

Propriedades de Misturas

Parte 1

Introdução

- Muitos sistemas de interesse empregam misturas de substâncias
- Misturas de gases são de particular interesse
- É necessário saber avaliar propriedades de misturas
 - Para poder avaliar processos termodinâmicos envolvendo misturas

Composição de uma mistura

- 2 tipos de análise
 - Análise volumétrica ou molar
 - Com base na frações molares y_i de cada componente i
 - Análise galvométrica
 - Com base nas frações mássicas m_{f_i} de cada componente i

Análise Galvométrica

- Massa total de uma mistura de j diferentes componentes

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

- Fração mássica (de cada componente i)

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

- logo

$$1 = \sum_{i=1}^j mf_i$$

Análise Molar (ou Volumétrica)

- Para a mesma mistura de j dif. comp.
- Número de moles de cada componente

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

- Número de moles total de mistura

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

- Fração molar componente i

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

- logo

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

Análise Molar (ou Volumétrica)

- Peso molecular da mistura

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

$$M = \frac{m_1 + m_2 + \cdots + m_j}{n}$$

$$M = \frac{n_1M_1 + n_2M_2 + \cdots + n_jM_j}{n}$$

- Logo,

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

Propriedades de Misturas

- Estado de um sistema simples compressível de única fase, formado por um único componente:
 - Propriedade Extensiva
 - 2 propriedades intensivas independentes + tamanho do sistema
 - Tamanho do sistema $\Rightarrow n = n$. moles total
- Estado de misturas em equilíbrio (uma fase, mais de um componente):
 - Propriedade Extensiva
 - 2 propriedades intensivas independentes + tamanho do sistema + composição da mistura
 - tamanho do sistema + composição da mistura = $\sum_i n_i = n$. moles de cada componente
- Seja um sistema multicomponentes em uma fase:
 - $X = X(P, T, n_1, n_2, \dots, n_j)$

Propriedades de Misturas

- Sejam 2 sistemas multicomponentes no mesmo estado Termodinâmico
 - Mesmas propr. intensivas.
 - Se multiplicarmos uma prop. extensiva X por um fator α :

$$\alpha X(T, p, n_1, n_2, \dots, n_j) = X(T, p, \alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_j)$$

$$X = \frac{\partial X}{\partial(\alpha n_1)} n_1 + \frac{\partial X}{\partial(\alpha n_2)} n_2 + \dots + \frac{\partial X}{\partial(\alpha n_j)} n_j$$

- Que deve valer também para $\alpha = 1$, logo:

$$X = \sum_{i=1}^j n_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_l}$$

- onde índice “l” significa que todos os outros n’s, exceto o n_i em questão, são mantidos constantes

Propriedades de Misturas

- Define-se a propriedade molar da mistura:

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_l}$$

- É uma propriedade intensiva
 - Propriedade da mistura: depende de T e P na mistura (mesmo se P for parcial)
- Assim, propriedade da mistura é soma ponderada de propriedades parciais molares
 - (a T da mistura e depende de P da mistura)

$$X = \sum_{i=1}^j n_i \bar{X}_i$$

Propriedades de Misturas

- Por exemplo:

$$V = \sum_{i=1}^j n_i \bar{V}_i$$

$$U = \sum_{i=1}^j n_i \bar{U}_i$$

$$H = \sum_{i=1}^j n_i \bar{H}_i$$

$$S = \sum_{i=1}^j n_i \bar{S}_i$$

Variações de propriedades extensivas na mistura

- Se as propriedades parciais de cada componente, à mesma T e P, variam ao se fazer uma mistura
 - Isto é, as propriedades individuais dos componentes eram diferentes
 - Por exemplo:
 - Volume total dos componentes antes da mistura

$$V_{\text{components}} = \sum_{i=1}^j n_i \bar{v}_i$$

- Volume da mistura

$$V_{\text{mixture}} = \sum_{i=1}^j n_i \bar{V}_i$$

- Variação de volume na mistura

$$\Delta V_{\text{mixing}} = V_{\text{mixture}} - V_{\text{components}} = \sum_{i=1}^j n_i (\bar{V}_i - \bar{v}_i)$$

Variações de propriedades extensivas na mistura

- Da mesma forma, se as propriedades parciais de cada componente, à mesma T e P, variam ao se fazer uma mistura

$$\Delta U_{\text{mixing}} = \sum_{i=1}^j n_i(\bar{U}_i - \bar{u}_i)$$

$$\Delta H_{\text{mixing}} = \sum_{i=1}^j n_i(\bar{H}_i - \bar{h}_i)$$

$$\Delta S_{\text{mixing}} = \sum_{i=1}^j n_i(\bar{S}_i - \bar{s}_i)$$

Mistura de gases ideais

- Considere uma mistura de gases ideais
- Considere que a mistura é um gás ideal com P = pressão e T = temperatura em um volume V
- Para tal mistura a Lei dos Gases Perfeitos se aplica

$$p = n \frac{\bar{RT}}{V}$$

Relações entre P, V e T

- 2 modelos
 - Dalton
 - Amagat
- Dalton
 - Gás => forças intermoleculares desprezíveis
 - Vol. Moléculas << Vol. Ocupado pelo gás
 - Moléculas podem se deslocar “livremente” por todo o volume
- Modelo Dalton
 - Cada componente se comporta como gás ideal sozinho a T e V da mistura

