

TERMODINÂMICA QUÍMICA APLICADA 2

CAPÍTULO 1

Lista 1

Prof^a. Dr^a. Marivone Nunho Sousa
Departamento de Engenharia Química
Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP

DGC – DIAGRAMA GENERALIZADO DE COMPRESSIBILIDADE

(escala normal)

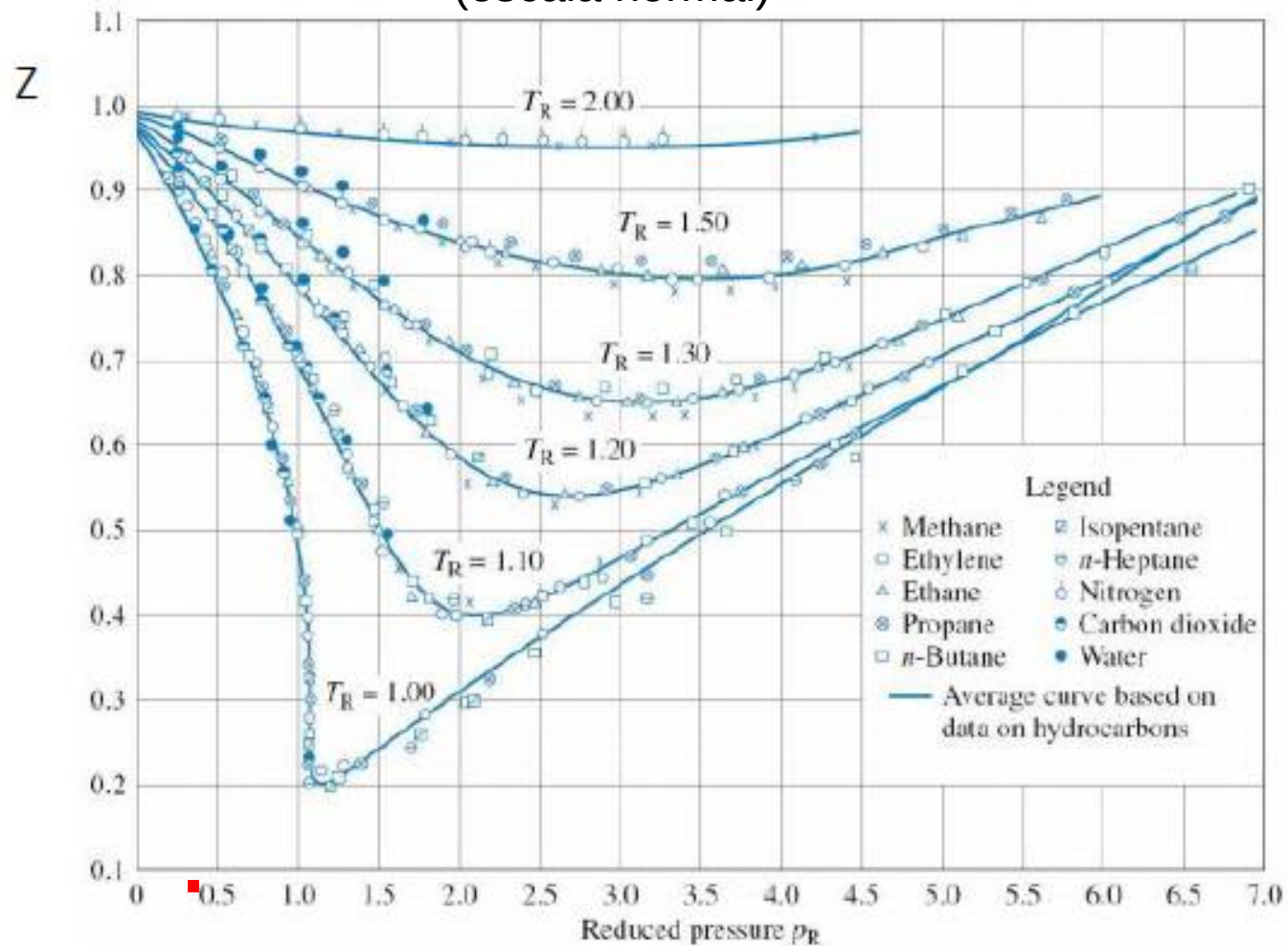
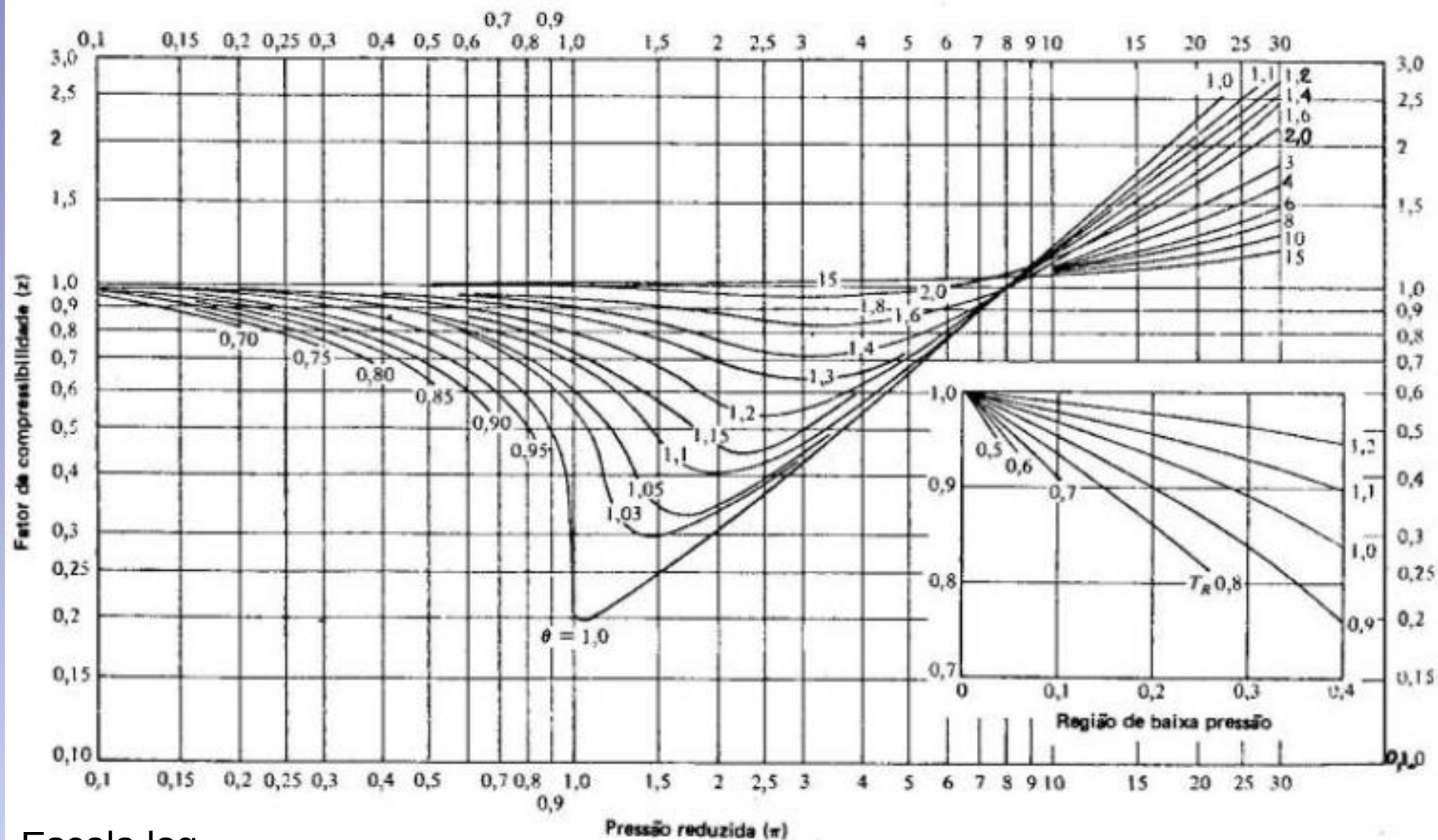


