

# ZEA0466 TERMODINÂMICA

SUBSTÂNCIAS PURAS



## Substâncias Puras

- Composição química:
  - Homogênea e invariável
- Pode existir em mais de uma fase mas a composição química é a mesma para todas as fases;
- Mistura de gases (exemplo: ar)
  - Pode exibir características de substâncias puras.



## Estado da matéria é função das Propriedades intensivas

PROPRIEDADE	DEFINIÇÃO	UNIDADE SI
PRESSÃO	$P = \lim_{\delta A \rightarrow \delta A'} \frac{\delta F_{\perp}}{\delta A}$	Pa (1 pascal = 1 N/m <sup>2</sup> )
VOLUME ESPECÍFICO	$\nu = \lim_{\delta V \rightarrow \delta V'} \frac{\delta V}{\delta m}$	m <sup>3</sup> / kg
TEMPERATURA	Igualdade de T (Lei Zero da Termodinâmica)	K (kelvin)

### OBSERVAÇÕES:

- P e T → opera com valores ABSOLUTOS
- Densidade →  $\rho = 1/\nu$  (unidade SI: kg/m<sup>3</sup>)
- Grandezas macroscópicas → aquelas que se mede



## Ponto Crítico

- Estado de líquido saturado = Estado de vapor saturado

↓

Não há processo de vaporização (ponto de inflexão)

↓

**PONTO CRÍTICO** ⇒  $T = T_{crit}$  ,  $P = P_{crit}$  ,  $v = v_{crit}$

Substância	$T_{crit}$ (°C)	$P_{crit}$ (MPa)	$v_{crit}$ (m <sup>3</sup> /kg)
H <sub>2</sub> O	374,14	22,09	0,003155
CO <sub>2</sub>	31,05	7,39	0,002143
O <sub>2</sub>	-118,35	5,08	0,002438
H <sub>2</sub>	-239,85	1,30	0,032192

---

---

---

---

---

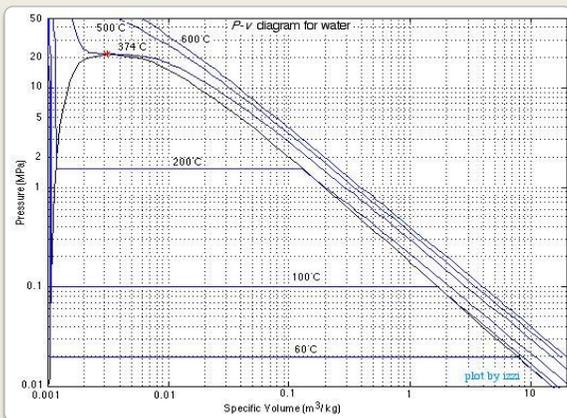
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

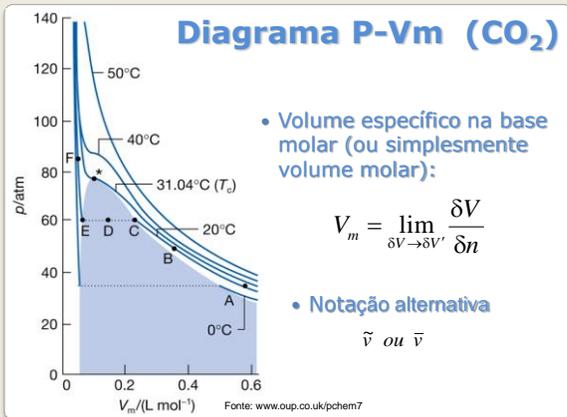
---

---

---

---

---



- Volume específico na base molar (ou simplesmente volume molar):