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

Relações entre P, V e T : Dalton

- Segue-se que:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i \overline{RT}/V}{n \overline{RT}/V} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

$$p_i = y_i p$$

- Cada componente exerce uma pressão parcial P_i . Ainda:

$$\sum_{i=1}^j p_i = \sum_{i=1}^j y_i p = p \sum_{i=1}^j y_i$$

$$p = \sum_{i=1}^j p_i$$

Relações entre P, V e T : Amagat

- Amagat:
 - Cada componente se comporta como gás ideal sozinho a P e T da mistura
 - Volume ocupado por n_i é V_i (volume parcial)

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

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

$$V_i = y_i V$$

- Cada componente ocupa um volume parcial. Ainda:

$$\sum_{i=1}^j V_i = \sum_{i=1}^j y_i V = V \sum_{i=1}^j y_i$$

$$V = \sum_{i=1}^j V_i$$

U, H, S, c_v , c_p

- Seja uma mistura de gases ideais, se comportando como gás ideal
 - T, P = Temperatura. Pressão da mistura
- Propriedade extensiva da mistura = soma das propriedades dos componentes a T e P
 - Notar como se calcula P no modelo de Dalton
- $u = u(T)$, $h = h(T)$ e $s = s(T,P)$
- Como visto anteriormente:

$$U = \sum_{i=1}^j n_i \bar{U}_i$$

$$H = \sum_{i=1}^j n_i \bar{H}_i$$

$$S = \sum_{i=1}^j n_i \bar{S}_i$$

$$U, H, S, c_v, c_p$$

- Assim:

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

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

$$\bar{u} = \sum_{i=1}^j y_i\bar{u}_i$$

- Onde as energias internas intensivas de cada componente são avaliadas à T

U, H, S, c_v , c_p

- Assim:

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

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

$$\bar{h} = \sum_{i=1}^j y_i\bar{h}_i$$

- Onde as entalpias intensivas de cada componente são avaliadas à T

$$U, H, S, c_v, c_p$$

- Assim:

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

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

$$\bar{s} = \sum_{i=1}^j y_i\bar{s}_i$$

- Onde as entropias intensivas de cada componente são avaliadas à T e P_i

$$U, H, S, c_v, c_p$$

- E, derivando-se \bar{u} e \bar{h} em relação a T

$$\bar{c}_v = \sum_{i=1}^j y_i \bar{c}_{v,i}$$

$$\bar{c}_p = \sum_{i=1}^j y_i \bar{c}_{p,i}$$

- Onde os calores específicos de cada componente são avaliados à T, e:

$$k = \bar{c}_p / \bar{c}_v$$

Mistura de gases em geral: propriedades

- Gases cujo comportamento se desvia de gases ideais
- Para gás formado por 1 único componente: desvio é considerado por um fator de compressibilidade Z
 - Z = razão entre volumes

$$Z = \frac{pV}{nRT}$$

- Qdo $z \neq 1 \Rightarrow$ gás real
- Princípio dos Estados Correspondentes
 - Z é aproximadamente o mesmo para gases a mesma Temp. reduzida T_r e Pressão reduzida P_r
 - $Z = Z(P_r, T_r)$
 - Onde $T_r = T/T_c$ e $P_r = P/P_c$

Mistura de gases em geral: propriedades

- Princ. Estados Corresp. pode ser estendido a misturas
 - Calculam-se propr. Críticas a partir das propr. Críticas dos componentes
 - Regra de Kay (dita determinação pela massa molar):

$$T_c = \sum_{i=1}^j y_i T_{c,i} \quad p_c = \sum_{i=1}^j y_i p_{c,i}$$

- Postula-se que para misturas a eq. para Z continua válida

$$Z = \frac{pV}{n\bar{R}T}$$

Mistura de gases em geral: propriedades

- Regra da adição de pressão
 - É o equivalente do modelo de Dalton para gases em geral
 - Mesmas suposições (vol. Molécula \ll vol. Ocupado e moléculas se deslocam por todo o volume)

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots]_{T,V}$$

- A pressão da mistura é a soma das pressões individuais a T e V da mistura
- Podemos definir um fator de compressibilidade para os componentes

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

- E se inserirmos esta equação na anterior:

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

Mistura de gases em geral: propriedades

- logo

$$Z = \sum_{i=1}^j y_i Z_i]_{T,v}$$

Mistura de gases em geral: propriedades

- Regra da adição de volume
 - É o equivalente do modelo de amagat para gases em geral
 - Mesmas suposições

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots]_{p,T}$$

- O volume da mistura é a soma dos volumes individuais a T e P da mistura
- Podemos definir um fator de compressibilidade para os componentes

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

- E se inserirmos esta equação na anterior:

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

Mistura de gases em geral: propriedades

- logo

$$Z = \sum_{i=1}^j y_i Z_i]_{p,T}$$