Figura 3.9: O diagrama generalizado de compressibilidade.



Escala log

Fig. 3.16. Diagrama reduzido de compressibilidade $z(\pi, \theta)$ em escala logarítmica (Hougen e Watson, 1947).

OBSERVAÇÕES:

1 - Gases leves como o H₂, He e Ne para uso do DGC é necessário fazer correções na P_c e na T_c para o cálculo da P_r e T_r, respectivamente

$P_r = P/(P_c + 8)$ onde a unidade de P usada está em atm

$T_r = T/(T_c + 8)$ onde a unidade de T usada está em K

2 - Misturas gasosas: as variáveis críticas de mistura P_c' e T_c' serão calculadas empregando o somatório dos valores parciais de cada componente, usando como concentração a fração molar:

$$P_c' = \sum x_i.P_{ci}$$

$$T_c' = \sum x_i.T_{ci}$$

3- Cuidado com concentrações em %massa! Transformar para % molar pois:

$$x_i = \%molar/100$$

4- Lembrar que a soma das frações molares é 1,000.

1 – Considerando os dados críticos de cada uma das substâncias, nas condições de temperatura igual a 20°C e pressão de 1,0 MPa, é razoável admitir o comportamento de gás ideal?

- a) Nitrogênio
- b) Dióxido de carbono
- c) Amônia

$$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C} + 273 = 293\text{K}$$

Gás	T _c (K)	P _c (MPa)
N ₂	126,2	3,39
CO ₂	304,1	7,38
NH ₃	405,5	11,35

$$\varphi = P/P_c \text{ (em atm)}$$

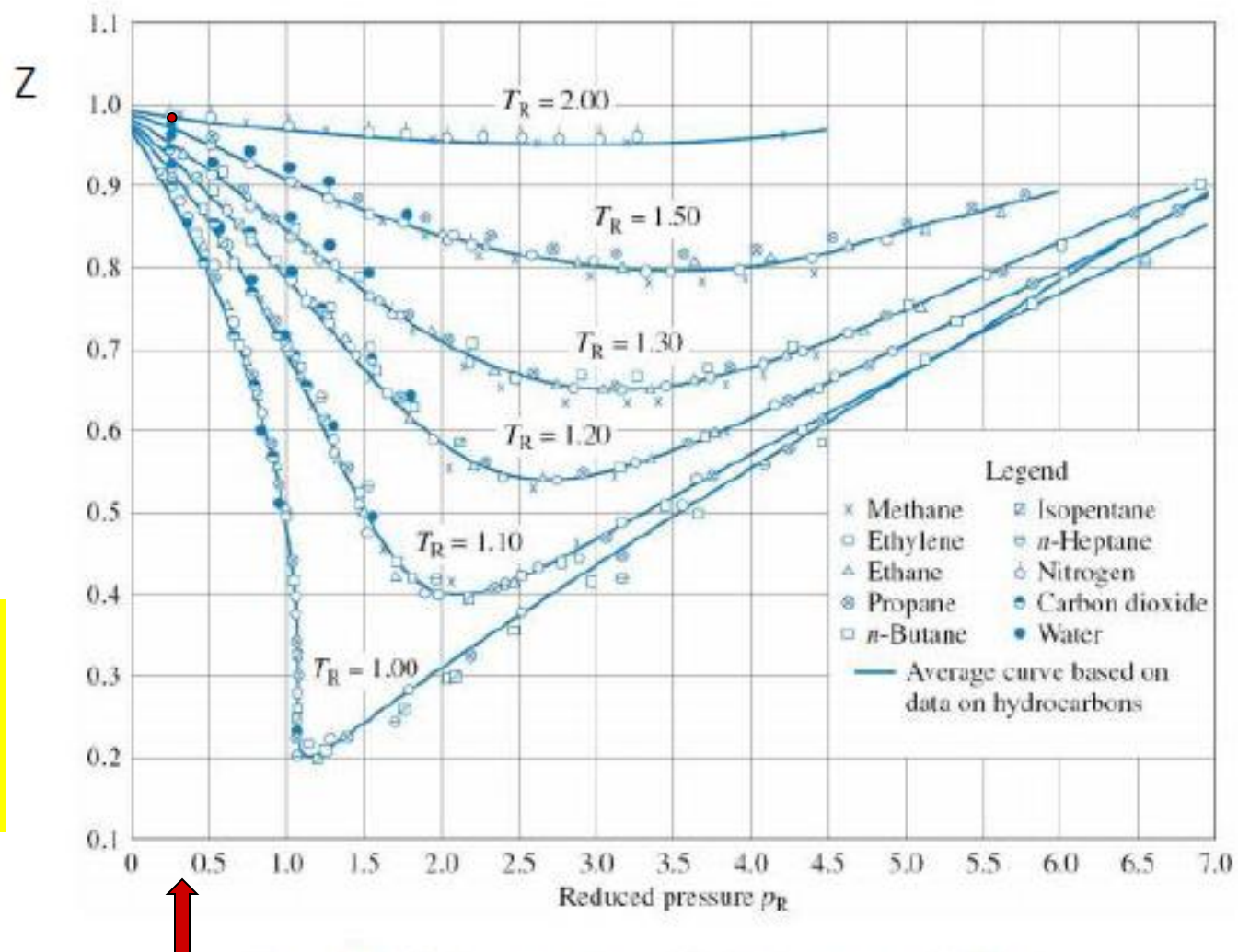
Gás	T _c (K)	P _c (MPa)	θ	φ	Z
N ₂	126,2	3,39	2,3	0,29	0,99
CO ₂	304,1	7,38	0,96	0,14	0,96
NH ₃	405,5	11,35	0,72	0,09	0,92

Região baixa pressão

Região baixa pressão

Por estarem acima de $Z = 0,9$ (menos que 10% de desvio de $Z = 1$) os 3 gases podem ser considerados com comportamento ideal nestas condições de P e T.

DGC – DIAGRAMA GENERALIZADO DE COMPRESSIBILIDADE



N2
 $\Theta = 2,3$
 $\Uparrow = 0,29$
 $Z = 0,99$

Figura 3.9: O diagrama generalizado de compressibilidade.

