

***Aplicação da Formulação Local da
Termodinâmica ao Estudo dos
Processos de Sedimentação em
Soluções.***

Francisco José Pereira Lopes

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro - Agosto de 1996

*Há pessoas que olham pro mundo e tentam se ver,
outras, olham pra si e conseguem ver o mundo,
A essas dedico este trabalho,
minha mãe Odaisa, e a prof^a Célia Pires.*

Agradecimentos

A orientação e o acompanhamento do Prof. Paulo M. Bisch foram essenciais tanto para a realização deste trabalho, quanto para minha formação, sem o qual eu não estaria agora concluindo meu mestrado. Devo ressaltar também a liberdade que me propiciou na condução do trabalho.

Dentre as melhores coisas que encontrei aqui no Rio estão meus amigos Ana Lúcia, Márcia Regina, Liana Macedo, Cristiane, Bartholomeu, Alexandre, Cambraia, Flávio Garcia, Hélio.

A amizade e constante incentivo de Fernando Vieira e Elias Ramos, foram fundamentais durante meu trabalho. Devo citar também o prazer de conviver com Jaqueline, Márcia Amorim, Kátya, Telma, Mônica, Fabiana, Pedro Pascutti, Alicia, Celina, Célia Anteneodo, Laurent, Gilza, no Instituto de Biofísica, Instituto ao qual agradeço também pelas condições que me propiciou na realização deste trabalho.

Grande importância teve o constante incentivo dos Professores Susana e Aníbal Caride, no CBPF. Devo agradecer também à Betânia, Míriam, à Profª Sônia Cunha, e ao Departamento de Matéria Condensada e Espectroscopia do CBPF.

De diversas formas meus irmãos Adalgisa, Antônio, Rosemary e Floriano me têm sido sempre muito importantes.

Devo ressaltar o apoio que sempre recebi de meus tios Antônio José e Iacy Gaspar, no Maranhão, e de Aurélio e Glafira aqui no Rio.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

Sumário

I- Introdução.....	1
II- A Termodinâmica de não-Equilíbrio.	
II.1 - Introdução.....	3
II.2 - Os Princípios da Termodinâmica de Equilíbrio e a Relação de Gibbs-Dühem.....	5
II.3 - As Leis de Conservação e a Forma Local da Primeira Lei da Termodinâmica.....	10
II.3.1 - Conservação da Massa.....	10
II.3.2 - Equação de Movimento.....	14
II.3.3 - Conservação da Energia.....	19
II.4 - As Quantidades Específicas e a Relação de Gibbs-Dühem.....	22
II.5 - A Forma Local da Segunda Lei da Termodinâmica.....	28
II.6 - A Região Linear e as Equações Fenomenológica.....	36
II.7 - A Produção de Entropia para um Sistema Não-Uniforme sob a Ação de um Campo externo.....	42
III - O Problema da Sedimentação.	
1 - Introdução.....	49
III.2 - O Processo de Sedimentação a Partir da Formulação Local da Termodinâmica	
III.2.1 - A Produção de Entropia.....	51
III.2.2 - Relações entre os Parâmetros de Composição do Sistema.....	57
III.2.3 - O Equilíbrio de Sedimentação.....	60

III.3 - A Teoria Desenvolvida por Svedberg.	
III.3.1 - A Equação de Svedberg.....	63
III.3.2 - Aplicações Experimentais.....	65
IV - A Equação Algébrica para o Processo de Sedimentação.	
IV.1 - Introdução.....	67
IV.2 - A Equação Proposta para o Processo de Sedimentação.	
IV.2.1 - O Volume Específico e as Equações Complementares.....	69
IV.2.2 - A Lei de Henry e as Soluções Diluídas.....	71
IV.2.3 - A Forma Diferencial da Equação Proposta.....	72
IV.2.4 - A Equação de Svedberg como um Caso Particular da Equação Diferencial Proposta.....	75
IV.2.5 - A Solução Analítica: Obtenção da Equação Algébrica para a Sedimentação.....	78
V. - Verificação Experimental.	
V.1 - Introdução.....	81
V.2 - A Caracterização de Sistemas a Partir da Teoria de Sedimentação	82
V.3 -Ajuste da Equação Algébrica Proposta para a Sedimentação Aplicada a Duas Soluções Aguosas: de Sacarose e de Cloreto de Sódio.....	84
VI - Conclusão.....	95
VII - Apêndice.	
VII.1 - Tabelas.....	97
VIII - Referências.....	107

I - Introdução

A teoria de sedimentação, desde sua formulação por Svedberg⁽¹¹⁾ e colaboradores durante a primeira metade deste século, teve o ápice de aplicabilidade nas décadas de 50 e 60, sendo amplamente utilizada no estudos de sistemas macromoleculares. Depois de um declínio, em decorrência do desenvolvimento de diversas técnicas como gel eletroforese e gel filtração, emerge hoje como uma progressora técnica aplicada nos mais diversos campos relacionados ao estudo do comportamento e caracterização de macromoléculas, de origem biológica ou não, como na determinação do peso e dimensão de macromoléculas, e na distribuição destas em soluções polidispersas. Aplicações de tal técnica podem ser encontradas também nos processos de separação e purificação, na determinação do coeficiente de atividade em soluções não ideais, além do estudo da interação entre macromoléculas, como auto-associação e formação de complexos ligantes⁽¹³⁾.

Na presente tese, visamos contribuir para o desenvolvimento da técnica de sedimentação, no sentido de ampliar seu espectro de aplicações bem como, partindo da formulação teórica da termodinâmica de não-equilíbrio⁽¹⁾, fornece-lhe uma estrutura matemática mais coerente e precisa. Com esse objetivo, apresentamos uma equação diferencial capaz de descrever o processo de sedimentação, podendo ser aplicada sem restringir-se apenas aos sistemas macromoleculares. Essa equação proposta permitir uma solução analítica, e conseqüente obtenção de uma inédita equação algébrica para o processo de sedimentação, sendo tal solução também apresentada.

No capítulo II, são apresentados os princípios básicos da termodinâmica de não-equilíbrio e de sua formulação local, baseado no desenvolvimento apresentado por de Groot e P. Mazur, na obra "Non-Equilibrium Thermodynamics" (1968). Onde buscamos uma discussão mais pormenorizada e didática, e assim, visamos contribuir para a compreensão dessa importante formulação dos princípios da termodinâmica. O capítulo III é dedicado à obtenção da equação de sedimentação, na sua forma habitualmente utilizada, a partir dessa formulação da termodinâmica. Nessa ocasião é apresentada uma

discussão a cerca da equação de sedimentação de Svedberg e de suas aplicações experimentais.

A contribuição proposta neste trabalho é apresentada a partir do capítulo IV, com a obtenção da equação diferencial para processo de sedimentação, seguida de sua solução analítica. Apresentamos então uma discussão das aproximações levadas em consideração e uma comparação com as hipóteses amplamente aceitas e utilizadas na literatura corrente, e que muitas vezes carecem de uma análise mais precisa.

Uma discussão, com bases de cunho mais alicerçados na experimentação, é apresentada no quinto capítulo, intitulado portanto, *Verificação Experimental*. A este capítulo seguem as conclusões, o apêndice e as referências bibliográficas.

Capítulo II

A Termodinâmica de Não-Equilíbrio

II.1 - *Introdução.*

A termodinâmica de não-equilíbrio estabelece uma visão unificada de fenômenos de natureza distinta, partindo da hipótese do equilíbrio local e de princípios básicos, como o primeiro e segundo princípios além das leis de conservação do momento e da energia total. Desta forma podemos obter, partindo deste formalismo, uma descrição unificada de fenômenos como difusão de calor, reações químicas e condução elétrica, o que se caracteriza como uma contribuição valerosa quando se pretende estudar fenômenos onde esses efeitos ocorram simultaneamente, como por exemplo a produção de corrente elétrica ou o fluxo de difusão associados a uma diferença de temperatura.

A possibilidade de descrição da evolução de sistemas abertos que exibem comportamentos organizados em estados estacionários de não-equilíbrio, corresponde a uma contribuição de grande relevância desse formalismo, principalmente se levarmos em consideração que na natureza a maioria dos fenômenos ocorre em situações de não-equilíbrio e em sistemas que normalmente trocam massa e energia com sua vizinhança.

A formulação matemática da termodinâmica de não-equilíbrio pode ser obtida a partir das leis de conservação de massa e energia e dos princípios da termodinâmica clássica, considerando-se a hipótese de um equilíbrio local, no qual mesmo o sistema como um todo estando fora do equilíbrio, podemos supor que cada elemento de volume esteja localmente em equilíbrio, e assim obter equações diferenciais descrevendo a evolução do sistema.

Apresentamos na seção II.2 - *Os Princípios da termodinâmica de equilíbrio e a relação de Gibbs-Dühem*, o formalismo básico da termodinâmica de equilíbrio,

finalizando com a obtenção da relação de Gibbs-Dühem, que desempenha papel fundamental na obtenção da relação local para a segunda lei da termodinâmica.

A terceira seção é dedicada à obtenção da forma local das leis de balanceamento da massa e energia total, no sentido de que como o formalismo considera sistemas abertos, a massa e energia desses sistemas podem não ser conservadas, assim as equações de balanceamento são expressas por um termo de produção, associado aos processos de produção ou consumo de energia, e um termo de fluxo, associado à interação do sistema com o meio externo. Finalizamos a seção com a obtenção da forma local para a primeira lei da termodinâmica a partir da conservação da energia.

Nas seções II.4 e II.5 apresentamos a obtenção da expressão para a variação da entropia, na forma de uma equação de balanço, e, partindo da hipótese do equilíbrio local, aplicamos a relação de Gibbs-Dühem, obtendo por conseguinte, a forma local para a segunda lei da termodinâmica.

Uma discussão da chamada região linear da dependência entre os fluxos e as forças termodinâmicas, definidos na seção II.5, é apresentada na sexta seção deste capítulo. Em seguida obtemos as equações fenomenológicas, que correspondem a expressões explícitas para os fluxos termodinâmicos, a partir das quais obtemos a expressão para a variação da energia interna do sistema e a equação de movimento, na forma da chamada equação de Navier - Stokes.

O capítulo é então encerrado com a seção II.7, onde apresentamos a obtenção do termo fonte de entropia para um sistema sujeito a um campo externo de centrifugação e cujo potencial químico seja não-uniformemente distribuído, onde consideramos a suposição adicional de que o sistema esteja em um estado de equilíbrio mecânico sem viscosidade, de tal forma que a derivada temporal e espacial do campo de velocidade sejam nulas. O conteúdo desta seção dará notável contribuição quando do desenvolvimento da teoria de sedimentação, apresentada no capítulo III.

II.2 - Os Princípios da Termodinâmica de Equilíbrio e a Relação de Gibbs - Dühem.

De acordo com os princípios da termodinâmica⁽¹⁾, podemos escrever a primeira lei na seguinte forma:

$$dU = \delta q - pdV \quad (1)$$

onde dU e dV são, respectivamente as variações de energia interna e de volume, sendo p a pressão e δq a quantidade de calor trocado pelo sistema com a vizinhança.

A equação acima corresponde a um princípio fundamental na termodinâmica, o da conservação da energia, e pode ser interpretada como a variação da energia interna sofrida por um sistema que, recebendo uma quantidade de calor δq , realiza um trabalho de expansão pdV . Nesta equação está implícita a idéia de calor como uma forma de energia, desempenhando papel fundamental na formulação matemática em curso.

Os princípios da termodinâmica nos permitem também definir uma quantidade extensiva, a entropia, cuja variação esta associada ao caráter de irreversibilidade dos processos que ocorram no sistema e à interação deste com sua vizinhança. Desta forma, para um sistema aberto, podemos expressar a variação da entropia por dois termos, um termo de fluxo, $d_e S$, associado às trocas de massa e energia do sistema com sua vizinhança, e por um termo de produção, $d_i S$, associado aos processos irreversíveis exibidos pelo sistema:

$$dS = d_e S + d_i S \quad (2)$$

onde são válidas as desigualdades:

$$d_e S \begin{matrix} < \\ > \end{matrix} 0 \quad (3)$$

$$d_i S \geq 0 \quad (4)$$

A primeira desigualdade está vinculada à liberdade do sistema em interagir com a vizinhança, enquanto (4) expressa o segundo princípio da termodinâmica, de acordo com o qual a produção de entropia no sistema deve ser sempre maior ou igual a zero. Desta forma, para este termo de produção, podemos distinguir duas situações distintas:

$$d_i S = 0 \quad \text{Quando ocorrem apenas processos reversíveis.} \quad (5)$$

$$d_i S > 0 \quad \text{Quando ocorrem processos irreversíveis.} \quad (6)$$

Para sistemas isolados, que não trocam massa nem energia com sua vizinhança, o fluxo de entropia $d_e S$ é nulo, assim de (2), (5) e (6), podemos escrever para a variação total de entropia desses sistemas:

$$dS = d_i S = 0, \text{ processos puramente reversíveis, em sistemas isolados.} \quad (7)$$

$$dS = d_i S > 0, \text{ Pprocessos irreversíveis, em sistemas isolados.} \quad (8)$$

Para sistemas fechados, que não trocam massa, mas nos quais ocorra um fluxo de calor quase-estático, é válida a igualdade de Carnot-Clausius:

$$d_e S = \frac{\delta q}{T} \quad (9)$$

A equação acima estabelece uma importante relação entre a quantidade de calor fornecida ao sistema, tratada com uma quantidade de energia na expressão para a primeira lei, e a entropia do sistema, onde T é a temperatura do sistema na transferência de calor.

Devemos lembrar aqui a definição de fluxo de calor num processo quase-estático, como aquele verificado num sistema cujo estado de equilíbrio é preservado.

Podemos reconhecer na equação acima a temperatura T funcionando como um fator integrante, e assim interpretar o termo $d_e S$ como uma diferencial exata, e S , fisicamente, como uma função de estado, dependendo apenas dos estados inicial e final do sistema.

A partir da expressão (9), podemos distinguir dois comportamentos para os sistemas fechados, de acordo com o caráter de reversibilidade dos processos no sistema:

$$dS = d_e S = \frac{\delta q}{T}, \text{ apenas processos reversíveis } (d_i S = 0), \text{ em sistemas fechados} \quad (10)$$

$$dS \geq d_e S = \frac{\delta q}{T}, \text{ processos irreversíveis } (d_i S \geq 0), \text{ em sistemas fechados.} \quad (11)$$

Usando a expressão (1) para a primeira lei da termodinâmica, o comportamento de sistemas fechados descrito pelas expressões (10) e (11) assume, respectivamente, a seguinte forma:

$$dU = TdS - pdV \quad (12)$$

$$dU \leq TdS - pdV \quad (13)$$

Partindo da expressão (12), podemos obter:

$$d(U - TS + pV) = -SdT + Vdp \quad (14)$$

de onde podemos definir o potencial de Gibbs:

$$G = U - TS + pV \quad (15)$$

de forma que,

$$dG = -SdT + Vdp \quad (16)$$

Postulando que o potencial de Gibbs seja uma função homogênea de primeira ordem nas massas dos componentes, de acordo com o teorema de Euler⁽²⁾, podemos obter:

$$G(p, T, m_k) = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial m_k} \right)_{p, T, m_k} m_k \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (17)$$

onde m_k é a massa do componente k , n é o número total de componentes no sistema e os subscritos p , T e m_k indicam as derivadas são tomadas considerando, respectivamente, a pressão, a temperatura e a massa dos outros componentes constantes.

Podemos então definir o potencial químico do componente k na forma:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m_k}\right)_{p,T,m_k} = \mu_k \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (18)$$

Assim, como $G = G(p, T, m_k)$, temos,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,m_k} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,m_k} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial m_k}\right)_{p,T,m_k} dm_k, \quad (19)$$

de onde podemos escrever, usando as expressões (16) e (18):

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{k=1}^n \mu_k dm_k \quad (20)$$

Usando então as expressões (15) e (20) podemos obter a chamada relação de Gibbs-Duhem:

$$TdS = dU + pdV - \sum_{k=1}^n \mu_k dm_k \quad (21)$$

A equação acima é válida para um sistema em equilíbrio termodinâmico, podendo trocar calor com o ambiente e no qual a massa dos componentes possa sofrer variações, sem provocar alterações no estado de equilíbrio. Tal expressão desempenha, como veremos, papel fundamental na formulação matemática da termodinâmica de processos irreversíveis.

II.3 - As Leis de Conservação e a Forma Local da Primeira Lei da Termodinâmica.

Nesta seção, obteremos expressões diferenciais para os princípios básicos como a conservação da massa e da energia, de tal forma que possam ser aplicados a um elemento de volume do sistema, onde podemos ter fluxos tanto de massa quanto de energia. Estas quantidades não são realmente conservadas no elemento de volume, sendo entretanto balanceadas, no sentido de que variações na massa ou na energia, localmente definidas, possam ser expressas por termos associados aos fluxos ou à produção dessas quantidades, como resultado das interações das partículas do sistema entre si ou com campos externos aos quais o sistema esteja sujeito.

II.3.1 - Conservação da massa.

Considerando um sistema aberto composto de n componentes onde r reações químicas possam ocorrer, a velocidade de variação da massa do componente químico k , em um volume arbitrário V , pode ser expressa como:

$$\frac{dm_k}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V \rho_k dV = \int_V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dV \quad (22)$$

onde ρ_k a densidade de massa, definida por:

$$\rho_k = \frac{\Delta m_k}{\Delta V}, \quad (23)$$

sendo Δm_k e ΔV , respectivamente, a massa do componente k e o volume total do elemento de volume.

Podendo a variação temporal da massa do componente k no volume V ser expressa pelo fluxo através da superfície Ω e pela produção total do componente como resultado das reações químicas, podemos escrever:

$$\int_V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dV = - \int_V \rho_k \mathbf{v}_k \cdot d\Omega + \sum_{j=1}^r \int_V \nu_{kj} J_j dV \quad (24)$$

Na expressão acima, \mathbf{v}_k é a velocidade do componente k , $d\Omega$ é um vetor com magnitude $d\Omega$, normal à superfície do elemento de volume e definido com sentido positivo de dentro para fora do elemento de volume. O termo ν_{kj} é igual ao produto do peso molecular \bar{M}_k pelo coeficiente estequiométrico com que k é produzido na reação química j , sendo esta quantidade positiva quando k é produzido na reação química e negativo quando este é consumido. Levando em consideração que o termo J_j corresponde à velocidade da reação química j , temos que $\nu_{kj} J_j$ corresponde à velocidade com que o componente k é produzido ou consumido na j 'ésima reação química. Assim o termo correspondente às reações químicas, como expresso em (24), também contribui para um aumento da massa no elemento de volume quando, o componente k é produzido na reação química.

Levando em conta o volume ser arbitrário e aplicando o teorema de Gauss, podemos obter:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\text{div} \rho_k \mathbf{v}_k + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (25)$$

Podemos notar que a expressão acima possui a forma de uma equação de balanço, onde identificamos o divergente do termo de fluxo $\rho_k \mathbf{v}_k$, e um termo de produção de massa, ν_{kj} , que corresponde à produção ou consumo das espécies em cada reação química. Considerando que a massa se conserva em cada reação química isoladamente:

$$\sum_{k=1}^n \nu_{kj} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, r) \quad (26)$$

Podemos obter a partir de (25) a equação de conservação da massa:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div} \rho \mathbf{v}, \quad (27)$$

no sentido de que essa equação expressa que qualquer variação da massa total em qualquer elemento de volume do sistema pode variar apenas como decorrência dos fluxos.

