

7 – COMPORTAMENTO DOS GASES, VAPORES E MISTURAS NÃO IDEAIS

7.1 PROPRIEDADE

Qualquer característica mensurável de uma substância ou mistura, tal como pressão, volume, temperatura, ou característica que possa ser calculada ou deduzida, tal como energia interna...

7.2 ESTADO

Um sistema possuirá um único conjunto de propriedades, tal como temperatura, pressão, massa específica, etc. em um determinado tempo e, dessa forma, se diz que está em um estado definido.

Uma mudança de estado do sistema resulta da variação de pelo menos uma dessas propriedades.

7.3 EQUILÍBRIO

Entende-se como um estado em que não há tendência de mudança espontânea.

7.4 FASE

É definida como um estado da matéria completamente homogênea e uniforme.

7.5 GÁS IDEAL:

Um gás é considerado gás ideal quando em condições tais que a distância média entre as moléculas é suficientemente grande tal que o efeito das forças intermoleculares e do próprio volume das moléculas possa ser desprezado.

Ou: Gás imaginário que obedece exatamente a seguinte relação:

$$PV = nRT$$

P = pressão absoluta do gás

V = volume total ocupado pelo gás

n = quantidade de matéria em mols

R = constante dos gases ideais nas unidades apropriadas

T = temperatura absoluta do gás

7.6 CONDIÇÕES PADRÃO COMUNS PARA GÁS IDEAL

0°C ou 273,16 K

1 atm (101.325 Pa) ou 760 mmHg

Volume de 1g-mol = 22,4146 litros

Volume de 1kmol = 22,4146 m³

Atualmente é considerado no âmbito científico puro: 0°C ou 273,16 K e 100.000 Pa. Então o volume de 1g-mol fica 22,71 litros.

Na escala americana de engenharia, temos:

32°F ou 491,69°F

14,7 psia ou 29,92 in Hg

Volume de 1lb-mol = 359,046 ft³

7.7 MASSA ESPECÍFICA E DENSIDADE DOS GASES

Como o volume de um gás varia com a temperatura e a pressão, estas duas propriedades devem ser especificadas para definir a massa específica do gás.

Caso estas propriedades não sejam especificadas, a massa específica é considerada nas condições padrão.

A densidade de um gás é a razão entre sua massa específica do gás na temperatura e pressão desejadas e a massa específica de um gás padrão ou de referência (normalmente o ar) definido a certas condições de temperatura e pressão.

Ou seja, para que a densidade fique bem especificada é necessário definir tanto as condições do gás, como as do gás de referência.

IMPORTANTE:

Quando as condições de pressão e temperatura não são especificadas, se considera que as condições são as mesmas para os dois gases, então:

Volume molar do gás = Volume molar do ar e a densidade fica sendo:

$$d = (\text{Massa molecular do gás})/(\text{Massa molecular do ar})$$

Na eventualidade de um vazamento em fase gasosa, podemos prever se o gás tenderá a subir na atmosfera ou descer ao nível do solo. Basta

conhecer a massa molecular do gás e comparar com a massa molecular do ar, que em média é 29 kg/kmol.

7.8 MISTURA DE GASES IDEAIS E PRESSÃO PARCIAL

É possível usar a lei do gás ideal para uma mistura de gases, considerando “ p ” a pressão total da mistura, “ V ” o volume ocupado pela mistura, “ n ” o número total de mols de todos os componentes da mistura e “ T ” a temperatura da mistura.

Os engenheiros utilizam o conceito fictício de PRESSÃO PARCIAL que é muito útil em vários de seus cálculos que envolvem gases.

A PRESSÃO PARCIAL do gás é definida por Dalton, como a pressão que seria exercida por um único componente uma mistura gasosa se ocupasse sozinho o MESMO VOLUME ocupado pela mistura e na MESMA TEMPERATURA da mistura.

A PRESSÃO TOTAL “ p ” É A SOMA DAS PRESSÕES PARCIAIS DE CADA UM DOS COMPONENTES DA MISTURA.

A pressão parcial não se pode medir diretamente com instrumento, mas é possível calcular o seu valor.

IMPORTANTE:

As medidas feitas nos processos e utilizadas para fazer os balanços materiais, frequentemente são volumétricas, em vez de vazão molar ou mássica. A vazão molar é calculada a partir da vazão volumétrica e não o contrário.