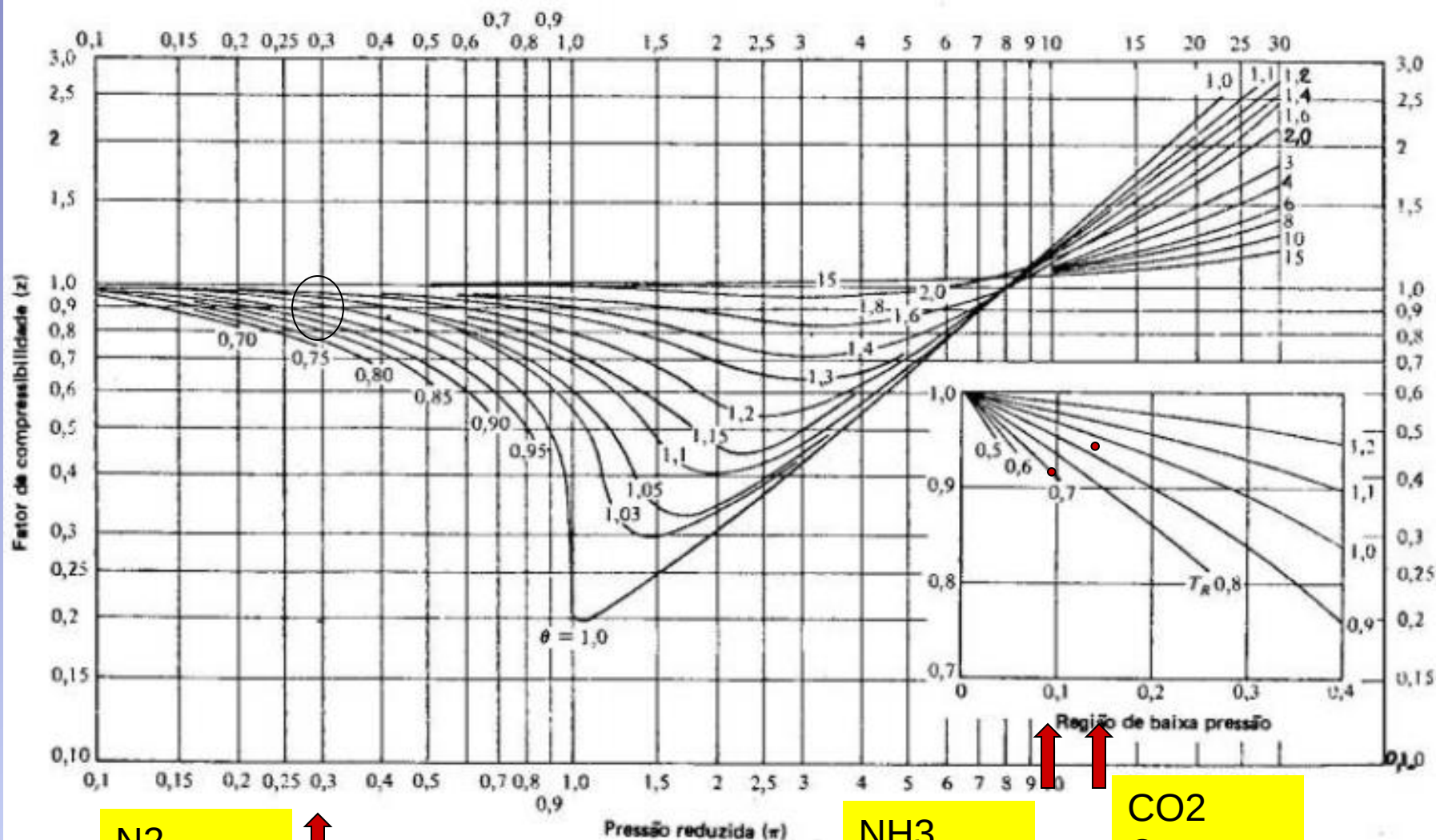


Fig. 3.16. Diagrama reduzido de compressibilidade z (Hougen e Watson, 1947)

2 - A densidade do vapor de água a 327,6 atm e 776,4 K é 133,2 g/L. Sendo os dados críticos iguais a 647,4 K e 218,3 atm, calcule:

- O volume molar
- O fator de compressibilidade a partir dos dados experimentais ($PV = ZnRT$)
- O fator de compressibilidade usando o Diagrama Generalizado de Compressibilidade
- Compare e comente os resultados dos valores de Z calculados nas letras b e c, em relação ao mais correto qual o erro dos outro?

a) Com a densidade 133,2 g/l calcular para 1 mol de H₂O = 18g

$$133,2 \text{ g} \text{ --- } 1 \text{ l}$$

$$18 \text{ g} \text{ --- } V$$

$$V_{\text{experimental}} = 0,1351 \text{ L/mol}$$

b) Com o V molar experimental pode ser calculado o valor de Z_{experimental}

$$P.V = Z.n.R.T \quad Z_{\text{experimental}} = 0,6954$$

c) Com $\varphi = \frac{P}{P_c} = 1,5$ e $\theta = \frac{T}{T_c} = 1,2$ tem-se $Z_{\text{DGC}} = 0,68$ (DGC escala normal)

d) Z_{experimental} é o mais correto porque não é obtido de equações de modelagem nem de diagrama feito com valores médios) logo o erro será calculado em relação a este:

$$\% \text{ erro } Z_{\text{DGC}} = |Z_{\text{DGC}} - Z_{\text{exp}}| \cdot 100 / Z_{\text{exp}} = 2,2\%$$