$$V_m = \lim_{\delta V \rightarrow \delta V'} \frac{\delta V}{\delta n}$$

- Notação alternativa  
 $\tilde{v}$  ou  $\bar{v}$

---

---

---

---

---

---

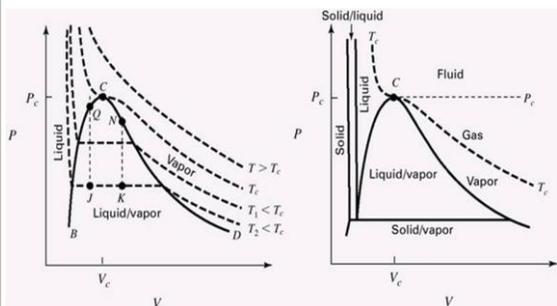
---

---

---

---

## Diagrama P-Vm Demais Fases




---

---

---

---

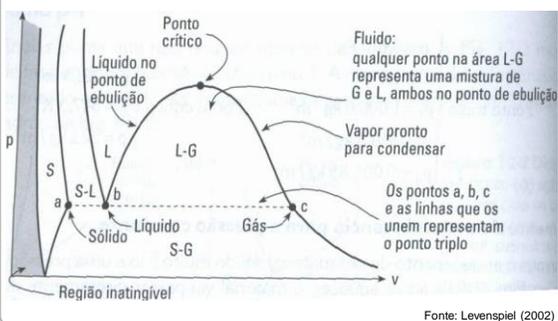
---

---

---

---

## Diagrama P-Vm Demais Fases




---

---

---

---

---

---

---

---

## Ponto Triplo

Estado com as 3 fases (sólido - líquido - vapor) em equilíbrio

Substância	$T_{\text{ponto-triplo}} (^{\circ}\text{C})$	$P_{\text{ponto-triplo}} (\text{kPa})$
H <sub>2</sub>	-259	7,194
O <sub>2</sub>	-219	0,15
N <sub>2</sub>	-210	12,53
CO <sub>2</sub>	-56,4	520,8
Hg	-39	$0,13 \times 10^{-6}$
H <sub>2</sub> O	0,01	0,6113
Zn	419	5,066
Ag	961	0,01
Cu	1083	0,000079

---

---

---

---

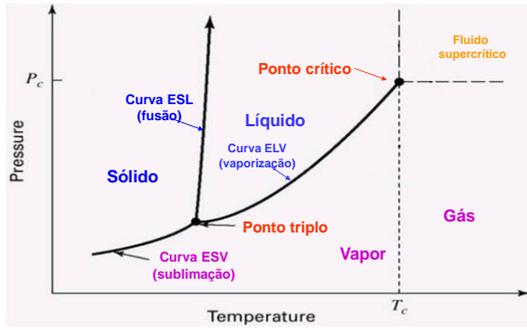
---

---

---

---

## Diagrama P-T e Equilíbrio de Fases



Adaptado de [www.mhhe.com/smitrthemo](http://www.mhhe.com/smitrthemo)

---

---

---

---

---

---

---

---

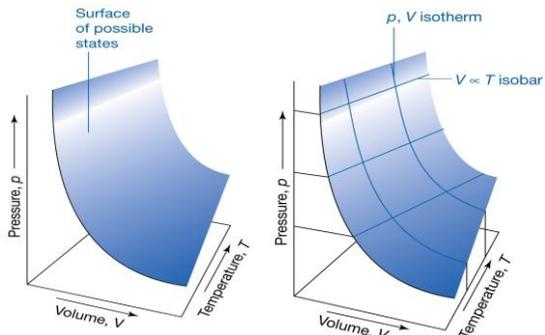
---

---

---

---

## Superfícies Termodinâmicas




---

---

---

---

---

---

---

---

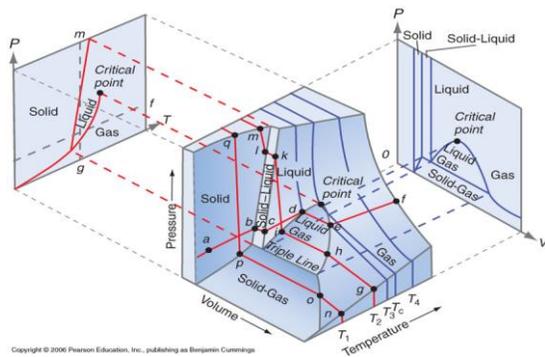
---

---

---

---

## Superfícies Termodinâmicas



Copyright © 2006 Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Propriedades Independentes

- Estado termodinâmico de substância pura



2 propriedades independentes ⇒ EDE  
(equação de estado)

- Mas lembrando...

- Para líquido saturado e vapor saturado →  $T = T_{\text{sat}}$  ,  $P = P_{\text{sat}}$

- Caracterização de estados no equilíbrio líquido-vapor



TÍTULO ("quality") ⇒

$$x = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{líquido}} + m_{\text{vapor}}} = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{total}}}$$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Gases Ideais - EDE

Observações experimentais sobre comportamento P-V-T de gases a baixas pressões (gases rarefeitos)



Combinação de leis empíricas ⇒  $PV = n\tilde{R}T$

Constante universal dos gases (mesmo valor para  $\forall$  gás):

$$\tilde{R} = 8,3145 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} = 0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 1545 \frac{\text{ft} \cdot \text{lbf}}{\text{lbmol} \cdot \text{R}} = 1,986 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol} \cdot \text{K}}$$

Sendo  $n = m/M_{\text{gas}} \Rightarrow$  reformulação:  $P = \rho R_{\text{gas}} T$  ,  $\rho = \frac{m}{V}$

Constante do gás (em particular) →  $R_{\text{gás}} = \tilde{R}/M_{\text{gás}}$

(valores diferentes p/ gases distintos!)