Podemos descrever a variação da massa do sistema como função do fluxo de difusão, definido com relação à velocidade baricêntrica, e da fração de massa, ambos expressos, respectivamente, por:

$$\mathbf{J}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) \quad (28)$$

$$c_k = \sum_{k=1}^n \frac{\rho_k}{\rho} \quad \sum_{k=1}^n c_k = 1 \quad (29)$$

sendo a densidade total e a velocidade baricêntrica definidas por:

$$\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k \quad (30)$$

$$\mathbf{v} = \sum_{k=1}^n \frac{\rho_k}{\rho} \mathbf{v}_k \quad (31)$$

Usando então as expressões (28) e (29) e a definição da derivada substancial do tempo:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \mathbf{grad} \quad (32)$$

as expressões (25) e (27) tomam a forma:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \operatorname{div} \mathbf{v} \quad (34)$$

$$\rho \frac{dc_k}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_k + \sum_{j=1}^r \mathbf{v}_{kj} \cdot \mathbf{J}_j \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (33)$$

Das expressões (28) e (31) podemos obter:

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = 0 \quad (35)$$

Assim temos que apenas $(n-1)$ fluxos de difusão são independentes, de onde podemos concluir, usando (26), (29) e (35) que a soma de (33) para todos os componentes é nula. Desta forma é necessário uma equação adicional para a descrição da variação da massa, que pode ser obtida usando-se a definição abaixo para o volume específico v , na equação (34):

$$\rho = \frac{1}{v} \quad (36)$$

$$\rho \frac{dv}{dt} = \text{div } \mathbf{v} \quad (37)$$

Assim, as $(n-1)$ equações independentes expressas em (33), juntamente com (37), descrevem a variação da massa do sistema.

II.3.2 - Equação de Movimento.

Em notação vetorial, a equação de movimento do sistema pode ser expressa sob a forma:

$$\rho \frac{dv}{dt} = -Div \mathbf{P} + \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k \quad (38)$$

A equação (38) tem a forma da lei de Newton, onde \mathbf{F}_k , a força por unidade de massa aplicada no componente k , corresponde às forças externas que atuam no sistema bem como às interações de longo alcance entre as partículas. Restringindo nossa discussão às forças conservativas derivadas de um campo estático, como podem ser tratados o campo gravitacional e as interações eletrostáticas, escrevemos:

$$\mathbf{F}_k = -grad \psi_k \quad \frac{\partial \psi_k}{\partial t} = 0 \quad (39)$$

A inclusão do tensor \mathbf{P} , é necessário para levar em consideração as interações de curto alcance no sistema, sendo este definido por:

$$\mathbf{P} = p\mathbf{U} + \mathbf{\Pi} \quad (40)$$

onde \mathbf{U} é a matriz unidade, com elementos $\delta_{\alpha\beta} = 1$ se $\alpha = \beta$, $\delta_{\alpha\beta} = 0$ se $\alpha \neq \beta$, e $\mathbf{\Pi}$ pode ser expresso por:

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{\Xi} \mathbf{U} + \dot{\mathbf{\Pi}} \quad (41)$$

com p correspondendo a uma parte hidrostática. Como usualmente é feito em hidrodinâmica, consideraremos aqui ser o tensor \mathbf{P} simétrico, o que é criteriosamente justificado apenas para moléculas esféricas ou sistemas a baixas densidades⁽³⁾.

O tensor Π , representa o efeito de viscosidade, expresso como função do tensor de traço nulo $\overset{\circ}{\Pi}$, que corresponde ao efeito de cisalhamento, fricção entre as partículas, e do escalar Ξ , relacionado à compressibilidade do fluido e definido por:

$$\Xi = \frac{1}{3} \Pi : U = \frac{1}{3} \sum_{\alpha=1}^3 \Pi_{\alpha\alpha} \quad (42)$$

Partindo das expressões (27) e (32), podemos obter uma relação válida para uma variável arbitrária a , (que pode ser um escalar, um vetor ou a componente de um tensor):

$$\rho \frac{da}{dt} = \frac{\partial a \rho}{\partial t} + \text{div } a \rho \mathbf{v} \quad (43)$$

Usando então a equação acima em (38) podemos obter uma equação de balanço para a densidade de momento:

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} = -\text{Div}(\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \mathbf{P}) + \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k \quad (44)$$

onde o termo $\mathbf{v} \mathbf{v}$, representa um produtor tensorial (ver apêndice).

Podemos interpretar o fluxo de momento no elemento de volume, como associado a dois efeitos, quais sejam, as interações de curto alcance entre as partículas,

que geram uma transferência de momento, expresso pelo divergente de \mathbf{P} , e o efeito de deslocamento das partículas, tomado em relação à velocidade baricêntrica \mathbf{v} , expresso pelo fluxo convectivo, $-\text{div} \rho \mathbf{v} \mathbf{v}$. A partir da definição de força como a derivada temporal do momento, torna-se óbvia a interpretação do segundo termo em (44), como o termo fonte de densidade de momento.

Lembrando que o divergente é tomado com sentido positivo de dentro para fora, podemos concluir que tanto o termo convectivo quanto o de força externa contribuem positivamente na variação de momento, enquanto a contribuição do tensor \mathbf{P} está vinculada ao coeficiente de viscosidade do sistema, entretanto, corresponde notadamente a uma diminuição da densidade de momento, como poderemos verificar quando da obtenção da equação de Navier-Stokes, ao final do capítulo.

A partir da equação (38) podemos obter uma equação de balanço para a energia cinética, multiplicando cada componente α desta equação tensorial pela correspondente componente v_α , da velocidade baricêntrica, e somando-se em α , obtendo então:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 \right) = -\text{div} \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 \mathbf{v} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} \right) + \mathbf{P} : \text{Grad} \mathbf{v} + \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v} \quad (45)$$

onde (43) também foi usada.

Na expressão (45) temos o divergente do fluxo de densidade de energia cinética, associado à velocidade baricêntrica, $-\text{div} \frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 \mathbf{v}$, correspondendo a uma variação local de energia cinética no sistema, associada ao deslocamento das partículas (contribuindo positivamente quando o deslocamento das partículas é tomado de fora para dentro), bem como o divergente do fluxo relacionado com os efeitos de curta interação entre as partículas do sistema, expresso por $-\text{div} \mathbf{P} \cdot \mathbf{v}$. Quanto ao termo de produção de energia cinética, podemos interpretar o produto $\mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}$, como consequência da definição da variação temporal da energia cinética sendo expressa pelo produto “força \times velocidade”.

Por fim, o termo $P : Grad v$, está associado à contribuição da viscosidade na variação da energia cinética do sistema.

Considerando a definição de densidade de energia potencial:

$$\rho\Psi = \sum_{k=1}^n \rho_k \Psi_k, \quad (46)$$

podemos obter de (25), (28) e (39) uma equação para a variação da densidade de energia potencial do sistema:

$$\frac{\partial \rho\Psi}{\partial t} = -div \left(\rho\Psi v + \sum_{k=1}^n \Psi_k J_k \right) - \sum_{k=1}^n \rho_k F_k \cdot v - \sum_{k=1}^n J_k \cdot F_k \quad (47)$$

onde consideramos que a energia potencial é conservada em cada reação química, ou seja:

$$\sum_{k=1}^n \Psi_k v_{kj} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, r) \quad (48)$$

Esta expressão pode ser justificada considerando-se que as propriedades das partículas responsáveis pela interação com o campo externo sejam conservadas, como é o caso onde essas interações sejam função da massa ou da carga das partículas, visto que tais quantidades são sempre conservadas, em qualquer reação química.

Sendo a energia potencial uma função da distância entre as partículas, isto justifica o divergente de $\Psi_k J_k$ na equação (47), correspondendo ao fluxo de energia

potencial por difusão. O termo convectivo $\text{div } \rho \psi \mathbf{v}$, corresponde ao fluxo associado ao deslocamento das partículas, descrito pela velocidade baricêntrica.

Quanto aos termos fonte, podemos identificar o segundo termo em (47) como devido à variação temporal da energia potencial associada à velocidade de variação do centro de massa do elemento de volume em relação ao campo de força \mathbf{F} , enquanto o terceiro termo corresponde ao efeito da variação da posição relativa entre as partículas, sendo por isso, expresso por um termo de difusão.

II.3.3 A Conservação da Energia.

Somando as expressões (45) e (47) obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho \left(\frac{1}{2} \mathbf{v}^2 + \psi \right) \right\} = & -\text{div} \left\{ \rho \left(\frac{1}{2} \mathbf{v}^2 + \psi \right) \mathbf{v} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + \sum_{k=1}^n \psi_k \mathbf{J}_k \right\} \\ & + \mathbf{P} : \text{Grad } \mathbf{v} - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k \end{aligned} \quad (49)$$

de onde temos que a soma das densidades de energia cinética e potencial não se conserva, devido aos dois termos fonte.

A partir do princípio de conservação da energia, temos que a variação da energia total por unidade de massa, ou seja energia específica total, e , pode se dar apenas por consequência dos fluxos, desta forma para um volume arbitrário V , podemos escrever:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho e dV = \int_V \frac{\partial \rho e}{\partial t} dV = - \int_V \mathbf{J}_e \cdot d\Omega \quad (50)$$

onde $d\Omega$ é o vetor normal de magnitude $d\Omega$, tomado positivo de dentro para fora do volume, e J_e corresponde ao fluxo de energia por unidade de superfície e unidade de tempo. Aplicando o teorema da divergência de Gauss, podemos obter a forma local para a lei de conservação da energia:

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} = -\text{div } J_e \quad (51)$$

Para obtermos a equação de conservação da energia para o sistema, precisamos obter uma relação entre as energias cinética e potencial específicas, respectivamente $\frac{1}{2}v^2$ e ψ , com a energia total e , definindo para isso a energia interna específica u :

$$e = \frac{1}{2}v^2 + \psi + u \quad (52)$$

e para o fluxo de energia total escrevemos:

$$J_e = \rho e v + P \cdot v + \sum_{k=1}^n \psi_k J_k + J_q \quad (53)$$

definindo dessa forma o fluxo de calor J_q . De um ponto vista microscópico, podemos interpretar a energia interna u , na equação (52) como devida à agitação térmica das moléculas bem como às interações de curto alcance.

Podemos então subtrair a equação (49) de (51), de onde obtemos, usando também (52) e (53), a equação de balanço para a energia interna:

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = -\text{div}(\rho u \mathbf{v} + \mathbf{J}_q) - \mathbf{P} : \text{grad} \mathbf{v} - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k \quad (54)$$

A equação, assim como no caso das equações de massa, momento e energias cinética e potencial, é expressa por um termo de fluxo, dado pelo termo na divergência, onde identificamos uma parte convectiva, $\rho u \mathbf{v}$, e um fluxo por difusão, no caso, o fluxo de difusão de calor \mathbf{J}_q , enquanto os dois termos fonte, são resultado das interações de curto alcance no sistema, notadamente uma consequência da viscosidade associada ao gradiente do campo de velocidade e a difusão das partículas na presença do campo de força \mathbf{F}_k , que corresponde tanto ao efeito de um campo externo quanto às interações de longo alcance entre as partículas do sistema.

Definindo a quantidade de calor fornecida ao sistema como:

$$\rho \frac{dq}{dt} = -\text{div} \mathbf{J}_q \quad (55)$$

e usando (40) e (43) além da igualdade:

$$\mathbf{U} : \text{Grad} \mathbf{v} = \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} = \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\alpha} = \text{div} \mathbf{v}, \quad (56)$$

podemos obter a forma local para a primeira lei da termodinâmica:

$$\frac{du}{dt} = \frac{dq}{dt} - p \frac{dv}{dt} - v \Pi : \text{Grad} v + v \sum_{k=1}^n J_k \cdot F_k \quad (57)$$

II.4 - As Quantidades Específicas e a Relação de Gibbs - Dühem.

Nesta seção, partindo de quantidades específicas definidas a partir da massa dos componentes, e de variáveis extensivas como a energia interna, a entropia e o volume total do sistema, obteremos uma forma local para a relação de Gibbs dada na expressão (21).

Obteremos também, a partir do teorema de Euler, relações entre os volumes específicos dos componentes em uma solução, relações essas que exercem papel fundamental na descrição de sistemas com distribuição de densidades e concentrações não uniformes, especialmente os sistemas cujo comportamento está associado aos processos de difusão e sedimentação, como é o caso do sistema tratado na presente tese.

A partir da massa total do sistema:

$$m = \sum_{k=1}^n m_k, \quad (58)$$

podemos definir as quantidades específicas, c_k , u , s e v , como segue:

$$c_k = \frac{m_k}{m}, \quad \sum_{k=1}^n c_k = 1 \quad (59)$$

$$u = \frac{U}{m} \quad (60)$$

$$s = \frac{S}{m} \quad (61)$$

$$v = \frac{V}{m} \quad (62)$$

Usando então, as quantidades definidas acima juntamente com as expressões (15), (17) e (18), podemos obter uma expressão local para a energia de Gibbs específica g :

$$g = \sum_{k=1}^n \mu_k c_k = u - Ts + pv, \quad (63)$$

Multiplicando a equação (21) por M^{-1} , podemos obter:

$$T \frac{dS}{M} = \frac{dU}{M} + p \frac{dV}{M} - \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{dm_k}{M} \quad (64)$$

Usando a regra de derivação do quociente entre duas funções, temos:

$$Td\left(\frac{S}{M}\right) + \frac{ST}{M^2}dM =$$

$$d\left(\frac{U}{M}\right) + \frac{U}{M^2}dM + pd\left(\frac{V}{M}\right) + \frac{pV}{M^2}dM - \sum_{k=1}^n \mu_k \left(d\left(\frac{M_k}{M}\right) + \frac{M_k}{M^2}dM \right) \quad (65)$$

Usando as expressões (59) a (62), podemos escrever:

$$Tds + \frac{sT}{M}dM = du + \frac{u}{M}dM + pdv + \frac{pV}{M}dM - \sum_{k=1}^n \mu_k \left(dc_k + \frac{c_k}{M}dM \right) \quad (66)$$

desta forma, multiplicando a expressão (63) por $M^{-1}dM$,

$$\sum_{k=1}^n \mu_k c_k \frac{dM_k}{M} = u \frac{dM_k}{M} - Ts \frac{dM_k}{M} + pV \frac{dM_k}{M} \quad (67)$$

e usando a expressão acima em (65), podemos obter:

$$Tds = du + pdv - \sum_{k=1}^n \mu_k dc_k \quad (68)$$

Sendo o volume total do sistema uma quantidade extensiva, função da temperatura, pressão e das massas dos componentes, podemos aplicar o teorema de Euler, e assim obter relações diferenciais entre as variáveis que descrevem localmente a

distribuição da massa em sistemas com potencial químico não uniforme, variáveis essas como a densidade de massa e o volume específico parcial.

Considerando então, o volume total V função homogênea de primeira ordem nas massas dos componentes, podemos escrever:

$$V = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial V}{\partial m_k} \right)_{p,T,M_k} m_k = \sum_{k=1}^n \upsilon_k m_k = \upsilon m \quad (69)$$

onde a última igualdade corresponde à própria de definição de volume específico, como dada pela expressão (62).

A equação acima pode ser interpretada com uma definição do volume específico parcial do componente k , υ_k , correspondendo então à variação no volume da solução por massa de componente adicionada, mantendo-se constantes a massa dos outros componentes, bem como a temperatura e a pressão.

As definições expressas na equação (69) desempenham papel fundamental na formulação matemática da termodinâmica de não-equilíbrio aplicada ao processo de sedimentação, do ponto de vista que permite a obtenção de relações fundamentais entre os volumes específicos dos componentes υ_k , que de acordo com a definição acima, podem também ser interpretados como o volume total ocupado por cada componente k na solução. Relações essas que nos capítulos subsequentes nos permitirão explicitar a dependência do potencial químico em relação à pressão e à composição de cada componente bem como contribuirá decisivamente quando da obtenção de relações entre os parâmetros em função dos quais é expressa a equação de sedimentação, cuja solução analítica constitui o tema da presente tese.

Desta forma, partindo da dependência do volume total da solução em relação à temperatura, pressão e massa dos componentes, podemos escrever:

$$dV(T, p, m_k) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, m_k} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, m_k} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial m_k} \right)_{p, T, m_i} dm_k, \quad (70)$$

e desta forma, juntamente com a definição expressa na equação:

$$(dV)_{p, T} = \sum_{k=1}^n v_k dm_k \quad (71)$$

A citada equação estabelecendo uma relação entre os volumes específicos parciais pode agora ser obtida a partir da expressão acima, a partir da qual podemos escrever:

$$\frac{1}{m} (dV)_{p, T} - \frac{V}{m^2} dm = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^n v_k dm_k - \frac{V}{m^2} dm, \quad (72)$$

A partir da expressão acima e usando a segunda igualdade expressa na equação (69) e colocando em evidência o termo em v_k , podemos escrever:

$$\left(\frac{1}{m} dV \right)_{p, T} - \frac{V}{m^2} dm = \sum_{k=1}^n v_k \left(\frac{1}{m} dm_k - \frac{m_k}{m^2} dm \right) \quad (73)$$

A simples aplicação da regra de derivação implícita nos leva à:

$$\left\{ d\left(\frac{V}{m}\right) \right\}_{p,T} = \sum_{k=1}^n \nu_k d\left(\frac{m_k}{m}\right), \quad (74)$$

da qual, fazendo uso das definições de fração de massa e volume específico conforme, respectivamente, as equações (59) e (62), podemos obter:

$$(d\nu)_{p,T} = \sum_{k=1}^n \nu_k dc_k \quad (75)$$

A partir da expressão acima, juntamente com (59), obtemos uma relação entre a variação do volume específico parcial dos componentes e a variação do volume específico total, dada por:

$$(d\nu)_{p,T} = \sum_{k=1}^{n-1} (\nu_k - \nu_n) dc_k, \quad (76)$$

da qual podemos extrair uma relação entre o volume específico parcial dos componentes e a variação do volume específico, dada por:

$$\nu_k - \nu_n = \left(\frac{\partial \nu}{\partial c_k} \right)_{p,T} \quad (k = 1, 2, \dots, n-1) \quad (77)$$

Uma relação para a derivada total do volume específico ν , pode ser obtida a partir da equação (75) e das relações $c_k = \rho_k / \rho = \rho_k / \nu$, escrita na forma:

$$(dv)_{p,T} = dv + v \sum_{k=1}^n v_k d\rho_k \quad (78)$$

onde usamos:

$$\sum_{k=1}^n \rho_k v_k = 1, \quad (79)$$

obtida a partir da expressão (69). em seqüência nos é permitido escrever a partir da igualdade (78), a expressão:

$$\sum_{k=1}^n v_k (d\rho_k)_{p,T} = 0 \quad (80)$$

As expressões obtidas acima para o volume específico parcial dos componentes, desempenham papel fundamental na descrição do comportamento de sistemas que apresentam distribuição de densidade não uniforme, como os processos de sedimentação e difusão.

II.5 - A forma Local da Segunda Lei da Termodinâmica.

A termodinâmica de não-equilíbrio busca uma descrição mais geral dos processos termodinâmicos, do ponto de vista que se dispõe a descrever a evolução de sistemas que podem trocar massa, e não apenas calor, com a vizinhança, e portanto, sistemas abertos.

Além de buscar, outrossim, caracterizar os processos irreversíveis, expressando a variação interna de entropia, ou seja a produção de entropia, em função das variáveis que caracterizam o estado do sistema como fora do equilíbrio, notadamente a partir dos gradientes das variáveis termodinâmicas como temperatura, pressão, potencial químico além dos efeitos relacionados à viscosidade.

A hipótese do equilíbrio local tem se mostrado de ampla validade, principalmente pela coerência dos resultados a partir dela obtidos, e por permitir um desenvolvimento matematicamente coerente, e fisicamente claro, de formalismos matemáticos consagrados, como a equação de difusão de Fick, a equação de Fourier para a propagação de calor, o efeito termoelétrico, e a descrição matemática do processo de sedimentação, desenvolvida principalmente por Svedberg⁽⁴⁾, tema abordado na presente tese.

Justifica-se o termo “fisicamente clara”, por tratar-se de uma descrição teórica desenvolvida a partir da evolução do sistema de acordo com sua produção interna de entropia, e do fluxo através da superfície que o delimita, dessa forma evidenciando o limite de validade dos resultados obtidos, de acordo com as aproximações necessariamente levadas em conta, visto que supor tais aproximações notadamente caracteriza o desenvolvimento teórico de modelos que buscam explicar, e ambiciosamente prever, o comportamento da fascinante natureza física que nos cerca.