DGC – DIAGRAMA GENERALIZADO DE COMPRESSIBILIDADE

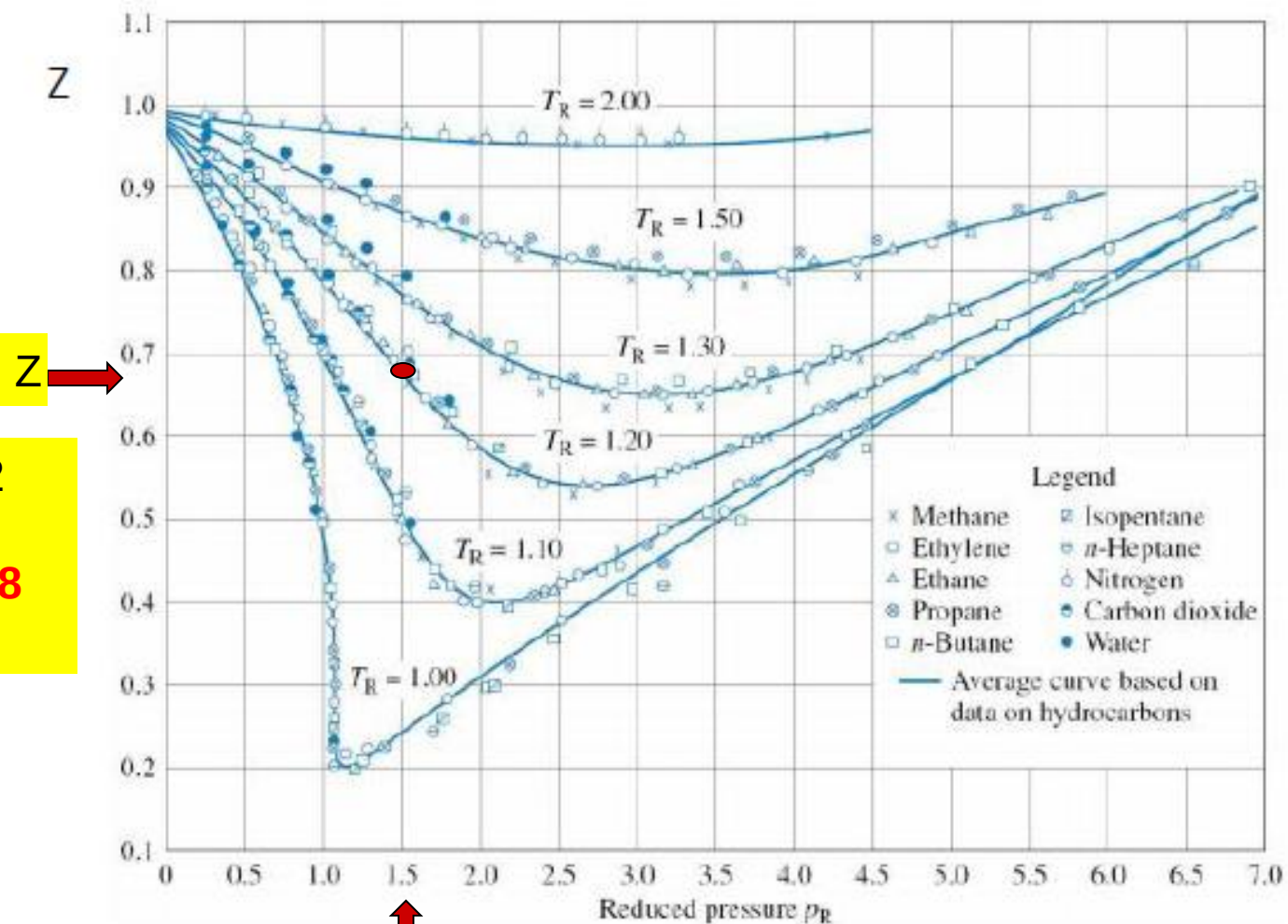


Figura 3.9: O diagrama generalizado de compressibilidade.

3 - Experimentalmente foi determinado que 300g de amônia ocupa um volume de 28,5 L na temperatura de 75°C e pressão de 16,2 atm. Determine a pressão usando o DGC – Diagrama Generalizado de Compressibilidade empregando o fator de compressibilidade. Compare o valor de P calculado com o valor experimental.

Dados críticos: $T_c = 132,4^{\circ}\text{C}$ $P_c = 111,5 \text{ atm}$

P = ? Caso 2

Amônia $\text{NH}_3 = 17 \text{ g/mol}$ $T = 75^{\circ}\text{C} + 273 = 348\text{K}$

Calcular $Tr = \theta = 348\text{K}/(132,4 + 273) = 348\text{K}/405,4\text{K} = 0,858 \sim \mathbf{0,86}$

$P.V = Z.n.R.T$ e $\Pi = Pr = P/P_c$ $n = m/MM = 300/17 = 17,647 \text{ mol}$

logo $Z = \frac{P_c \cdot V \cdot \Pi}{(m/MM) \cdot R \cdot T} = \frac{111,5 \text{ atm} \cdot 28,5 \text{ L} \cdot \Pi}{(300\text{g}/17\text{g/mol})(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}) \cdot 348\text{K}}$

$Z = 6,31 \cdot \Pi$ - Equação de uma reta

Escolher dois pontos (como o coeficiente angular é um valor alto, os valores de Π deverão ser baixos)

Π	Z
0,1	0,63
0,2	1,26

Resposta: $P_{DGC} = \text{valor encontrado}$

$\% \text{desvio} = 100 \cdot |P_{DGC} - P_{\text{experimental}}| / P_{\text{experimental}}$

O valor de P será calculado com o valor encontrado de $\Pi \sim 0,15$ (na intersecção da reta com o valor de $Tr = \theta = 0,85$, $P_{DGC} = \Pi \cdot P_c = 0,15 \cdot (111,5 \text{ atm}) = 16,7 \text{ atm}$ ($\% \text{desvio} = 3,1\%$))

Para $\Pi = 0,145$ **$P = 16,2 \text{ atm}$ (igual ao experimental) $\% \text{desvio} = 0,0\%$**

