



AULA – GASES IDEAIS e REAIS

A definição de um gás ideal raramente pode ser aplicada na prática. Somente gases a baixa pressão e/ou altas temperaturas se encaixam nessa definição. As condições nas quais um gás se comporta como um **Gás Ideal** são: (i) as moléculas de um gás ideal não ocupam qualquer espaço, ou seja, elas são infinitamente pequenas; (ii) nenhuma força atrativa existe entre as moléculas, de modo que elas se movem completamente independentes uma das outras e (iii) as moléculas de gás se movem aleatoriamente, com movimento em linha reta, e as colisões entre as moléculas e entre as moléculas e as paredes são perfeitamente elásticas.

Sólidos, líquidos e gases a altas pressões e/ou baixas temperaturas não se comportam dessa forma. Quando alguns gases não se comportam de acordo com essas suposições fundamentais, os chamamos de **Gases Reais**.

Uma regra empírica útil para escolher quando se é razoável admitir o comportamento de um gás ideal é, para um erro de 1%:

se $V_{ideal} = RT/p > 5$ (gases diatômicos)

> 20 (outros gases)

Exemplo 1. Acetona líquida (C_3H_6O) alimenta uma câmara aquecida com uma vazão 400 L/min, onde evapora junto com uma corrente de nitrogênio. O gás que deixa o aquecedor é diluído por outra corrente de nitrogênio que flui com uma

vazão de 419 m^3/min . Os gases combinados são comprimidos até uma pressão total $P = 6,3$ atm (pressão relativa) a 325 °C. A pressão parcial da acetona nesta corrente é $p_a = 501$ mmHg. A pressão atmosférica é de 763 mmHg.

i. Qual a composição molar da corrente que sai do compressor?

ii. Qual a vazão volumétrica do nitrogênio que entra no evaporador se a temperatura e a pressão desta corrente são 27 °C e 475 mmHg (pressão relativa)?

Algumas idéias foram então propostas para encontrar uma lei universal para os gases. Experimentos indicaram que, no ponto crítico, todas as substâncias estão aproximadamente no mesmo estado de dispersão molecular. Consequentemente, percebeu-se que suas propriedades físicas e termodinâmicas deveriam ser similares. A **Lei dos Estados Correspondentes** expressa a idéia que no estado crítico todas as substâncias deveriam se comportar de forma semelhante. A aplicação da Lei dos Estados Correspondentes requer o uso de Coordenadas Reduzidas, as quais são condições corrigidas (ou normalizadas) de temperatura, pressão ou volume, definidas por:

$$T_R = T/T_C \quad P_R = P/P_C \quad V_R = V/V_C$$

Em que T_C , P_C e V_C são as constantes críticas da substância, no caso, temperatura, pressão e volume críticos, respectivamente.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



102201 – PRINCÍPIOS BÁSICOS DA INDÚSTRIA QUÍMICA

Essas coordenadas são utilizadas para encontrar o **fator de compressibilidade**, Z , que é uma correção inserida na lei dos gases ideais para compensar a não-idealidade. Deste modo, uma equação de estado generalizada seria:

$$PV = ZnRT \text{ ou } P\hat{V} = ZRT$$

Os valores de Z podem ser encontrados através de tabelas como sendo uma função de suas coordenadas reduzidas. A equação (1) abaixo emprega o **fator acêntrico de Pitzer**, ω :

$$Z = Z^0 + Z^1\omega$$

Em que Z^0 e Z^1 são encontrados em tabelas como função de T_R e P_R e ω é único para cada substância e pode ser determinado por:

$$\omega = -1.0 - \log(P_r^{sat})_{T_r=0.7}.$$

Para mistura de gases, uma forma de se utilizar o fator de compressibilidade é a utilização de valores pseudocríticos para a mistura. Esses valores são calculados supondo que cada componente na mistura contribui para o valor pseudocrítico na mesma proporção que a fração molar do componente no gás. Assim, os valores os valores pseudocríticos são determinados como:

$$P'_C = P_{C_A}y_A + P_{C_B}y_B + \dots$$

$$T'_C = T_{C_A}y_A + T_{C_B}y_B + \dots$$

Em que y_i é a fração molar, P_{C_i} é a pressão pseudocrítica e T_{C_i} é a temperatura pseudocrítica.