Para uma descrição da variação de entropia do sistema, é necessária a definição de variáveis locais como entropia por unidade de massa s , o fluxo total de entropia por unidade de área e unidade de tempo, $J_{s,tot}$, e a função σ , que corresponde à produção de entropia por unidade de volume e unidade de tempo. Desta forma podemos escrever:

$$S = \int \rho s dV \tag{81}$$

$$\frac{d_e S}{dt} = - \int J_{s,tot} \cdot d\Omega \tag{82}$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \int \sigma \, dv \quad (83)$$

A definição de variáveis locais a partir de quantidades extensivas que descrevem o sistema macroscopicamente, é baseada na suposição de estarmos tratando com pequenas porções fisicamente infinitesimais do sistema, formadas de um número de constituintes suficientes para torná-lo parte representativo das propriedades do sistema como um todo, e de cuja evolução podemos descrever o comportamento macroscópico do sistema. Baseados nisso, podemos supor válidas para essas variáveis locais as mesmas relações que regem o comportamento das quantidades extensivas, a partir das quais estas são definidas. Assim aplicando as expressões (81), (82) e (83) em (2) e (4), considerando-as válidas para um volume arbitrário, podemos obter a forma local para a segunda lei da termodinâmica:

$$\frac{\partial p_s}{\partial t} = -\text{div } J_{S,tot} + \sigma \quad (84)$$

$$\sigma \geq 0 \quad (85)$$

A equação (84) possui a forma de uma equação de balanceamento para a densidade de entropia, com um termo expresso pela divergência do fluxo total de entropia $J_{S,tot}$ (onde o sinal negativo indica fluxo de fora para dentro do elemento de volume) e o termo σ correspondendo à produção local de entropia, de acordo com os processos irreversíveis exibidos pelo sistema. A equação (85) corresponde à expressão fundamental da termodinâmica, suposta válida para um elemento de volume do sistema fora do equilíbrio, onde podem ocorrer fluxos de massa ou energia.

Introduzindo um termo convectivo de entropia, de forma que:

$$J_S = J_{S,tot} - \rho s v \quad (86)$$

podemos expressar a equação (84) na forma:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\text{div } J_S + \sigma \quad (87)$$

onde usamos a derivada substancial do tempo, dada pela relação (33).

A equação (87) expressa a variação da entropia específica s , como função do termo de produção σ , e do fluxo J_S , definido como a diferença entre o fluxo total de entropia, $J_{S,tot}$, e o termo convectivo, associado ao fluxo de entropia devido ao deslocamento das partículas, descrito pela velocidade baricêntrica.

De acordo com a termodinâmica de processos reversíveis, o estado de equilíbrio de um sistema pode ser completamente descrito pela variação da entropia, função das variáveis que o caracterizam, como a energia interna específica u , o volume específico v , e a fração de massa c_k , de acordo com a expressão (68):

$$T ds = du + p dv - \sum_{k=1}^n \mu_k dc_k, \quad (68)$$

que corresponde a uma forma local para a relação de Gibbs:

$$TdS = dU + p dV - \sum_{k=1}^n \mu_k dm_k \quad (21)$$

Afim de obtermos uma expressão descrevendo o fluxo J_s , e a produção de entropia σ , consideraremos que mesmo que o sistema esteja fora do equilíbrio, possamos definir pequenos elementos de volume, que estejam em um estado de equilíbrio local, de tal forma que a definição de entropia, função das variáveis u , v e c_k , permaneça válida, e possamos descrever, localmente, a evolução do sistema a partir da expressão (68).

Essa hipótese de um equilíbrio local tem se mostrado bastante válida na chamada região próxima ao equilíbrio, embora uma estimativa desse intervalo para um dado sistema pode ser apenas razoavelmente definida, e a partir de uma análise baseada em fundamentos estatísticos.

Considerando então, um elemento de volume que se desloque de acordo com seu centro de gravidade, podemos expressar a variação temporal de u , v e c_k , a partir da equação (68), por:

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + p \frac{dv}{dt} - \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{dc_k}{dt} \quad (88)$$

onde a derivada temporal é dada pela relação (32), a derivada substancial do tempo.

Descrevendo a variação temporal da energia interna e da fração da massa, na expressão (88), de acordo com as equações de balanço (33) e (57), e usando a definição de fluxo de calor dada pela expressão (55), obtemos:

$$\begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} = & -\text{div} \left(\frac{J_q - \sum_{k=1}^n \mu_k J_k}{T} \right) - \frac{1}{T^2} J_q \cdot \text{grad} T \\ & - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n J_k \cdot \left(T \text{grad} \frac{\mu_k}{T} - F_k \right) - \frac{1}{T} \Pi : \text{Grad} v - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j \end{aligned} \quad (89)$$

onde introduzimos o coeficiente de afinidade química, A_j , função do coeficiente estequiométrico e do potencial químico de cada componente, e definido por:

$$A_j = \sum_{k=1}^n \nu_{kj} \mu_k \quad (90)$$

sendo ν_{kj} igual ao produto do peso molecular M_k pelo coeficiente estequiométrico com que k é produzido ou consumido na reação química j .

Podemos identificar a equação (88) na forma de uma equação de balanço, assim, comparando-a com (87), obtemos:

$$J_S = \frac{1}{T} \left(J_q - \sum_{k=1}^n \mu_k J_k \right) \quad (91)$$

$$\begin{aligned} \sigma = & -\frac{1}{T^2} J_q \cdot \text{grad } T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n J_k \cdot \left(T \text{grad } \frac{\mu_k}{T} - F_k \right) \\ & - \frac{1}{T} \Pi : \text{Grad } v - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j \geq 0 \end{aligned} \quad (92)$$

A fim de separar a contribuição da temperatura ao fluxo de difusão, como expresso no segundo termo da equação acima, podemos escrever, a partir da dependência do potencial químico em relação à temperatura, a relação abaixo:

$$T d \left(\frac{\mu_k}{T} \right) = (d\mu_k)_T - \frac{h_k}{T} dT \quad (93)$$



onde h_k é a entalpia parcial específica do componente k . A expressão acima pode ser obtida a partir de:

$$d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = \frac{1}{T}(d\mu_k)_T - \frac{\mu_k}{T^2}dT \quad (94)$$

e da definição de entalpia⁽⁵⁾:

$$h_k = \frac{\mu_k}{T} \quad (95)$$

Desta forma, definindo o fluxo de calor J'_q , a partir do fluxo reduzido J_q , na forma:

$$J'_q = J_q - \sum_{k=1}^n h_k J_k \quad (96)$$

Podemos, a partir desta equação, escrever a produção de entropia dada pela equação (92), na forma:

$$\begin{aligned} \sigma = & -\frac{1}{T^2} J'_q \cdot \text{grad } T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n J_k \cdot \{(\text{grad } \mu_k)_T - F_k\} \\ & - \frac{1}{T} \Pi : \text{Grad } v - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j \geq 0 \end{aligned} \quad (97)$$

A separação da equação (89) na forma das expressões (91) e (92) ou (97), pode ser justificada por estar a equação (97) em acordo com a exigência de sua invariância em relação a uma transformação de Galileu, de tal forma que podemos esperar que a caracterização do estado de equilíbrio de um sistema seja invariante em relação ao seu estado de movimento em relação ao observador. Notamos também que tal expressão acorda com o estabelecimento de que em um estado de equilíbrio, a produção de entropia deve ser nula, $\sigma = 0$, o que é evidente se considerarmos o equilíbrio como o estado do sistema no qual todos os fluxos no sistema sejam nulos, onde identificamos os fluxos na equação (97) como o fluxo de calor J'_q , o fluxo de difusão J_k , o fluxo de momento Π , e a velocidade da reação química J_j , que pode, assim como o fluxo de difusão, variar a distribuição dos componentes no sistema.

Baseados na expressão (91), podemos interpretar o fluxo de entropia no sistema como associado ao fluxo de calor e ao fluxo de massa.

A expressão (97) é uma forma bilinear expressa em função de termos de mesmo caráter tensorial, onde identificamos a velocidade da j 'ésima reação química J_j , associada ao coeficiente de afinidade química A_j , ambos escalares (ou tensores de ordem zero), além de dois fluxos vetoriais, o fluxo de calor, associado ao gradiente de temperatura, e o fluxo de difusão, associado ao gradiente de potencial químico e ao efeito da força externa.

Reconhecemos também em (97) um termo bilinear com caráter tensorial de segunda ordem, qual seja, o tensor de viscosidade associado ao gradiente da velocidade baricêntrica.

Os termos expressos pelo gradiente de temperatura e potencial químico, além do campo de força F_k e do coeficiente de afinidade A_j estão associados aos fluxos J'_q , J_k e J_j , definidos como forças ou afinidades termodinâmicas.

De acordo com as definições acima, podemos expressar a produção de entropia na forma:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n J_i X_i \quad (98)$$

II.6 - A Região Linear e as Equações Fenomenológicas.

Conhecidos formalismos matemáticos empíricos descrevem relações lineares entre fluxos e, as assim chamadas, forças termodinâmicas. Nessa classe, podemos notadamente incluir, por exemplo, a relação entre o fluxo de calor e o gradiente de temperatura, conhecida como equação de Fourier, e a lei de Fick, que estabelece uma relação linear entre o fluxo de difusão e o gradiente de concentração. Essas equações levam a resultados de excelente acordo com a experimentação.

Nos restringindo então a essa região linear, podemos generalizar a validade da linearidade dessas relações para estabelecer as relações entre fluxos e forças termodinâmicas, conhecidas como equações fenomenológicas:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (99)$$

onde J_i , representa as componentes escalares dos fluxos e X_k , as das forças termodinâmicas. De acordo com as definições da seção anterior, respectivamente, J'_q, J_k e J_j , Π e J_j , definem os fluxos, enquanto, os gradientes de temperatura e potencial químico, além do campo de força F_k e do coeficiente de afinidade A_j , definem as forças termodinâmicas. O termo L_{ik} é denominado coeficiente fenomenológico, e deve respeitar relações que podem ser obtidas a partir das propriedades de simetria do sistema, conhecidas como o princípio Curie e as relações de reciprocidade de Onsager⁽⁶⁾.

A fim de explicitar a contribuição do tensor de viscosidade Π , na forma dos efeitos de cisalhamento, expresso pelo tensor $\overset{\circ}{\Pi}$ e de compressibilidade, expresso pelo termo Ξ , podemos, a partir das equações (41) e (42) e de propriedades da álgebra tensorial, obter a relação:

$$\Pi : Grad \mathbf{v} = \overset{\circ}{\Pi} : \left(Grad \mathbf{v} \right)^S + \Xi div \mathbf{v} \quad (100)$$

onde expressamos o gradiente do campo de velocidade na forma:

$$Grad \mathbf{v} = \frac{1}{3} (div \mathbf{v}) \mathbf{U} + Grad \mathbf{v} \quad (101)$$

e fizemos uso da propriedade de que qualquer tensor pode ser expresso como a soma de uma parte simétrica e outra antissimétrica:

$$\Pi : Grad \mathbf{v} = \overset{\circ}{\Pi} : \left(Grad \mathbf{v} \right)^S + \Xi div \mathbf{v} \quad (102)$$

De acordo com a exigência de que as relações fenomenológicas sejam estabelecidas entre fluxos e forças termodinâmicas independentes, podemos obter uma expressão para a produção de entropia σ , a partir da expressão (97), usando também a relação entre os fluxos de difusão, dada pela relação (35):

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = 0 \quad (103)$$

de onde obtemos:

$$\begin{aligned} \sigma = & -\frac{1}{T^2} J'_q \cdot \text{grad } T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{n-1} J_k \cdot \left[\left\{ \text{grad}(\mu_k - \mu_n) \right\}_T - F_k + F_n \right] \\ & - \frac{1}{T} \overset{\circ}{\Pi} : \left(\overset{\circ}{\text{Grad}} \mathbf{v} \right)^S - \frac{1}{T} \Xi \text{div } \mathbf{v} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j \geq 0 \end{aligned} \quad (104)$$

Como decorrência do diferente caráter tensorial dos fluxos e das forças termodinâmicas, como expresso na equação (104), tais quantidades transformam-se de maneira diferente sob rotações e translações, de modo que, a partir das propriedades de simetria do sistema, podemos demonstrar⁽⁷⁾ que, especialmente para um sistema isotrópico, isto é, sistemas cujas propriedades de equilíbrio são as mesmas em todas as direções, os fluxos de diferentes caráter tensorial não se acoplam, sendo tal princípio conhecido como princípio de Curie. Assim podemos obter a partir deste princípio, usando a equação (36), uma expressão para os fluxos termodinâmicos na forma:

$$J'_q = -\frac{1}{T^2} L_{qq} \text{grad } T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{n-1} L_{qk} \left[\left\{ \text{grad}(\mu_k - \mu_n) \right\}_T - F_k + F_n \right] \quad (105)$$

$$J_i = -\frac{1}{T^2} L_{iq} \text{grad } T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \left[\left\{ \text{grad}(\mu_k - \mu_n) \right\}_T - F_k + F_n \right] \quad (106)$$

$$\overset{\circ}{\Pi}_{\alpha\beta} = -\frac{L}{T} \left(\overset{\circ}{\text{Grad}} \mathbf{v} \right)_{\alpha\beta}^S = -\frac{L}{2T} \left(\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma=1}^3 \frac{\partial v_\gamma}{\partial x_\gamma} \right), \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3) \quad (107)$$

$$\Xi = -\frac{1}{T} l_{vv} \text{div } \mathbf{v} - \frac{1}{T} \sum_{m=1}^r l_{vm} A_m \quad (108)$$

$$j_j = -\frac{1}{T} l_{jv} \operatorname{div} v - \frac{1}{T} \sum_{m=1}^r l_{jm} A_m \quad (109)$$

De acordo com (105), cada componente do vetor fluxo de calor J'_q é expresso como função das componentes dos gradientes de temperatura e potencial químico, bem como do campo de força F_k .

De acordo com as expressões (105) e (106), tanto os vetores fluxo de calor J'_q quanto o fluxo de difusão J_i , são linearmente dependentes dos gradientes de temperatura e potencial químico, bem como do campo de força F_k .

A equação (107) expressa o efeito de cisalhamento como função da parte simétrica do gradiente do campo de velocidade, $v = v(v_\alpha, v_\beta, v_\gamma)$, tomado de traço nulo, de modo que apenas as componentes $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ contribuem para esse efeito. A simetria do termo $\overset{\circ}{\Pi}_{\alpha\beta}$, está associada à simetria imposta ao tensor P , como justificado à seção 3.3.2.

As equações (108) e (109) expressam os efeitos cruzados entre a compressibilidade do sistema e o coeficiente de viscosidade, ambos, contribuindo tanto ao o efeito de compressibilidade quanto à velocidade das reações químicas.

Esses chamados efeitos cruzados, estão expressos também nas equações (105) e (109), onde temos a influência dos gradientes de temperatura e potencial químico, bem como do campo de força F_k , tanto no fluxo de calor quanto no fluxo de difusão.

Outra importante consequência do não acoplamento entre fluxos e forças de diferentes caráter tensoriais, está na possibilidade de expressarmos a produção de entropia por três termos distintos, de acordo com a contribuição dos termos escalares, vetoriais ou tensoriais de ordem dois, o que pode ser conseguido aplicando-se as expressões (105) a (109) no termo fonte expresso na equação (104), de modo a obtermos:

$$\sigma_0 = -\frac{1}{T} \Pi \operatorname{div} \mathbf{v} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j \geq 0 \quad (110)$$

$$\sigma_1 = -\frac{1}{T^2} \mathbf{J}'_q \cdot \operatorname{grad} T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{J}_k \cdot \left[\left\{ \operatorname{grad}(\mu_k - \mu_n) \right\}_T - \mathbf{F}_k + \mathbf{F}_n \right] \geq 0 \quad (111)$$

$$\sigma_2 = -\frac{1}{T} \overset{\circ}{\Pi} : \left(\overset{\circ}{\operatorname{Grad}} \mathbf{v} \right)^S \geq 0 \quad (112)$$

onde podemos identificar σ_0 como a produção de entropia devido às forças termodinâmicas escalares, como o divergente do campo de velocidades e o coeficiente de afinidade. As forças termodinâmicas como os gradientes de temperatura e potencial químico, juntamente com o campo de força \mathbf{F}_k , definem a produção de entropia σ_1 , onde o subscrito indica o caráter tensorial ao qual estar o termo fonte, no caso vetores, que por definição são tensores de ordem um.

Finalmente o termo fonte, σ_2 , associado aos tensores de ordem dois, é expresso como função do gradiente do campo de velocidade, correspondendo à produção de entropia associada aos efeitos de cisalhamento.

O comportamento de um fluido isotrópico, formado de um único componente, pode ser descrito a partir da equação de conservação da massa, e das equações para o momento linear e variação da energia interna, além de equações fenomenológicas para a dependência da pressão e da energia interna em relação à densidade de massa e temperatura do sistema, de modo que para a conservação da massa, podemos usar a equação de conservação (27):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \mathbf{v}, \quad (27)$$

Para a variação da energia interna, podemos escrever:

$$\rho \frac{du}{dt} = \lambda \Delta T - p \operatorname{div} \mathbf{v} + 2\eta \left(\operatorname{Grad} \mathbf{v} \right)^S : \left(\operatorname{Grad} \mathbf{v} \right)^S + \eta_v (\operatorname{div} \mathbf{v})^2 \quad (113)$$

A obtenção da equação acima pode ser feita a partir da equação de variação da energia interna, expressão (57), com as equações fenomenológicas (105), (107) e (108).

Na equação acima identificamos a contribuição de dois efeitos. O de cisalhamento, expresso pelo gradiente do campo de velocidades, e o efeito associado ao bulk viscosity, expresso pelo divergente da velocidade baricêntrica. Sendo o bulk viscosity devido à compressibilidade do sistema. Os coeficientes η , η_v , λ , são definidos, respectivamente, por:

$$\eta = \frac{L}{2T} \quad (114)$$

$$\eta_v = \frac{l_{vv}}{T} \quad (115)$$

$$\lambda = \frac{L_{qq}}{T^2} \quad (116)$$

este último corresponde ao coeficiente de condutividade, que foi tomado constante

Podemos agora obter uma forma explícita para a equação de movimento do sistema, expressão (38):

$$\rho \frac{dv}{dt} = -\text{Div} P + \sum_{k=1}^n \rho_k F_k, \quad (38)$$

Usando então a equação (40) e (41) para o tensor das pressões juntamente com as fenomenológicas para as componentes do bulk viscosity e shear viscosity, respectivamente as expressões (107) e (108), podemos obter:

$$\rho \frac{dv}{dt} = -\text{grad } p + \eta \Delta v + \left(\frac{1}{3} \eta + \eta_v \right) \text{grad } \text{div } v \quad (117)$$

Na equação acima, podemos identificar o efeito de cisalhamento expresso em função do campo das velocidades, na forma do operador Laplaciano, Δ , e do gradiente do divergente de v .

A equação (117) corresponde à famosa equação de Navier - Stokes, que pode ser também obtida a partir da mecânica estatística⁽⁸⁾.

II.7 - A Produção de Entropia para um Sistema Não-Uniforme sob a Ação de um Campo Externo.

O termo fonte de entropia para um sistema em um estado de equilíbrio mecânico, caracterizado por gradientes de velocidade nulos, sob a ação de um campo externo e cujo potencial químico seja não-uniformemente distribuído é apresentada nesta seção, a partir do qual poderemos apresentar, no capítulo III - *O Processo de Sedimentação, a Partir da Formulação Local da Termodinâmica*, o formalismo matemático descrevendo tal processo.

Desta forma, para um sistema isotérmico de n componentes, sob a ação de um campo externo de centrifugação, onde não ocorram reações químicas, e desprezando os

efeitos de viscosidade, podemos, a partir da equação (92), expressar a produção de entropia na seguinte forma:

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n J_k \cdot \{(\text{grad } \mu_k)_T - F_k\} \quad (118)$$

Onde J_k é o fluxo de difusão, definido pela equação (28):

$$J_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (28)$$

Podemos identificar na equação (118), a produção de entropia expressa como função de dois termos, o campo de força F_k e o gradiente de potencial químico à temperatura constante $(\text{grad } \mu_k)_T$. O primeiro deles expressa as interações de longo alcance no sistema, tanto entre as partículas quanto a interação destas com o campo externo, enquanto o segundo termo corresponde à contribuição da não uniformidade dos parâmetros em função dos quais podemos expressar o potencial químico, tais como pressão e as concentrações dos componentes.