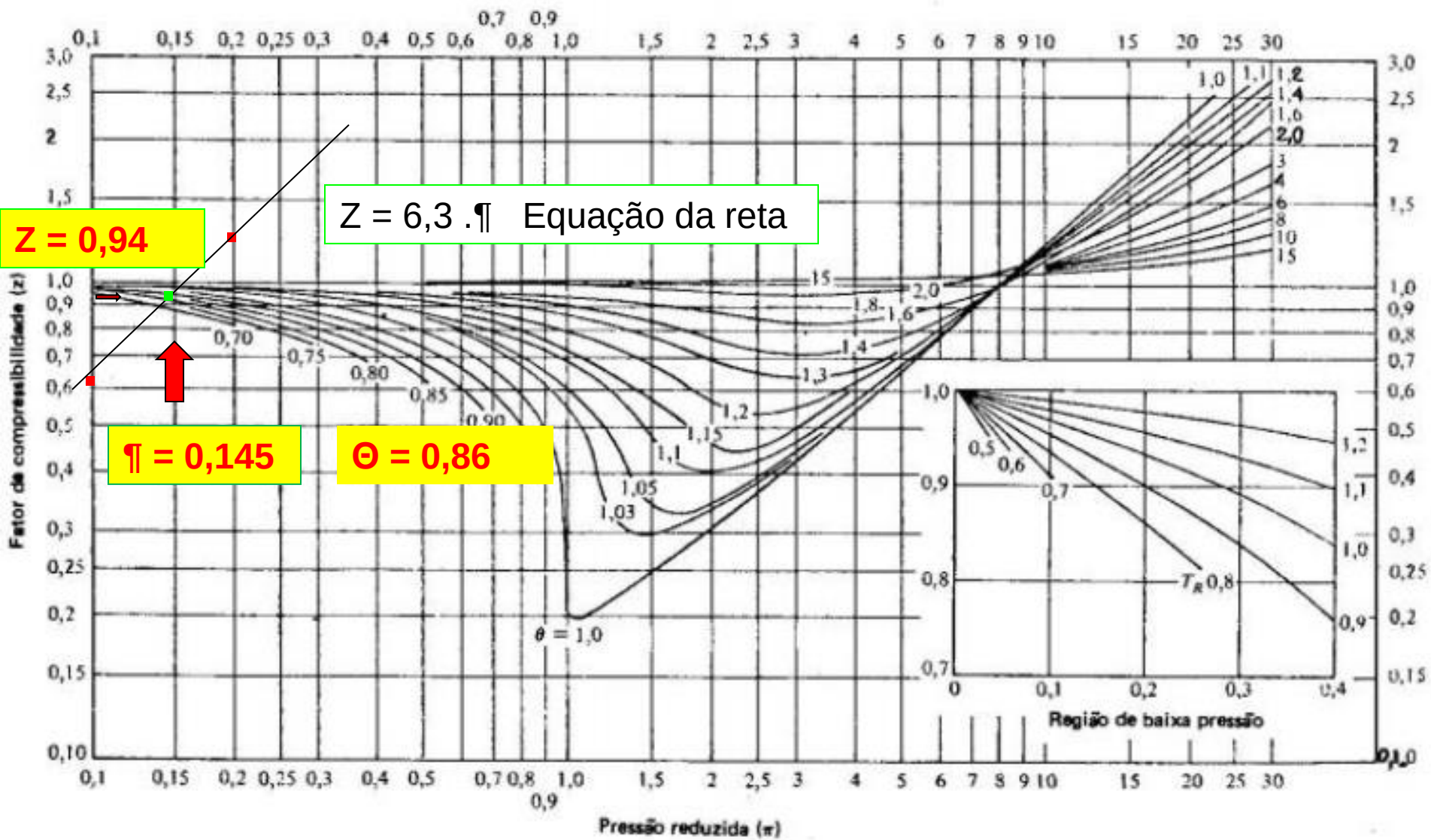


Fig. 3.16. Diagrama reduzido de compressibilidade $z(\pi, \theta)$ em escala logarítmica (Hougen e Watson, 1947).

4 - Calcule a temperatura na qual pode ser aquecido um recipiente de aço de 10 L, que contém 100 mol de metano, 20 mol de etano que será testado a 150 atm. Use o DGC.

Para usar o DGC com misturas gasosas é necessário calcular primeiro os dados críticos da mistura gasosa:

$$P_c' = \sum x_i P_{c_i} \quad e \quad T_c = \sum x_i T_{c_i}$$

e depois os valores de

$$\pi' = \frac{P}{P_c} \quad e \quad \theta' = \frac{T}{T_c}$$

(usar no mínimo 3 casas decimais nas frações molares)

Sendo os dados críticos mostrados na tabela abaixo:

Gás	T_c (°C)	P_c (atm)
CH ₄	- 82,5	45,8
C ₂ H ₆	32,1	48,8

T = ? Caso 3

Tem-se que desenhar uma curva da $Z = Z(\theta)$ no DGC e o valor de Z ou de θ será encontrado onde a curva cruzar com o valor de π :

Cálculo das frações molares: $x_{CH_4} = 100/120 = 0,8333$, $x_{C_2H_6} = 1 - x_{CH_4} = 0,1667$

Cálculo das variáveis críticas de mistura: **$P_c' = 46,30$ atm** **$T_c' = 209,75$ K**

Cálculo da equação de Z em função de θ :

$P.V = Z.n.R.T$, substituindo $T = \theta \cdot T_c'$ **$Z = 0,73 / \theta$** **$\pi = P/P_c' = 3,2$**

