

Módulo VII – Mistura de Gases Ideais. Relações p-v-T. Entalpia, Energia Interna, Entropia e Calores Específicos. Sistemas com Misturas.

Composição de uma Mistura de Gases

A especificação do estado de uma mistura requer a composição e os valores de duas propriedades intensivas. Para um sistema fechado com uma mistura gasosa de dois ou mais componentes é possível descrever a composição da mistura fornecendo a massa, o número de mols e a massa molecular de um componente i por:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

onde m_i é a massa, n_i é o número de mols e M_i é a massa molecular, respectivamente.

A massa total da mistura é a soma da massa de seus componentes:

$$m = \sum_{i=1}^j m_i$$

A análise gravimétrica e a determinação das quantidades relativas é dada pela fração, ou porcentagem, mássica:

$$mf_i = \frac{m_i}{m}$$

A soma de todas as frações mássicas é igual a unidade ou 100%.

Assim como ocorre com a massa podemos ter a relações com o número de mols dos componentes. O número de mols total da mistura é a soma do número de mols de cada um de seus componentes:

$$n = \sum_{i=1}^j n_i$$

A análise molar, isto é, a determinação das quantidades relativas dos componentes presentes na mistura pode ser descrito pela fração molar:

$$y_i = \frac{n_i}{n}$$

A massa molecular aparente, ou média, da mistura e a razão da massa total da mistura e o número de mols da mistura:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_j}{n} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots + n_j M_j}{n}$$

$$M = \sum_{i=1}^j y_i M_i$$

Relações p- ϑ -T das Misturas de Gases

Um gás ideal é aquele em que as moléculas estão suficientemente espaçadas para que o comportamento de uma molécula não seja influenciado pela presença de outra. Apesar de para o uso os gases terem um comportamento real é possível que se aproximem da idealidade quando estão à baixas pressões ou altas temperaturas em relação ao seu ponto crítico. A relação p- ϑ -T capaz de correlacionar os gases ideais é expressa pela equação $p\vartheta = nRT$, enquanto que para a correlação com o comportamento real devemos utilizar a equação $p\vartheta = nZRT$, onde Z é o fator de compressibilidade.

Para misturas de gases podemos prever o mesmo comportamento, isto é, gases ideais promovem misturas ideais e gases reais, misturas reais. O comportamento dessas misturas é baseado em dois modelos.

Gases Ideais

Modelo de Dalton: supõe que cada componente da mistura comporta-se como um gás ideal como se estivesse sozinho à temperatura e no volume da mistura. Com isso a pressão da mistura é igual à soma das pressões que cada gás exerceria se estivesse sozinho. A pressão parcial pode ser estimada através da equação de estado de gás ideal:

$$p_i = \frac{n_i \bar{R}T}{\vartheta}$$

$$\frac{p_i}{p} = \frac{\frac{n_i \bar{R}T}{\vartheta}}{\frac{n \bar{R}T}{\vartheta}} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

$$p_i = y_i p$$

Modelo de Amagat: supõe que cada componente da mistura comporta-se como um gás ideal como se estivesse sozinho à temperatura e na pressão da mistura. Com isso o volume da mistura é igual à soma dos volumes que cada gás ocuparia se estivesse sozinho. Podemos estimar o volume parcial da mesma maneira que fizemos para a pressão:

$$\vartheta_i = \frac{n_i \bar{R}T}{p}$$

$$\frac{\vartheta_i}{\vartheta} = \frac{\frac{n_i \bar{R}T}{p}}{\frac{n \bar{R}T}{p}} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

$$\vartheta_i = y_i \vartheta$$

Gases Reais

A Lei de Dalton das pressões aditivas e a Lei de Amagat dos volumes aditivos também podem ser usadas para gases reais. Além da equação de estado com fator de compressibilidade é possível se utilizar diversas equações mais exatas, como de van der Waals, Beattie-Briggeman, etc, mas a complexidade da resolução aumenta com a exatidão do modelo empregado. O fator de compressibilidade da mistura pode ser encontrado como:

$$Z = \sum_{i=1}^k y_i Z_i$$

Propriedades de Mistura de Gases

Para aplicar o princípio da conservação de energia a um sistema que envolva uma mistura é necessária a estimativa da energia interna, da entalpia ou dos calores específicos da mistura em vários estados.