Na descrição do comportamento de sistemas como acima descritos, é conveniente expressarmos a produção de entropia na forma:

$$\sigma' = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n J_k^a \cdot [(\text{grad } \mu_k)_T - F_k] \geq 0 \quad (119)$$

onde o fluxo de difusão J_k , definido em relação à velocidade baricêntrica, conforme a equação (28), é substituído pelo fluxo J_k^a , definido por:

$$J_k^a = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}^a) \quad (120)$$

Na definição acima tomamos uma velocidade arbitrária como referência \mathbf{v}^a , cuja definição pode ser escrita de acordo com a equação abaixo:

$$\mathbf{v}^a = \sum_{i=1}^n a_i \mathbf{v}_i \quad \left(\sum_{i=1}^n a_i = 1 \right) \quad (121)$$

sendo a_i quantidades normalizadas, como a fração de massa c_i , ou a fração molar n_i , que definem as velocidades de referência, respectivamente, como velocidade baricêntrica \mathbf{v} , e a velocidade molar média, \mathbf{v}^m , essa última expressa por:

$$\mathbf{v}^m = \sum_{i=1}^n n_i \mathbf{v}_i \quad (122)$$

Na expressão acima, \mathbf{v}_i é a velocidade, enquanto n_i , a fração molar do componente i . Esta última quantidade definida da seguinte forma:

$$n_i = \frac{N_i}{N} \quad \left(\sum_{i=1}^n N_i = N \right) \quad (123)$$

onde N_i é a densidade molar do componente i , definida a partir da densidade ρ_i , e da massa molecular do componente i , M_i , de acordo com:

$$N_i = \frac{\rho_i}{M_i} \quad (124)$$

Para justificar a produção de entropia do sistema na forma expressa na equação (119), é necessário a aplicação do teorema de Prigogine, válido para sistemas em um estado de equilíbrio mecânico sem viscosidade, o que nos permitirá estabelecer a equivalência entre as equações (118) e (119), para a produção de entropia do sistema.

Usando então as expressões para a energia livre de Gibbs específica (II.61), e para a energia interna específica, (68):

$$g = \sum_{k=1}^n \mu_k c_k = u - Ts + pv \quad (63)$$

$$T ds = du + p dv - \sum_{k=1}^n \mu_k dc_k, \quad (68)$$

podemos obter uma expressão para a variação de g em função das variações de temperatura, pressão e fração de massa, escrita na seguinte forma:

$$\delta g = -s \delta T + v \delta p + \sum_{k=1}^n \mu_k \delta c_k \quad (125)$$

A partir da equação (125) e da definição para a energia de Gibbs específica, como expressa na igualdade (63), é possível a obtenção da relação de Gibbs-Dühem na forma:

$$\sum_{k=1}^n \rho_k \delta \mu_k = -\rho s \delta T + \delta p \quad (126)$$

Considerando um sistema à temperatura constante, podemos escrever:

$$\sum_{k=1}^n \rho_k (\text{grad } \mu_k)_T = \text{grad } p \quad (127)$$

Levando em consideração que estamos considerando um equilíbrio mecânico, $\frac{dv}{dt} = 0$, sem viscosidade $\Pi = 0$, podemos obter a partir da equação de movimento (38) e da equação vetorial (40), que define o tensor de viscosidade, a igualdade abaixo:

$$\text{grad } p = \sum_{k=1}^n \rho_k F_k \quad (128)$$

A aplicação da expressão acima na equação (127), nos leva à:

$$\sum_{i=1}^n \rho_k \{ (\text{grad } \mu_k)_T - F_k \} = 0 \quad (129)$$

A partir das definições de fluxo de difusão, dadas pelas expressões (28) e (120), juntamente com a equação acima, podemos demonstrar o cancelamento da diferença entre as expressões (118) e (119) para a produção de entropia. Desta forma, podemos escrever, a diferença entre essas duas expressões para a produção de entropia na seguinte forma:

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \left\{ \rho_k (v_k - v) \cdot [(grad \mu_k)_T - F_k] \right\} \quad (130)$$

$$\sigma' = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \left\{ \rho_k (v_k - v^a) \cdot [(grad \mu_k)_T - F_k] \right\} \quad , \quad (131)$$

cuja diferença pode ser escrita na forma:

$$\sigma - \sigma' = v \sum_{i=1}^n \rho_k \left\{ (grad \mu_k)_T - F_k \right\} + v^a \sum_{i=1}^n \rho_k \left\{ (grad \mu_k)_T - F_k \right\} \quad (132)$$

A aplicação da expressão (13) na igualdade acima nos leva a:

$$\sigma = \sigma' \quad , \quad (133)$$

provando desta forma a equivalência entre as expressões (118) e (119) para a produção de entropia do sistema.

A aplicação do teorema de Prigogine acima demonstrado, assume caráter crucial na descrição de sistemas de acordo com a distribuição espacial do potencial químico, tendo em vista que permite uma caracterização da composição do sistema baseada na distribuição de densidade de massa ρ_k , densidade molar N_k , fração de massa c_k , ou fração molar n_k dos componentes na solução, de um modo completamente equivalente, o que, do ponto de vista experimental, permite uma variabilidade maior de informações a partir de um mesmo conjunto de medidas experimentais.

Capítulo III

O Problema da Sedimentação

III.1 - Introdução.

O formalismo apresentado anteriormente é aplicado, neste capítulo, à descrição do processo de sedimentação. Inicialmente obtemos o termo fonte de entropia para um sistema isotérmico de múltiplos componentes e sujeito à ação de um campo externo. A equação para a produção de entropia é expressa em função das forças termodinâmicas, notadamente o gradiente do potencial químico e o campo de força externo aplicado. Algumas relações entre as variáveis do sistema são também obtidas, variáveis tais como densidade de massa e densidade molar além das concentrações dos componentes como a fração de massa e a fração molar, das quais o potencial químico é função.

Neste estágio, fundamental contribuição é dada pela formulação local da termodinâmica de não-equilíbrio, por permitir a descrição de variáveis locais do sistema, como o volume específico parcial dos componentes. Essas variáveis, desempenham papel importante na caracterização de sistemas de distribuição não uniforme exibindo um gradiente de pressão, de modo que as condições às quais as moléculas do sistema são submetidas variam de maneira acentuada de acordo com sua localização em relação ao campo externo de centrifugação.

Em seqüência são obtidas equações diferenciais descrevendo o processo de sedimentação, a partir das quais podem ser obtidas tanto a equação de Svedberg quanto a equação diferencial proposta para o processo de sedimentação. Essas equações, sendo expressas em função dos gradientes de densidade de massa, fração de massa e fração molar, caracterizam-se assim uma ampla descrição a partir de diferentes variáveis. Uma tal descrição contribui, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, na medida

que permite escolhas de variáveis de acordo com a conveniência. Esta multiplicidade de parâmetros desempenhará papel importante para a obtenção e solução analítica da equação de sedimentação em proposição.

Completamos a descrição da teoria de sedimentação baseados numa discussão, apresentada na terceira seção, intitulada *A Equação de Svedberg*, onde discutimos o intervalo de validade dessa formulação original da teoria, bem como suas aplicações e limitações experimentais. A partir de tal análise fica evidente a contribuição, para o desenvolvimento desta teoria, que pode ser dada por uma equação notadamente mais precisa, desenvolvida a partir do formalismo local da termodinâmica de não-equilíbrio, e sobretudo, podendo ser analiticamente resolvida, e por conseguinte, expressa numa forma algébrica.

III.2 - O Processo de Sedimentação, a partir da Termodinâmica de Não-Equilíbrio.

A produção de entropia para um sistema sob a ação de um campo externo de centrifugação e cujo potencial químico seja não-uniformemente distribuído, é obtida nesta seção. A partir da expressão para a energia livre de Gibbs específica nos é permitido explicitar a contribuição, ao potencial químico do sistema, devido à não uniformidade da distribuição das densidades e concentrações. Em seguida, serão obtidas relações diferenciais entre as variáveis tais como densidade de massa, fração molar e fração de massa, as quais nos permitirão apresentar, na seção *A Equação de Sedimentação*, o formalismo matemático descrevendo tal processo.

III.2.1 - A Produção de Entropia.

Considerando um campo externo de centrifugação, de tal modo a podermos expressar a força por unidade de massa aplicada no componente k de acordo com a equação abaixo:

$$F_k = \omega^2 r + 2 v_k \wedge \omega , \quad (1)$$

poderemos expressar a produção de entropia, a partir da equação (II.119), na forma:

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n J_k^a \cdot \left[(\text{grad} \mu_k)_T - \omega^2 r - 2 v_k \wedge \omega \right] \geq 0 \quad (2)$$

A expressão(1) está de acordo com a seção II.3.2 - *Equação de Movimento*, onde restringimos o campo de força, expresso na produção de entropia, àqueles derivados de um potencial, e portanto campos irrotacionais.

Na equação (1), podemos identificar a força centrífuga dada pelo termo $\omega^2 r$, correspondendo o vetor r à distância ao eixo de rotação, enquanto o termo $2 v_k \wedge \omega$, conhecido como força de Coriolis, pode ser interpretado como uma contribuição inercial da velocidade das partículas ao campo de força, sendo esta contribuição ortogonal ao vetor velocidade angular ω e à velocidade v_k .

Sendo F_k um campo de força de origem mecânica, podemos esperar nula a contribuição deste à produção de entropia do sistema, o que pode realmente ser verificado, aplicando-se na equação (118), além da identidade vetorial abaixo:

$$\mathbf{v}_k \cdot (\mathbf{v}_k \wedge \boldsymbol{\omega}) = 0, \quad \mathbf{v} \cdot (\mathbf{v} \wedge \boldsymbol{\omega}) = 0, \quad (3)$$

as expressões para o fluxo de difusão e para a velocidade baricêntrica, dadas respectivamente, pelas equações (II.28) e (II.31).

A justificativa para a manutenção do termo correspondente à força externa na produção de entropia, está associada à dependência do potencial químico em relação à força aplicada no sistema, na forma do gradiente de pressão que surge como resultado do campo externo aplicado, como expresso, no caso do equilíbrio mecânico, pela igualdade (II.128).

Uma importante equação, explicitando a contribuição da variação espacial da pressão em relação ao gradiente de potencial químico pode ser obtida a partir da relação (II.125), para a energia de Gibbs específica, levando-se em conta tratar-se de uma equação diferencial exata, de modo a escrevermos:

$$\left(\frac{\partial}{\partial c_k} \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_{T, c_k} \right)_{T, p, c_k} = \left(\frac{\partial v}{\partial c_k} \right)_{T, p, c_k} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p} \right)_{T, c_k} = \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial g}{\partial c_k} \right)_{T, p} \right)_{T, c_k}, \quad (4)$$

sendo o volume específico parcial v definido, de acordo com a expressão (II.75), na forma:

$$v_k = \left(\frac{\partial v}{\partial c_k} \right)_{T, p, c_k} \quad (5)$$

podemos, a partir de (4) e (5) escrever a relação:

$$v_k = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p} \right)_{T, c_k}, \quad (6)$$

de acordo com a qual o volume específico parcial é definido a partir da variação do potencial químico em função da pressão, mantidos constantes a temperatura e a fração de massa dos componentes.

A partir da dependência do potencial químico em relação à temperatura, pressão e fração de massa dos componentes, podemos escrever:

$$\delta \mu_k = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{p, c_k} \delta T + \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p} \right)_{T, c_k} \delta p + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_k} \right)_{T, p, c'_i} \delta c_k \quad (7)$$

Considerando duas situações distintas para a variação do potencial químico, tais como temperatura constante e simultaneamente temperatura e pressão constantes, obtemos respectivamente:

$$(\delta \mu_k)_T = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p} \right)_{T, c_k} \delta p + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_k} \right)_{T, p, c'_i} \delta c_k \quad (8)$$

$$(\delta \mu_k)_{T, p} = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_k} \right)_{T, p, c'_i} \delta c_k, \quad (9)$$

podemos então obter a contribuição da pressão para a variação do gradiente de potencial químico à temperatura constante, a partir das igualdades (6), (8) e (9) escrita na forma:

$$(\delta\mu_k)_T = v_k \delta p + (\delta\mu_k)_{T,p}. \quad (10)$$

A partir da qual podemos escrever:

$$(\text{grad } \mu_k)_T = v_k \text{grad } p + (\text{grad } \mu_k)_{T,p} \quad (11)$$

Usando a expressão acima na equação (2), podemos explicitar a dependência da produção de entropia em relação aos gradientes de pressão e potencial químico à temperatura e pressão constantes, expressando-a então na forma:

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^n J_k^a \cdot \left\{ v_k \text{grad } p + (\text{grad } \mu_k)_{T,p} - \omega^2 \mathbf{r} - 2\mathbf{v}_k \wedge \omega \right\} \quad (12)$$

A dependência do gradiente de pressão em relação ao campo externo de centrifugação pode ser obtida fazendo-se uso das equações (1), para F_k , (II.128), para o equilíbrio mecânico, além da definição de velocidade baricêntrica como expressa em (II.31) de tal forma a escrevermos:

$$\text{grad } p = \sum_{k=1}^n \rho_k F_k = \rho (\omega^2 \mathbf{r} + 2\mathbf{v}_k \wedge \omega) \quad (13)$$

A expressão da produção de entropia em função do gradiente de potencial químico e do campo de força externo é agora possível, bastando para isso usarmos a expressão acima na equação para a produção de entropia, igualdade (2), de modo a podermos escrever:

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n J_k^a \cdot \left\{ (1 - \rho v_k) (\omega^2 r + 2v \wedge \omega) - (grad \mu_k)_{T,p} \right\} \quad (14)$$

onde foi usada a identidade vetorial abaixo:

$$\sum_{k=1}^n J_k^a \cdot v_k \wedge \omega = \sum_{k=1}^n J_k^a \cdot v \wedge \omega, \quad (15)$$

de fácil obtenção a partir da identidade (3) juntamente com as definições da velocidade baricêntrica e do fluxo de difusão, respectivamente as equações (II.31) e (II.120).

De acordo com a seção II.6 - *A Região Linear e as Equações Fenomenológicas*, para obtermos as equações fenomenológicas descrevendo os fluxos de difusão do sistema, é necessário expressarmos a produção de entropia como função de fluxos e forças termodinâmicas independentes. Desta forma, podemos expressar a relação entre os fluxos de difusão na forma:

$$\sum_{i=1}^n \frac{a_i}{c_i} J_i^a = 0, \quad (16)$$

cuja obtenção é baseada nas definições (II.120) e (II.121), respectivamente para J_i^a e v^a . Para as forças termodinâmicas são válidas as igualdades:

$$\sum_{i=1}^n c_i (grad \mu_i)_{T,p} = 0 \quad (17)$$

$$\sum_{k=1}^n c_k (1 - \rho v_k) = 0 \quad (18)$$

sendo a primeira obtida a partir da relação (II.27) para o equilíbrio mecânico, enquanto (30) decorre da definição de fração de massa e da relação (II.79), para o volume específico parcial:

$$\sum_{k=1}^n \rho_k v_k = 1, \quad (19)$$

O termo fonte de entropia do sistema, expresso, então, em função de fluxos e forças termodinâmicas independentes, pode ser obtido a partir das relações (7) - (9), juntamente com (19), de modo a eliminarmos, nesta última, os n 'éssimos termos J_n^a e $(grad \mu_n)_{T,p}$. Assim obtemos, finalmente, a produção de entropia na forma expressa em (II.104):

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n-1} J_k^a X_k \quad (20)$$

onde o fluxo é dado pela expressão (II.120) e X_k , a força termodinâmica do sistema, é escrita na forma:

$$X_k^a = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^{n-1} A_{kj}^a \left\{ (1 - \rho v_j) (\omega^2 r + 2v \Lambda \omega) - (grad \mu_j)_{T,p} \right\}, \quad (k = 1, 2, \dots, n-1) \quad (21)$$

sendo,

$$A_{kj}^a = \frac{1}{a_n} \frac{a_k c_j}{c_k} + \delta_{kj} \quad (22)$$

A equação (21), expressando a contribuição do campo externo de centrifugação e da distribuição espacial do potencial químico dos componentes para a força termodinâmica do sistema (no equilíbrio mecânico), caracteriza-se como uma expressão extremamente geral, do ponto de vista que pode ser aplicada a sistemas com qualquer número de componentes, bem como permite livre escolha de variáveis capazes de descrevê-lo, na forma da dependência do potencial químico em relação às densidades ou às concentrações dos componentes.

III.2.2 - Relações entre os Parâmetros de Composição do Sistema.

A fim de obter-se uma descrição termodinâmica de soluções baseada na densidade de massa, fração de massa ou fração molar, é necessário estabelecer-se equações de conexão entre essas variáveis. Para tal finalidade, a formulação local da termodinâmica de não-equilíbrio exerce papel fundamental, do ponto de vista de que define variáveis locais, por exemplo o volume específico, a partir de variáveis extensivas, no caso o volume total da solução. Assim, aplicando-se o teorema de Euler, e de acordo com a definição dessas variáveis como funções homogêneas em relação à

massas dos componentes, é possível a obtenção de relações diferenciais entre as variáveis do sistema.

Uma equação para a variação da densidade da solução em relação à variação da fração de massa dos componentes, expressa em função da diferença entre os volumes específicos parciais, pode ser obtida a partir da expressão (II.77), juntamente com a igualdade abaixo:

$$\rho = \frac{1}{v}, \quad (23)$$

obtida da definição de volume específico v , expressão (II.62). Assim podemos escrevermos:

$$\frac{\partial \rho}{\partial c_k} = \rho^2 (v_n - v_k), \quad (k = 1, 2, \dots, n-1) \quad (24)$$

Alternativamente, a equação acima pode ser escrita em função da variação da densidade de cada componente. Deste modo, aplicando a definição de fração de massa, conforme expressa na igualdade (II.29), obtemos a equação:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial c_k} = \rho \left\{ \rho_{ik} + \rho_i (v_n - v_k) \right\}, \quad (i, k = 1, 2, \dots, n-1), \quad (25)$$

que pode ser expressa, para o caso de sistemas de dois componentes, na forma:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial c_1} = \rho^2 v_2, \quad (26)$$

onde fizemos uso da relação (19) a fim de eliminarmos o volume específico parcial.

Para estabelecer uma relação para a variação da fração de massa em função da variação da fração molar, podemos, usando as definições de densidade molar e fração molar, respectivamente as expressões (II.124) e (II.123), expressar a equação (II.29), que define a fração de massa, na forma:

$$c_1 = \frac{\rho_1}{\rho} = \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} = \frac{n_1 M_1}{n_1 M_1 + (1 - n_1) M_2} \quad (27)$$

De onde podemos provar válida a relação:

$$\frac{\partial c_1}{\partial n_1} = \frac{c_1 c_2}{n_1 n_2} = M_1 M_2 \frac{N^2}{\rho^2} \quad (28)$$

Para completar a obtenção das relações diferenciais entre as variáveis do sistema, obtemos uma relação entre a variação do potencial químico em relação à fração molar, usando, para isso a equação fenomenológica:

$$\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln f_1 n_1 + \mu_1^\circ, \quad (29)$$

a partir da qual podemos escrever:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} = \frac{RT}{M_1} \frac{1}{n_1} \left(1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln n_1} \right) \quad (30)$$

A equação para o potencial químico na forma expressa na equação (29), é baseada no tratamento desenvolvido por William Henry⁽⁹⁾, químico inglês, que a partir de dados experimentais estabeleceu uma lei de acordo com a qual, para uma solução diluída, o potencial químico do soluto pode ser expresso como função da fração molar na forma:

$$\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln n_1 + \mu_1^\circ \quad (31)$$

Na equação (29), μ_1° é uma constante característica da substância, enquanto o coeficiente f_1 , definido como coeficiente de atividade do soluto, é introduzido com o objetivo de levar em consideração os desvios do sistema em relação ao caso ideal.

III.2.3 - O Equilíbrio de Sedimentação.

Podemos agora obter as equações diferenciais descrevendo o processo de sedimentação no equilíbrio termodinâmico, de grande aplicação em diversas áreas, como na determinação do peso molecular, e em processos de separação de macromoléculas⁽¹⁰⁾.