Arbitrar pelo menos 3 valores de θ para calcular Z e traçar a curva no DGC (cada ponto será colocado duas vezes na mesma curva de θ)

θ	1,0	1,1	1,2
Z	0,73	0,66	0,61

$$\Theta = Tr = 1,22$$

$$T = T_c \cdot \Theta$$

$$T = 209,75 \cdot 1,22 = 255,9K$$

DGC – DIAGRAMA GENERALIZADO DE COMPRESSIBILIDADE

Plotar o mesmo ponto duas vezes na curva de T_R

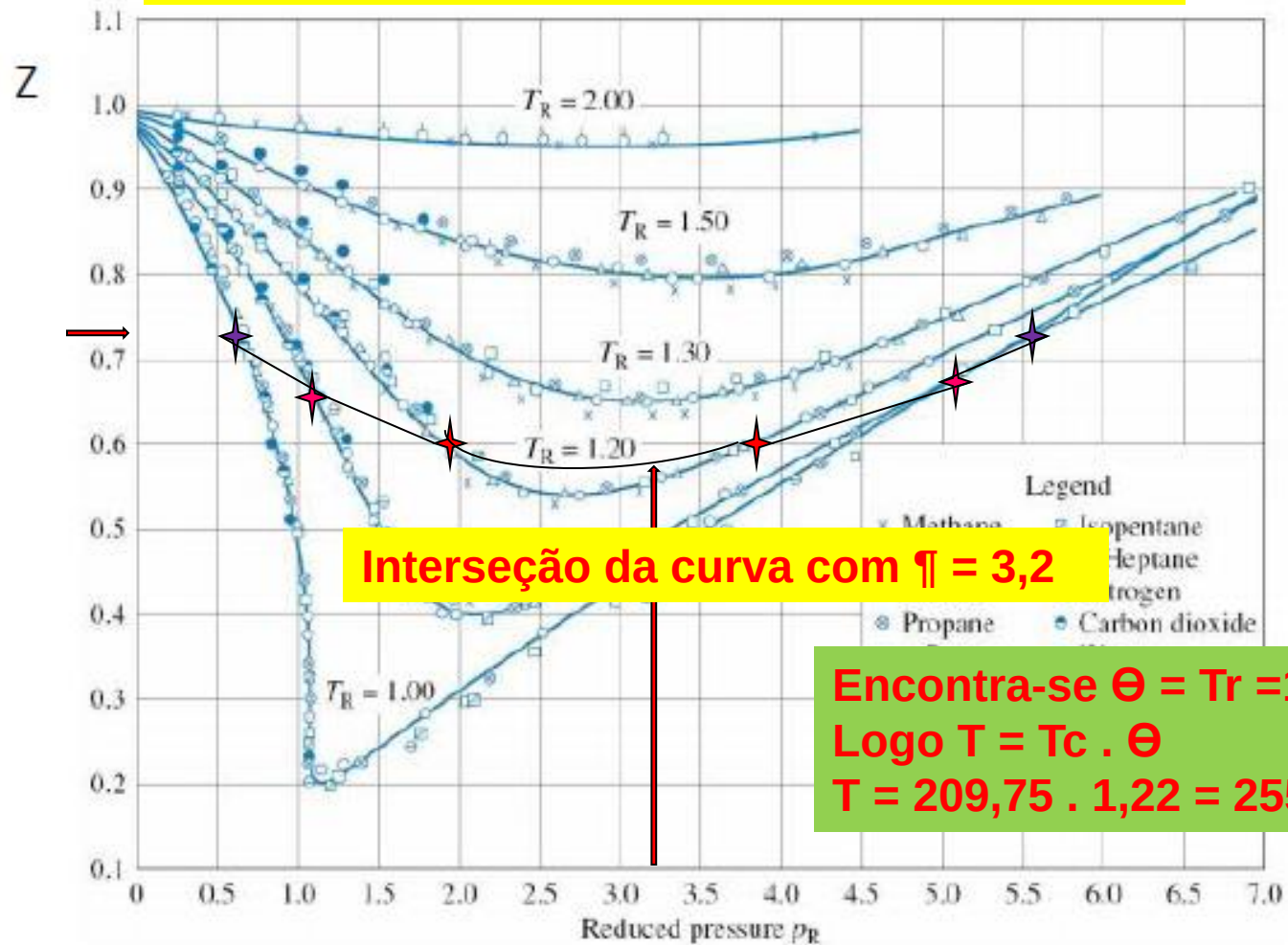


Figura 3.9: O diagrama generalizado de compressibilidade.