Estimativa de U, H e S

Para obtermos as propriedades extensivas de uma mistura basta somar a contribuição de cada componente como já foi feito para a massa.

$$U = U_1 + U_2 + \dots + U_j = \sum_{i=1}^j U_i = \sum_{i=1}^j m_i u_i = \sum_{i=1}^j n_i \bar{u}_i$$

$$H = H_1 + H_2 + \dots + H_j = \sum_{i=1}^j H_i = \sum_{i=1}^j m_i h_i = \sum_{i=1}^j n_i \bar{h}_i$$

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_j = \sum_{i=1}^j S_i = \sum_{i=1}^j m_i s_i = \sum_{i=1}^j n_i \bar{s}_i$$

Para as propriedades intensivas de uma mistura devemos usar uma média dividindo as equações pela massa ou pelo número de mols da mistura:

$$u = \sum_{i=1}^j m f_i u_i \left[\frac{kJ}{kg} \right] \quad e \quad u = \sum_{i=1}^j y_i \bar{u}_i \left[\frac{kJ}{kmol} \right]$$

$$h = \sum_{i=1}^j m f_i h_i \left[\frac{kJ}{kg} \right] \quad e \quad h = \sum_{i=1}^j y_i \bar{h}_i \left[\frac{kJ}{kmol} \right]$$

$$s = \sum_{i=1}^j m f_i s_i \left[\frac{kJ}{kg} \right] \quad e \quad s = \sum_{i=1}^j y_i \bar{s}_i \left[\frac{kJ}{kmol} \right]$$

Estimativa dos Calores Específicos

Da mesma forma podemos expressar os calores específicos:

$$c_v = \sum_{i=1}^k m f_i c_{vi} \left[\frac{kJ}{kgK} \right] \quad e \quad \bar{c}_v = \sum_{i=1}^k y_i \bar{c}_{vi} \left[\frac{kJ}{kmolK} \right]$$
$$c_p = \sum_{i=1}^k m f_i c_{pi} \left[\frac{kJ}{kgK} \right] \quad e \quad \bar{c}_p = \sum_{i=1}^k y_i \bar{c}_{pi} \left[\frac{kJ}{kmolK} \right]$$

Análise de Sistemas com Misturas

Para um processo as variações da propriedade para a mistura os princípios de conservação da massa, de energia e a segunda lei são aplicáveis nas expressões já apresentadas. O único aspecto novo é a estimativa adequada dos dados de propriedades necessárias previamente.

Quando a composição permanece constante para gases ideais, o número de mols para cada componente e da mistura permanece o mesmo durante todo o processo.

$$\Delta U = \sum_{i=1}^j \Delta U_i = \sum_{i=1}^j m_i \Delta u_i = \sum_{i=1}^j n_i \Delta \bar{u}_i = \sum_{i=1}^j n_i [\bar{u}_i(T_2) - \bar{u}_i(T_1)]$$
$$\Delta H = \sum_{i=1}^j \Delta H_i = \sum_{i=1}^j m_i \Delta h_i = \sum_{i=1}^j n_i \Delta \bar{h}_i = \sum_{i=1}^j n_i [\bar{h}_i(T_2) - \bar{h}_i(T_1)]$$
$$\Delta S = \sum_{i=1}^j \Delta S_i = \sum_{i=1}^j m_i \Delta s_i = \sum_{i=1}^j n_i \Delta \bar{s}_i = \sum_{i=1}^j n_i [\bar{s}_i(T_2, p_{i2}) - \bar{s}_i(T_1, p_{i1})]$$

Para as expressões em mol temos:

$$\Delta \bar{u} = \sum_{i=1}^j y_i [\bar{u}_i(T_2) - \bar{u}_i(T_1)]$$

$$\Delta \bar{h} = \sum_{i=1}^j y_i [\bar{h}_i(T_2) - \bar{h}_i(T_1)]$$

$$\Delta \bar{s} = \sum_{i=1}^j y_i [\bar{s}_i(T_2, p_{i2}) - \bar{s}_i(T_1, p_{i1})]$$

As tabelas de gases ideais podem ser utilizadas para estimativa da variação da entropia.

$$\Delta \bar{s}_i = \bar{s}_i^\circ(T_2) - \bar{s}_i^\circ(T_1) - \bar{R} \ln \frac{p_{i2}}{p_{i1}}$$

Como a razão das pressões parciais é dada por:

$$\frac{p_{i2}}{p_{i1}} = \frac{y_i p_2}{y_i p_1} = \frac{p_2}{p_1}$$

Logo:

$$\Delta \bar{s}_i = \bar{s}_i^\circ(T_2) - \bar{s}_i^\circ(T_1) - \bar{R} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Assumindo que os calores específicos são constantes a variação da energia interna, da entalpia e da entropia da mistura e dos seus componentes é dada por:

$$\Delta \bar{u} = \bar{c}_v(T_2 - T_1) \quad e \quad \Delta \bar{u}_i = \bar{c}_{v,i}(T_2 - T_1)$$

$$\Delta \bar{h} = \bar{c}_p(T_2 - T_1) \quad e \quad \Delta \bar{h}_i = \bar{c}_{p,i}(T_2 - T_1)$$

$$\Delta \bar{s} = \bar{c}_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \bar{R} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad e \quad \Delta \bar{s}_i = \bar{c}_{p,i} \ln \frac{T_2}{T_1} - \bar{R} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Exemplo

