

TERMODINÂMICA

SUBSTÂNCIAS PURAS

R. Sobral

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

rodolfo.sobral@cefet-rj.br

Programa do Curso - Avaliação 01

- Breve Revisão
- Lei Zero da Termodinâmica
- Trabalho e Calor
- 1º Lei da Termodinâmica
- 2º Lei da Termodinâmica
- **Substâncias Puras**

Ementa

- 1 Conceitos Básicos
 - Definição
- 2 Análise de Fases
- 3 Compressibilidade

Substâncias Puras

- Composição química homogênea e invariável
- Constituída por um ou mais constituintes químicos
- Mistura de fases de substâncias puras é uma substância pura

Fases

O grau de organização da estrutura molecular das fases de uma substância está relacionado às forças de interação entre as moléculas. Essas forças podem ser de atração ou de repulsão entre as moléculas dependendo da distância entre as moléculas. Quanto mais próximas uma das outras, maior é a repulsão entre as moléculas; quanto mais distantes, maior é a atração entre elas.

Fases

- Sólido

Arranjo tridimensional, elevada força de atração intermolecular e vibração em seis graus de liberdade.

- Líquido

Translação e rotação intermolecular, forças de interação entre as moléculas mais fracas do que na fase sólida.

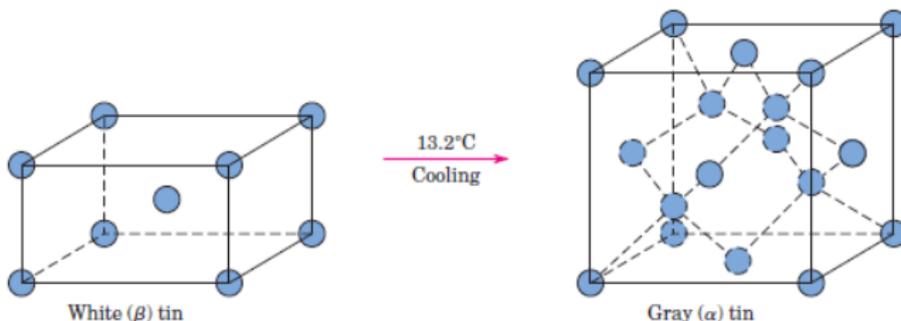
- Gasoso

Grande e desordenado espaçamento molecular, elevado nível de energia devido a colisão intermolecular.

Polimorfismo

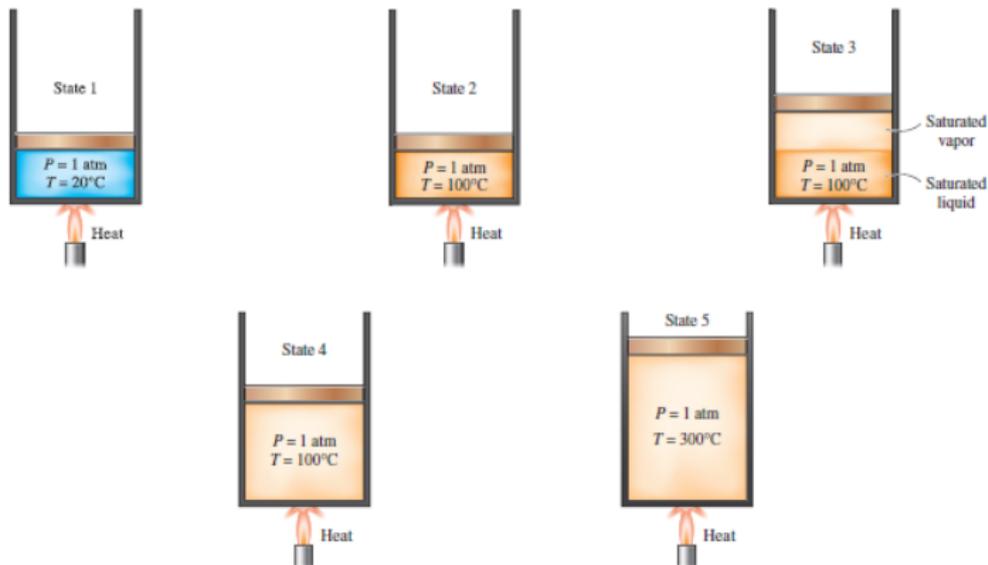
Em algumas substâncias, uma fase principal pode admitir variações que se distinguem uma das outras pela sua estrutura molecular.

Alguns metais e ametais podem ter mais do que uma estrutura cristalina denominado polimorfismo, em sólidos elementares tal fenômeno é denominado alotropia. A estrutura cristalina depende tanto da temperatura quanto da pressão, por exemplo, o estanho ao sofrer processo de resfriamento sofre alteração microestrutural.



"Doença do Estanho"

Mudanças de Fase - Processo Isobárico



Mudanças de Fase

- Temperatura de saturação

Temperatura em que uma substância pura muda de fase a determinada pressão

- Pressão de saturação

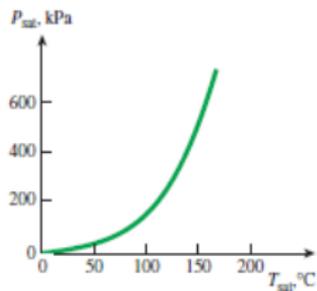
Pressão em que uma substância pura muda de fase a determinada temperatura

$$T_{sat} = \hat{T}_{sat}(p)$$

$$p_{sat} = \hat{p}_{sat}(T)$$

Num estado de saturação, pressão e temperatura não são propriedades termodinâmicas independentes, a representação gráfica dessa relação é chamada de curva de saturação líquido – vapor