5 - Calcule a densidade da mistura gasosa de etano e propano mantida a 200°C e 93 atm . Use o DGC. Lembrando que os valores críticos de T e P são calculados com a composição em fração molar. E, que o massa molar média da mistura pode ser calculada $MM' = \sum x_i \cdot MM_i$

Gás	$T_c (^{\circ}\text{C})$	$P_c (\text{atm})$	% massa
C_2H_6	32,1	48,8	60
C_3H_8	96,8	42,0	40

Calculando as frações molares do etano e do propano:

Considerar 100g de mistura e calcular o número de mol de cada componente

$$60\text{g etano}/30\text{g/mol} = 2 \text{ mol}$$

$$40\text{g propano}/44\text{g/mol} = 0,9091 \text{ mol}$$

$$X_i = \text{fração molar} = n_i/n_{\text{total}}$$

$$x_{\text{et}} = n_{\text{et}}/n_{\text{total}} = 0,6875$$

$$x_{\text{prop}} = 0,3125 \quad \sum x_i = 1,0000$$

As variáveis críticas de mistura serão calculadas com as frações molares:

$$P_c' = 46,68 \text{ atm}$$

$$T_c' = 325,4 \text{ K}$$

Cálculo das variáveis reduzidas de P e T:

$$\underline{P} = \frac{P}{P_c'} = 1,99 \sim 2$$

$$\theta = 1,45 \text{ (usar DGC escala normal)} \rightarrow Z = 0,81$$

Sendo $d = m/V$ e $MM^* = \text{massa molar média da mistura}$

$$P V = Z (m/MM^*) R T \quad MM^* = \sum x_i \cdot MM_i = 34,375 \text{ g/mol}$$

$$d = P \cdot MM^* / Z R T \quad d = 101,7 \text{ g/l}$$

(se aproximar $\theta = 1,5 \rightarrow Z = 0,84$, erro $\sim 4\%$)

DGC – DIAGRAMA GENERALIZADO DE COMPRESSIBILIDADE

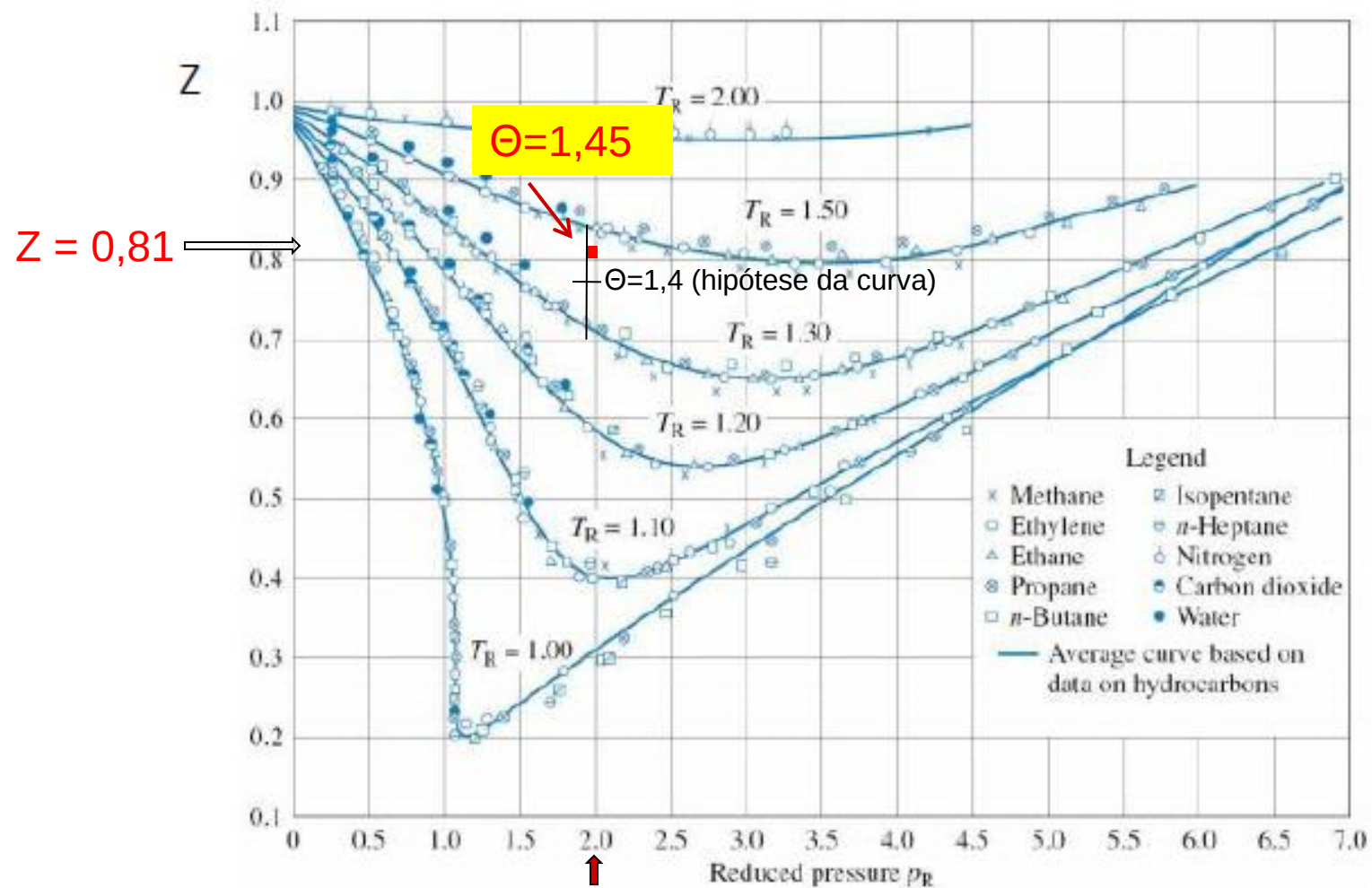


Figura 3.9: O diagrama generalizado de compressibilidade.