Na prática não é possível que uma máquina térmica apresente 100% de eficiência, ou seja, uma máquina térmica real não é capaz de converter todo o calor recebido para trabalho. IV. Um processo adiabático é aquele em que o calor não pode entrar ou sair do sistema em função de um isolamento térmico. Assim a única troca possível de energia entre o sistema e o ambiente é através de trabalho. Em relação às afirmações, estão corretas EXCETO:

A) II

B) I

C) III

D) IV

12. (VUNESP - 2016 - MPE-SP - Analista Técnico Científico - Engenheiro Químico) Uma das maneiras de enunciar a 1ª Lei da Termodinâmica é: "a variação da energia do sistema tem que ser igual à energia transferida através das suas fronteiras com as vizinhanças". Assim, para um sistema fechado sem reação química, ela pode ser expressa pela equação:

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q + W$$

Sendo: ΔU: variação da energia interna (propriedade termodinâmica da substância); ΔE_k e ΔE_p : variações das energias cinética e potencial, respectivamente; Q: calor; W: trabalho que acompanha a variação no volume do sistema.

Aplicando-se a 1ª Lei da Termodinâmica e conhecendo-se as propriedades termodinâmicas da água (Tabela a seguir), pode-se estimar a quantidade de trabalho realizado e o calor necessário para uma massa de 1,0 kg de água líquida a 100 °C, contida em um cilindro por um êmbolo a uma pressão de 0,7 MPa, que é aquecida lentamente até ocupar todo o volume do cilindro. Neste momento, o sistema é uma mistura de líquido mais vapor. Transfere-se, então, mais calor ao sistema, até a água tornar-se vapor saturado a 180 °C.

Propriedades Termodinâmicas da Água Saturada

Pressão	Temperatura	Volume Específico		Energia Interna Específica	
P (MPa)	T (°C)	v_l (m^3/kg)	v_v (m^3/kg)	u_l (kJ/kg)	v_v (kJ/kg)
0,70	165	0,0011	0,30	696	2572
0,75	168	0,0011	0,26	709	2575
0,80	170	0,0011	0,24	720	2577
0,85	173	0,0011	0,23	731	2579
0,90	175	0,0011	0,22	742	2580
0,95	178	0,0011	0,21	752	2582
1,00	180	0,0011	0,20	762	2584

Assinale a alternativa que representa, correta e respectivamente, o valor do trabalho realizado e o calor recebido pelo sistema.

A) 0,14 kJ e 2,028 kJ.

B) 0,14 kJ e 0,14 kJ.

C) 14,0 kJ e 202,8 kJ.

D) 140,0 kJ e 140 kJ.

E) 140,0 kJ e 2028 kJ.

13. (CESPE - 2019 - SLU-DF - Analista de Gestão de Resíduos Sólidos - Engenharia Química) Para um sistema formado por duas fases — uma líquida e outra vapor — em equilíbrio, em que x_i é a composição do componente i na fase líquida e y_i é a composição do componente i na fase vapor, define-se o termo volatilidade relativa $\left(\alpha = \frac{K_i}{K_j}\right)$ como o quociente entre as razões de equilíbrio de cada um dos componentes $\left(K_{i,j} = \frac{y_{i,j}}{x_{i,j}}\right)$.

A partir dessas informações, julgue o item a seguir.

Para uma mistura binária real com azeótropo de mínimo ponto de ebulição, se o componente mais volátil (i) for considerado como componente base, então a volatilidade relativa será tal que variará de valores inferiores à unidade ($\alpha < 1$) a valores superiores à unidade ($\alpha > 1$) ao ultrapassar o ponto azeotrópico.

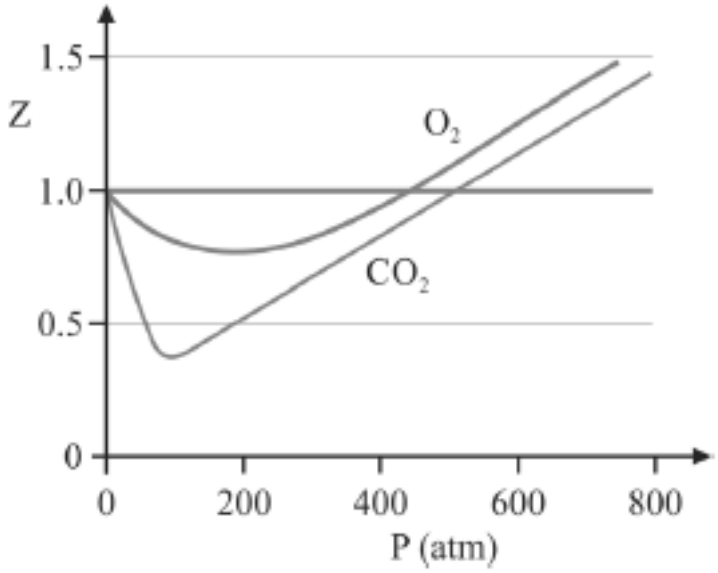
14. (CESPE - 2019 - SLU-DF - Analista de Gestão de Resíduos Sólidos - Engenharia Química) Com relação aos processos termodinâmicos que envolvem liberação e aproveitamento de energia, julgue o item que se segue.