---

---

---

---

---

---

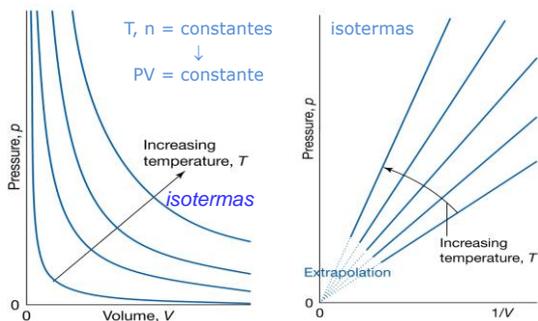
---

---

---

---

## Gases Ideais – Lei de Boyle




---

---

---

---

---

---

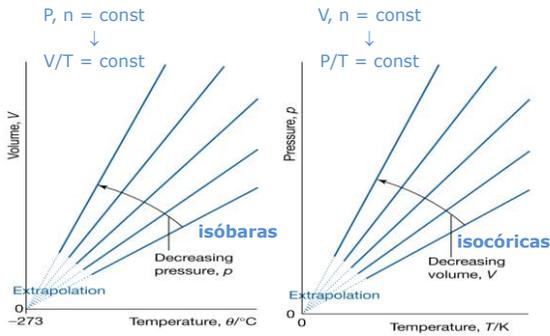
---

---

---

---

## Gases Ideais – Lei de Charles



Fonte: www.oup.co.uk/pchem7

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Gases Ideais – Princípio de Avogadro

EDE dos gases ideais expressa em termos do **volume molar** (volume específico em base molar):

$$PV = n\tilde{R}T \Rightarrow P \frac{V}{n} = \tilde{R}T \xrightarrow{\tilde{v}=V/n} P\tilde{v} = \tilde{R}T$$

Para gases **distintos** sob as **mesmas** condições de  $P$  e  $T$ :

$$\frac{\tilde{R}T}{P} = \tilde{v} = \text{const} \Rightarrow \tilde{v}_{\text{gás 1}} = \tilde{v}_{\text{gás 2}} = \dots$$

### Princípio de Avogadro

$V$  iguais de gases, nas mesmas condições de  $P$  e  $T$ , contêm o mesmo número de moléculas

---

---

---

---

---

---

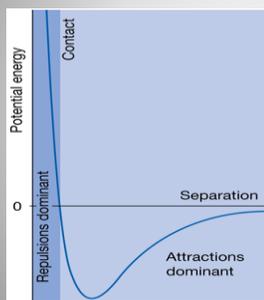
---

---

---

---

## Gases Ideais – Interações Moleculares



Fonte: www.oup.co.uk/pchem7

- Interações Intermoleculares  $\Rightarrow$  Desvios da Lei dos Gases Ideais
- $P$  baixas  $\Rightarrow$  Gás Ideal
- $P$  intermediárias  $\Rightarrow$  Atração  $>$  Repulsão (facilita a compressão)
- $P$  elevadas  $\Rightarrow$  Repulsão  $>$  Atração (menos compressível)

ZEA0466 - Termodinâmica

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

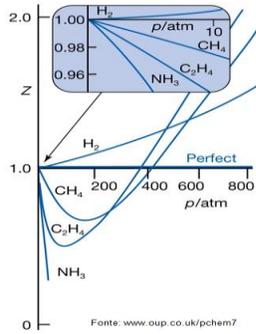
### Fator de compressibilidade (Z)

$$Z = \frac{P\tilde{v}}{RT} \Leftrightarrow P\tilde{v} = ZRT$$

Pressões baixas:  
 $Z \approx 1$   
 Gás ideal

Pressões intermediárias:  
 $Z < 1$  (mais fácil compressão)  
 Atração dominante

Pressões elevadas:  
 $Z > 1$  (mais difícil compressão)  
 Repulsão dominante



Fonte: www.oup.co.uk/pchem7

---

---

---

---

---

---

---

---

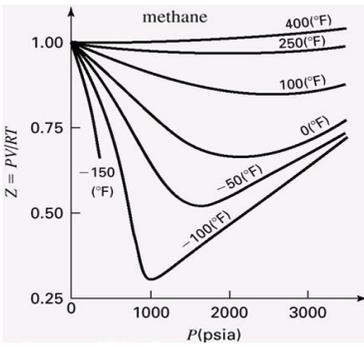
---

---

---

---

### Fator de compressibilidade (Z)



Fonte: www.mhhe.com/smssthemo

Fator que reflete as propriedades das forças intermoleculares

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### O princípio dos estados correspondentes

