



CAPÍTULO 12 – MISTURA DE GASES IDEAIS E APLICAÇÕES À PSICROMETRIA

Prof. Dr. Santiago del Rio Oliveira

12.1 DESCREVENDO A COMPOSIÇÃO DA MISTURA

- Para um **sistema fechado** que consiste em uma **mistura gasosa de dois ou mais componentes**, a **composição da mistura** pode ser determinada pela **quantidade de massa** ou pelo **número de moles** de cada componente presente:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \left\{ \begin{array}{l} m_i = \text{massa do componente } i \\ n_i = \text{número de moles do componente } i \\ M_i = \text{peso molecular do componente } i \end{array} \right.$$

- A **massa total da mistura** é a soma das massas dos seus componentes:

$$m = m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_i = \sum_{i=1}^j m_i$$

- As **quantidades relativas** dos componentes presentes na mistura podem ser especificadas em termos de **frações mássicas**:

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

- A **lista de frações mássicas** dos componentes da mistura é denominada **análise gravimétrica**.
- Dividindo a equação da massa total da mistura pela massa total m obtém-se:

$$\frac{m}{m} = \frac{m_1}{m} + \frac{m_2}{m} + \frac{m_3}{m} + \dots + \frac{m_i}{m} \Rightarrow 1 = mf_1 + mf_2 + mf_3 + \dots + mf_i = \sum_{i=1}^j mf_i$$

- A soma das frações mássicas de todos os componentes de uma mistura é **igual à unidade**.

- O **número total de moles de uma mistura** é a soma dos números de moles de cada um dos seus componentes:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i = \sum_{i=1}^j n_i$$

- As **quantidades relativas** dos componentes presentes na mistura podem ser especificadas em termos de **frações molares**:

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

- A **lista das frações molares** dos componentes da mistura é denominada **análise molar**.
- Dividindo a equação do número total de moles da mistura pelo número total de moles n obtém-se:

$$\frac{n}{n} = \frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} + \frac{n_3}{n} + \dots + \frac{n_i}{n} \Rightarrow 1 = y_1 + y_2 + y_3 + \dots + y_i = \sum_{i=1}^j y_i$$

- A soma das frações molares de todos os componentes de uma mistura é **igual à unidade**.
- O peso molecular aparente (médio) de uma mistura é definido como:

$$M = \frac{m}{n}$$

- Outra forma de calcular o peso molecular aparente é:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_i}{n} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots + n_i M_i}{n} = y_1 M_1 + y_2 M_2 + \dots + y_i M_i$$

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

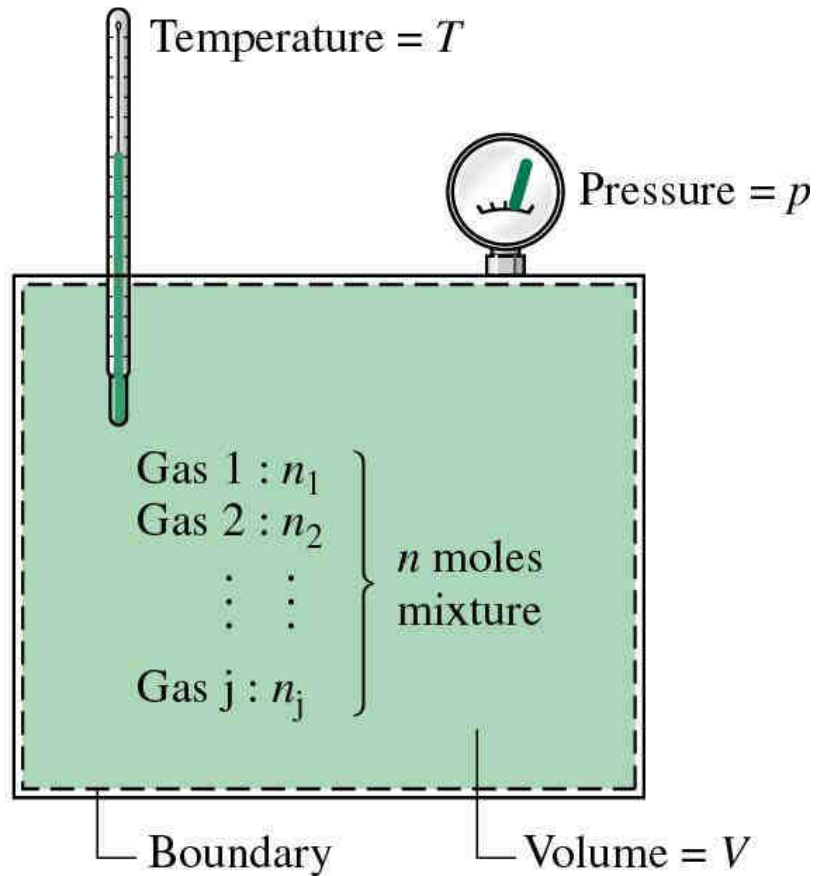
Composição aproximada do ar seco (sem vapor d'água e contaminantes)