Curva de Saturação Substância Simples - H_2O



Saturation (or vapor) pressure of water at various temperatures

Temperature $T, ^\circ\text{C}$	Saturation Pressure P_{sat}, kPa
-10	0.260
-5	0.403
0	0.611
5	0.872
10	1.23
15	1.71
20	2.34
25	3.17
30	4.25
40	7.38
50	12.35
100	101.3 (1 atm)
150	475.8
200	1554
250	3973
300	8581

Mudanças de Fase

- Líquido Comprimido ou Subresfriado

$$p > p_{sat}$$

$$T < T_{sat}$$

- Líquido Saturado

$$p = p_{sat}$$

$$T = T_{sat}$$

Transformação de fase é um processo isobárico e isotérmico, energia absorvida ou liberada durante um processo de transformação de fase é chamada de calor latente

Mudanças de Fase

- Vapor Saturado

$$p = p_{sat}$$

$$T = T_{sat}$$

- Vapor Superaquecido

$$T > T_{sat}$$

Grau de Superaquecimento

Se a temperatura da substância for maior que a temperatura de saturação na pressão existente, diz-se que a substância encontra-se no estado de superaquecimento.

Para vapores superaquecidos, define-se o grau de superaquecimento como sendo diferença entre a temperatura do vapor e a temperatura de saturação na pressão existente.

$$G = T - T_{sat}$$

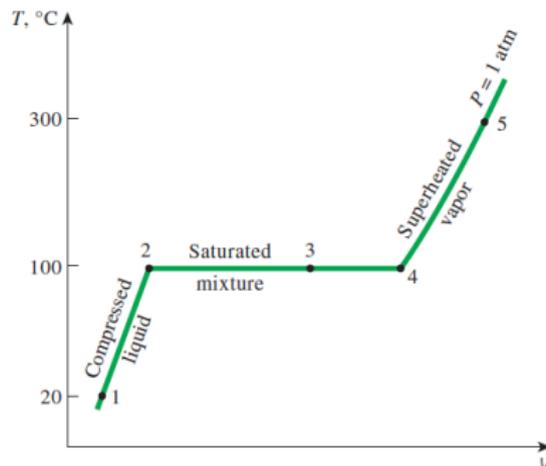
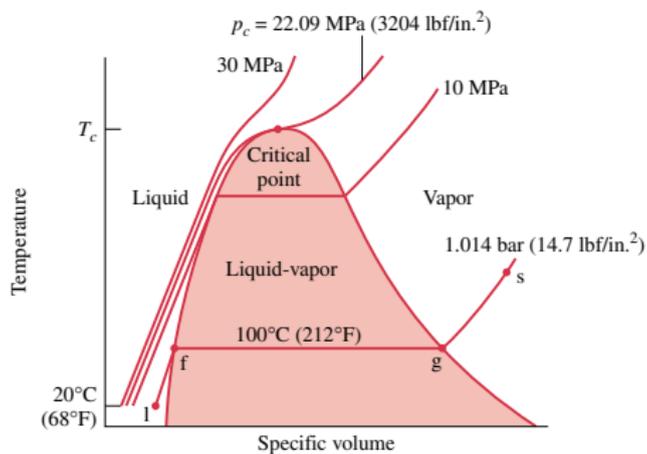
Diagrama $T \times v$ - H_2O 

Diagrama $T \times v$ 

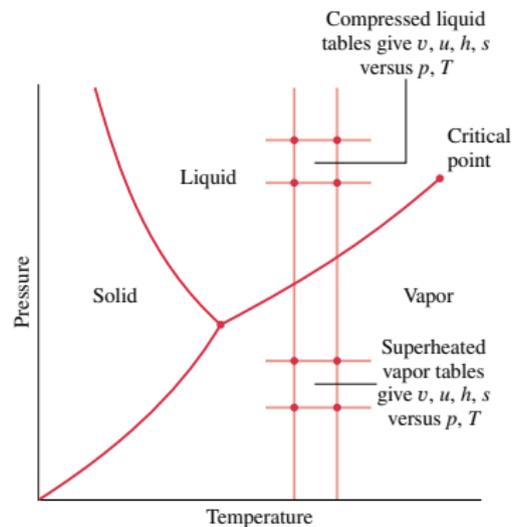
Temperatura e Pressão Crítica

Ponto crítico é aquele no qual há instantânea mudança de fase líquida vapor, estados líquido e vapor são idênticos, não há vaporização a temperatura constante.

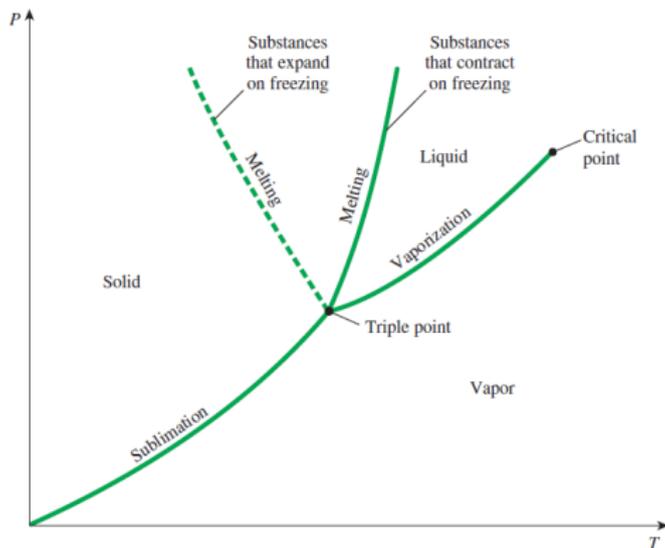
Em estados supercríticos, considera-se vapor superaquecido quando a substância atinge temperaturas acima da crítica e líquido comprimido a temperaturas abaixo da crítica.