Exemplo 2. Uma mistura gasosa tem a seguinte composição (em percentagem molar):

Metano	20%
Etileno	30%
Nitrogênio	50%

a 90 atm de pressão e 100 °C. Compare o volume molar quando calculado pelo: (a) lei dos gases ideais e (b) a técnica pseudoreduzida.

Outro caminho para se prever os dados P-V-T de uma substância é utilizar equações de estado. As mais utilizadas são:

Equação do Virial:

$$Z = \frac{p\hat{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\hat{V}} + \frac{C}{\hat{V}^2} + \dots$$

ou

$$Z = \frac{p\hat{V}}{RT} = 1 + \frac{Bp}{RT} + \dots$$

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT} = 1 + \left(\frac{Bp_c}{RT_c}\right) \frac{p_r}{T_r}$$

$$\frac{Bp_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{\hat{V}^2}\right)(\hat{V} - b) = RT$$

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c}$$



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



102201 – PRINCÍPIOS BÁSICOS DA INDÚSTRIA QUÍMICA

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c}$$

$$p = \frac{RT}{(\hat{V} - b)} - \frac{a}{T\hat{V}^2}$$

Peng-Robinson:

$$p = \frac{RT}{(\hat{V} - b)} - \frac{a\alpha}{\hat{V}(\hat{V} + b) + b(\hat{V} - b)}$$

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{p_c}$$

$$\alpha = \left[1 + k \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2$$

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

Redlich-Kwong:

$$\left(p + \frac{a}{T^{1/2}\hat{V}(\hat{V} + b)} \right) (\hat{V} - b) = RT$$

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c}$$

Soave-Redlich-Kwong:

$$p = \frac{RT}{(\hat{V} - b)} - \frac{a'\alpha}{\hat{V}(\hat{V} + b)}$$

$$a' = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c}$$

$$\alpha = \left[1 + \lambda \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2$$