Componente	Fração molar (%)	Peso molecular (kg/kmol)
Nitrogênio	78,08	28,02
Oxigênio	20,95	32,00
Argônio	0,93	39,94
Dióxido de carbono	0,03	44,01
Neônio, hélio, metano e outros	0,01	-

$$M \approx 0,7808(28,02) + 0,2095(32,00) + 0,0093(39,94) + 0,0003(44,01) \approx 28,97 \text{ kg/kmol}$$

- Esse valor corresponde ao encontrado na Tabela A-1 e não teria alterações significativas casos as substâncias com fração molar $y = 0,01\%$ fossem incluídas.

12.2 RELACIONANDO P, V E T PARA MISTURA DE GASES IDEAIS



Vaso fechado de volume V contendo gases.

A temperatura da mistura é T e a pressão é p

Se a mistura é um gás ideal tem-se:

$$p = \frac{n\bar{R}T}{V}$$

$$\bar{R} = 8,314 \text{ kJ/kmol.K}$$

$$R = \frac{\bar{R}}{M}$$

- **Modelo de Dalton (pressão aditiva):** cada componente da mistura se comporta como um gás ideal que estivesse sozinho à temperatura T e ocupando o volume V da mistura.
- Do modelo de Dalton, os componentes individuais não exerceriam a pressão da mistura p , mas uma pressão parcial:

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

- Dividindo $p_i = n_i \bar{R} T / V$ por $p = n \bar{R} T / V$ obtém-se:

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

- Como consequência, tem-se que $p_i = y_i p$.

- A soma das pressões parciais se iguala à pressão da mistura $p = \sum_{i=1}^j p_i$.
- **Modelo de Amagat (volume aditivo):** cada componente da mistura se comporta com um gás ideal que existe isolado à pressão p e à temperatura T .
- Do modelo de Amagat, os componentes individuais não ocupariam o volume da mistura V , mas um volume parcial:

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

- Dividindo $V_i = n_i \bar{R} T / p$ por $V = n \bar{R} T / p$ obtém-se:

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i \bar{R} T / p}{n \bar{R} T / p} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

- Como consequência, tem-se que $V_i = y_i V$.

- A soma dos volumes parciais se iguala ao volume da mistura $V = \sum_{i=1}^j V_i$.