	Critical Temperature, °C	Critical Pressure, MPa	Critical Volume, m ³ /kg
Water	374.14	22.09	0.003 155
Carbon dioxide	31.05	7.39	0.002 143
Oxygen	-118.35	5.08	0.002 438
Hydrogen	-239.85	1.30	0.032 192

Diagrama $p \times T$



Nos diagramas $T \times v$ e $p \times v$ o estado caracterizado pela coexistência das três fases formam a linha tripla, já no diagrama $p \times T$ a linha tripla surge como um ponto denominado ponto triplo

Diagrama $p \times T$ 

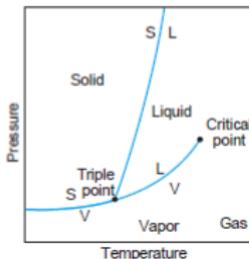
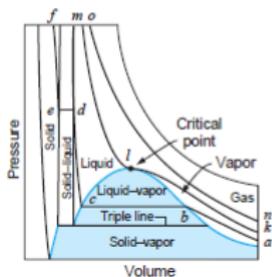
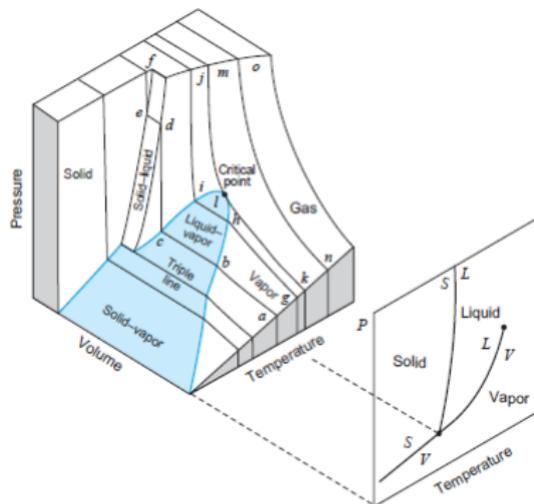
Superfícies Termodinâmicas

Fixando-se duas propriedades termodinâmicas independentes, outras propriedades podem ser descritas em função destas.

$$f(p, T, \nu) = 0 \quad p = \hat{f}(T, \nu)$$

As projeções da superfície termodinâmica nos planos coordenados $T\nu$, $p\nu$ e pT correspondem respectivamente aos diagramas termodinâmicos destas grandezas.

Superfícies Termodinâmicas - Contração na Solidificação



Superfícies Termodinâmicas - Expansão na Solidificação

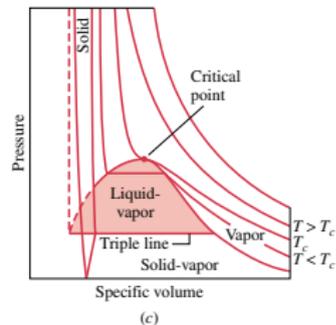
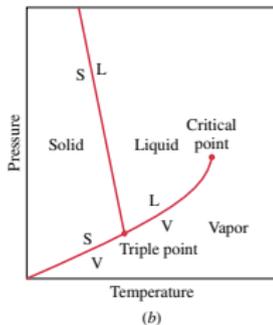
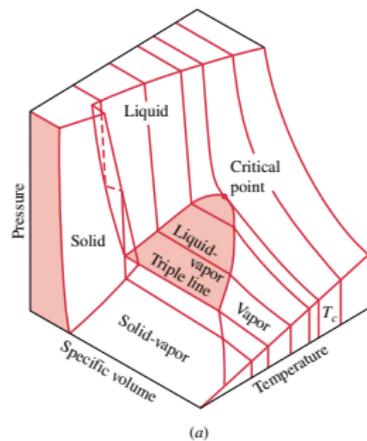
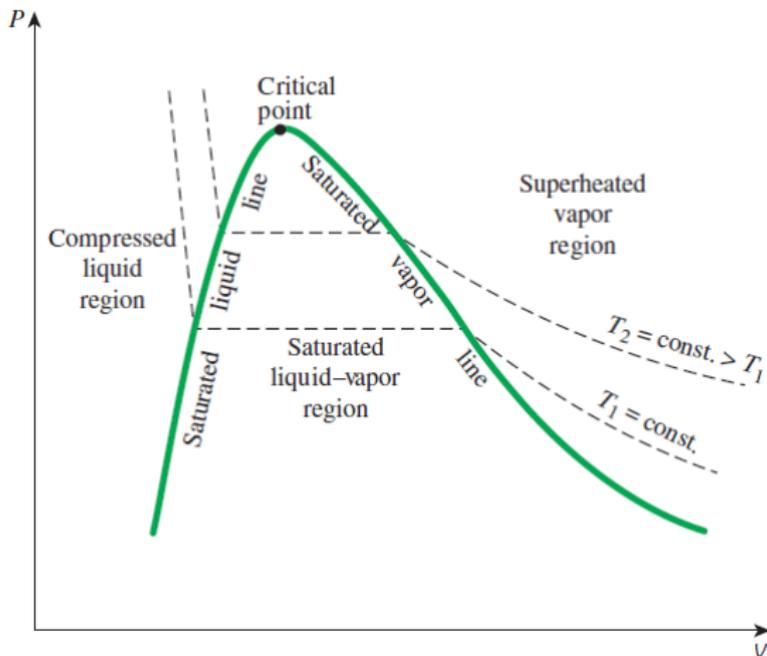


Diagrama $p \times v$ 

Tabelas Termodinâmicas

Representação das relações entre as propriedades termodinâmicas de uma substância pura. Para uma dada substância, podem existir mais de uma tabela, cada qual mapeando as propriedades termodinâmicas que definem os estados da referida substância numa região específica.