$$\lambda = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

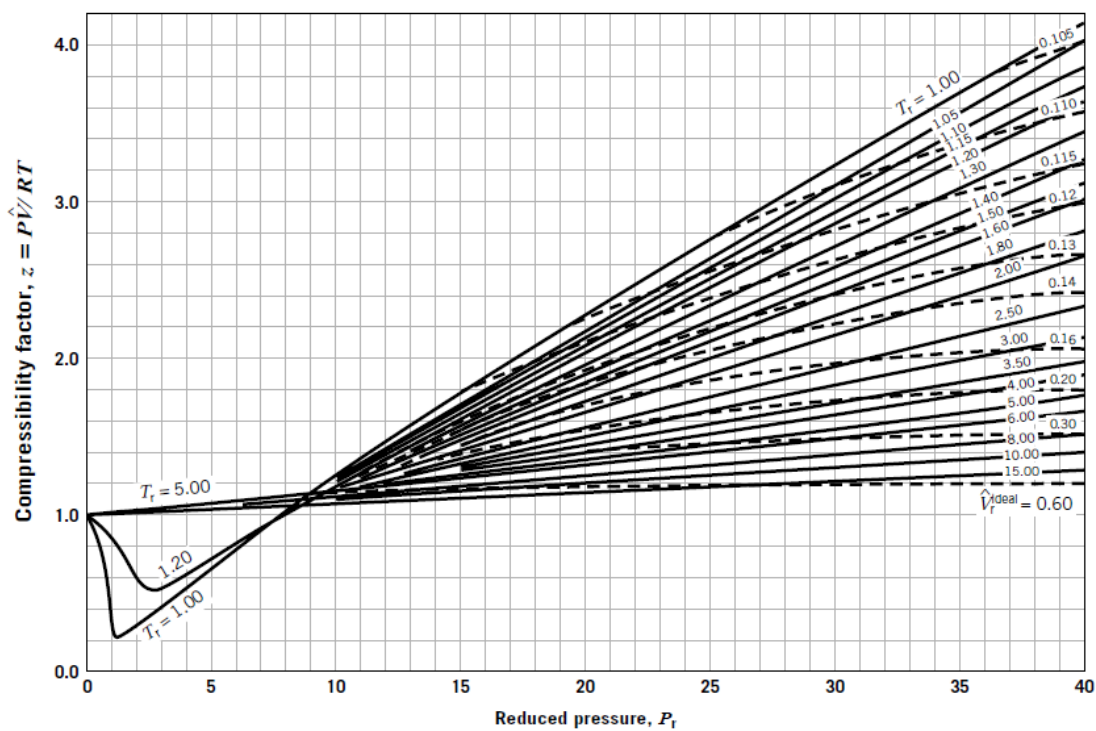
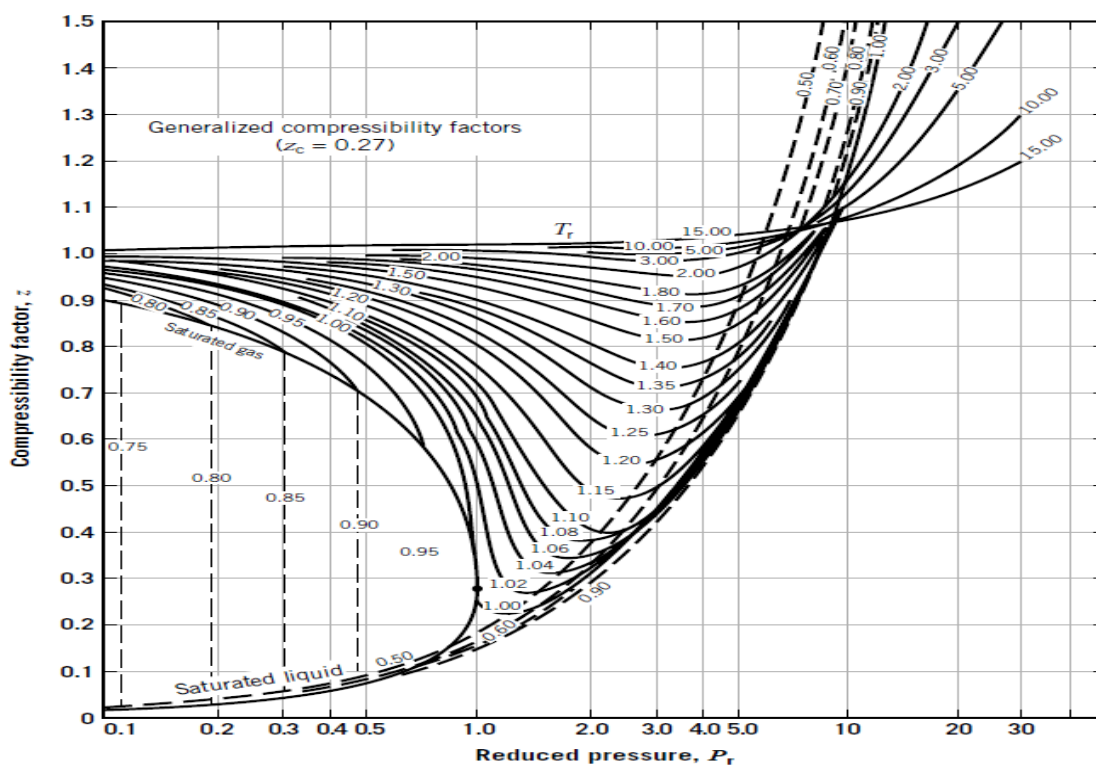
Berthelot:



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



102201 – PRINCÍPIOS BÁSICOS DA INDÚSTRIA QUÍMICA





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



102201 – PRINCÍPIOS BÁSICOS DA INDÚSTRIA QUÍMICA

