



Índice Geral

Prefácio	xiii
Lista de Símbolos	xvii
1 Termodinâmica: Modelos e Leis	1
1.1 Introdução	1
1.2 Modelo do Gás Perfeito	3
1.3 Mistura de Gases Perfeitos: Lei de Dalton	6
1.4 Leis da Termodinâmica	7
1.5 Expansão Térmica e Compressão Isotérmica	7
Problemas	12
2 Princípio da Conservação da Energia: A 1.ª Lei da Termodinâmica	13
2.1 Introdução	13
2.2 A Lei Zero	15
2.3 Processo Termodinâmico, Passo e Ciclo	16
2.4 A 1.ª Lei da Termodinâmica	17
2.5 Capacidades Caloríficas	30
2.6 Aquecimento Reversível a Volume Constante	44
2.7 Aquecimento Reversível a Pressão Constante	44
2.8 Calor Sensível e Calor Latente	45
2.9 Interpretação Molecular da Energia Interna	46
Problemas	48
3 A 2.ª Lei da Termodinâmica e suas Aplicações	49
3.1 Entropia e Espontaneidade	49
3.2 A 2.ª Lei da Termodinâmica	50
3.3 Motor Térmico de Carnot	57
3.4 Ciclo de Carnot	61

3.5	Variação de Entropia em Transformações Reversíveis	65
3.6	Variação de Entropia em Transformações Irreversíveis	66
3.7	Desigualdade de Clausius	71
3.8	Balanço de Entropia	78
3.9	Cálculo da Entropia	82
3.10	Base Molecular da Entropia	94
3.11	Energias de Helmholtz e de Gibbs	96
3.12	Critérios de Espontaneidade	99
3.13	Variação de Entropia em Processos Específicos	102
3.14	Expansão/Compressão Adiabática	108
3.15	Relações de Maxwell	118
3.16	Relação entre Derivadas Parciais	120
3.17	Dependência de H e S com a Temperatura e com a Pressão	121
3.18	Variação de Entropia em Diagramas T - S	128
3.19	Dependência de G com a Temperatura e com a Pressão	130
3.20	Potencial Químico de uma Substância Pura	131
3.21	Coefficiente de Joule-Thomson	132
	Problemas	135
4	Termoquímica	141
4.1	Introdução	141
4.2	Temperatura Teórica de Chama	144
4.3	Entalpias de Reação em Termos das Entalpias de Formação Padrão	148
4.4	Calorimetria	149
4.5	Lei de Kirchhoff	152
4.6	Entropia Padrão	154
4.6	Energia de Gibbs Padrão	154
	Problemas	154
5	Termodinâmica de Misturas	157
5.1	Introdução	157
5.2	Potencial Químico de um Componente numa Mistura	158
5.3	Grandezas Molares Parciais	158
5.4	Equação de Gibbs-Duhem	165
5.5	Termodinâmica de Mistura de Gases Perfeitos	167
5.6	Calores de Solução	169
5.7	Grandezas de Mistura	176
	Problemas	178
6	Gases Imperfeitos	181
6.1	Introdução	181
6.2	Equação de van der Waals	182
6.3	Princípio dos Estados Correspondentes	186

6.4	Equação de Virial	192
6.5	Fugacidade	195
6.6	Significado do Conceito de Fugacidade	198
6.7	Mistura de Gases	199
6.8	Equações de Estado	206
	Problemas	213
7	Propriedades das Substâncias Puras	217
7.1	Introdução	217
7.2	Crítério de Equilíbrio de Fases	218
7.3	Regra das Fases de Gibbs	220
7.4	Superfície p - v - T	221
7.5	Diagramas p - T	225
7.6	Equação de Clausius-Clapeyron	230
7.7	Diagramas Termodinâmicos	234
7.8	Tabelas de Propriedades Termodinâmicas	243
	Problemas	244
8	Soluções Ideais	251
8.1	Introdução	251
8.2	Propriedades das Soluções Ideais	252
8.3	Lei de Raoult	252
8.4	Lei de Henry	259
8.5	Propriedades Coligativas	263
8.6	Solubilidade Ideal de Sólidos em Líquidos	269
8.7	Propriedades Coligativas de Eletrólitos	271
	Problemas	273
9	Soluções Reais	277
9.1	Introdução	277
9.2	Coefficientes de Atividade	278
9.3	Funções de Excesso	282
9.4	Modelos Baseados no Conceito de Composição Local	283
9.5	Modelo UNIFAC: Princípio da Contribuição de Grupos	288
9.6	Coefficientes de Atividade a Diluição Infinita	294
9.7	Equação de Gibbs-Duhem Aplicada aos Coefficientes de Atividade	296
9.8	Cálculo do Equilíbrio de Fases	298
9.9	Azeótropos	302
9.10	Equilíbrio de Fases em Sistemas Multicomponentes	304
9.11	Equilíbrio Líquido-Líquido e Imiscibilidade na Fase Líquida	305
9.12	Lei de Nernst	310
9.13	Teorias de Soluções	313
	Problemas	316