- 1) Considere uma mistura de gases com 3 kg de O₂, 5 kg de N₂ e 12 kg de CH₄. Determine:
- a fração mássica de cada componente,
 - a fração molar de cada componente e
 - a massa molecular média e a constante de gás da mistura

Resolução:

a)

$$m_m = m_{O_2} + m_{N_2} + m_{CH_4} = 3 + 5 + 12 = 20 \text{ kg}$$

$$mf_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{m_m} = \frac{3}{20} = 0,15$$

$$mf_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{m_m} = \frac{5}{20} = 0,25$$

$$mf_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{m_m} = \frac{12}{20} = 0,60$$

b)

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{3}{32} = 0,094 \text{ kmol}$$

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} = \frac{5}{28} = 0,179 \text{ kmol}$$

$$n_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}} = \frac{12}{16} = 0,750 \text{ kmol}$$

$$n_m = n_{O_2} + n_{N_2} + n_{CH_4} = 0,094 + 0,179 + 0,750 = 1,023 \text{ kmol}$$

$$y_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_m} = \frac{0,094}{1,023} = 0,092$$

$$y_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_m} = \frac{0,179}{1,023} = 0,175$$

$$y_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_m} = \frac{0,750}{1,023} = 0,733$$

c)

$$M_m = \frac{m_m}{n_m} = \frac{20}{1,023} = 19,6 \text{ kg/kmol}$$

ou

$$M_m = \sum_{i=1}^j y_i M_i = y_{O_2} M_{O_2} + y_{N_2} M_{N_2} + y_{CH_4} M_{CH_4}$$

$$M_m = (0,092)(32) + (0,175)(28) + (0,733)(16) = 19,6 \text{ kg/kmol}$$

$$R_m = \frac{\bar{R}}{M_m} = \frac{8,314 \text{ kJ/kmolK}}{19,6 \text{ kg/kmol}} = 0,424 \text{ kJ/kgK}$$

2) Uma mistura de 0,3 lbm de dióxido de carbono e 0,2 lbm de nitrogênio é comprimida de $p_1 = 1 \text{ atm}$, $T_1 = 540^\circ\text{R}$ para $p_2 = 3 \text{ atm}$ em um processo politrópico no qual $n = 1,25$. Determine:

- a temperatura final, em $^\circ\text{R}$,
- o trabalho, em Btu,
- a transferência de calor, em Btu, e
- a variação na entropia da mistura, em Btu/ $^\circ\text{R}$

Resolução:

a)

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(n-1)/n} = 540 \left(\frac{3}{1} \right)^{0,2} = 673^\circ\text{R}$$

b)

$$W = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{1 - n} = \frac{m(\bar{R}/M)(T_2 - T_1)}{1 - n}$$

$$n_{total} = n_{CO_2} + n_{N_2} = \frac{0,3}{44} + \frac{0,2}{28} = 0,0139 \text{ lbmol}$$

$$M = \frac{m}{n_{total}} = \frac{0,5}{0,0139} = 35,97$$

$$W = \frac{0,5 \left(\frac{1545}{35,97} \right) (673 - 540)}{1 - 1,25} \left| \frac{1 \text{ Btu}}{778 \text{ ft lbf}} \right| = -14,69 \text{ Btu}$$

c)

$$Q = \Delta U + W = n_{CO_2} [\bar{u}_{CO_2}(T_2) - \bar{u}_{CO_2}(T_1)] + n_{N_2} [\bar{u}_{N_2}(T_2) - \bar{u}_{N_2}(T_1)] + W$$

Das tabelas de propriedades de gases ideais, temos:

$$Q = (0,0068)(3954 - 2984) + (0,0071)(3340 - 2678) - 14,69 = -3,39 \text{ Btu}$$

d)

$$\Delta S = n_{CO_2} \Delta \bar{s}_{CO_2} + n_{N_2} \Delta \bar{s}_{N_2}$$

Das tabelas de propriedades de gases ideais, temos:

$$\Delta S = 0,0068 \left(53,123 - 51,123 - 1,986 \ln \frac{3}{1} \right) + 0,0071 \left(47,313 - 45,781 - 1,986 \ln \frac{3}{1} \right)$$

$$\Delta S = -0,0056 \text{ Btu}/^\circ R$$