No caso de um sistema formado por duas fases (α, β) e dois componentes (i, j), em que o componente i se encontra presente apenas na fase α, o potencial químico do componente i na fase β pode ser diferente de zero.

15. (CESPE - 2019 - SLU-DF - Analista de Gestão de Resíduos Sólidos - Engenharia Química) Com relação a gases reais e a desvio da idealidade, julgue o item a seguir.

Na equação do virial, usada na mistura de gases reais, os coeficientes dependem exclusivamente da temperatura.

16. (CESPE - 2018 - Polícia Federal - Perito Criminal Federal - Área 6)



O O_2 (g) produzido na decomposição de 4,00 mol de H_2O_2 foi coletado a uma pressão de 1,00 atm e uma temperatura de 300 K. Posteriormente, o gás foi comprimido adiabaticamente pelo deslocamento de um pistão móvel até que a pressão interna atingisse 300 atm. Imediatamente após a compressão, a temperatura verificada foi T_2.

A figura precedente mostra o gráfico do coeficiente de compressibilidade (Z) dos gases O_2 e CO_2 em função da pressão para a temperatura T_2. Considerando a situação hipotética apresentada e as informações fornecidas, que a constante universal dos gases seja igual a 0,082 atm × L × mol^{-1} × K^{-1}, que a 300 K e 1,00 atm o O_2 (g) e o CO_2 (g) apresentem comportamento de gás ideal, e que a 300 atm e a uma temperatura T_2 o O_2 (g) e o CO_2 (g)

obedeçam a equação de estado de van der Waals expressa como: $p = \frac{R \cdot T}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$, julgue o item que segue.

A partir do gráfico apresentado, conclui-se que o CO_2 (g) apresenta a constante *b* na equação de van der Waals inferior à do O_2 (g).

17. (NUCEPE - 2018 - PC-PI - Perito Criminal – Química) Os fenômenos naturais podem ser compreendidos por meio das leis da Termodinâmica. Sobre elas e as propriedades da matéria NÃO é correto afirmar:

A) De acordo com a equação fundamental da Termodinâmica, a energia de Gibbs depende apenas da temperatura e da pressão.

B) A matéria sempre flui efetivamente de uma região de maior potencial químico para uma de menor até que os potenciais químicos das duas regiões se igualem.

C) A primeira Lei da Termodinâmica permite identificar os fenômenos naturais possíveis de acontecer.

D) A espontaneidade dos fenômenos naturais é prevista pela segunda Lei da Termodinâmica.

E) A solubilidade de um soluto em um solvente depende da composição da mistura.

18. (NUCEPE - 2018 - PC-PI - Perito Criminal – Química) No laboratório de controle de qualidade de uma indústria petroquímica, equivocadamente uma amostra de benzeno puro foi misturada à outra de hexano, também puro. Com o objetivo de determinar a composição molar da mistura, uma pequena amostra foi transferida para recipiente fechado e mantida a 25 °C até que o equilíbrio líquido-vapor fosse estabelecido. Então, o vapor da mistura foi analisado por cromatografia gasosa, que indicou haver 25 %, em mol, de hexano. Considerando o sistema ideal e que a pressão de vapor do hexano puro é 135 mmHg e do benzeno é 95,1 mmHg, a 25 °C, assinale a alternativa que contem a porcentagem molar de hexano no líquido em equilíbrio com o vapor a 25 °C.