7.9 RANGE DA APLICABILIDADE DA LEI DO GÁS IDEAL:

Em pressão não muito alta, pode-se dizer até 5 bar, a lei dos gases ideais representa razoavelmente o comportamento todos os gases, do Hidrogênio ao Hexafluoreto de Urânio. Em condições próximas ao ponto de ebulição, alguns gases apresentam desvios em relação ao comportamento ideal, mesmo a baixas pressões.

7.10 GASES REAIS OU NÃO IDEAIS

O produto (pressão x volume específico) de vários gases se desvia das estimativas feitas pela lei dos gases ideais, quando a pressão aumenta significativamente.

Três métodos de obtenção ou estimativa de propriedades de gases reais podem substituir a obtenção, nem sempre possível, de dados experimentais:

- a) Cartas de compressibilidade
- b) Equações de estado
- c) Propriedades estimadas

Em condições em que ocorre a condensação de parte do gás, portanto havendo liquefação parcial, as leis dos gases se aplicam apenas para uma parte do sistema, a fase gasosa.

7.11 ESTADOS CORRESPONDENTES

Na busca de uma lei para os gases, realmente universal e com boa capacidade de predição a altas pressões, foi desenvolvida a ideia dos estados correspondentes.

Há muito tempo passado, cientistas por meio de experiências, constataram que NO PONTO CRÍTICO, todas as substâncias estão aproximadamente no mesmo ESTADO DE DISPERSÃO MOLECULAR, logo concluíram que:

AS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E FÍSICAS ERAM SIMILARES

A temperatura em que a energia cinética molecular de translação é igual à máxima energia potencial de atração é chamada TEMPERATURA CRÍTICA (T_c).

ACIMA DA TEMPERATURA CRÍTICA não há estado líquido para um componente só, e a compressão resultará somente em um gás altamente comprimido, mantendo as propriedades do estado gasoso.

ABAIXO DA TEMPERATURA CRÍTICA um gás pode ser liquefeito se for suficientemente comprimido.

A PRESSÃO CRÍTICA (P_c) é a pressão requerida limite para liquefazer o gás na temperatura crítica.

A PRESSÃO CRÍTICA (P_c) e a TEMPERATURA CRÍTICA (T_c), fixam o ESTADO CRÍTICO, no qual não há distinção entre o estado gasoso e o estado líquido.

A LEI DOS ESTADOS CORRESPONDENTES expressa a ideia de que no estado crítico, todas as substâncias se comportam de forma similar.

Quando a temperatura aumenta, as massas específicas do líquido e do vapor se aproximam até que finalmente, no caso da água a $374,14^\circ\text{C}$ os valores se tornam os mesmos.

No ESTADO CRÍTICO, um líquido mantido na temperatura crítica ou acima desta, e expande o seu volume, não se pode dizer quando o líquido vira vapor, já que não é formada a interface entre as fases. Não pode ser vista a superfície líquida.

No caso da água este fenômeno ocorre em altas temperaturas e pressões.

Podemos encontrar dados de Temperatura crítica (Tc) e Pressão crítica (Pc) para vários compostos, nas seguintes fontes:

Engenharia Química Princípios e Cálculos – David Himmelblau, pag 526 a 534

Data Book on Hydrocarbons – Maxwell, J. B.

Chemical Engineering Handbook – John Perry

Handbook of Chemistry – Lange, N.A.

Thermochemistry of Petrochemicals – Kobe, Kenneth A. e associados

Caso não se encontre um valor crítico desejado o seguinte livro onde estão descritos e avaliados métodos de estimativa de constantes críticas para vários compostos, pode ser usado:

Reid, R. C, J. – Pransnitz J. M. – Poling B. E.: “Properties of Gases and Liquids – Mc Graw Hill.

No caso das temperaturas críticas, o artigo da revista Chemical Engineering fevereiro de 2002, apresenta uma correlação linear para centenas de compostos.

7.12 PARÂMETROS REDUZIDOS

São condições corrigidas ou normalizadas de temperatura, pressão e volume, normalizados por suas respectivas condições críticas.