Considerando uma solução confinada em recipiente fechado, em equilíbrio termodinâmico, sob a ação de um campo de centrifugação de velocidade ω , podemos escrever, partindo do princípio de que no equilíbrio os fluxos e as forças termodinâmicas são nulas, a expressão (21) na forma:

$$\left(1 - \rho v_k\right) \left(\omega^2 r + 2v \wedge \omega\right) - \left(\text{grad } \mu_k\right)_{T,P} = 0 \quad (32)$$

Restringindo nosso tratamento a um sistema de dois componentes e levando em consideração que, para um fluido em um recipiente fechado e em equilíbrio, as velocidades v_k e v são nulas, temos:

$$\left(1 - \rho v_l\right) \omega^2 r - \left(\text{grad } \mu_l\right)_{T,P} = 0 \quad (33)$$

A liberdade de escolha da dependência do potencial químico em relação a densidade de massa, ρ_k , densidade molar, N_k , fração de massa, c_k , ou fração molar, n_k , dos componentes, nos permite escrever:

$$\left(\text{grad } \mu_l\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial n_l}\right)_{T,P} \text{grad } n_l \quad (34)$$

$$\left(\text{grad } \mu_l\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial n_l} \frac{\partial n_l}{\partial c_1}\right)_{T,P} \text{grad } c_1 \quad (35)$$

$$\left(\text{grad } \mu_1\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \frac{\partial n_1}{\partial c_1} \frac{\partial c_1}{\partial \rho_1}\right)_{T,p} \text{grad } \rho_1 \quad (36)$$

As equações diferenciais descrevendo o sistema, na forma da distribuição espacial das variáveis que descrevem sua composição, podem ser agora obtidas, de modo que uma relação para o gradiente da fração molar pode ser escrita a partir da equação de equilíbrio (33) juntamente com (30) e (34), para a variação do potencial químico, na seguinte forma:

$$\frac{\text{grad } n_1}{n_1} = M_1 (1 - \rho v_1) \left(1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln n_1}\right)^{-1} \frac{\omega^2 r}{RT} \quad (37)$$

Para a fração de massa, podemos obter, usando a equação de equilíbrio (33), além das expressões (33), (30) e (35), a seguinte expressão:

$$\frac{\text{grad } c_1}{c_1} = M_1 \left\{1 - c_1 \left(1 - \frac{M_2}{M_1}\right)\right\} (1 - \rho v_1) \left(1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln n_1}\right)^{-1} \frac{\omega^2 r}{RT}, \quad (38)$$

enquanto que a expressão para o gradiente de densidade é escrita como:

$$\frac{\text{grad } \rho_1}{\rho_1} = \frac{\text{grad } N_1}{N_1} = M_1 (1 - \rho v_1) (1 - c_1 \rho v_1) \frac{1}{n_2} \left(1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln n_1}\right)^{-1} \frac{\omega^2 r}{RT} \quad (39)$$

em cuja dedução usamos, além da equação de equilíbrio (33), as expressões (28) e (26) para a variação da densidade, juntamente com (30) e (36).

Na próxima seção discutiremos as aproximações necessárias para, a partir das equações acima, obter a conhecida equação de Svedberg para o equilíbrio de sedimentação, na forma aplicada experimentalmente.

III.3 - A Teoria Desenvolvida por Svedberg.

Nesta seção, discutiremos a equação de Svedberg, sua obtenção a partir da formulação local da termodinâmica, bem como as aproximações amplamente utilizadas nas aplicações experimentais. Tais aproximações são então discutidas em termos de seus intervalos de validade e das restrições que impõem às aplicações da formulação teórica. Em seqüência, analisamos as aplicações desta teoria nos mais modernos e diversificados campos da ciência, notadamente na química e nas ciências biológicas.

III.3.1 - A Equação de Svedberg.

A equação de Svedberg, em sua original⁽¹¹⁾, pode ser obtida a partir da expressão (37), tomando-se o coeficiente de afinidade f igual a um, o que é válido para soluções diluídas^p. Assim, podemos escrever:

$$\frac{\text{grad } n_1}{n_1} = M_1 \left(1 - \rho v_1\right) \frac{\omega^2 r}{RT} \quad (40)$$

^p Ver seção IV-2.3 - A Lei de Henry e as Soluções Diluídas.

Para aplicações experimentais, aproximações devem ser feitas, tais como considerar a fração de massa do soluto muito pequena em relação à fração de massa do solvente. Discutiremos aqui como, baseados nessas aproximações usuais, a equação de Svedberg, em sua forma aplicada experimentalmente, pode ser obtida a partir das equações apresentadas na seção anterior.

Experimentalmente, a equação de Svedberg é aplicada em duas formas distintas⁽¹²⁾, quais sejam:

$$\frac{\text{grad } c_1}{c_1} = M_1 (1 - \rho v_1) \frac{\omega^2 r}{RT} \quad (41)$$

$$\frac{\text{grad } \rho_1}{\rho_1} = M_1 (1 - \rho v_1) \frac{\omega^2 r}{RT} \quad (42)$$

As expressões (41) e (42), podem ser obtidas de maneira independente, respectivamente, a partir das equações (38) e (39), e levando em consideração duas aproximações aparentemente distintas. Na primeira delas, supomos que a fração de massa do soluto seja muito menor que o do solvente, enquanto as moléculas do solvente têm um peso molecular muito menor do que as moléculas do soluto, ou seja, levando em consideração as aproximações:

$$M_1 \gg M_2 \quad (43)$$

$$c_2 \cong 1 \Rightarrow c_1 \cong 0 \quad (44)$$

As duas expressões acima juntamente com $f=1$, uma vez aplicadas na expressão (38) reduzem-na à equação de Svedberg, como expressa na igualdade (41).

A obtenção da equação (42) pode ser feita aplicando-se na expressão (39), a aproximação (44) juntamente com $f=1$ e:

$$n_2 \cong 1 \quad (45)$$

A igualdade acima expressa que a fração molar do soluto é extremamente baixa, quando comparada com a do solvente. Devemos levar em consideração que a aproximação acima é sempre válida, desde que (43) e (44) sejam satisfeitas, de modo que, num sistema em que o peso molecular do soluto seja muito maior que o do solvente, é necessário termos um número pequeno de moles de soluto para que a fração de massa deste seja desprezível.

A discussão acima justifica o fato de a equação de Svedberg, na forma expressa em (41) ou (42), ser aplicada apenas para macromoléculas, e em concentrações muito baixas. Podemos notar portanto, que as aproximações acima geram razoáveis restrições às aplicações desta técnica experimental, tanto por restringi-la à soluções cujos componentes satisfaçam à relação (43), quanto à falta de precisão que os resultados experimentais possam fornecer quando a condição de a solução ser diluída não for satisfatoriamente respeitada.

III.3.2 - *Aplicações Experimentais.*

As aplicações desta técnica na caracterização do peso molecular de macromoléculas tem se expandindo além dos campos de aplicações mais conhecidos, como na bioquímica e na biologia molecular, sendo atualmente uma importante técnica aplicada à química de polissacarídeos e na área de polímeros. Uma progressiva aplicação da técnica de sedimentação tem se verificado também no caso soluções concentradas,

através do estudo da difusão de pequenas moléculas em soluções concentradas, das propriedades elásticas e termodinâmicas de sistemas na fase gel e do comportamento de macromoléculas em soluções concentradas⁽¹³⁾.

Capítulo IV

A Equação Algébrica para o Processo de Sedimentação

IV.1 - Introdução.

Neste capítulo, faremos uso das equações que descrevem a evolução do sistema, na forma apresentada na seção III.2.3 - *O Equilíbrio de sedimentação*, para obtermos uma expressão analiticamente solúvel e descrita em função de parâmetros de análise experimentalmente acessíveis, como a densidade da solução. Assim, devido à forma da equação de sedimentação (III.37), obtida no capítulo anterior, ser expressa em função das densidades do soluto e do solvente bem como em função do volume específico parcial do soluto, é necessária, para a dedução da equação de sedimentação aqui proposta, a obtenção de equações complementares entre essas variáveis. Neste estágio, faremos uso de uma importante equação empírica, na qual, partindo de dados experimentais[†], expressamos o volume específico do sistema como função da fração de massa do soluto. Faremos também a suposição de que seja nula a variação do coeficiente de atividade do soluto em relação à fração molar. Na seção 2.2 - *A Lei de Henry e as Soluções Diluídas*, será apresentada uma discussão onde mostramos que, nas concentrações normalmente utilizadas em experimentos de sedimentação, a maioria das soluções podem ser tratadas como diluídas, sob a ótica da definição de Henry⁽⁹⁾.

Estabelecida a forma diferencial proposta para a equação de sedimentação, nos será possível obter, como um caso particular desta, a equação de sedimentação de Svedberg, na forma aplicada experimentalmente. Nesta etapa, evidenciamos o grau de precisão da equação proposta em relação à expressão usualmente adotada, sendo tais

[†] Ver Seção IV - 2.1 *O Volume Específico e as Equações Complementares*.

discussões apresentadas na seção 2.4 - *A Equação de Svedberg como um Caso Particular da Equação Diferencial Proposta*.

Finalizamos o capítulo com a seção 2.5 - *A Solução Analítica: Obtenção da Equação algébrica para a Sedimentação*, onde apresentamos a solução analítica da equação diferencial proposta, e discutimos a minuciosa descrição físico-química que uma tal equação algébrica nos é capaz de fornecer. Assim, acreditamos que esta solução analítica venha a contribuir de maneira decisiva para uma ampliação do espectro de aplicações da teoria de sedimentação, além de permitir a obtenção de resultados dotados de um maior grau de precisão e confiabilidade. Por fim, a formulação matemática ora proposta para o processo de sedimentação, se dispõe também a ser capaz de descrever a influência do gradiente de pressão nos parâmetros que descrevem a composição do sistema, como a densidade dos componentes na solução, bem como vir a contribuir para a obtenção de dados relacionados ao volume específico parcial dos componentes.

Como sugerido por P. E. Pujara et Al⁽¹⁴⁾, informações a respeito do volume específico parcial dos componentes podem contribuir fortemente para a determinação de propriedades termodinâmicas de soluções de proteínas, tais como a compressibilidade adiabática e as interações proteína-solvente, esta última, útil em cálculos das solubilidades. Contribuições para medidas convencionais de pressão osmótica podem também ser fornecidas pela determinação do volume específico, bem como, o desenvolvimento de uma expressão para o potencial de campo médio em soluções concentradas de proteínas.

IV.2 - A Equação Proposta para o Processo de Sedimentação.

Iniciamos esta seção apresentando equações complementares, obtidas a partir de dados experimentais. Tais expressões relacionam as variáveis do sistema como a densidade da solução, ρ o volume específico parcial do soluto v_1 , e a variação de afinidade química do soluto em relação à fração molar, e assim nos permitem escrever as equações obtidas no capítulo anterior exclusivamente em função da densidade do soluto. Tal procedimento correspondendo portanto à obtenção da equação diferencial proposta.

IV.2.1 - O Volume Específico e as Equações Complementares.

A determinação do volume específico da solução, v , em função da fração de massa do soluto, permite a obtenção de relações entre a densidade e o volume específico parcial dos componentes, correspondendo às equações complementares, as quais nos levam à obtenção da equação diferencial para a sedimentação e sua conseqüente solução.

A partir de dados experimentais à temperatura e pressão constantes⁽¹⁵⁾, um excelente ajuste para a dependência do volume específico da solução em relação à fração de massa, pode ser obtido com um polinômio de primeira ordem, com erro médio da ordem do erro experimental dos densímetros utilizados para determinação de densidade de soluções, de $10e-6$, como verificado para soluções aquosas de sacarose e cloreto de sódio[¶]. Assim podemos escrever a equação empírica:

$$v = ac_1 + b \quad (\text{à temperatura e pressão constantes}) \quad (1)$$

onde a e b são parâmetros definidas a partir do ajuste.

A importância desta expressão está associada à contribuição proposta nesta tese, onde os gradientes de densidade obtidos nos experimentos de sedimentação são descritos a partir dos gradientes de cada componente individualmente. Assim, podemos descrever a composição do sistema a partir de qualquer variável, como a fração de massa ou a fração molar, bem como a densidade de massa ou a densidade molar, estando a escolha associada apenas aos critérios ou objetivos de um dado experimento em curso.

A partir das expressões (II.29) e (II.36):

$$c_k = \frac{\rho_k}{\rho} \quad (2)$$

[¶] Ver Capítulo V - *Verificação Experimental*.

$$v = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

podemos, juntamente com a equação (1), obter uma relação entre as densidades do soluto e do solvente, respectivamente ρ_1 e ρ_2 , na forma:

$$\rho_2 = \frac{1 - (\alpha + b)\rho_1}{b} \quad (4)$$

Tomando, na equação (1), o caso limite $c_1=0$, a fração de massa do soluto nula, temos a interpretação da constante b como o volume específico parcial do solvente, v_2 .

A derivada da expressão (1) nos leva a interpretar a constante α como a variação de v com relação à fração de massa do soluto, de modo a escrevermos:

$$\alpha = \left(\frac{\partial v}{\partial c_1} \right)_{p, T} \quad (5)$$

A partir da equação (II.77), expressa para sistemas de dois componentes sob a forma:

$$v_1 - v_2 = \left(\frac{\partial v}{\partial c_1} \right)_{p, T} , \quad (6)$$

podemos expressar (5) da seguinte maneira:

$$\alpha = v_1 - v_2 \quad , \quad (7)$$

donde podemos completar a interpretação da constante α como sendo a diferença entre os volumes específicos parciais do soluto e do solvente. A expressão (7) desempenhará papel importante na solução analítica da equação de sedimentação, bem como quando da interpretação dos resultados obtidos.

IV.2.2 - A Lei de Henry e as Soluções Diluídas.

De acordo com a seção III.2.3 - *O Equilíbrio de Sedimentação*, usamos na obtenção das expressões (II.37) e (II.39), para o equilíbrio de sedimentação, o potencial químico, expresso, a partir da lei de Henry, como função da fração molar, sendo escrito na forma da equação (III.29):

$$\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln f_1 n_1 + \mu_1^\circ \quad , \quad (8)$$

onde o coeficiente de atividade, f_1 , pode, no caso de soluções diluídas, ser tomado como igual a um. A precisão dessa suposição pode apenas ser criteriosamente verificada a partir de dados experimentais, definindo um intervalo de valores da fração molar do soluto para o qual é válido tratar a solução como diluída. No caso de uma solução aquosa de sacarose, a partir de dados experimentais, podemos considera-la diluída até, aproximadamente, uma fração molar da ordem de 0.5 molar⁽¹⁶⁾, de acordo portanto com os intervalos de concentração verificados em experimentos de sedimentação.

IV. 2.3 - A Forma Diferencial da Equação Proposta.

Consideraremos que a dependência espacial das variáveis acima descritas se dê apenas na direção do eixo dos x . Tal suposição contribui para a simplificação da equação de sedimentação, expressa na forma de derivadas parciais[†]. Do ponto de vista experimental, podemos justificar tal suposição, no caso da aplicação da teoria em experimentos realizados em tubos de ensaio, levando em consideração a reduzida dimensão do diâmetro dos tubos em relação à altura, definida como o eixo dos x .

Sendo expressas a fração molar e a densidade molar do soluto, respectivamente, pelas equações (II.123) e (II.124),

$$n_i = \frac{N_i}{N} \quad (9)$$

$$N_i = \frac{\rho_i}{M_i}, \quad (10)$$

uma relação entre os gradientes de $n_1(x)$ e $\rho_1(x)$ pode ser escrita na forma:

$$\frac{\text{grad } n_1}{n_1} = \frac{\text{grad } \rho_1}{\rho_1} - \frac{\text{grad } \rho_2}{\rho_1 + \frac{M_1}{M_2} \rho_2} - \frac{\text{grad } \rho_2}{\frac{M_2}{M_1} \rho_1 + \rho_2} \quad (11)$$

O passo fundamental na obtenção da igualdade acima está em escrever a fração molar $n_1(x)$ em função da densidade de massa $\rho_1(x)$. Para isso usamos a dependência

[†] Ver Seção: III.2.3 - A Equação de Sedimentação.

de ambas em relação à densidade molar $N_1(x)$, de acordo com as igualdades (9) e (10). A última destas equações é expressa em função das massas molares dos componentes, justificando assim a presença destes termos na equação (3).

Usando a relação acima no primeiro membro da equação (III.37), podemos escrever a equação para o equilíbrio de sedimentação na forma:

$$\frac{\text{grad } \rho_1}{\rho_1} - \frac{\text{grad } \rho_1}{\rho_1 + \frac{M_1}{M_2} \rho_2} - \frac{\text{grad } \rho_2}{\frac{M_2}{M_1} \rho_1 + \rho_2} = M_1(1 - \rho v_1) \left(1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln n_1} \right)^{-1} \frac{\omega^2 r}{RT} \quad (12)$$

Restringindo-nos às soluções diluídas, podemos, de acordo com a seção anterior, expressar o termo de variação da afinidade química em relação à fração molar, presente na equação (12), toma a forma:

$$\left(1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln n_1} \right) = 1 \quad (13)$$

Com a aplicação da expressão acima na equação diferencial de sedimentação, como expressa na igualdade (12), obtemos:

$$\frac{\text{grad } \rho_1}{\rho_1} - \frac{\text{grad } \rho_1}{\rho_1 + \frac{M_1}{M_2} \rho_2} - \frac{\text{grad } \rho_2}{\frac{M_2}{M_1} \rho_1 + \rho_2} = M_1(1 - \rho v_1) \frac{\omega^2 r}{RT} \quad (14)$$

Podemos identificar na expressão acima três variáveis, as densidades do soluto e do solvente, respectivamente $\rho_1(x)$ e $\rho_2(x)$, além do volume específico parcial do soluto $v_1(x)$.

O termo $(1 - \rho v_1)$, presente na expressão para a equação de sedimentação acima, pode ser escrita na forma:

$$(1 - \rho v_1) = \frac{-a[1 - (a + b)\rho_1]}{b} \quad (15)$$

Onde fizemos uso das equações (II.79) e (7).

A fim de resolvermos a equação (14), determinando a distribuição espacial da densidade da solução $\rho(x) = \rho_1(x) + \rho_2(x)$, podemos fazer uso das equações complementares definidas anteriormente, notadamente (4) e (15). Desta forma, após simples manipulações algébricas, passamos a ter a distribuição espacial da densidade do soluto expressa apenas em função do raio, na forma da expressão abaixo:

$$\frac{b}{aM_1} \frac{\text{grad } \rho_1}{[1 - (a + b)\rho_1]} + \frac{b[bM_2 - M_1(a + b)]}{aM_1} \frac{\text{grad } \rho_1}{[1 - (a + b)\rho_1] \{M_1 + [bM_2 - M_1(a + b)]\rho_1\}} = \frac{\omega^2}{RT} r \quad (16)$$

Esta equação possui um amplo espectro de aplicação. Usando-a, podemos, a partir do comportamento macroscópico do sistema, notadamente a distribuição de densidade no equilíbrio termodinâmico, obter medidas de caráter microscópico, como a massa molecular ou o volume específico parcial dos componentes, este último definido, de acordo com o capítulo II, como o volume total ocupado pelas moléculas de cada

componente. Fazendo uso desta variável, é possível a determinação do volume específico parcial, definido como o volume ocupado por massa de componente.

IV.2.4 - *A Equação de Svedberg como um Caso Particular da Equação Diferencial Proposta.*

A expressão (16) corresponde à equação diferencial, proposta nesta tese, para a descrição do processo de sedimentação, podendo ser aplicada mesmo para sistemas onde a relação $M_1 \gg M_2$, não seja satisfeita, embora ainda se restrinja a sistemas cujo coeficiente de afinidade f seja tomado igual a um, ou seja, para soluções que possam ser consideradas diluídas, de acordo com a definição de Henry. É interessante notar que para algumas soluções⁽⁹⁾, o coeficiente de afinidade ainda pode ser tomado unitário, mesmo quando a condição $c_2 \cong 1$, não seja precisamente satisfeita. Assim, a aproximação que ora propomos pode ser aplicada para todas as soluções independentemente da relação entre seus pesos moleculares, e para aquelas em que, mesmo a restrição $c_2 \cong 1$ não sendo satisfeita, ainda possamos tomar f igual a um.

Como vimos, a expressão (1) é baseada em dados experimentais, de onde podemos justificar a linearidade da dependência do volume específico da solução, v , em relação à fração de massa do soluto, além de obter os parâmetros a e b . Mostraremos agora como, partindo das aproximações (III.43) e (III.44), podemos obter a equação de Svedberg, (III.42), como um caso particular da equação diferencial proposta, expressão (16).