A) 19%

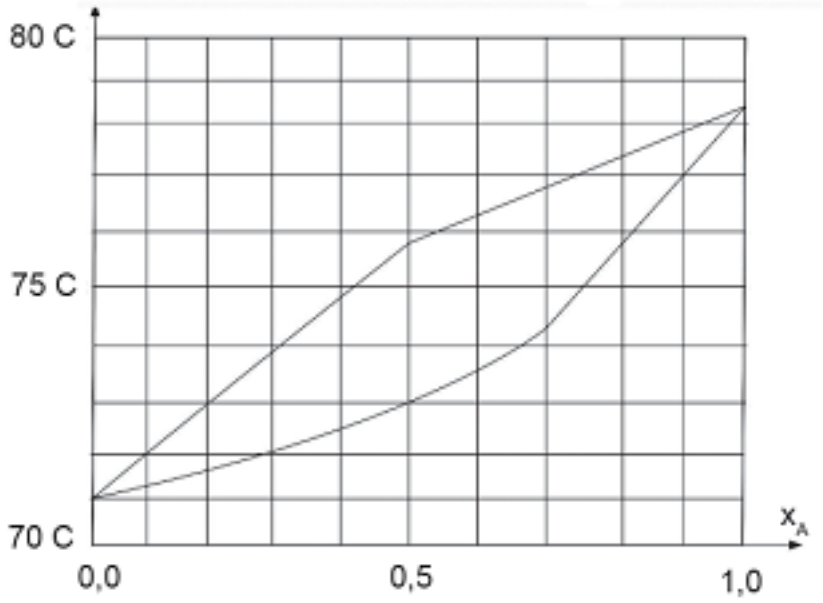
B) 75%

C) 50%

D) 25%

E) 10%

19. (CESGRANRIO - 2018 - Petrobras - Químico de Petróleo Júnior) O diagrama de ponto de ebulição da Figura é dado em função da concentração da substância A na mistura A-B.



Qual é a razão entre a concentração molar de A na fase vapor, em relação à líquida para a isoterma de 73°C (fator K)?

A) 0

B) 0,2

C) 0,4

D) 0,8

E) 11,0

20. (FUNRIO - 2017 - SESAU-RO - Engenheiro Químico) Sobre a Lei de Raoult as seguintes afirmativas são verdadeiras, EXCETO:

A) a fase vapor é considerada gás ideal.

B) a fase líquida é considerada gás ideal.

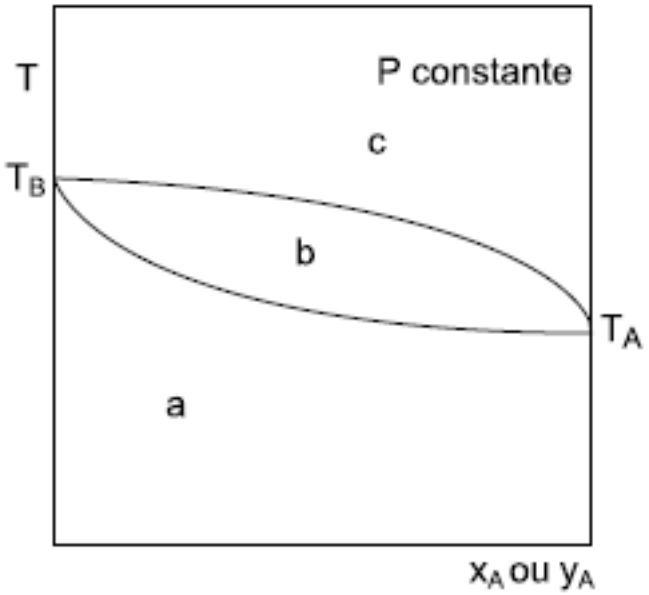
C) o coeficiente de fugacidade dos compostos na fase gás é igual a 1.

D) o coeficiente de atividade dos compostos na fase líquida é igual a 1.

E) pode ser utilizada para descrever o comportamento de equilíbrio líquido-vapor de alguns sistemas.

21. (VUNESP - 2016 - MPE-SP - Analista Técnico Científico - Engenheiro Químico) A destilação é uma operação unitária que tem por objetivo separar os constituintes de uma mistura líquida por meio da diferença de volatilidade. No desenvolvimento de projetos de colunas de destilação para a separação de compostos binários (A e B), a figura a seguir é bastante prática e amplamente utilizada.

Diagrama isobárico da temperatura em função da fração molar do componente A.



Com relação à figura apresentada, é correto afirmar que

A) T_A é a temperatura de ebulição do componente menos volátil.

B) a curva superior representa o ponto de bolha da mistura, ou seja, o início da condensação por resfriamento, e a curva inferior representa o pondo de orvalho da mistura, ou seja, o início da vaporização por aquecimento.

C) na região b, tem-se uma mistura de A e B na fase líquida, enquanto na região c, tem-se uma mistura de A e B, na fase vapor.

D) para garantir a separação de A e B por diferença de volatilidade, basta que o processo ocorra entre as temperaturas T_A e T_B, qualquer que seja a composição da mistura binária.

E) para uma determinada temperatura de operação entre T_A e T_B, é possível estimar a composição da mistura tanto na fase líquida quanto na fase vapor.

22. (IADES - 2016 - PC-DF - Perito Criminal - Química) A segunda lei da termodinâmica estabelece que a energia do universo aumenta em um processo espontâneo e mantém-se invariável em um processo de equilíbrio. Acerca desse tema, é correto afirmar que, para um processo

A) espontâneo, $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} - \Delta S_{viz} > 0$.

B) espontâneo, $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} > 0$.

C) espontâneo, $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} \times \Delta S_{viz} > 0$.