Temperatura reduzida = $T_r = T/T_c$

Pressão reduzida = $P_r = P/P_c$

Volume reduzido = $V_r = V/V_c$

7.13 FATOR DE CROMPRESSIBILIDADE (Z)

Uma maneira simples de modificar a lei dos gases ideais é colocar um coeficiente de ajuste “Z”, um fator que compensa a não idealidade do gás.

Então a lei do gás ideal se torna a lei do gás real, uma equação de estado generalizada:

$$pV = ZnRT$$

“Z” é um fator que torna a equação numa igualdade.

O desenvolvimento de cartas de compressibilidade generalizadas possui grande valor prático, porque possibilita que cálculos de Engenharia possam ser feitos com facilidade considerável, e também permite o desenvolvimento de funções termodinâmicas para gases, quando dados experimentais não existem ou são difíceis de conseguir.

Só precisa conhecer as temperaturas e pressões críticas para uma substância pura ou cada uma delas para cada componente de uma mistura gasosa.

7.14 CÁLCULOS NECESSÁRIOS PARA OS GASES REAIS

Em todos os casos abaixo, o método empregado se resume em encontrar o valor do fator de compressibilidade “Z”, nas Cartas de Compressibilidade.

= Quando se deseja calcular o volume ocupado

= Quando se deseja calcular a pressão exercida

= Quando se deseja calcular a temperatura em que se encontra.

Uma nova correlação, desenvolvida para gás natural, apresenta um erro médio de 1%, para aplicações na faixa de $0 < Pr < 8$ e $1,35 < Tr < 3$. A vantagem é que o valor de “Z” é calculado sem necessidade de soluções por tentativas.

A referida correlação está no artigo intitulado “New correlation for calculating natural gás Z-factor”, publicado na revista Hydrocarbon Processing de outubro de 2010, pag 76-78. Os autores são Moghadam A. A. e Ghotbi C. ambos da Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

Outro método de cálculo para gases reais utiliza equações de estado e funções residuais. Foi publicado na revista Chemical Engineering de maio de 2011, pag 48-51. “Non-ideal gas calculations using analytical residuals” é de autoria de Subin Hada e Shafik E. Sadek da Chemical and Biomolecular Engineering University of South Alabama.

As expressões analíticas usam residuais. Uma função termodinâmica residual é definida como a diferença entre o valor de uma propriedade e o valor dessa propriedade para o caso de gás ideal, à mesma temperatura e mesma pressão. Assim como o comportamento de um gás se aproxima do comportamento do gás ideal quando a pressão é diminuída, os residuais dos gases tendem a zero quando sua pressão é reduzida.

7.15 MISTURAS GASOSAS NÃO IDEAIS

Para as MISTURAS GASOSAS IDEAIS, as propriedades dos componentes individuais da mistura podem ser calculadas por meio de conceitos já conhecidos, como a lei dos gases ideais, fração molar e pressão parcial.

Para as misturas de gases reais, esta técnica não é satisfatória e utiliza-se a lei dos estados correspondentes, para obter valores do coeficiente de ajuste da lei dos gases ideais, o já conhecido FATOR DE COMPRESSIBILIDADE “Z”. É o método de Kay.

7.16 MÉTODO DE KAY – VALORES PSEUDOCRÍTICOS

Nesse método, valores pseudocríticos para misturas de gases são calculados, assumindo-se que cada componente na mistura, contribui para o valor pseudocrítico na mesma proporção dos mols desse componente presente na mistura.

Logo os valores das condições pseudocríticas da mistura são calculados:

P_c' = pressão pseudocrítica da mistura

$P_c' = \Sigma(P_c \text{ de cada componente} \times \text{fração molar do componente})$

T_c' = temperatura pseudocrítica da mistura

$T_c' = \Sigma(T_c \text{ de cada componente} \times \text{fração molar do componente})$

Conhecendo pressão e temperatura pseudocríticas da mistura torna-se possível, de forma similar obter-se pressão e temperatura pseudoreduzidas:

P_r' = pressão pseudo reduzida

T_r' = temperatura pseudo reduzida

$P_r' = (P)/(P_c')$

$T_r' = (T)/(T_c')$

IMPORTANTE:

Outros métodos pseudocríticos fornecem melhor precisão na estimativa das propriedades pressão, temperatura, volume, do que o método de Kay, mas o método de Kay pode ser **SUFICIENTE PARA OS TRABALHOS DE ENGENHARIA**. Além disso, é de fácil utilização.