Grupo 1 - Termodinâmica I

- Eduardo Vale Bom
- Gabriel R. Munhoz
- João Vítor Batistão
- Matheus Leonello
- Caio Henrique Silva Souza

1) Dados:

- Gás argônio:

Massa molar: 39,948 kg/kmol

ω = 0,000

Tc = 150,9 K

Pc = 48,98 bar

Zc = 0,291

Vc = 74,6 cm³/mol

Tn = 87,3 K

a) Para um gás ideal:

$$W = -\int_{V1}^{V2} PdV = -\int_{V1}^{V2} \frac{nRT}{V} dV$$

Por ser isotérmico, T é constante:

$$W = -nRT\int_{V1}^{V2} \frac{dV}{V} = -nRTln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Além disso temos a seguinte relação:

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

Como T1 = T2:

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

Assim:

$$W = -\, nRTln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -\, nRTln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

Como Tr = 0,8963 temos que:

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$T = T_r T_c = 0,8963 * 150,9 = 135,3\, K$$

Analogamente para pressão:

$$P_1 = P_{r1} P_c = 0,015 * 48,98 = 0,7357\, bar$$

$$P_2 = P_{r2} P_c = 0,8234 * 48,98 = 40,33\, bar$$

Sendo R = 8,314 J/molK e n = 1 mol:

$$W = -\, nRTln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = -\, (1\, mol)(8,314 \frac{J}{molK})(135,3\, K)ln\left(\frac{0,7357}{40,33}\right)$$

$$W = 4504,1\, J$$

b) Para a equação do tipo virial com o segundo termo temos que:

$$\frac{PV}{n} = ZRT = RT\left(1 + \frac{BP}{RT}\right)$$

$$PV = nRT + nBP$$

$$P(V - nB) = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V-nB}$$

Substituindo na equação do trabalho:

$$W = -\int_{V1}^{V2} PdV = -\int_{V1}^{V2} \frac{nRT}{V-nB}dV$$

$$W = -\, nRT\int_{V1}^{V2} \frac{dV}{V-nB} = -\, nRTln\left(\frac{V_2 - nB}{V_1 - nB}\right)$$

Pela equação de Virial temos que, em um processo isotérmico:

$$P_1\left(V_1 - nB\right) = nRT = P_2\left(V_2 - nB\right)$$

Assim:

$$\left(\frac{V_2 - nB}{V_1 - nB}\right) = \frac{P_1}{P_2}$$

Substituindo na equação do trabalho:

$$W = - nRTln\left(\frac{V_2 - nB}{V_1 - nB}\right) = nRTln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

Usando os dados do item anterior:

$$W = - nRTln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = - (1\, mol)(8,314 \frac{J}{molK})(135,3\, K)ln\left(\frac{0,7357}{40,33}\right)$$

$$W = 4504,1\, J$$

c) Para a equação do tipo virial com o terceiro termo temos que:

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{V^2}$$

$$P = nRT\left(\frac{1}{V} + \frac{nB}{V^2} + \frac{n^2C}{V^3}\right)$$

Substituindo na equação do trabalho:

$$W = -\int_{V1}^{V2} PdV = -\int_{V1}^{V2} nRT\left(\frac{1}{V} + \frac{nB}{V^2} + \frac{n^2C}{V^3}\right)dV$$

$$W = - nRT\left(\int_{V1}^{V2} \frac{1}{V}dV + \int_{V1}^{V2} \frac{nB}{V^2}dV \int_{V1}^{V2} \frac{n^2C}{V^3}dV\right)$$

$$W = - nRT\left[\ln ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - nB\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) - \frac{n^2C}{2}\left(\frac{1}{V_2^2} - \frac{1}{V_1^2}\right)\right]$$

Usando a correlação de Pitzer para o fator de compressibilidade temos que:

$$Z = 1 + \hat{B}\frac{P_r}{T_rZ} + \hat{C}\left(\frac{P_r}{T_rZ}\right)^2$$

Calculando $B^{\wedge}$:

$$\hat{B} = B^0 + \omega B^1$$

Como para o argônio ω = 0:

$$\hat{B} = B^0$$

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}}$$

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{(0,8963)^{1,6}} = - 0,4198 = \hat{B}$$