D) de equilíbrio, $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} - \Delta S_{viz} < 0$.

E) de equilíbrio, $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} - \Delta S_{viz} = 0$.

23. (IDECAN - 2015 - INMETRO - Pesquisador - Tecnologista em Metrologia e Qualidade - Engenharia Química) Considerando a fórmula de energia livre de *Gibbs*, sendo $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$, é correto afirmar que se

A) $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$, então ΔG é sempre positivo e o processo é espontâneo.

B) $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$, então ΔG é sempre negativo e o processo é espontâneo.

C) $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$, então ΔG é positivo e espontâneo em altas temperaturas.

D) $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$, então ΔG é negativo e não espontâneo em baixas temperaturas.

E) o ΔG for igual a zero, o sistema está em desequilíbrio à temperatura e pressão constante.

24. (CESGRANRIO - 2012 - Petrobras - Engenheiro de Processamento Júnior-2012) Considere um gás que obedece à equação de estado de van der Waals:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

onde a, b e R são constantes, p é a pressão, T a temperatura absoluta, e v o volume molar do gás.
Em comparação com o modelo do gás ideal, o modelo de van der Waals, através do parâmetro b, presente na equação de estado, passa a considera

A) a energia cinética média das moléculas do gás

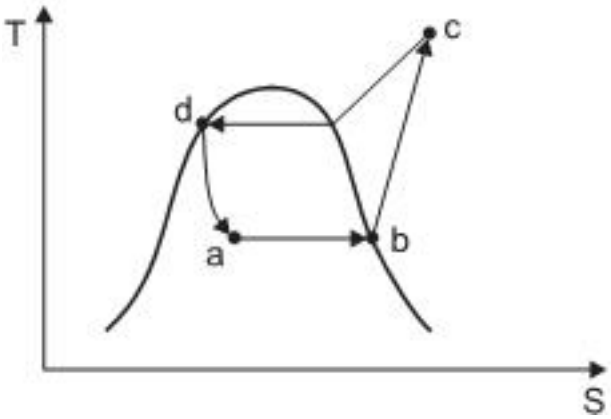
B) as forças de atração entre as moléculas do gás

C) as transformações irreversíveis

D) o volume ocupado pelas moléculas do gás

E) as moléculas poliatômicas do gás

25. (CESGRANRIO - 2014 - Petrobras - Engenheiro de Processamento Júnior-2014) A Figura a seguir apresenta o diagrama TS de um ciclo de refrigeração com válvula de expansão. Nesse processo, deseja-se que a taxa de refrigeração seja de 2.400kJ/s.



Se as entalpias dos pontos b, c e d são 3.500 kJ/kg, 5.000 kJ/kg e 500 kJ/kg, respectivamente, a vazão do fluido refrigerante (em kg/s) é de

A) 0,30

B) 0,53

C) 0,80

D) 1,25

E) 1,67

GABARITO

1. CORRETA
2. A
3. A
4. A
5. C
6. C
7. A
8. A
9. D
10. B
11. A
12. E
13. INCORRETA
14. CORRETA
15. INCORRETA
16. INCORRETA
17. A
18. A
19. C
20. B
21. E
22. B
23. B
24. D
25. C

ESSA LEI TODO MUNDO CONHECE:
PIRATARIA É CRIME.

Mas é sempre bom revisar o porquê e como você pode ser prejudicado com essa prática.

1. Professor investe seu tempo para elaborar os cursos e o site os coloca à venda.

2. Pirata divulga ilicitamente (grupos de rateio), utilizando-se do anonimato, nomes falsos ou laranjas (geralmente o pirata se anuncia como formador de "grupos solidários" de rateio que não visam lucro).

3. Pirata cria alunos fake praticando falsidade ideológica, comprando cursos do site em nome de pessoas aleatórias (usando nome, CPF, endereço e telefone de terceiros sem autorização).

4. Pirata compra, muitas vezes, clonando cartões de crédito (por vezes o sistema anti-fraude não consegue identificar o golpe a tempo).

5. Pirata fere os Termos de Uso, adultera as aulas e retira a identificação dos arquivos PDF (justamente porque a atividade é ilegal e ele não quer que seus fakes sejam identificados).

6. Pirata revende as aulas protegidas por direitos autorais, praticando concorrência desleal e em flagrante desrespeito à Lei de Direitos Autorais (Lei 9.610/98).

7. Concurseiro(a) desinformado participa de rateio, achando que nada disso está acontecendo e esperando se tornar servidor público para exigir o cumprimento das leis.

8. O professor que elaborou o curso não ganha nada, o site não recebe nada, e a pessoa que praticou todos os ilícitos anteriores (pirata) fica com o lucro.

Deixando de lado esse mar de sujeira, aproveitamos para agradecer a todos que adquirem os cursos honestamente e permitem que o site continue existindo.