10	Soluções de Eletrólitos	323
10.1	Introdução	323
10.2	Coeficiente de Atividade de um Soluta Não-Volátil. Coeficiente Osmótico do Solvente	324
10.3	Soluções de Eletrólitos. Eletroneutralidade	328
10.4	Coeficiente Osmótico Numa Solução de um Eletrólito	333
10.5	Relação entre Coeficiente Osmótico e Coeficiente de Atividade Iônico Médio	336
10.6	Propriedades de Excesso das Soluções de Eletrólitos	337
10.7	Lei Limite de Debye-Hückel	338
10.8	Eletrólitos Fracos	344
10.9	Deslocamento Salino e Solubilização Salina de Solutos Voláteis	345
10.10	Modelos para Soluções Iônicas	352
10.11	Modelos Baseados no Conceito de Composição Local	353
10.12	Modelo de Pitzer	357
10.13	Equilíbrio de Fases de Soluções Aquosas de Eletrólitos Voláteis	367
	Problemas	371
11	Diagramas de Fases	373
11.1	Introdução	373
11.2	Equilíbrio Líquido-Vapor	373
11.3	Representação de Sistemas Binários	377
11.4	Volatilidade Relativa	379
11.5	Destilação Fracionada	381
11.6	Azeotropia	385
11.7	Sistemas Parcialmente Miscíveis	389
11.8	Equilíbrio Sólido-Líquido em Sistemas Binários	393
11.9	Diagramas de Fases com Formação de Compostos	399
11.10	Sistemas Ternários	402
	Problemas	411
12	Equilíbrio Químico	417
12.1	Introdução	417
12.2	Condição Geral de Equilíbrio Químico	419
12.3	Constante de Equilíbrio	424
12.4	Entalpia de Reação	429
12.5	Reações em Misturas Gasosas Perfeitas	430
12.6	Reações em Misturas Gasosas Reais	432
12.7	Reações Químicas Envolvendo Fases Condensadas	433
12.8	Dependência da Constante de Equilíbrio com a Temperatura	434
12.9	Dependência da Constante de Equilíbrio com a Pressão	436
	Problemas	442

13	Processos em Fluxo	445
13.1	Sistemas Abertos	445
13.2	Equações de Balanço: Conservação de Massa e de Energia	448
13.3	Processos em Fluxo e Estado Estacionário	451
13.4	Balanços de Energia em Peças de Equipamento	455
13.5	Processos em Fluxo em Regime Transiente	462
13.6	Balanço de Entropia	467
13.7	Balanço de Entropia em Processo Transiente	478
13.8	Produção de Energia	481
13.9	Refrigeração e Bombas de Calor	488
13.10	Coeficiente de Desempenho	495
13.11	Sistemas Alternativos de Refrigeração	501
13.12	Trabalho Máximo/Mínimo em Peças de Equipamento	508
13.13	Trabalho em Processos em Fluxo e Estado Estacionário	509
13.14	Compressores	517
13.15	Eficiência em Peças de Equipamento	525
13.16	Ciclos de Rankine Modificados	531
13.17	Outros Ciclos de Produção de Energia	537
13.18	Sumário das Equações de Análise Energética	544
	Problemas	547
14	Análise de Exergia	555
14.1	Exergia: A Qualidade da Energia	555
14.2	Exergia Associada a Energia, Calor e Trabalho	563
14.3	Trabalho Reversível e Irreversível	573
14.4	Exergia de Sistema Fechado	579
14.5	Exergia de Fluxo	591
14.6	Componentes Física e Química da Exergia	601
14.7	Eficiência da Segunda Lei	603
14.8	Diagramas de Grasmann	625
14.9	Sumário das Equações de Análise Exergética	628
	Problemas	629
15	Teoria Cinética dos Gases	631
15.1	Introdução	631
15.2	Pressão Exercida por um Gás Perfeito	631
15.3	Velocidades Moleculares	634
15.4	Lei de Distribuição de Velocidades	636
15.5	Colisões Entre Moléculas	643
15.6	Lei de Efusão de Graham	645
15.7	Propriedades de Transporte	649
	Problemas	652