Levando em consideração que para uma fração de massa de soluto muito pequena, o volume específico da solução é praticamente igual ao volume específico parcial do soluto, ou seja $v \cong v_2$, podemos então obter, a partir da aproximação (III.44), aplicada à expressão (1):

$$v_2 \cong b \tag{17}$$

Usando a relação entre o volume específico e as frações de massa, obtida a partir da expressão (II.79)[†], e escrita na forma:

$$1 = \rho_1 v_1 + \rho_2 v_2 \Rightarrow v = c_1 v_1 + c_2 v_2, \quad (18)$$

podemos obter:

$$\frac{v}{c_2} = \frac{c_1}{c_2} v_1 + v_2 \Rightarrow v_2 \cong \frac{1}{\rho_2}, \quad (19)$$

onde fizemos uso da expressão (III.44) e das definições de v e c_2 , relações (II.36) e (II.29).

Finalmente, a aproximação (III.44), nos permite ainda, baseados na definição de fração de massa (II.29), obter a expressão abaixo:

$$c_2 \cong \frac{\rho_2}{\rho} \Rightarrow \rho_2 \cong \rho \quad (20)$$

A equação (16) pode ser escrita de maneira mais conveniente na forma:

$$\frac{\text{grad } \rho_1}{\rho_1} - \frac{[bM_2 - M_1(a+b)] \text{grad } \rho_1}{\{M_1 + [bM_2 - M_1(a+b)]\rho_1\}} = -\frac{aM_1}{b} \left[1 - (a+b)\rho_1\right] \frac{\omega^2}{RT} r \quad (21)$$

[†] Ver seção II.4 - As Quantidades Específicas e a Relação de Gibbs - Duhem.

Fazendo uso das expressões (7) e (18), o coeficiente do segundo termo na igualdade acima pode ser escrito como:

$$-\frac{aM_1}{b} [1 - (a+b)\rho_1] = (v_2 - v_1) \left(\frac{v_2 \rho_2}{v_2} \right) + (v_2 - v_1) \left(\frac{v_2 - b}{v_2} \right) \quad (22)$$

As expressões (17), (19) e (20), levam a expressão acima à forma:

$$-\frac{aM_1}{b} [1 - (a+b)\rho_1] \equiv 1 - \rho v_1 \quad (23)$$

Quanto ao segundo termo no primeiro membro da expressão (21), podemos, usando a igualdade (7), obter:

$$\frac{[bM_2 - M_1(a+b)]grad \rho_1}{\{M_1 + [bM_2 - M_1(a+b)]\rho_1\}} = \frac{\left[b \frac{M_2}{M_1} - (v_1 - v_2 + b) \right] grad \rho_1}{\left\{ 1 + \left[b \frac{M_2}{M_1} - (v_1 - v_2 + b) \right] \rho_1 \right\}} \equiv 0 \quad , \quad (24)$$

Onde aplicamos as expressões (III.43) (20).

Usando as igualdades (23) e (25), a equação (16) toma a forma da equação de Svedberg como aplicada experimentalmente, ou seja, toma a forma da expressão (III.42).

A demonstração acima evidencia o amplo intervalo de aplicação que pode ser creditado à equação diferencial proposta.

VI.2.5 - A Solução Analítica: Obtenção da Equação Algébrica para a Sedimentação.

A solução analítica da expressão (16) pode ser encontrada fazendo-se uso da expressão abaixo⁽¹⁷⁾:

$$R = \alpha + \beta x + \gamma \rho^2 \quad \Delta = 4\alpha\gamma - \beta^2$$

$$\int \frac{d\rho}{R} = \frac{1}{\sqrt{-\Delta}} \ln \left(\frac{\sqrt{-\Delta} - (\beta - 2\gamma\rho)}{(\beta + 2\gamma\rho) + \sqrt{-\Delta}} \right) \quad \Delta < 0$$

$$= \frac{-2}{\beta + 2\gamma\rho} \quad \Delta = 0$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\Delta}} \operatorname{arctg} \frac{\beta + 2\gamma\rho}{\sqrt{\Delta}} \quad \Delta > 0$$
(26)

Restringindo a variação espacial do sistema ao caso unidimensional, e aplicando a solução acima na expressão (16), obtemos:

$$-\frac{b}{aM_1} \ln \left\{ \frac{(a+b)\rho_1}{[1 - (a+b)\rho_1]} \right\} - \frac{[M_1(a+b) - bM_2]}{aM_1M_2} \ln \left\{ \frac{(a+b)\{M_1 + [bM_2 - M_1(a+b)]\rho_1\}}{bM_2 - (a+b)\{M_1 + [bM_2 - M_1(a+b)]\rho_1\}} \right\} + c = \frac{\omega^2}{2RT} x^2$$
(27)

onde c é uma constante de integração.

Por fim, podemos obter uma equação determinando o gradiente de pressão ao qual o sistema é submetido, de onde obtemos subsídios para estudar a influência da pressão na composição do sistema.

Considerando que, em um sistema fechado em equilíbrio a velocidade baricêntrica v_k , é nula, a equação para o gradiente de densidade em função da força externa, no o equilíbrio mecânico, expressão (III.13), pode ser escrita sob a forma:

$$\text{grad } p = \omega^2 \rho r \quad (28)$$

A integração da equação acima, restrita ao eixo x , pode ser escrita como segue:

$$p(x, \rho) = \frac{\omega^2}{2} [\rho x]_{x_0}^x - RT \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{\omega^2 x^2}{2RT} d\rho \quad (29)$$

onde ρ_0 é a densidade no topo da solução, posição $x = x_0$. O integrando na expressão acima, pode ser expresso em função da densidade, usando a equação de sedimentação em sua forma algébrica, expressão (18), e assim, reduzindo-a à simples integração de logaritmos, cuja solução nos leva a:

$$\begin{aligned} p(x, \rho) = & \frac{\omega^2}{2} (x\rho) - RT \frac{\rho_1}{M_1} \left\{ n[(a+b)\rho_1 - 1] \right\} \\ & - RT \frac{(a+b) \left\{ M_1 + [bM_2 - M_1(a+b)]\rho_1 \right\}}{bM_1M_2(a+b)} \left\{ n[(a+b) \left\{ M_1 + [bM_2 - M_1(a+b)]\rho_1 \right\}] - 1 \right\} \\ & + RT \frac{bM_2 - (a+b) \left\{ M_1 + [bM_2 - M_1(a+b)]\rho_1 \right\}}{bM_1M_2} \left\{ n[bM_2 - (a+b) \left\{ M_1 + [bM_2 - M_1(a+b)]\rho_1 \right\}] - 1 \right\} \\ & - RT \frac{1 - (a+b)\rho_1}{M_1(a+b)} \left\{ n[1 - (a+b)\rho_1] - 1 \right\} - RTc\rho + d \end{aligned} \quad (30)$$

Onde d é uma constante de integração. A equação acima pode ser facilmente aplicada, partindo da determinação de $\rho = \rho(x)$, dado pela equação de sedimentação (27).

A expressão acima contribui de maneira ampla para a análise de resultados experimentais obtidos a partir da teoria de sedimentação, no sentido de permitir uma análise da contribuição da pressão no gradiente de densidade, exibido pelo sistema no estado de equilíbrio. Devemos ressaltar que uma tal determinação do gradiente de pressão ao longo do sistema caracteriza-se uma contribuição notadamente inédita, sendo portanto um resultado para o qual a obtenção da expressão algébrica para a sedimentação contribui decisivamente.

Levando em consideração que a pressão caracteriza-se como uma variável termodinâmica de fundamental importância na caracterização físico-química de sistemas fluídos, a expressão (30) pode ser aplicada sob diversos aspectos, como por exemplo, numa possível determinação do coeficiente de compressibilidade de soluções, conforme discussão apresentada no capítulo cinco, intitulado, Verificação Experimental.

Capítulo V

Verificação Experimental

V.1 - Introdução.

Neste capítulo, em complemento à contribuição apresentada nesta tese, discutiremos os resultados teóricos aplicados a dois experimentos de sedimentação, realizados a partir de soluções aquosas de sacarose (peso molecular 342,3 g) e cloreto de sódio (peso molecular 58,4 g). Tais soluções são amplamente utilizadas em aplicações desta teoria. A primeira devido ao seu alto peso molecular e viscosidade, enquanto o cloreto de sódio normalmente participa de soluções formadas por proteínas⁽¹⁴⁾.

Do ponto de vista da discussão dos resultados é notadamente útil analisar soluções cujos solutos tenham diferentes peso moleculares, de onde podemos avaliar o intervalo de abrangência da formulação matemática apresentada.

A possibilidade de uma descrição mais abrangente da variação de composição do sistema, permitindo uma discriminação da contribuição individual de cada componente, pode suscitar informações adicionais das interações entre soluto e solvente. Deve-se ressaltar também, a complementaridade verificada entre tais resultados, onde, a análise da distribuição da densidade do soluto pode ser complementada, por exemplo, com as informações da distribuição de fração de massa ou fração molar deste.

Grande importância devemos atribuir à possibilidade de descrição do gradiente de pressão ao longo do sistema, de modo que possamos analisar tanto a contribuição deste ao perfil final de composição, quanto sua influência na densidade e volume específico a diferentes concentrações. Partindo desses dados, discutiremos também possíveis valores de compressibilidade da solução para diferentes intervalos de concentração e pressão. Esta discussão requer dados experimentais mais abrangentes do que os aqui

Onde d é uma constante de integração. A equação acima pode ser facilmente aplicada, partindo da determinação de $\rho = \rho(x)$, dado pela equação de sedimentação (27).

A expressão acima contribui de maneira ampla para a análise de resultados experimentais obtidos a partir da teoria de sedimentação, no sentido de permitir uma análise da contribuição da pressão no gradiente de densidade, exibido pelo sistema no estado de equilíbrio. Devemos ressaltar que uma tal determinação do gradiente de pressão ao longo do sistema caracteriza-se uma contribuição notadamente inédita, sendo portanto um resultado para o qual a obtenção da expressão algébrica para a sedimentação contribui decisivamente.

Levando em consideração que a pressão caracteriza-se como uma variável termodinâmica de fundamental importância na caracterização físico-química de sistemas fluídos, a expressão (30) pode ser aplicada sob diversos aspectos, como por exemplo, numa possível determinação do coeficiente de compressibilidade de soluções, conforme discussão apresentada no capítulo cinco, intitulado, Verificação Experimental.

Capítulo V

Verificação Experimental

V.1 - Introdução.

Neste capítulo, em complemento à contribuição apresentada nesta tese, discutiremos os resultados teóricos aplicados a dois experimentos de sedimentação, realizados a partir de soluções aquosas de sacarose (peso molecular 342,3 g) e cloreto de sódio (peso molecular 58,4 g). Tais soluções são amplamente utilizadas em aplicações desta teoria. A primeira devido ao seu alto peso molecular e viscosidade, enquanto o cloreto de sódio normalmente participa de soluções formadas por proteínas⁽¹⁴⁾.

Do ponto de vista da discussão dos resultados é notadamente útil analisar soluções cujos solutos tenham diferentes peso moleculares, de onde podemos avaliar o intervalo de abrangência da formulação matemática apresentada.

A possibilidade de uma descrição mais abrangente da variação de composição do sistema, permitindo uma discriminação da contribuição individual de cada componente, pode suscitar informações adicionais das interações entre soluto e solvente. Deve-se ressaltar também, a complementaridade verificada entre tais resultados, onde, a análise da distribuição da densidade do soluto pode ser complementada, por exemplo, com as informações da distribuição de fração de massa ou fração molar deste.

Grande importância devemos atribuir à possibilidade de descrição do gradiente de pressão ao longo do sistema, de modo que possamos analisar tanto a contribuição deste ao perfil final de composição, quanto sua influência na densidade e volume específico a diferentes concentrações. Partindo desses dados, discutiremos também possíveis valores de compressibilidade da solução para diferentes intervalos de concentração e pressão. Esta discussão requer dados experimentais mais abrangentes do que os aqui

apresentados, entretanto, experimentos são propostos, alicerçados na possibilidade de que possamos, a partir de simples experimentos de centrifugação, obter tais valores de compressibilidade. Essa possibilidade abriria um novo espectro de aplicações da teoria de sedimentação.

V.2 - A Caracterização de Sistemas a Partir da Teoria de Sedimentação.

A partir de dados experimentais, podem ser obtidas curvas de calibração estabelecendo a relação densidade da solução versus fração de massa dos componentes, podendo, este procedimento ser utilizado para uma determinação da contribuição individual de cada componente na formação do gradiente de densidade da solução⁽¹⁶⁾. Devemos salientar entretanto, que tais curvas não levam em consideração o efeito da pressão que surge como consequência do peso da coluna de líquido, de modo que este tipo de caracterização recai em uma margem de erro crescente ao longo das regiões inferiores ao tubo.

A determinação do gradiente de fração de massa de cada componente, como descrita acima, é realizável apenas para sistemas de dois componentes, uma vez que, curvas de calibração estabelecendo a relação densidade de solução versus fração de massa, não fornecem informações precisas para sistemas de três ou mais componentes, podendo, neste caso, uma dada densidade de solução ser conseguida a partir de uma infundável combinação de frações de massa.

Uma completa descrição da composição de uma solução, caracterizada pela determinação da massa e número de moles de cada componente, pode ser obtida se forem determinados dois dos seguintes parâmetros, densidade de massa ρ , densidade molar N , fração de massa c_k ou fração molar n_k , definidas, respectivamente, pelas equações abaixo:

$$\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k \quad (1)$$

$$N = \sum_{k=1}^n N_k = \sum_{k=1}^n \frac{\rho_k}{M_k} \quad (2)$$

$$c_k = \frac{\rho_k}{\rho} \quad \sum_{k=1}^n c_k = 1 \quad (3)$$

$$n_k = \frac{N_k}{N} \quad \sum_{k=1}^n n_k = 1 \quad (4)$$

Tomando como exemplo uma solução com um único soluto, partindo de medidas experimentais da densidade da solução e fração de massa do soluto, teremos duas variáveis determinadas ρ e c_1 , de modo que, tomando as duas primeiras equações acima, poderemos determinar a densidade dos dois componentes, ρ_1 e ρ_2 , e desta forma calcular todos os outros parâmetros. Para um sistema geral de n componentes, tomando o n 'ésimo deles como o solvente, uma vez determinada a fração de massa dos solutos teremos $(n-1)$ equações, que juntamente com a expressão (1) somará n equações para as n incógnitas $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$.

Uma caracterização como a acima descrita, descrevendo a distribuição de densidade e fração de massa bem como densidade molar e fração molar dos componentes individualmente, pode ser extremamente útil do ponto de vista de que uma número maior de informações podem ser obtidas, tais como o volume específico parcial dos componentes, permitindo assim, uma ampliação do espectro de aplicação da teoria. Uma tal descrição, notadamente mais completa, pode também levar a medidas mais precisas com relação ao cálculo do peso molecular de macromoléculas bem como na própria caracterização de gradientes de densidade, experimentos nos quais a teoria de sedimentação é amplamente aplicada.

A descrição baseada na distribuição de cada componente será discutida no capítulo IV - *A Equação Algébrica para o Processo de Sedimentação*, caracterizando-se portanto, como parte da contribuição que a presente tese visa propor.

V.3 - Ajuste da Equação Algébrica Proposta para a Sedimentação Aplicada a Duas Soluções Aquosas: de Sacarose e de Cloreto de Sódio.

Na comparação dos dados experimentais com os resultados teóricos, dois procedimentos distintos podem ser utilizados. A partir dos dados experimentais de densidade em função do raio e das condições de centrifugação, como velocidade de rotação, temperatura e peso molecular dos componentes⁽¹⁶⁾, ajusta-se a equação algébrica de sedimentação, expressão (IV.27), determinando-se assim, o valor dos parâmetros a e b . Por comodidade, chamaremos este de procedimento (1).

Um segundo procedimento de comparação, que denominaremos procedimento (2), é baseado numa determinação preliminar dos valores dos parâmetros a e b , de acordo com a seção IV.2.1 - *O Volume Específico e as Equações Complementares*. Neste procedimento, a e b são determinados a partir de dados experimentais⁽¹⁸⁾ da dependência do volume específico da solução com relação à fração de fração de massa, $v = v(c_1)$. Em ambos os procedimentos, a constante c na expressão (IV.27), é determinada pelo valor experimental $\rho(x_o) = \rho_o$, onde ρ_o é a densidade na posição x_o , no topo da solução.

Aplicando os procedimentos acima para uma solução de sacarose[†], obtemos o gráfico abaixo:

[†] Ver Apêndice - tabela 1.

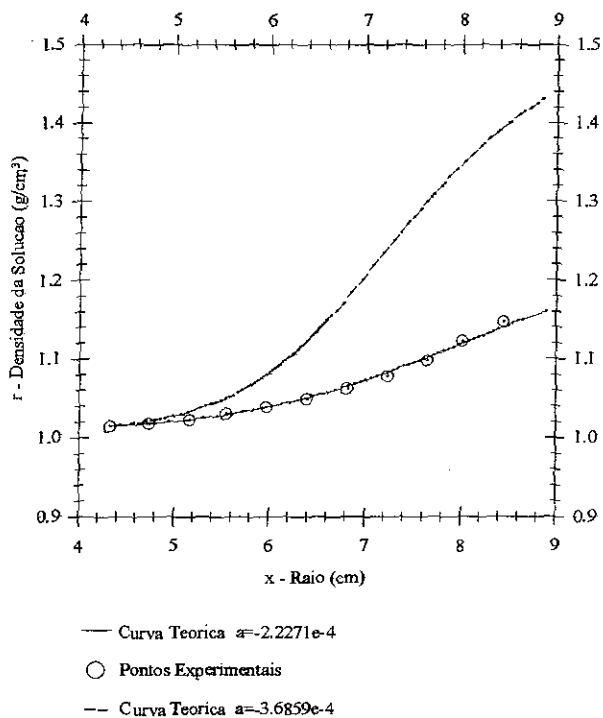


Figura 1 - Ajuste Teórico para a Densidade da Solução de Sacarose

Devemos comentar aqui uma possível margem de erro que poder surgir da dificuldade encontrada quanto à acessibilidade aos dados experimentais com relação à solução de sacarose. A referência pesquisada fornece a distribuição de fração de massa e não de densidade ao longo do tubo, sem uma descrição do método utilizado para tal caracterização. Desta forma, é necessária a utilização de uma tabela de correspondência entre valores de densidade e fração de massa. Uma tal tabela pode gerar margens de erro sob dois aspectos, o primeiro, pelo próprio fato de estarmos utilizando uma medida experimental adicional, notadamente a que gera a tabela de correspondência acima referida. Um outro aspecto de relevância deve ser considerado, esta tabela é gerada a partir de soluções à pressão atmosférica, não levando em consideração portanto os efeitos de pressão que podem, como discutiremos, provocar variações consideráveis nos valores dessas quantidades.

No caso de uma solução de cloreto de sódio, obtemos o gráfico[†] abaixo:

[†] Ver Apêndice - tabela 2.

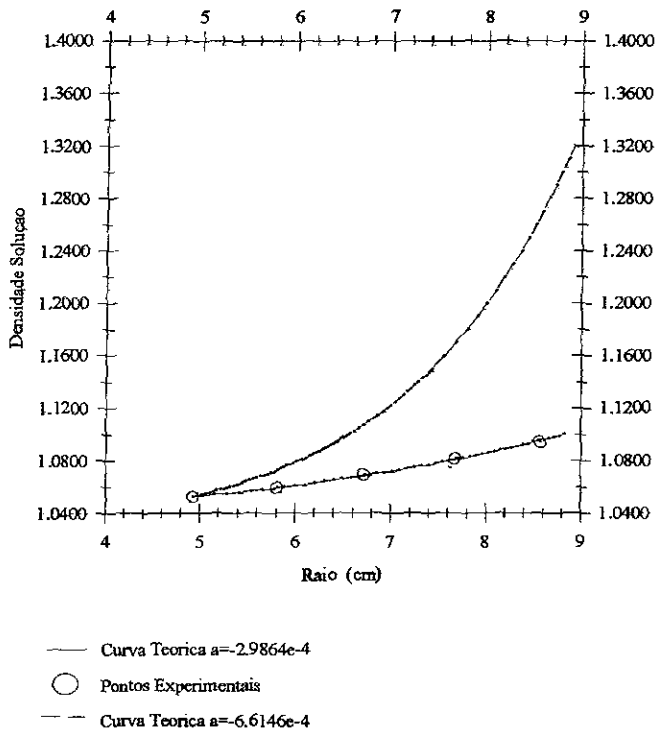


Figura 2 - Ajuste da Densidade para a Solução de Cloreto de Sódio

De acordo com a tabela I, apêndice II, para o ajuste de acordo com o primeiro procedimento (1), o erro médio é da ordem de $1.8080e-4$, para a sacarose, enquanto para o cloreto de sódio o valor calculado é de $-9.0444e-5$.