Nunca utilize valores de propriedades termodinâmicas retirados de tabelas termodinâmicas distintas, pois os estados de referência utilizados podem ser diferentes comprometendo a confiabilidade analítica

Líquido Comprimido - H_2O

Água líquida comprimida								
T °C	v (m ³ /kg)	u (kJ/kg)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg K)	v (m ³ /kg)	u (kJ/kg)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg K)
$P = 30\,000\text{ kPa}$					$P = 50\,000\text{ kPa}$			
0	0,000986	0,25	29,82	0,0001	0,000977	0,20	9,03	-0,0014
20	0,000989	82,16	111,82	0,2898	0,000980	80,98	130,00	0,2847
40	0,000995	164,01	193,87	0,5606	0,000987	161,84	211,20	0,5526
60	0,001004	246,03	276,16	0,8153	0,000996	242,96	292,77	0,8051
80	0,001016	328,28	358,75	1,0561	0,001007	324,32	374,68	1,0439
100	0,001029	410,76	441,63	1,2844	0,001020	405,86	456,87	1,2703
120	0,001044	493,58	524,91	1,5017	0,001035	487,63	539,37	1,4857
140	0,001062	576,86	608,73	1,7097	0,001052	569,76	622,33	1,6915
160	0,001082	660,81	693,27	1,9095	0,001070	652,39	705,91	1,8890
180	0,001105	745,57	778,71	2,1024	0,001091	735,68	790,24	2,0793
200	0,001130	831,34	865,24	2,2892	0,001115	819,73	875,46	2,2634
220	0,001159	918,32	953,09	2,4710	0,001141	904,67	961,71	2,4419
240	0,001192	1006,84	1042,60	2,6489	0,001170	990,69	1049,20	2,6158
260	0,001230	1097,38	1134,29	2,8242	0,001203	1078,06	1138,23	2,7860
280	0,001275	1190,69	1228,96	2,9985	0,001242	1167,19	1229,26	2,9536
300	0,001330	1287,89	1327,80	3,1740	0,001286	1258,66	1322,95	3,1200
320	0,001400	1390,64	1432,63	3,3538	0,001339	1353,23	1420,17	3,2867
340	0,001492	1501,71	1546,47	3,5425	0,001403	1451,91	1522,07	3,4556
360	0,001627	1626,57	1675,36	3,7492	0,001484	1555,97	1630,16	3,6290
380	0,001869	1781,35	1837,43	4,0010	0,001588	1667,13	1746,54	3,8100

Tabelas de Saturação - H_2O

Água saturada: tabela em função da pressão

Pressão kPa	Temp. °C	Volume específico (m ³ /kg)		Energia interna (kJ/kg)			Entalpia (kJ/kg)			Entropia (kJ/kg K)		
		Líquido sat.	Vapor sat.	Líquido sat.	Evap.	Vapor sat.	Líquido sat.	Evap.	Vapor sat.	Líquido sat.	Evap.	Vapor sat.
P	T	v_l	v_v	u_l	u_{lv}	u_v	h_l	h_{lv}	h_v	s_l	s_{lv}	s_v
0,6113	0,01	0,001000	206,132	0	2375,3	2375,3	0,00	2501,30	2501,30	0,0000	9,1562	9,1562
1	6,98	0,001000	129,20802	29,29	2355,69	2384,98	29,29	2484,89	2514,18	0,1059	8,8697	8,9756
1,5	13,03	0,001001	87,98013	54,70	2338,63	2393,32	54,70	2470,59	2525,30	0,1956	8,6322	8,8278
2	17,50	0,001001	67,00385	73,47	2326,02	2399,48	73,47	2460,02	2533,49	0,2607	8,4629	8,7236
2,5	21,08	0,001002	54,25385	88,47	2315,93	2404,40	88,47	2451,56	2540,03	0,3120	8,3311	8,6431
3	24,08	0,001003	45,66502	101,03	2307,48	2408,51	101,03	2444,47	2545,50	0,3545	8,2231	8,5775
4	28,96	0,001004	34,80015	121,44	2293,73	2415,17	121,44	2432,93	2554,37	0,4226	8,0520	8,4746
5	32,88	0,001005	28,19251	137,79	2282,70	2420,49	137,79	2423,66	2561,45	0,4763	7,9187	8,3950
7,5	40,29	0,001008	19,23775	168,76	2261,74	2430,50	168,77	2406,02	2574,79	0,5763	7,6751	8,2514
10	45,81	0,001010	14,67355	191,79	2246,10	2437,89	191,81	2392,82	2584,63	0,6492	7,5010	8,1501
15	53,97	0,001014	10,02218	225,90	2222,83	2448,73	225,91	2373,14	2599,06	0,7548	7,2536	8,0084
20	60,06	0,001017	7,64937	251,35	2205,36	2456,71	251,38	2358,33	2609,70	0,8319	7,0766	7,9085
25	64,97	0,001020	6,20424	271,88	2191,21	2463,08	271,90	2346,29	2618,19	0,8930	6,9383	7,8313
30	69,10	0,001022	5,22918	289,18	2179,22	2468,40	289,21	2336,07	2625,28	0,9439	6,8247	7,7686