- Variáveis reduzidas de um gás:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c}$$

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

- As propriedades críticas são características para cada gás e podem ser utilizadas como unidade de medida relativa;
- Para calcular um determinado valor de P, V ou T pode-se usar as variáveis reduzidas;

ZEA0466 - Termodinâmica

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## O princípio dos estados correspondentes

- Gases reais diferentes, em um determinado valor de  $V_r$  para uma mesma  $T_r$ , terá a mesma  $P_r$
- As isotermas plotadas em termos das variáveis reduzidas levam às mesmas curvas qualquer que sejam os gases, este é o princípio dos estados correspondentes compatível com as EDEs.
- Qualquer EDE com dois parâmetros (a e b) podem ser transformadas em uma equação na forma reduzida.

ZEA0466 - Termodinâmica

---

---

---

---

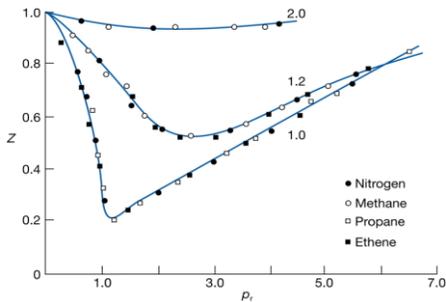
---

---

---

---

## Gráfico generalizado (variáveis reduzidas)



Fonte: www.oup.co.uk/pchem7

---

---

---

---

---

---

---

---

## Gases Reais Equação de Estado

Forma geral: 
$$P = \frac{\tilde{R}T}{\tilde{v} - b} - \frac{(\tilde{v} - \eta)\theta}{(\tilde{v} - b) \cdot (\tilde{v}^2 + \kappa\tilde{v} + \lambda)}$$

Autor	Ano	$\theta$	$\eta$	$\kappa$	$\lambda$
van der Waals	1873	$a$	$b$	0	0
Clausius	1880	$a/T$	$b$	$2c$	$c^2$
Berthelot	1899	$a/T$	$b$	0	0
Redlich-Kwong	1949	$a/T^{1/2}$	$b$	$b$	0
Soave	1972	$a_s(T)$	$b$	$b$	0
Lee-Erbar-Edmister	1973	$a_{LEE}(T)$	$\eta(T)$	$b$	0
Peng-Robinson	1976	$a_{PR}(T)$	$b$	$2b$	$-b^2$
Patel-Teja	1981	$a_{PT}(T)$	$b$	$b + c$	$-c \cdot b$

Adaptado de Sandler (2006)

---

---

---

---

---

---

---

---

## Gases Reais Equação de Estado

- Van der Waals:

$$P = \frac{\tilde{R}T}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}^2}$$

- Peng Robinson:

$$P = \frac{\tilde{R}T}{\tilde{v} - b} - \frac{a(T)}{\tilde{v}(\tilde{v} + b) + b(\tilde{v} - b)}$$

- Redlich-Kong:

$$P = \frac{\tilde{R}T}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \tilde{v}(\tilde{v} + b)}$$

ZEA0466 - Termodinâmica

---

---

---

---

---

---

---

---

## Gases Reais EDE van der Waals

- A EDE de van der Waals é um modelo matemático criado com base em dados experimentais associados à considerações termodinâmicas (Modelo Termodinâmico).

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2$$

- A EDE de van der Waals em termos do volume molar ( $V_m$ ) é:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

- a e b são as constantes de van der Waals, características para cada gás e independente de T;

ZEA0466 - Termodinâmica

---

---

---

---

---

---

---

---

## Gases Reais EDE van der Waals

- As forças atrativas é proporcional à concentração molar,  $n/V$ , sobre as moléculas no gás. A frequência e a força das colisões são reduzidas pelas forças atrativas. A  $P$  do gás depende da frequência e da força das colisões, então a  $P$  é reduzida proporcionalmente ao quadrado da concentração molar. A redução da pressão é escrita como:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2$$

→ Forças Repulsivas (pointing to  $\frac{RT}{V_m - b}$ )

→ Forças Atrativas (pointing to  $-a \left( \frac{n}{V} \right)^2$ )

a e b, são parâmetros empíricos

ZEA0466 - Termodinâmica

---

---

---

---

---

---

---

---