Calculando C^:

$$\hat{C} = C^0 + \omega C^1$$

$$\hat{C} = C^0$$

$$C^0 = 0,01407 + \frac{0,02432}{T_r} - \frac{0,00313}{T_r^{10,5}}$$

$$C^0 = 0,01407 + \frac{0,02432}{0,8963} - \frac{0,00313}{(0,8963)^{10,5}}$$

$$C^0 = 0,03132 = \hat{C}$$

Assim:

$$Z_1 = 1 + \hat{B}\frac{P_{r1}}{T_r Z_1} + \hat{C}\left(\frac{P_{r1}}{T_r Z_1}\right)^2$$

$$Z_1 = 1 + (- 0,4198)\frac{0,015}{0,8963 Z_1} + 0,03132\left(\frac{0,015}{0,8963 Z_1}\right)^2$$

$$Z_1 = 1 - \frac{0,007025}{Z_1} + \frac{8,772x10^{-6}}{Z_1^2}$$

Iterando encontramos que:

$$Z_1 = 0,993$$

Analogamente para Z2:

$$Z_2 = 1 + \hat{B}\frac{P_{r2}}{T_r Z_2} + \hat{C}\left(\frac{P_{r2}}{T_r Z_2}\right)^2$$

$$Z_2 = 1 + (-\ 0,4198)\frac{0,8234}{0,8963Z_2} + 0,03132\left(\frac{0,8234}{0,8963Z_2}\right)^2$$

$$Z_2 = 1 - \frac{0,3857}{Z_2} + \frac{0,02643}{Z_2^2}$$

Como não há solução para essa iteração, usando as tabelas de Lee Kesler temos que para Pr = 0,8234 e Tr = 0,8963 interpolando para Tr = 0,90 e Pr entre 0,8000 e 1,0000:

$$Z^0 - 0,1321 = \frac{0,163-0,1321}{1-0,8}(0,8234 - 0,8000)$$

$$Z^0 = 0,1357$$

Assim como:

$$Z_2 = Z^0 + \omega Z^1 = Z^0 + 0 * Z^1$$

$$Z_2 = Z^0 = 0,1357$$

Agora podemos calcular V:

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

$$V = \frac{nZRT}{P}$$

$$V_1 = \frac{nZ_1RT}{P_1}\ e\ V_2 = \frac{nZ_2RT}{P_2}$$

Onde P_1 = 0,7357 bar = $7,357x10^4$ Pa e P_2 = 40,33 = $4,033x10^6$ Pa. Assim:

$$V_1 = \frac{(1\ mol)0,9930\left(8,314\frac{J}{molK}\right)(135,3\ K)}{\left(7,357x10^4\ Pa\right)} = 0,01518\ m^3$$

$$V_2 = \frac{(1\ mol)0,1357\left(8,314\frac{J}{molK}\right)(135,3\ K)}{\left(4,033x10^6\ Pa\right)} = 3,785x10^{-5}\ m^3$$

Para calcular o trabalho é necessário calcular B e C:

$$B = \frac{\hat{B}nRT_c}{P_c} = \frac{(-0,4198)(1\ mol)\left(8,314\frac{J}{molK}\right)(150,9\ K)}{\left(48,98x10^5\ Pa\right)}$$

$$B = -\ 1,075x10^{-4}\ m^3$$

$$C = \hat{C}\left(\frac{nRT_c}{P_c}\right)^2 = 0,03132\left(\frac{(1\ mol)\left(8,314\frac{J}{molK}\right)(150,9\ K)}{\left(48,98x10^5\ Pa\right)}\right)^2$$

$$C = 2,055x10^{-9}\ m^6$$

Substituindo em W:

$$W = -\ nRT\left[\ln ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - nB\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) + \frac{n^2C}{2}\left(\frac{1}{V_2^2} - \frac{1}{V_1^2}\right)\right]$$

$$W = -\ 1 * 8,314 * 135,3\left[\ln ln\left(\frac{3,785x10^{-5}}{0,01518}\right) - 1\left(-\ 1,075x10^{-4}\right)\left(\frac{1}{3,785x10^{-5}} - \frac{1}{0,01518}\right) - 1^2\right.$$

$$W = 3548,6\ J$$

2) Dados:

$$T_r = 1,05$$

$$P_r = 0,2572$$

Calculando P e T:

$$T = T_rT_c = (1,05)(150,9\ K) = 158,4\ K$$

$$P = P_rP_c = (0,2572)(48,98\ bar) = 12,60\ bar = 12,60x10^5 Pa$$

Para um gás ideal:

$$Z = 1$$

$$V = \frac{ZnRT}{P} = \frac{1(1\ mol)\left(8,314\frac{J}{molK}\right)(158,4\ K)}{12,60x10^5 Pa}$$

$$V = 1,045x10^{-3} m^3$$

a) Usando o método de Redlich/Kwong:

Calculando Z:

$$Z = 1 + \beta - q\beta\frac{Z-\beta}{(Z+\epsilon\beta)(Z+\sigma\beta)}$$

Onde:

$$\beta = \Omega \frac{P_r}{T_r} \; e \; q = \frac{\Psi\alpha}{\Omega T_r}$$

Para Redlich/Kwong:

$$\Omega = 0,08664 \quad \Psi = 0,42748$$

$$\alpha = T_r^{-0,5} = (1,05)^{-0,5} = 0,9759$$

Assim:

$$\beta = 0,08664 \frac{0,2572}{1,05} = 0,02122$$

$$q = \frac{(0,42748)(0,9759)}{(0,08664)(1,05)} = 4,585$$

Substituindo em Z, onde para RK:

$$\epsilon = 0 \; e \; \sigma = 1$$

$$Z = 1 + 0,02122 - 4,585 * 0,02122 \frac{Z-0,02122}{(Z+0*0,02122)(Z+1*0,02122)}$$

$$Z = 1,02122 - 0,09729 \frac{Z-0,02122}{Z(Z+0,02122)}$$

Iterando, iniciando-se em Z = β = 0,02122 encontramos que Z = 0,9203

Assim calculando o volume:

$$V = \frac{ZnRT}{P} = \frac{0,9203(1\,mol)\left(8,314 \frac{J}{molK}\right)(158,4\,K)}{12,60x10^{5} Pa}$$

$$V = 9,617x10^{-4} m^3$$

b) Usando o método de Soave/Redlich/Kwong:

Calculando Z:

$$Z = 1 + \beta - q\beta \frac{Z-\beta}{(Z+\epsilon\beta)(Z+\sigma\beta)}$$

Onde:

$$\beta = \Omega \frac{P_r}{T_r} \; e \; q = \frac{\Psi\alpha}{\Omega T_r}$$

Para Soave/Redlich/Kwong:

$$\Omega = 0,08664 \quad \Psi = 0,42748$$

$$\alpha = \left[1 + \left(0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2\right)\left(1 - T_r^{\frac{1}{2}}\right)\right]^2$$

$$\alpha = \left[1 + \left(0,480 + 1,574 * 0 - 0,176 * 0^2\right)\left(1 - 1,05^{\frac{1}{2}}\right)\right]^2$$

$$\alpha = 0,9764$$

Assim:

$$\beta = 0,08664 \frac{0,2572}{1,05} = 0,02122$$

$$q = \frac{(0,42748)(0,9764)}{(0,08664)(1,05)} = 4,588$$

Substituindo em Z, onde para SRK:

$$\epsilon = 0 \; e \; \sigma = 1$$

$$Z = 1 + 0,02122 - 4,588 * 0,02122 \frac{Z - 0,02122}{(Z + 0 * 0,02122)(Z + 1 * 0,02122)}$$

$$Z = 1,02122 - 0,09736 \frac{Z - 0,02122}{Z(Z + 0,02122)}$$

Iterando, iniciando-se em Z = β = 0,02122 encontramos que Z = 0,9202

Assim calculando o volume:

$$V = \frac{ZnRT}{P} = \frac{0,9202(1\,mol)\left(8,314 \frac{J}{molK}\right)(158,4\,K)}{12,60x10^5 Pa}$$

$$V = 9,616x10^{-4} m^3$$

c) Usando o método de Peng/Robinson:

Calculando Z:

$$Z = 1 + \beta - q\beta \frac{Z - \beta}{(Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta)}$$

Onde:

$$\beta = \Omega \frac{P_r}{T_r} \; e \; q = \frac{\Psi\alpha}{\Omega T_r}$$

Para Peng/Robinson:

$$\Omega = 0,07780 \quad \Psi = 0,45724$$

$$\alpha = \left[1 + \left(0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2\right)\left(1 - T_r^{\frac{1}{2}}\right)\right]^2$$

$$\alpha = \left[1 + \left(0,37464 + 1,54226 * 0 - 0,26992 * 0^2\right)\left(1 - 1,05^{\frac{1}{2}}\right)\right]^2$$

$$\alpha = 0,9816$$

Assim:

$$\beta = 0,07780\frac{0,2572}{1,05} = 0,01906$$

$$q = \frac{(0,45724)(0,9816)}{(0,07780)(1,05)} = 5,494$$

Substituindo em Z, onde para PR:

$$\sigma = 1 + \sqrt{2} = 2,4142$$

$$\epsilon = 1 - \sqrt{2} = - 0,4142$$

$$Z = 1 + 0,01906 - 5,494 * 0,01906\frac{Z-0,01906}{(Z+2,4142*0,01906)(Z+(-0,4142)*0,01906)}$$

$$Z = 1,01906 - 0,1047\frac{Z-0,01906}{(Z+0,04602)(Z-0,007895)}$$

Iterando, iniciando-se em Z = β = 0,01906 encontramos que Z = 0,9110

Assim calculando o volume:

$$V = \frac{ZnRT}{P} = \frac{0,9110(1\,mol)\left(8,314\frac{J}{molK}\right)(158,4\,K)}{12,60x10^5 Pa}$$

$$V = 9,522x10^{-4} m^3$$

3) Através da equação de virial de terceira ordem:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

$$P = \frac{RT}{V}\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}\right)$$

Usando a mesma correlação de Pitzer utilizada nos itens anteriores para encontrar os coeficientes B e C, é possível montar um diagrama PV para o Argônio. Na figura abaixo, cada curva representa uma isoterma diferente. Pode-se notar que nas temperaturas mais baixas a equação apresenta erros maiores, gerando pressões negativas.