Tabelas de Saturação - H_2O

Água saturada: tabela em função da temperatura

Temp. °C	Pressão kPa	Volume específico (m ³ /kg)		Energia interna (kJ/kg)			Entalpia (kJ/kg)			Entropia (kJ/kg K)		
		Líquido sat.	Vapor sat.	Líquido sat.	Evap.	Vapor sat.	Líquido sat.	Evap.	Vapor sat.	Líquido sat.	Evap.	Vapor sat.
T	P	v_l	v_v	u_l	u_{lv}	u_v	h_l	h_{lv}	h_v	s_l	s_{lv}	s_v
0,01	0,6113	0,001000	206,132	0,00	2375,33	2375,33	0,00	2501,35	2501,35	0,0000	9,1562	9,1562
5	0,8721	0,001000	147,118	20,97	2361,27	2382,24	20,98	2489,57	2510,54	0,0761	8,9496	9,0257
10	1,2276	0,001000	106,377	41,99	2347,16	2389,15	41,99	2477,75	2519,74	0,1510	8,7498	8,9007
15	1,705	0,001001	77,925	62,98	2333,06	2396,04	62,98	2465,93	2528,91	0,2245	8,5569	8,7813
20	2,339	0,001002	57,7897	83,94	2318,98	2402,91	83,94	2454,12	2538,06	0,2966	8,3706	8,6671
25	3,169	0,001003	43,3593	104,86	2304,90	2409,76	104,87	2442,30	2547,17	0,3673	8,1905	8,5579
30	4,246	0,001004	32,8922	125,77	2290,81	2416,58	125,77	2430,48	2556,25	0,4369	8,0164	8,4533
35	5,628	0,001006	25,2158	146,65	2276,71	2423,36	146,66	2418,62	2565,28	0,5052	7,8478	8,3530
40	7,384	0,001008	19,5229	167,53	2262,57	2430,11	167,54	2406,72	2574,26	0,5724	7,6845	8,2569
45	9,593	0,001010	15,2581	188,41	2248,40	2436,81	188,42	2394,77	2583,19	0,6386	7,5261	8,1647
50	12,350	0,001012	12,0318	209,30	2234,17	2443,47	209,31	2382,75	2592,06	0,7037	7,3725	8,0762
55	15,758	0,001015	9,56835	230,19	2219,89	2450,08	230,20	2370,66	2600,86	0,7679	7,2234	7,9912
60	19,941	0,001017	7,67071	251,09	2205,54	2456,63	251,11	2358,48	2609,59	0,8311	7,0784	7,9095
65	25,03	0,001020	6,19656	272,00	2191,12	2463,12	272,03	2346,21	2618,24	0,8934	6,9375	7,8309

Tabelas de Saturação - H_2O

Saturação sólido – vapor

Temp. T °C	Pressão p kPa	Volume específico (m^3/kg)			Energia interna (kJ/kg)			Entalpia (kJ/kg)			Entropia (kJ/kg K)		
		Sólido sat. ¹ $v_s \times 10^3$	Evap. v_{fg}	Vapor sat. v_v	Sólido sat. u_s	Subl. u_{sv}	Vapor sat. u_v	Sólido sat. h_s	Subl. h_{sv}	Vapor sat. h_v	Sólido sat. s_s	Subl. s_{sv}	Vapor sat. s_v
0,01	0,6113	0,0010908	206,152	206,153	-333,40	2708,7	2375,3	-333,40	2834,7	2501,3	-1,2210	10,3772	9,1562
0	0,6108	0,0010908	206,314	206,315	-333,42	2708,7	2375,3	-333,42	2834,8	2501,3	-1,2211	10,3776	9,1565
-2	0,5177	0,0010905	241,662	241,663	-337,61	2710,2	2372,5	-337,61	2835,3	2497,6	-1,2369	10,4562	9,2193
-4	0,4376	0,0010901	283,798	283,799	-341,78	2711,5	2369,8	-341,78	2835,7	2494,0	-1,2526	10,5358	9,2832
-6	0,3689	0,0010898	334,138	334,139	-345,91	2712,9	2367,0	-345,91	2836,2	2490,3	-1,2683	10,6165	9,3482
-8	0,3102	0,0010894	394,413	394,414	-350,02	2714,2	2364,2	-350,02	2836,6	2486,6	-1,2839	10,6982	9,4143
-10	0,2601	0,0010891	466,756	466,757	-354,09	2715,5	2361,4	-354,09	2837,0	2482,9	-1,2995	10,7809	9,4815
-12	0,2176	0,0010888	553,802	553,803	-358,14	2716,8	2358,7	-358,14	2837,3	2479,2	-1,3150	10,8648	9,5498
-14	0,1815	0,0010884	658,824	658,824	-362,16	2718,0	2355,9	-362,16	2837,6	2475,5	-1,3306	10,9498	9,6192
-16	0,1510	0,0010881	785,906	785,907	-366,14	2719,2	2353,1	-366,14	2837,9	2471,8	-1,3461	11,0359	9,6898
-18	0,1252	0,0010878	940,182	940,183	-370,10	2720,4	2350,3	-370,10	2838,2	2468,1	-1,3617	11,1233	9,7616
-20	0,10355	0,0010874	1128,112	1128,113	-374,03	2721,6	2347,5	-374,03	2838,4	2464,3	-1,3772	11,2120	9,8348