16	Forças Intermoleculares	653
16.1	Introdução	653
16.2	Potencial Intermolecular	654
16.3	Tipos de Potencial Intermolecular	662
	Problemas	663
17	Distribuição de Maxwell-Boltzmann	665
17.1	Introdução	665
17.2	A Atmosfera Exponencial	666
17.3	Entropia e Probabilidade Termodinâmica	668
17.4	Distribuição de Maxwell-Boltzmann	673
17.5	Algumas Generalizações	679
17.6	Distribuições de Bose-Einstein e de Fermi-Dirac	682
17.7	Interpretação da Função de Partição	683
17.8	Função de Partição e Grandezas Termodinâmicas	685
	Problemas	688
18	Termodinâmica Estatística do Gás Monoatômico Perfeito	689
18.1	Introdução	689
18.2	Função de Partição Translacional	690
18.3	Passagem para a Mecânica Clássica	695
	Problemas	700
19	Gases Diatômicos Perfeitos	701
19.1	Introdução	701
19.2	Função de Partição Vibracional	702
19.3	Função de Partição Rotacional	705
19.4	Função de Partição Eletrónica	708
19.5	Funções Termodinâmicas	709
19.6	Formulação Clássica das Funções de Partição	712
19.7	Sumário das Expressões das Funções Termodinâmicas	713
	Problemas	714
20	Gases Poliatômicos Perfeitos	717
20.1	Introdução	717
20.2	Função de Partição Vibracional	718
20.3	Função de Partição Rotacional	719
20.4	Funções Termodinâmicas	720
20.5	Rotação Interna	724
20.6	Rotação Impedida	726
20.7	Princípio da Equipartição da Energia	729

20.8	Sumário das Expressões das Funções de Partição	730
20.9	Sumário das Expressões das Funções Termodinâmicas	731
	Problemas	731
21	A 3.^a Lei da Termodinâmica	733
21.1	Introdução	733
21.2	Entropia Residual	734
	Problemas	736
22	Constantes de Equilíbrio em Termos das Funções de Partição	739
22.1	Introdução	739
22.2	Cálculo das Constantes de Equilíbrio	740
22.3	Interpretação Estatística das Constantes de Equilíbrio	745
	Problemas	746
23	Termodinâmica Estatística do Gás Imperfeito	747
23.1	Introdução	747
23.2	Coefficientes de Virial e Potenciais Intermoleculares	749
23.3	2. ^{os} Coeficientes de Virial de Misturas	750
	Problemas	751
24	Sólidos	753
24.1	Introdução	753
24.2	Modelo de Einstein	753
24.3	Modelo de Debye	756
24.4	Capacidades Caloríficas de Materiais	761
	Problemas	762
Apêndice A	Soluções dos Problemas Propostos	765
Apêndice B	Noções Básicas de Matemática	769
Apêndice C	Fatores de Conversão e Constantes Fundamentais	779
Apêndice D	Dados Termodinâmicos	791
Apêndice E	Constantes Críticas e Fatores Acêntricos	801
Apêndice F	Aplicações do Princípio dos Estados Correspondentes	805
Apêndice G	Coeficientes de Virial	815

Apêndice H	Propriedades Termodinâmicas da Água	819
Apêndice I	Parâmetros de Interação do Modelo de Pitzer	843
Apêndice J	Temperaturas Características de Rotação e de Vibração	849
Apêndice K	Contribuição da Rotação Interna	851
Apêndice L	Potencial de Lennard-Jones	855
Apêndice M	Temperaturas Características e Funções de Einstein e de Debye	859
Bibliografia		869
Índice Remissivo		875