12.3 AVALIANDO U, H, S E CALORES ESPECÍFICOS

- A obtenção de U , H e S são necessários para a aplicação da **primeira lei** e **segunda lei** da termodinâmica para misturas de gases ideais.
- Uma vez que a energia interna e a entalpia de gases ideais são **funções somente da temperatura**, os valores destas propriedades para cada componente da mistura são determinados a partir da **temperatura da mistura**:

$$U = U_1 + U_2 + \dots + U_j = \sum_{i=1}^j U_i$$

e

$$H = H_1 + H_2 + \dots + H_j = \sum_{i=1}^j H_i$$

- Na **base molar** tem-se:

$$n\bar{u} = n_1\bar{u}_1 + n_2\bar{u}_2 + \dots + n_j\bar{u}_j = \sum_{i=1}^j n_i\bar{u}_i$$

e

$$n\bar{h} = n_1\bar{h}_1 + n_2\bar{h}_2 + \dots + n_j\bar{h}_j = \sum_{i=1}^j n_i\bar{h}_i$$

- $\bar{u}$ e $\bar{h}$ são as energia interna e entalpia específicas da mistura por **mole da mistura**; $\bar{u}_i$ e $\bar{h}_i$ são as energia interna e entalpia específicas do componente i por **mole de i** .
- Dividindo as duas expressões acima pelo número total de moles n obtêm-se:

$$\frac{n}{n}\bar{u} = \frac{n_1}{n}\bar{u}_1 + \frac{n_2}{n}\bar{u}_2 + \dots + \frac{n_j}{n}\bar{u}_j \Rightarrow \bar{u} = y_1\bar{u}_1 + y_2\bar{u}_2 + \dots + y_j\bar{u}_j \Rightarrow \bar{u} = \sum_{i=1}^j y_i\bar{u}_i$$

$$\frac{n}{n}\bar{h} = \frac{n_1}{n}\bar{h}_1 + \frac{n_2}{n}\bar{h}_2 + \dots + \frac{n_j}{n}\bar{h}_j \Rightarrow \bar{h} = y_1\bar{h}_1 + y_2\bar{h}_2 + \dots + y_j\bar{h}_j \Rightarrow \bar{h} = \sum_{i=1}^j y_i\bar{h}_i$$

- Os valores de $\bar{c}_p$ e $\bar{c}_v$ da mistura em uma base molar são:

$$\bar{c}_v = \sum_{i=1}^j y_i \bar{c}_{v,i} \quad \text{e} \quad \bar{c}_p = \sum_{i=1}^j y_i \bar{c}_{p,i}$$

- Os calores específicos da mistura $\bar{c}_p$ e $\bar{c}_v$ são a **média ponderada nas frações molares** dos respectivos calores específicos.
- A entropia de uma mistura pode ser obtida da mesma forma que U e H , dependendo de **duas propriedades e não somente da temperatura**:

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_j = \sum_{i=1}^j S_i$$

- Na base molar tem-se:

$$n\bar{s} = n_1\bar{s}_1 + n_2\bar{s}_2 + \dots + n_j\bar{s}_j = \sum_{i=1}^j n_i\bar{s}_i$$

- Dividindo pelo número total de moles n obtém-se:

$$\frac{n}{n}\bar{s} = \frac{n_1}{n}\bar{s}_1 + \frac{n_2}{n}\bar{s}_2 + \dots + \frac{n_j}{n}\bar{s}_j \Rightarrow \bar{s} = y_1\bar{s}_1 + y_2\bar{s}_2 + \dots + y_j\bar{s}_j \Rightarrow \bar{s} = \sum_{i=1}^j y_i\bar{s}_i$$

- Todas as expressões anteriores poderiam ter sido escritas na **base mássica**, substituindo n_i por m_i e y_i por mf_i . Com o peso molecular da mistura ou do componente i , pode-se converter dados da base mássica para base molar e vice-versa:

$$\bar{u} = Mu$$

$$\bar{h} = Mh$$

$$\bar{c}_p = Mc_p$$

$$\bar{c}_v = Mc_v$$

$$\bar{s} = Ms$$

$$\bar{u}_i = M_i u_i$$

$$\bar{h}_i = M_i h_i$$

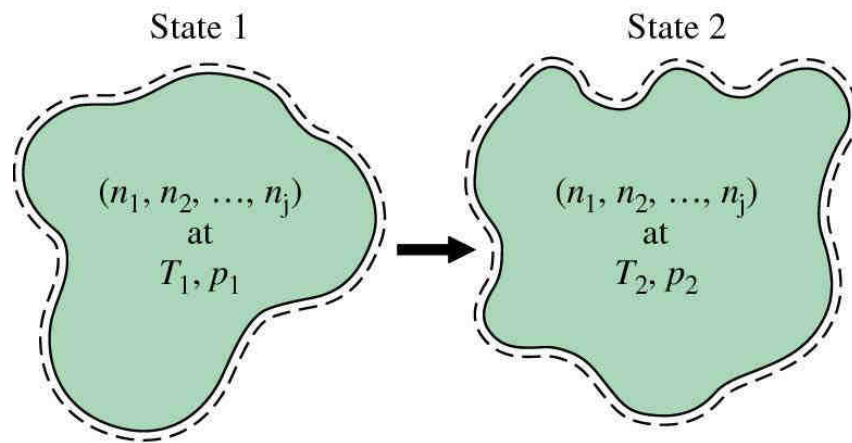
$$\bar{c}_{p,i} = M_i c_{p,i}$$

$$\bar{c}_{v,i} = M_i c_{v,i}$$

$$\bar{s}_i = M_i s_i$$

12.4 ANALISANDO SISTEMAS ENVOLVENDO MISTURAS

12.4.1 Processos de mistura com composição constante



$$U_1 = \sum_{i=1}^j n_i \bar{u}_i(T_1)$$

$$H_1 = \sum_{i=1}^j n_i \bar{h}_i(T_1)$$

$$S_1 = \sum_{i=1}^j n_i \bar{s}_i(T_1, p_{i1})$$

$$U_2 = \sum_{i=1}^j n_i \bar{u}_i(T_2)$$

$$H_2 = \sum_{i=1}^j n_i \bar{h}_i(T_2)$$

$$S_2 = \sum_{i=1}^j n_i \bar{s}_i(T_2, p_{i2})$$

$$U_2 - U_1 = \sum_{i=1}^j n_i [\bar{u}_i(T_2) - \bar{u}_i(T_1)]$$

$$H_2 - H_1 = \sum_{i=1}^j n_i [\bar{h}_i(T_2) - \bar{h}_i(T_1)]$$

$$S_2 - S_1 = \sum_{i=1}^j n_i [\bar{s}_i(T_2, p_{i2}) - \bar{s}_i(T_1, p_{i1})]$$

- Dividindo as expressões acima pelo número de moles da mistura:

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

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

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

- As expressões acima também podem ser escritas na base mássica.
- As quantidades $\bar{u}_i$ e $\bar{h}_i$ podem ser avaliadas pela Tabela A-22 na base mássica e pela Tabela A-23 na base molar.

- A variação de entropia específica do componente i pode ser calculada como:

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

- Sabendo que $p_i = y_i p$ tem-se que $\frac{p_{i2}}{p_{i1}} = \frac{y_i p_2}{y_i p_1} = \frac{p_2}{p_1}$ e assim:

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

- Considerando calores específicos constantes tem-se que:

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

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

$$\Delta \bar{s} = \bar{c}_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \bar{R} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

e

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

12.4.2 Misturando gases ideais

- Serão considerados casos em que misturas de gases ideais são formadas pela mistura de gases que estão **inicialmente separados**.
- Tais misturas são **irreversíveis** uma vez que as misturas são formadas espontaneamente e a adição de **trabalho da vizinhança** seria necessária para separar os gases e devolver estes aos seus respectivos **estados iniciais**.
- A **mistura é irreversível**, o que é visto pelo cálculo da **geração de entropia**.
- Três fatores contribuem para a geração de entropia: (1) gases inicialmente a **temperaturas diferentes** (2) gases inicialmente a **pressões diferentes** (3) **gases distinguíveis** entre si.