Tabelas de Vapor Superaquecido - H_2O

Vapor d'água superaquecido												
T	v	u	h	s	v	u	h	s	v	u	h	s
	(m ³ /kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg K)	(m ³ /kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg K)	(m ³ /kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg K)
	$P = 10 \text{ kPa (45,81)}$				$P = 50 \text{ kPa (81,33)}$				$P = 100 \text{ kPa (99,62)}$			
Sat.	14,67355	2437,89	2584,63	8,1501	3,24034	2483,85	2645,87	7,5939	1,69400	2506,06	2675,46	7,3593
50	14,86920	2443,87	2592,56	8,1749	-	-	-	-	-	-	-	-
100	17,19561	2515,50	2687,46	8,4479	3,41833	2511,61	2682,52	7,6947	-	-	-	-
150	19,51251	2587,86	2782,99	8,6881	3,89937	2585,61	2780,08	7,9400	1,93636	2582,75	2776,38	7,6133
200	21,82507	2661,27	2879,52	8,9037	4,35595	2659,85	2877,64	8,1579	2,17226	2658,05	2875,27	7,8342
250	24,13559	2735,95	2977,31	9,1002	4,82045	2734,97	2975,99	8,3555	2,40604	2733,73	2974,33	8,0332
300	26,44508	2812,06	3076,51	9,2812	5,28391	2811,33	3075,52	8,5372	2,63876	2810,41	3074,28	8,2157
400	31,06252	2968,89	3279,51	9,6076	6,20929	2968,43	3278,89	8,8641	3,10263	2967,85	3278,11	8,5434
500	35,67896	3132,26	3489,05	9,8977	7,13364	3131,94	3488,62	9,1545	3,56547	3131,54	3488,09	8,8341
600	40,29488	3302,45	3705,40	10,1608	8,05748	3302,22	3705,10	9,4177	4,02781	3301,94	3704,72	9,0975
700	44,91052	3479,63	3928,73	10,4028	8,98104	3479,45	3928,51	9,6599	4,48986	3479,24	3928,23	9,3398
800	49,52599	3663,84	4159,10	10,6281	9,90444	3663,70	4158,92	9,8852	4,95174	3663,53	4158,71	9,5652
900	54,14137	3855,03	4396,44	10,8395	10,82773	3854,91	4396,30	10,0967	5,41353	3854,77	4396,12	9,7767
1000	58,75669	4053,01	4640,58	11,0392	11,75097	4052,91	4640,46	10,2964	5,87526	4052,78	4640,31	9,9764
1100	63,37198	4257,47	4891,19	11,2287	12,67418	4257,37	4891,08	10,4858	6,33696	4257,25	4890,95	10,1658
1200	67,98724	4467,91	5147,78	11,4090	13,59737	4467,82	5147,69	10,6662	6,79863	4467,70	5147,56	10,3462

Vale frisar a usual prática de interpolação no objetivo de se determinar o valor de determinada propriedade não demonstrada diretamente pela tabela

Título

Estados de saturação de uma substância pura podem ser determinados pelas tabelas de saturação, entretanto como na região de saturação, pressão e temperatura não são propriedades independentes, é preciso definir uma nova propriedade termodinâmica para caracterizar um estado de saturação, chama-se esta propriedade de título.

O título de uma mistura líquido vapor saturada é definido como sendo a razão entre a massa de vapor e a massa total da mistura:

$$x = \frac{m_v}{m} = \frac{m_v}{m_l + m_v}, \quad 0 \leq x \leq 1$$

Região de Saturação

Sendo uma substância simples compressível sofrendo um processo representado pela região bifásica do diagrama termodinâmico

$$V = V_l + V_v$$

Reescrevendo a equação acima em função dos volumes específicos

$$m\nu = m_l\nu_l + m_v\nu_v$$

Dividindo-se ambos os lados pela massa

$$\nu = \frac{m_l}{m}\nu_l + \frac{m_v}{m}\nu_v$$

Região de Saturação

Como a massa total $m = m_l + m_v$, divide-se ambos os lados por m

$$\frac{m}{m} = \frac{m_l}{m} + \frac{m_v}{m}$$

Logo

$$\frac{m_l}{m} = 1 - x$$

Substituindo m_l/m

$$v = (1 - x) v_l + \frac{m_v}{m} v_v$$

Região de Saturação

Substituindo a propriedade termodinâmica título

$$\nu = (1 - x)\nu_l + x\nu_v$$

Sendo

$$\nu = \nu_l - x\nu_l + x\nu_v$$

Portanto

$$\nu = \nu_l + x\nu_{lv}$$

Equações de Estado

Equações matemáticas que relacionam as propriedades termodinâmicas de uma substância em estados de equilíbrio. As mais comuns são aquelas que relacionam pressão, volume específico e temperatura. Portanto, a forma geral da equação de estado de uma substância pura é dada pela relação:

$$f(p, \nu, T) = 0$$

Postulado do Estado Termodinâmico

Estado termodinâmico de uma substância pura simples compressível é definido por duas propriedades termodinâmicas intensivas e independentes.

Propriedades termodinâmicas são ditas independentes quando a alteração de uma independe da outra.

$$T \times v$$

$$p \times T$$

O par pressão e temperatura é independente apenas em sistemas monofásicos, já em sistemas bifásicos a temperatura de mudança de fase é uma função da pressão, como mostrado anteriormente

Regra de Gibbs

O estado termodinâmico de um sistema é definido por um conjunto de propriedades termodinâmicas independentes. Pela regra de Gibbs, o número de propriedades necessárias para definir o estado termodinâmico de um sistema (n) depende do número de fases (f) e do número de componentes ou constituintes (c).

$$f + n = c + 2$$

Chama-se de fase uma quantidade de matéria totalmente homogênea num dos três estados físicos (sólido, líquido ou gasoso). Constituinte ou componente é uma quantidade de matéria com uma composição química característica.

Gás Ideal

Gases cuja energia intermolecular é desprezada, baixa massa específica devido grande distância entre as moléculas, baixa viscosidade.

Gases Perfeitos

Gases ideais que apresentam calores específicos a pressão e a volume, constantes independentes da temperatura.

$$c_p = \textit{constante}$$

$$c_v = \textit{constante}$$

Equação dos Gases Ideais

$$pV = mRT$$

$$p\nu = RT$$

$$R = \frac{\bar{R}}{M}$$

R é a constante particular do gás e é determinada a partir da razão entre a constante universal dos gases e a massa molar do gás

Equação dos Gases Ideais

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

$$p\bar{v} = \bar{R}T$$

\bar{v} volume específico molar do gás

Equação dos Gases Ideais

$$n = m/M$$

$$\bar{R} = 8,3145 \text{ kJ/kmolK}$$

A massa molar é a massa de um mol de uma substância em gramas, a massa de um sistema é igual ao produto de sua massa molar M e o número de mols n

Fator Compressibilidade

Uma análise quantitativa mais abrangente da adequabilidade do modelo do gás ideal pode ser realizada com o auxílio do fator de compressibilidade.