A precisão dos densímetros, utilizados experimentalmente para determinação das densidades, da ordem de $1,0e-6^{(14)}$, creditam aos ajustes acima, bem como àquela apresentado na tabela (1), uma boa confiabilidade.

Podemos notar a acuracidade da concordância dos dados experimentais com o ajuste teórico, a partir da equação algébrica proposta para a sedimentação, tomando os valores $a = -2.2271e-4$, como pode ser quantitativamente verificado a partir das colunas (2) e (6), tabela (1), para a sacarose. O mesmo pode ser verificado para a solução de cloreto de sódio, no qual tomamos $a = -2.9864e-4$, tabela (2) colunas (2) e (6).

As diferenças verificadas entre os dados experimentais e o ajustes com os valores de a e b , assumidos $-3.6859e-4$ e $9.9975e-4$, para a sacarose, e $-6.6146e-4$ e $1.0011e-3$,

para o cloreto de sódio, podem ter suas análises subsidiadas pela determinação do gradiente de pressão para ambas as soluções. Deste modo podemos fazer uso da equação algébrica proposta para o gradiente de pressão, expressão (IV.30), sendo a constante d calculada a partir da pressão no topo da solução, onde assumimos igual a uma atmosfera. Para a constante c utilizamos o valor determinado na tabela (2).

Assim, a variação de pressão como função do raio toma a forma abaixo[†]:

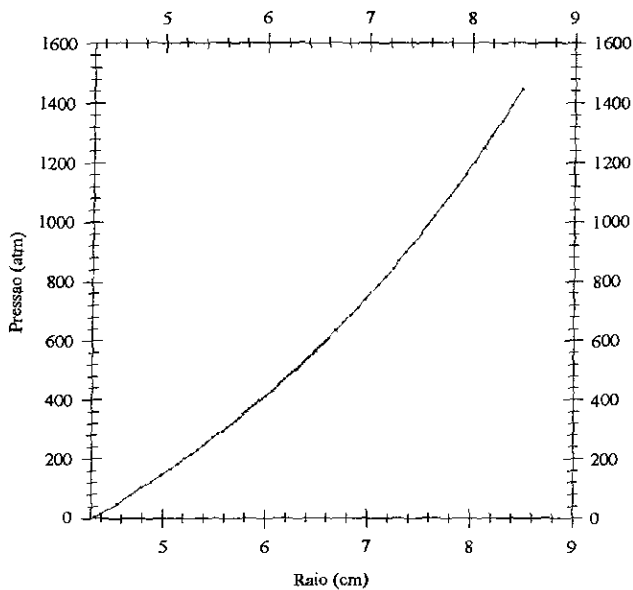


Figura 3 - Gradiente de Pressão Calculado para a solução de Sacarose

[†] Ver Apêndice - tabelas 3 e 4.

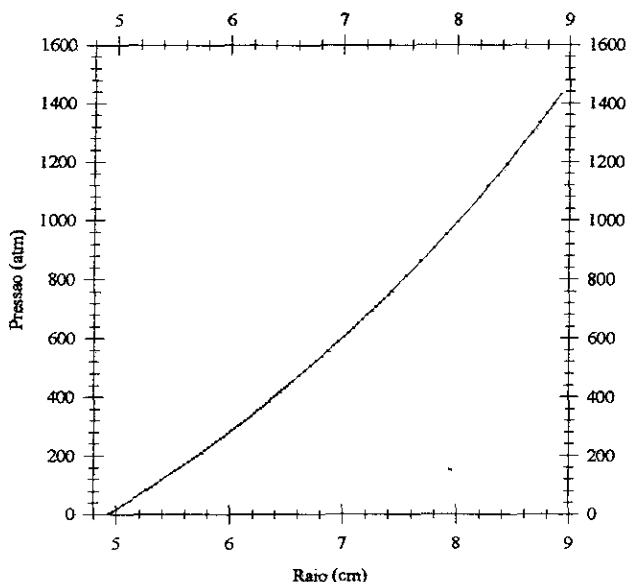


Figura 4 - Gradiente de Pressão Calculado para a Solução de Cloreto de Sódio

De início, devemos notar que o elevado peso molecular da sacarose em relação ao cloreto de sódio justifica os valores de pressão maiores para a sacarose, mesmo levando em consideração que foram utilizadas 5 ml de solução de cloreto de sódio, e apenas 5 ml de solução de sacarose.

Quanto à análise das figuras (1) e (2), devemos explicitar aqui uma peculiaridade do procedimento utilizado para a obtenção dos dados experimentais⁽¹⁶⁾. Os valores da densidade ao longo do tubo são determinados a partir de alíquotas do sistema, que são coletadas e têm o índice de refração medidos. A densidade da alíquota é então determinada a partir de tabelas associando o índice de refração à densidade[¶]. Devemos salientar então, que a pressão à qual a amostra é submetida quando da determinação do índice de refração é a pressão ambiente, da ordem de uma atmosfera, de acordo com as condições do laboratório, não sendo portanto preservada a condição de pressão a que o sistema está sujeito durante a centrifugação.

[¶] Em experimentos mais modernos, a densidade é determinada diretamente a partir da própria amostra coletada, usando-se desímetros capazes de analisar pequenas alíquotas.

Os valores da pressão dados pelos gráficos (3) e (4) nos permitem supor que, de acordo com o coeficiente de compressibilidade, a densidade das alicotas no momento da medida do índice de refração, tenha sofrido variações substanciais quando comparadas com as densidades destas durante a centrifugação. Assim, levando em consideração que as linhas cheias dos gráficos (1) e (2) referem-se aos valores da densidade do sistema em centrifugação, e portanto, submetido aos gradientes de pressão plotados nas figuras (3) e (4), enquanto os dados experimentais são medidos à pressão de aproximadamente 1 atm, podemos determinar os coeficientes de compressibilidade necessários aos dois sistemas em estudo, que possam justificar a aparente discrepância verificada nos gráficos (1) e (2).

Partindo da definição de coeficiente de compressibilidade isotérmica:

$$k_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (5)$$

obtemos os valores da tabela 3, ver apêndice. A partir da comparação desses dados com os valores conhecidos para a compressibilidade da água⁽¹⁹⁾, podemos gerar os gráficos^{*}:

* Ver Apêndice - tabelas 3 e 4

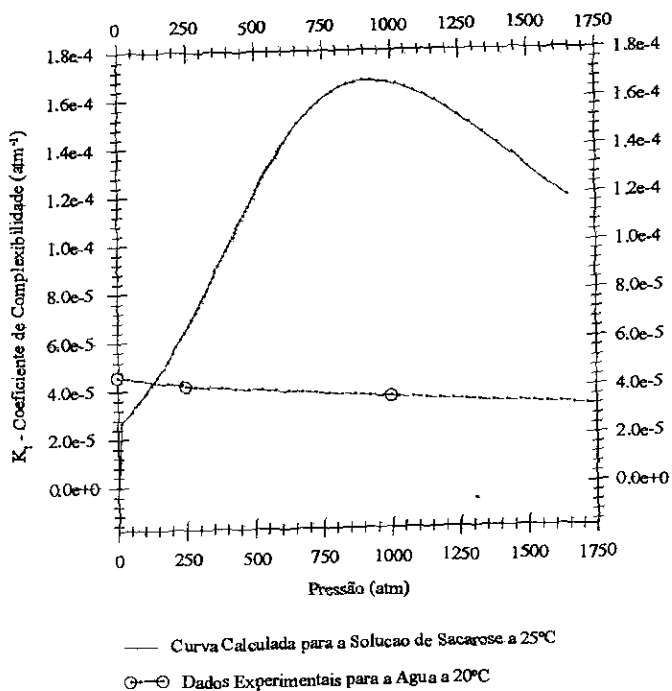


Figura 5 - Coeficiente de Compressibilidade Estimado para a Solucao de Sacarose

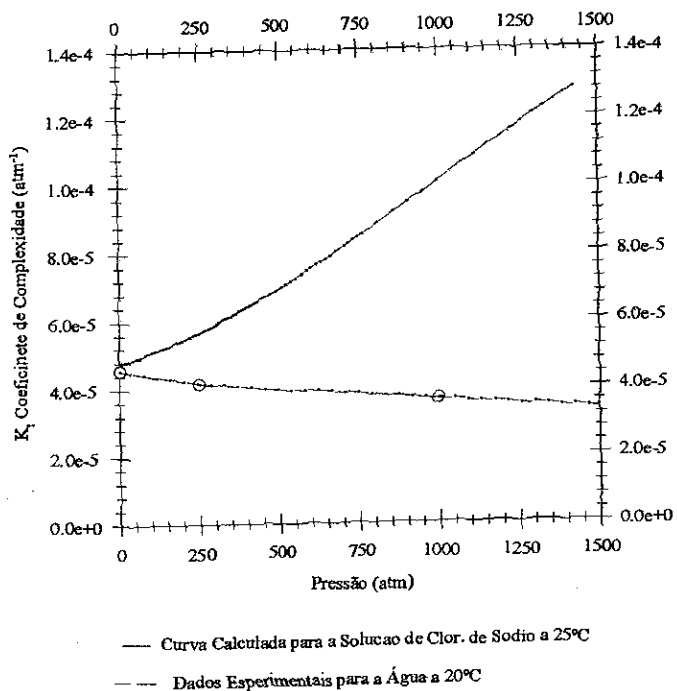


Figura 6 - Coeficiente de Compressibilidade Estimado para a Sol. de Cloreto de Sodio

Os gráficos acima podem ser melhor analisados se levarmos em consideração a distribuição de fração de massa dos dois sistemas, que podemos representar pelos gráficos abaixo^p:

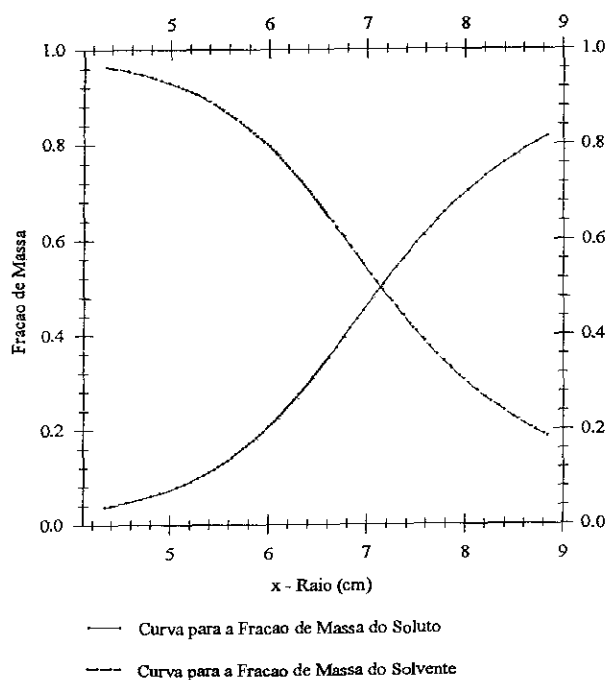


Figura 7 - Fração de Massa Calculada para a Solução de Sacarose com $a=3.6859e-4$

^p Ver Apêndice - tabela 5.

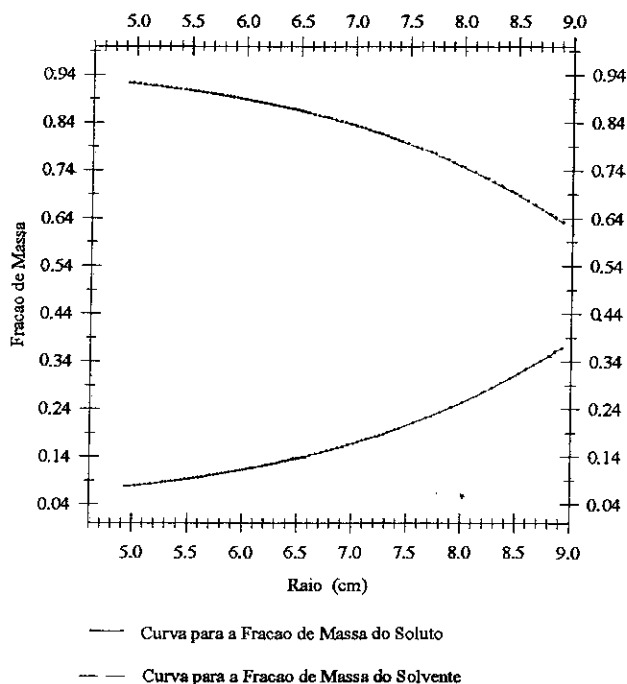


Figura 8 - Fração de Massa Calculada para a Sol. de Cloreto de Sódio com $a = -6.6146e-4$

A concordância dos valores de compressibilidade da água e da solução de cloreto de sódio no topo, respectivamente $4.56e-5 atm^{-1}$ e $4.79e-5 atm^{-1}$, está de pleno acordo com o que seria de se esperar, levando em consideração a fração de massa de soluto nesta região, calculada em 7.70%[†]. As diferenças verificadas para as regiões inferiores podem ser justificadas pelo declive da curva de fração de massa de solvente e conseqüente aumento na fração de massa do soluto. Assim, podemos concluir que o aumento da concentração do sal eleva o coeficiente de compressibilidade da solução, mesmo para valores mais elevados da pressão.

Dos valores da fração de massa de sacarose e de água, no topo da solução, calculada, respectivamente em 3.69% e 96.31% , deveríamos esperar uma acordância maior nos valores de compressibilidade nessa região, o que não é verificado na figura (5), ou mais precisamente pelos valores $2,90e-5 atm^{-1}$ para a sacarose e $4,56e-5 atm^{-1}$ para a água. Essa discordância pode ser justificada por uma possível margem de erro quanto ao dados experimentais da solução de sacarose, conforme discutido no início desta seção,

[†] Ver Apêndice - tabela 5.

além do fato de que os dados para a água são a 20 °C, enquanto o experimento de sedimentação foram realizados a 25 °C.

Um outro ponto de vista que deve ser levado em consideração quanto à interpretação do gráfico da figura (5), está relacionado à própria estrutura molecular da sacarose. Enquanto o cloreto de sódio constitui-se de moléculas pequenas, da ordem de grandeza das moléculas do solvente, a sacarose possui uma estrutura notadamente mais complexa, como podemos verificar no esquema abaixo:

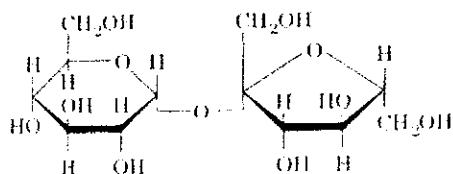


Figura (9)

Assim, a sacarose poderia interferir mais fortemente no comportamento das moléculas de água frente às variações de pressão, justificando assim a discordância entre os valores de compressibilidade da água e da solução de sacarose, mesmo para baixas concentrações deste soluto.

De uma análise do gráfico para a variação da densidade em função do raio, tomando $a = -3.6859e-4$ e $b = 9.9975e-4$, podemos notar um ponto de inflexão aproximadamente em $x = 7.2 \text{ cm}$. A partir desse raio, a variação da inclinação passa a ser decrescente, ou seja, a derivada de segunda ordem da densidade em função do raio passa a ser negativa. Se levarmos em consideração que a curva de pressão em função do raio é monótona em todo o intervalo, podemos considerar como realmente esperado o valor extremo de k_t em $x = 7.2 \text{ cm}$, no gráfico k_t versus p . Em outras palavras, a definição de coeficiente de compressibilidade, expressão (24), nos permite dizer que a variação de k_t em relação à pressão é uma função de segunda ordem de ρ em relação a p . Se a derivada de segunda ordem de ρ em relação a x sofre uma mudança de sinal aproximadamente no raio $r = 7.2 \text{ cm}$, enquanto a derivada de p em relação a x mantém seu sinal para todo x , a

derivada segunda de ρ em relação a p deve sofrer uma variação de sinal exatamente no valor do raio $x=7.2 \text{ cm}$. O que está de acordo com gráfico da figura (5).

Por fim, a obtenção de valores estimados para a compressibilidade de soluções em função das concentrações e da pressão, trata-se de um dado notadamente novo, no que diz respeito às informações que podemos obter a partir de experimentos de sedimentação. Deste modo, as técnicas de medida de coeficiente de compressibilidade para substâncias puras⁽¹⁹⁾ podem ser aplicadas ao caso de soluções. Tais experimentos certamente virão a contribuir para a verificação dos resultados discutidos acima.

Devemos notar também que o controle que um experimento de centrifugação nos permite, a partir da escolhas das concentrações iniciais, da velocidade de rotação e também da temperatura, nos permite obter um grande número de diferentes distribuições de concentrações em função do raio, e deste modo, diferentes intervalos de pressões às quais os sistema pode estar submetido. Assim, somos levados a crer que, uma vez que os dados de compressibilidade obtidos a partir dessa técnica experimental possam estar imbuídos da confiabilidade necessária, teremos em mãos uma valiosa ferramenta para a determinação desses coeficientes, que têm se caracterizado como de difícil acesso experimental.

VI - Conclusão

A obtenção de uma equação algébrica, a partir de uma equação diferencial mais precisa para o processo de sedimentação, contribui de forma relevante para um aprimoramento desta técnica. Podendo tal contribuição ser evidenciada sob diversos aspectos, como na ampliação de seu espectro de aplicações, e numa maior precisão dos resultados obtidos a partir desta técnica. Assim a aplicação da técnica de sedimentação na determinação do peso molecular, pode, além de fornecer resultados mais precisos, ser aplicada a sistemas cuja relação $M_{\text{Soluta}} \gg M_{\text{Solvente}}$ não seja satisfeita, ou seja, sem limitar-se a sistemas cujos solutos sejam macromoléculas.

Resultados mais precisos podem também ser obtidos na determinação preliminar da curva do gradiente de densidade a ser obtido de acordo com as concentrações iniciais utilizadas e as condições de centrifugação, podendo assim contribuir nos chamados experimentos de centrifugação preparativa, onde a sedimentação é utilizada como técnica coadjuvante, na separação, preparação e purificação de amostras.

Quanto à proposta ampliação do espectro de aplicações da técnica de sedimentação, a contribuição mais relevante neste aspecto, está relacionada à descrição do gradiente de pressão ao longo do sistema. A partir de tal descrição, possível graças à equação algébrica proposta a sedimentação, podemos calcular o coeficiente de compressibilidade no sistema, que chamamos de coeficiente estimado por carecer de uma comparação mais precisa com dados experimentais obtidos a partir de outras técnicas. Devemos frisar entretanto, a contribuição que essa determinação do gradiente de pressão fornece quando da análise dos resultados obtidos em um experimento de sedimentação, de modo que, uma vez aliada à descrição físico-química também proposta, podemos aferir a contribuição individual da concentração de cada componente do sistema, tanto no gradiente de densidade exibido pelo sistema no estado de equilíbrio, quanto no coeficiente de compressibilidade estimado. Assim, o cálculo do coeficiente de compressibilidade como função da pressão e da concentração dos componentes é um

dado notadamente inédito quando nos referimos às aplicações da técnica de sedimentação.

A simplicidade de realização de um experimento de sedimentação, nos leva a crer que experimentos simples e facilmente acessíveis, ainda são capazes de muito contribuir para a compreensão dos fenômenos a nível microscópicos. Justificamos o termo "nível microscópico", ressaltando que a partir do comportamento macroscópico do sistema, associado à descrição físico-química proposta, somos levados a conclusões a respeito do comportamento e interações a nível molecular.

Estamos contribuindo para que as diversas aplicações da técnica de sedimentação, possam se basear numa formulação matemática mais coerente e imbuída de hipóteses teóricas mais lúcidas e claras, de tal forma a sermos capazes de determinar com maior precisão o intervalo de validade de tais hipóteses, e assim dos resultados obtidos dessa formulação matemática. Essa acessibilidade à análise das hipóteses consideradas, uma vez situando, tão preciso quanto possível, a aplicação desta técnica no universo das questões experimentais atualmente exploradas, certamente contribui para uma determinação das potencialidades de sua aplicação, e concomitantemente a determinação mais precisa de suas limitações. Assim, respeitamos o referencial no qual, vemos, devemos analisar a validade da importância de qualquer formulação teórica, não estando fundamentada portanto, na elegância de sua estrutura matemática, nem na beleza de suas hipóteses. Senão na capacidade de contribuir com resultados práticos e concretos. Assim, imaginamos que nenhuma teoria possa ter sua importância aferida sem levarmos em consideração as contribuições experimentais a que possa levar.

Por fim, na experiência está a fonte de nossos questionamentos, e nenhum desenvolvimento concreto pode ser estabelecido se não for intensamente verificado e, principalmente questionado pela experimentação exaustiva. De forma a concluir o ciclo do desenvolvimento do pensamento humano, que, na realidade se inspira e para sua compreensão deve contribuir.

VII - Apêndice

VII.1 - Tabelas

Nas tabelas 1 e 2, os pares formados pelas colunas 1 e 2, referem-se aos dados experimentais da densidade das soluções de sacarose e cloreto de sódio, em função do raio. As colunas 3 e 4 determinam as condições de centrifugação, e os valores adotados para os parâmetros a e b^{\dagger} no cálculo dos valores do raio, listados na coluna 10. Nessa coluna encontramos também o valor encontrado para a constante c , da equação (IV.27).

A partir do ajuste da equação algébrica proposta para a sedimentação, tomando os valores da densidade listados na coluna 1, encontramos os valores correspondentes para o raio, listados na coluna 6. A precisão do ajuste é então verificada pela diferença entre as colunas 6, teórica, e a coluna 2, experimental, sendo a margem de erro, para cada par (ρ, x) , apresentada na coluna 7. O valor encontrado para o parâmetro a , neste ajuste, é mostrado na coluna 5. Utilizamos, em todos os ajustes realizados, o programa Sigma Plot, versão 1.01 para Windows.

As colunas 8 e 9, são completamente equivalentes às colunas 1 e 2, respectivamente, e têm apenas o objetivo de permitir que o gráfico gerado a partir da coluna 9 tome como base um número maior de pontos, de modo a podermos visualizar com maior precisão a distribuição de densidade como função do raio.

Nas tabelas 3 e 4, as colunas 1 e 2 correspondem a valores experimentais pesquisados para o coeficiente de compressibilidade da água em função da pressão⁽¹⁹⁾. As colunas 5 e 6 correspondem aos valores teóricos calculados, respectivamente, para a pressão e para o coeficiente de compressibilidade para as duas soluções, de sacarose e cloreto de sódio, em função do raio listado na coluna 3. A apresentação, na coluna 4, dos valores teóricos calculados para a densidade em função dos valores do raio da coluna 6, tem o objetivo de subsidiar a avaliação da influência desta quantidade nos valores

[†] Ver capítulo IV - A Equação Algébrica para o Processo de Sedimentação.

calculados para a pressão e para o coeficiente de compressibilidade, conforme apresentada no capítulo V - *Verificação Experimental*.

Na tabela 5 estão listados os valores calculados para a fração de massa de soluto e solvente para as duas soluções tomadas em estudo, sendo tais valores utilizados para gerar os gráficos das figuras 7 e 8 do capítulo cinco.

Organização das Tabelas

Tabelas 1 e 2

Coluna (1) - Densidade: Densidade da solução de sacarose, em g/cm^3

Coluna (2) - Raio: Posição radial da alicota coletada.

Colunas (3) e (4) - Centrifugação: Dados referentes às condições de centrifugação,

M_1 : Peso molecular da sacarose, em Kg.

M_2 : Peso molecular da água, em Kg.

$\rho(x_0)$: Densidade da alicota no topo da solução, em g/cm^3

a : Valor encontrado^{**} para o parâmetro a , em cm^3/g .

b : Valor encontrado para o parâmetro b , em cm^3/g .

x_0 : Posição radial do topo da solução, em cm.

T : Temperatura do sistema, em °C.

w : Velocidade de rotação, em rpm.

R : Constante do gases.

Coluna (5) - Ajuste a : Valor ajustado para o parâmetro a .

Coluna (6) - Erro-ajuste: Erro calculado para cada par de dado experimental ajustado.

Coluna (7) - Densidade+Precis.: Valores de densidade ρ / o calculo das colunas (8) e (9)

Coluna (8) - Raio 1: Raio calculado usando-se a equação (IV-27) com os valores de densidade da coluna (7) e o valor encontrado^{**} para o parâmetro a .

Coluna (9)- Raio 2: Raio calculado usando-se a equação (IV-27), com o valor ajustado para o parâmetro a .

^{**} Valor encontrado baseado no ajuste experimental da equação (IV-1).

Tabelas 3 e 4

Coluna (1) - Pressão: Dados experimentais para a pressão.

Coluna (2) - K_T (água) - 20 °C: Coeficiente de compressibilidade da solução, a 20 °C, em função dos valores de pressão da coluna (1)

Coluna (3) - Raio: Posição radial ao longo do tubo.

Coluna (4) - Densidade: Valores calculados p/ a densidade em função das posições radiais da coluna (3).

Coluna (5) - Pressão Soluç: Pressão calculada em função das posições radiais da coluna (3).

Coluna (6) - K_T Solução: Coeficiente de compressibilidade estimado para a solução em função das posições radiais listadas na coluna (3).

Tabela 5

Coluna (1) - Raio-Soluç. Sacarose: Posição radial na solução de sacarose.

Coluna (2) - c_1 -Sacarose: Fração de massa do soluto na solução de sacarose, em função das posições radiais da coluna (1).

Coluna (3) - c_2 -Sacarose: Fração de massa do solvente na solução de sacarose, em função das posições radiais listadas na coluna (1).

Coluna (4) - Raio-Soluç. NaCl: Posição radial na solução de NaCl.

Coluna (5) - c_1 -NaCl: Fração de massa do soluto na solução de NaCl, em função das posições radiais da coluna (4).

Coluna (6) - c_2 -Sacarose: Fração de massa do solvente na solução de NaCl, em função das posições radiais listadas na coluna (4).

Tabela 1 - Ajuste Densidade - Solucao de Sacarose

-1- Densidade	-2- Raio	-3- Centrifugacao	-4- Dados	-5- Ajustes - a
1 1.0140	4.3229M1 (kg)		0.3423	-2.2271e-4
2 1.0174	4.7343M2 (kg)		0.0180	
3 1.0224	5.1629p (xo) -g/cm3		1.0140	
4 1.0298	5.5400a		-3.6859e-4	
5 1.0385	5.9686b		9.9975e-4	
6 1.0492	6.3971xo (cm)		4.3229	
7 1.0615	6.8086T (°C)		25.0000	
8 1.0771	7.2371w (rpm)		65000.0000	
9 1.0976	7.6486R		8.3140	
10 1.1220	8.0086			
11 1.1466	8.4543C		43.3511	

Tabela 1 - Ajuste Densidade - Solucao de Sacarose

	-6- Erro-ajuste	-7- Densid+Precis	-8- Rao - 1	-9- Rao - 2
1	0.0000	1.0140	4.3229	4.3229
2	2.8714e-4	1.0175	4.7105	4.5485
3	4.6110e-4	1.0225	5.1267	4.7950
4	-3.4309e-4	1.0275	5.4466	4.9857
5	-2.0479e-5	1.0325	5.7082	5.1415
6	4.1674e-4	1.0425	6.1262	5.3879
7	9.0400e-4	1.0475	6.3012	5.4894
8	1.2667e-3	1.0525	6.4608	5.5807
9	8.7467e-4	1.0575	6.6082	5.6638
10	-5.7659e-4	1.0625	6.7461	5.7403
11	-1.2814e-3	1.0725	7.0001	5.8776
12		1.0775	7.1189	5.9399
13		1.0825	7.2335	5.9988
14		1.0875	7.3448	6.0548
15		1.0925	7.4533	6.1082
16		1.1025	7.6646	6.2084
17		1.1075	7.7683	6.2557
18		1.1125	7.8713	6.3015
19		1.1175	7.9739	6.3458
20		1.1225	8.0765	6.3889
21		1.1325	8.2833	6.4716
22		1.1375	8.3882	6.5115
23		1.1425	8.4945	6.5506
24		1.1475	8.6027	6.5889
25		1.1600	8.8838	6.6819
26		1.2300		7.1611
27		1.2700		7.4289
28		1.2900		7.5672
29		1.3300		7.8619
30		1.3500		8.0229
31		1.3900		8.3874
32		1.4300		8.8415

Tabela 2 - Ajuste Densidade - Solucao de Cloreto de Sodio

	-1- Densidade	-2- Raio	-3- Centrifugacao	-4- Dados	-5- Ajuste - a
1	1.0524	4.9286	M1 (kg)	0.0584	-2.9864e-4
2	1.0593	5.8036	M2 (kg)	0.0180	
3	1.0693	6.7143	p(xo) - g/cm3	1.0524	
4	1.0814	7.6786		-6.6146e-4	
5	1.0941	8.5714		1.0011e-3	
6			xo (cm)	4.9286	
7			T (*C)	25.0000	
8			w (rpm)	64455.0000	
9			R	8.3140	
10					
11			C	86.4924	

Tabela 2 - Ajuste Densidade - Solucao de Cloreto de Sodio

	-6-	-7-	-8-	-9-
	Erro-Ajuste	Densid+Precis	Raio - 1	Raio - 2
1	3.3881e-21	1.0524	4.9286	4.9286
2	-4.4118e-5	1.0540	5.1518	5.0139
3	-7.4765e-4	1.0560	5.4136	5.1162
4	-3.3249e-4	1.0580	5.6569	5.2131
5	6.7205e-4	1.0593	5.8077	5.2740
6		1.0630	6.2007	5.4355
7		1.0650	6.3972	5.5174
8		1.0670	6.5838	5.5959
9		1.0690	6.7616	5.6711
10		1.0700	6.8475	5.7076
11		1.0740	7.1730	5.8467
12		1.0760	7.3261	5.9124
13		1.0780	7.4736	5.9758
14		1.0800	7.6158	6.0371
15		1.0814	7.7111	6.0781
16		1.0850	7.9513	6.1817
17		1.0870	8.0783	6.2364
18		1.0890	8.2017	6.2895
19		1.0910	8.3216	6.3411
20		1.0930	8.4384	6.3912
21		1.0960	8.6080	6.4638
22		1.0980	8.7176	6.5106
23		1.1000	8.8248	6.5562
24		1.1100		6.7681
25		1.1150		6.8652
26		1.1300		7.1278
27		1.1400		7.2832
28		1.1700		7.6805
29		1.1900		7.9027
30		1.2600		8.5144
31		1.3000		8.7892
32		1.3200		8.9128

Tabela 3 - Coeficiente de Compressibilidade - Sol. Sacarose

	-1-	-2-	-3-	-4-	-5-	-6-
	Pressao	Kt (Agua) -20*	Raio	Densidade	PressaoSoluc.	Kt-Solucao
1	1.0000	4.5596e-5	4.3229	1.0140	1.0000	0.0000
2	250.0000	4.1543e-5	4.5485	1.0175	47.4780	3.1009e-5
3	1000.0000	3.6477e-5	4.7950	1.0225	101.1814	3.8593e-5
4	2000.0000	3.0397e-5	4.9857	1.0275	144.9035	4.5522e-5
5	3000.0000	2.5331e-5	5.1415	1.0325	182.0510	5.1969e-5
6	4000.0000	2.1278e-5	5.2734	1.0375	214.5473	5.8029e-5
7	5000.0000	1.8238e-5	5.3879	1.0425	243.5856	6.3761e-5
8			5.5807	1.0525	294.2163	7.4393e-5
9			5.7403	1.0625	337.8975	8.4085e-5
10			5.8776	1.0725	376.8088	9.2975e-5
11			5.9399	1.0775	394.9132	9.7149e-5
12			5.9988	1.0825	412.2842	1.0116e-4
13			6.1082	1.0925	445.2031	1.0870e-4
14			6.1593	1.0975	460.9028	1.1225e-4
15			6.2084	1.1025	476.1788	1.1566e-4
16			6.3015	1.1125	505.6591	1.2208e-4
17			6.3889	1.1225	533.9835	1.2799e-4
18			6.4716	1.1325	561.4177	1.3342e-4
19			6.5115	1.1375	574.8696	1.3596e-4
20			6.5506	1.1425	588.1763	1.3839e-4
21			6.6819	1.1600	633.8981	1.4606e-4
22			6.8241	1.1800	685.2571	1.5330e-4
23			6.9608	1.2000	736.5476	1.5899e-4
24			7.1611	1.2300	815.0919	1.6477e-4
25			7.4289	1.2700	926.8011	1.6751e-4
26			7.5672	1.2900	987.4966	1.6677e-4
27			7.7109	1.3100	1052.7288	1.6461e-4
28			7.8619	1.3300	1123.7351	1.6099e-4
29			8.0229	1.3500	1202.0728	1.5587e-4
30			8.1967	1.3700	1289.7654	1.4917e-4
31			8.3874	1.3900	1389.5262	1.4079e-4
32			8.5999	1.4100	1505.1161	1.3059e-4

Tabela 4 - Coeficiente Compressibilidade - Solucao de NaCl

-1- Pressao	-2- Kt (Agua) -20*	-3- Raio	-4- Densidade	-5- PressaoSoluc	-6- Kt-Solucao
1	1.0000	4.5596e-5	1.0524	1.0000	0.0000
2	250.0000	4.1543e-5	1.0540	21.0784	4.8235e-5
3	1000.0000	3.6477e-5	1.0560	45.6538	4.8966e-5
4	2000.0000	3.0397e-5	1.0580	69.4560	4.9721e-5
5	3000.0000	2.5331e-5	1.0593	84.6563	5.0226e-5
6	4000.0000	2.1278e-5	1.0610	103.8211	5.0889e-5
7	5000.0000	1.8238e-5	1.0630	125.9054	5.1686e-5
8			1.0670	168.2714	5.3309e-5
9			1.0700	198.6054	5.4544e-5
10			1.0720	218.1997	5.5372e-5
11			1.0760	256.0007	5.7033e-5
12			1.0780	274.2551	5.7865e-5
13			1.0800	292.1078	5.8695e-5
14			1.0814	304.1963	5.9268e-5
15			1.0850	335.1076	6.0765e-5
16			1.0870	351.7003	6.1588e-5
17			1.0910	383.9296	6.3224e-5
18			1.0941	408.3794	6.4497e-5
19			1.0960	422.5634	6.5248e-5
20			1.0980	437.5417	6.6049e-5
21			1.1000	452.2650	6.6847e-5
22			1.1100	522.3886	7.0761e-5
23			1.1150	555.4891	7.2671e-5
24			1.1200	587.4314	7.4548e-5
25			1.1350	677.2059	7.9986e-5
26			1.1400	705.3631	8.1735e-5
27			1.1500	759.3952	8.5139e-5
28			1.1900	951.4871	9.7606e-5
29			1.2200	1077.0801	1.0588e-4
30			1.2400	1154.4396	1.1095e-4
31			1.2600	1227.7149	1.1570e-4
32			1.3200	1428.9227	1.2824e-4

Tabela 5 - Fracao de Massa - Solucoes de Sacarose e NaCl

	-1-	-2-	-3-	-4-	-5-	-6-
	Raio-Sol.Saca	c1-Sacarose	c2-Solvente	Raio-Sol.NaCl	c1-NaCl	c2- Solvente
1	4.3229	0.0369	0.9631	4.9286	0.0770	0.9230
2	4.7950	0.0590	0.9410	5.1162	0.0819	0.9181
3	4.9857	0.0719	0.9281	5.2131	0.0846	0.9154
4	5.1415	0.0847	0.9153	5.2740	0.0864	0.9136
5	5.2734	0.0974	0.9026	5.3497	0.0886	0.9114
6	5.3879	0.1099	0.8901	5.4355	0.0913	0.9087
7	5.5807	0.1346	0.8654	5.5959	0.0966	0.9034
8	5.6638	0.1468	0.8532	5.6711	0.0993	0.9007
9	5.8113	0.1709	0.8291	5.7785	0.1033	0.8967
10	5.8776	0.1827	0.8173	5.8467	0.1059	0.8941
11	5.9988	0.2061	0.7939	5.9758	0.1111	0.8889
12	6.0548	0.2176	0.7824	6.0371	0.1137	0.8863
13	6.1082	0.2290	0.7710	6.0781	0.1155	0.8845
14	6.1593	0.2403	0.7597	6.1817	0.1202	0.8798
15	6.2084	0.2515	0.7485	6.2895	0.1253	0.8747
16	6.3015	0.2737	0.7263	6.3912	0.1303	0.8697
17	6.3889	0.2954	0.7046	6.4191	0.1318	0.8682
18	6.4307	0.3061	0.6939	6.4638	0.1341	0.8659
19	6.4716	0.3167	0.6833	6.5562	0.1392	0.8608
20	6.5506	0.3377	0.6623	6.6654	0.1454	0.8546
21	6.5889	0.3480	0.6520	6.7681	0.1515	0.8485
22	6.6819	0.3735	0.6265	6.8652	0.1576	0.8424
23	6.8241	0.4132	0.5868	6.9572	0.1637	0.8363
24	6.9608	0.4515	0.5485	7.2073	0.1815	0.8185
25	7.4289	0.5761	0.4239	7.2832	0.1874	0.8126
26	7.5672	0.6092	0.3908	7.3561	0.1932	0.8068
27	7.7109	0.6413	0.3587	7.9027	0.2431	0.7569
28	7.8619	0.6725	0.3275	8.1908	0.2743	0.7257
29	8.0229	0.7027	0.2973	8.3599	0.2943	0.7057
30	8.1967	0.7320	0.2680	8.5870	0.3231	0.6769
31	8.3874	0.7605	0.2395	8.7892	0.3506	0.6494
32	8.8415	0.8151	0.1849	8.9128	0.3682	0.6318

VIII - Referências

- [1] - Callen, Herbert C., *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley and Sons, NY, 1960, 2^a ed.
- [2] - K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, New York (1987), 2^a ed.
- [3] - Frenkel, J. *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford University Press, 1946.
- [4] - S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1962).
- [5] - P. Glansdorff and I. Prigogine, *Thermodynamics Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley-Interscience, London (1971).
- [6] - Curie, P., *Oeuvres*, Paris, 1908.
- [7] - Meixner, J, *Ann. Phys*, **43** (1943) 244.
- [8] - K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, New York (1987).
- [9] - Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press. Oxford 1994. 5^a ed.
- [10] - J. Garcia de la Torre and V. A. Bloomfield, *Biochemistry*, **19** (1980) 5118.
- [11] - Svedberg, T und Pedersen O, *Die Ultrazentrifuge*, Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1940.
- [12] - Price, C. A., *Centrifugation in Density Gradients*, Academic Press, N. Y. 1982.

- [13] - R. J. Wenning and G. A. Erickson, "The Analytical Ultracentrifuge Spins Again" *Trends in Analytical Chemistry*, **13** (1994) 439-446.
- [14] - Pjura, P. E., Paulaitis, M. E., Lenhoff, A. M., "Molecular Thermodynamics Properties of Protein Solutions from Partial Specific Volumes", *AIChE Journal*, **41** 4 (1995).
- [15] - *International Critical Tables*, Vol. 3, McGraw-Hill Book Co., New York, N. Y. (1928).
- [16] - C. R. McEwen, "Computations of Density Distributions in Solutions at " Sedimentation Equilibrium", *Analytical Biochemistry* 19 (1967) 23-39.
- [17] - Gradshteyn, I. S., Ryzhik I. M., "Table of Integrals, Series and Products *Academic Press*. 1980.
- [18] - R. A. Fisher and F. Yates, *Statistical Tables*, Oliver and Boyd London (1957), 90-100.

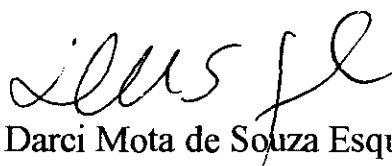
**“APLICAÇÃO DA FORMULAÇÃO LOCAL DA
TERMODINÂMICA AO ESTUDO DOS PROCESSOS
DE SEDIMENTAÇÃO EM SOLUÇÕES**

Francisco José Pereira Lopes

Tese de Mestrado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Paulo Mascarello Bisch - Presidente



Darci Mota de Souza Esquivel



Walter Baltensperger

Rio de Janeiro, 13 de setembro de 1996