$$p\nu = ZRT$$

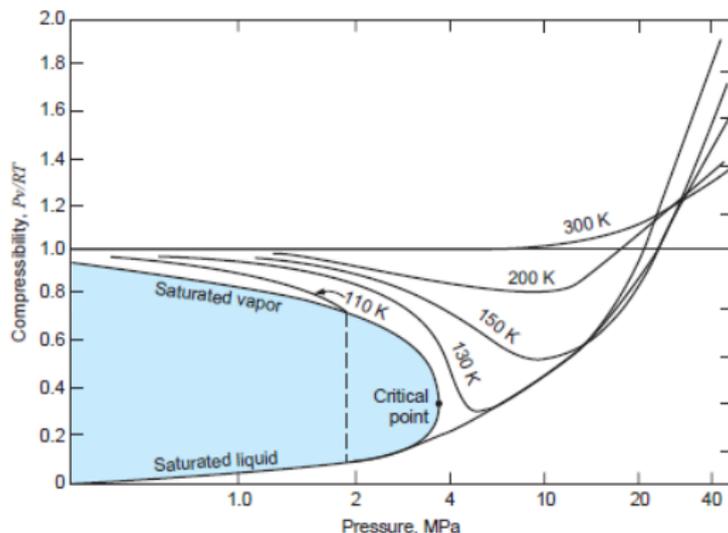
$$p\bar{\nu} = Z\bar{R}T$$

logo

$$Z = \frac{p\nu}{RT} \quad \text{ou} \quad Z = \frac{p\bar{\nu}}{\bar{R}T}$$

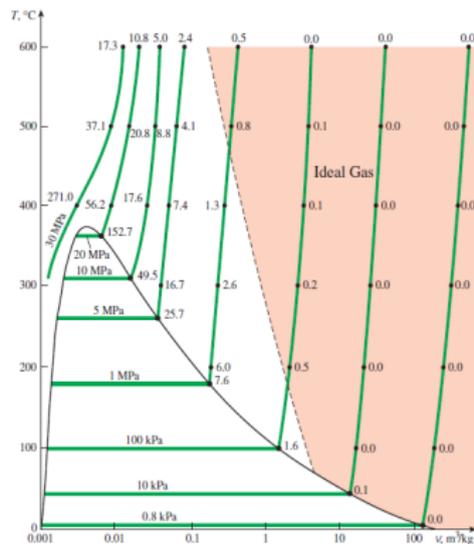
Fator Compressibilidade

Para um gás ideal $Z = 1$, vale salientar que o afastamento de Z em relação à unidade é uma medida do desvio de comportamento do gás real em relação ao previsto pela equação de estado dos gases ideais. Observe que para todas temperaturas $Z \rightarrow 1$ quando $p \rightarrow 0$, comportamento análogo aos gases ideais.



Fator Compressibilidade

Para temperaturas de 300K e superiores o fator de compressibilidade é próximo da unidade até pressões da ordem de 10MPa , apresentando boa precisão a comportamentos análogos ao de gases ideais.



Um gás se comporta segundo o modelo do gás ideal a baixas pressões e altas temperaturas

Fator Compressibilidade

Muitos gases como ar, oxigênio, hélio, argônio, gás carbônico, se comportam como gases ideais. Vapor d'água, vapores de refrigerantes e gases densos não devem ser considerados como gases ideais, nesses casos deve-se utilizar as tabelas termodinâmicas.

O desvio do comportamento de um gás real em relação ao ideal a uma determinada temperatura e pressão pode ser precisamente calculado pelo fator de compressibilidade.

Propriedades Críticas

Examinado qualitativamente diagramas de compressibilidade para substâncias puras observe-se grande semelhança, porém quantitativamente os diagramas são distintos pois as temperaturas e pressões críticas das substâncias variam numa faixa bastante extensa

Constantes críticas					
Substância	Fórmula	Peso molecular	Temperatura K	Pressão MPa	Volume m ³ /kg
Amônia	NH ₃	17,031	405,5	11,35	0,00426
Argônio	Ar	39,948	150,8	4,87	0,00188
Bromo	Br ₂	159,808	588	10,30	0,000796
Dióxido de carbono	CO ₂	44,01	304,1	7,38	0,00212
Monóxido de carbono	CO	28,01	132,9	3,50	0,00333
Cloro	Cl ₂	70,906	416,9	7,98	0,00175
Flúor	F ₂	37,997	144,3	5,22	0,00174
Hélio	He	4,003	5,19	0,227	0,0143
Hidrogênio (normal)	H ₂	2,016	33,2	1,30	0,0323
Criptônio	Kr	83,80	209,4	5,50	0,00109
Neônio	Ne	20,183	44,4	2,76	0,00206
Óxido nítrico	NO	30,006	180	6,48	0,00192
Nitrogênio	N ₂	28,013	126,2	3,39	0,0032
Dióxido de nitrogênio	NO ₂	46,006	431	10,1	0,00365
Óxido nítrico	N ₂ O	44,013	309,6	7,24	0,00221
Oxigênio	O ₂	31,999	154,6	5,04	0,00229
Dióxido de enxofre	SO ₂	64,063	430,8	7,88	0,00191
Água	H ₂ O	18,015	647,3	22,12	0,00317
Xenônio	Xe	131,30	289,7	5,84	0,000902
Acetileno	C ₂ H ₂	26,038	308,3	6,14	0,00433
Benzeno	C ₆ H ₆	78,114	562,2	4,89	0,00332
<i>n</i> -Butano	C ₄ H ₁₀	58,124	425,2	3,80	0,00439
Difluorocloroetano ^a (142b)	CH ₂ ClCF ₂	100,495	410,3	4,25	0,00230

Propriedades Reduzidas

Com a finalidade de alocar diferentes substâncias em um mesmo diagrama, reduz-se as propriedades com respeito aos valores no ponto crítico, da seguinte forma:

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

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

$$\nu_r = \frac{\nu}{RT_c/P_c}$$

Diagrama Generalizado de Compressibilidade

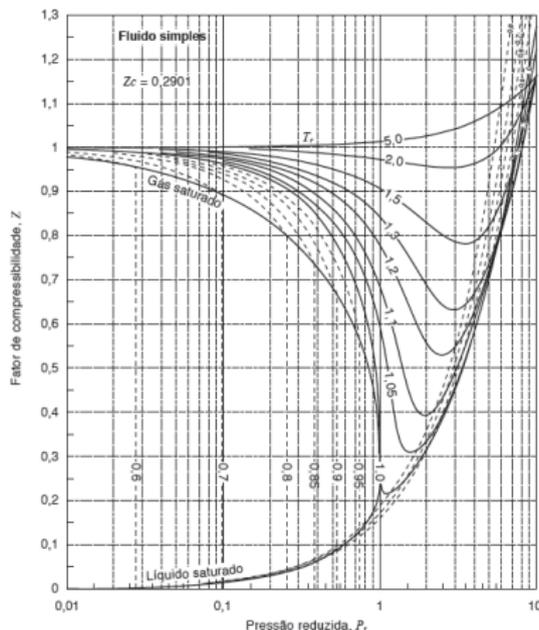
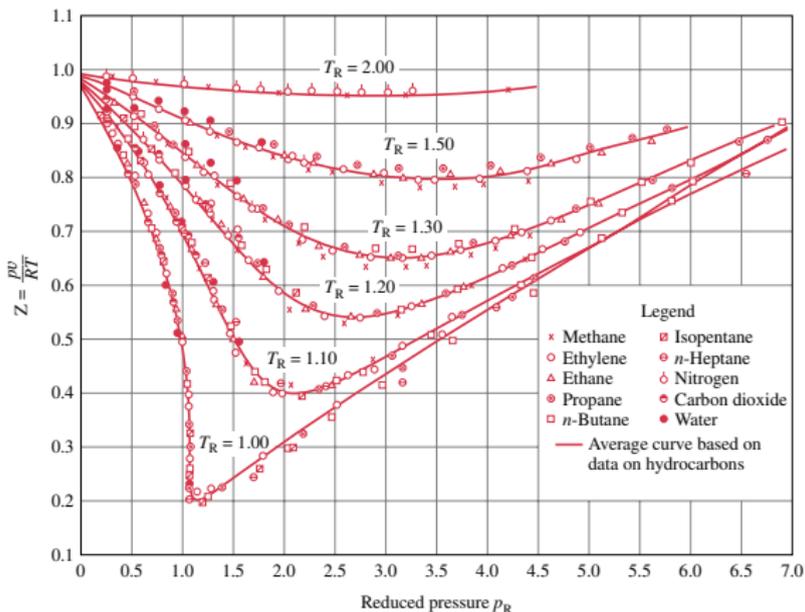


Diagrama de Z em função de P_r com linhas de T_r constante, explicita que diferentes substâncias apresentam relações bastante semelhantes quase coincidentes, tornando este diagrama generalizado.

Diagrama Generalizado de Compressibilidade



Gases com composições químicas diferentes comportam-se de maneira distintas, porém em relação a pressão e temperatura críticas o comportamento dos gases é semelhante, tal fato denomina-se princípio dos estados correspondentes

Ponderações

- A pressões muito baixas ($p_r \ll 1$), os gases se comportam segundo o modelo do gás ideal independentemente da temperatura;
- A altas temperaturas ($T_r > 2$), o comportamento do gás ideal pode ser considerado com boa exatidão, independentemente da pressão (exceto $p_r \gg 1$);
- O desvio de comportamento de gás ideal é maior na vizinhança do ponto crítico.

Equação de Estado Cúbica

Em vez do modelo do gás ideal ou mesmo do diagrama de compressibilidade generalizado, faz-se necessário uma equação de estado que represente com precisão o comportamento $P - \nu - T$ de um dado gás. Grande parte das equações de estado explícitas na pressão pode ser escrita na forma de uma expressão com dois parâmetros, as equações de estado cúbicas escritas em termos dos parâmetros a , b , c e d .

$$P = \frac{RT}{\nu - b} + \frac{a}{\nu^2 + c\nu + db^2}$$

Equação de Estado Cúbica

$$b = b_0 \frac{RT_c}{P_c} \quad e \quad a = a_0 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

Equações de estado				
Modelo	c	d	b_0	a_0
Gás ideal	0	0	0	0
Van der Waals	0	0	1/8	27/64
Redlich-Kwong	1	0	0,08664	0,42748 $(T_r)^{-1/2}$
Soave	1	0	0,08664	0,42748 $[1 + f(1 - (T_r)^{1/2})^2]$
Peng-Robinson	2	-1	0,0778	0,45724 $[1 + f(1 - (T_r)^{1/2})^2]$

Observe que se todos os parâmetros forem nulos, tem-se a equação dos gases ideais

Equação de Lee-Kesler

De interesse especial pois expressa o estado em termos de propriedades reduzidas, e é utilizada na construção do diagrama de compressibilidade generalizado a equação de estado de Lee-Kesler é representada como:

$$Z = \frac{P_r \nu'_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{\nu'_r} + \frac{C}{\nu_r'^2} + \frac{D}{\nu_r'^5} + \frac{c_4}{T_r^3 \nu_r'^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{\nu_r'^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{\nu_r'^2} \right)$$

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3}$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3}$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r}$$

Equação de Lee-Kesler

Em que:

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

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

$$v'_r = \frac{v}{RT_c/P_c}$$

Constante	Fluido simples	Constante	Fluido simples
b_1	0,1181193	c_3	0,0
b_2	0,265728	c_4	0,042724
b_3	0,154790	$d_1 \times 10^4$	0,155488
b_4	0,030323	$d_2 \times 10^4$	0,623689
c_1	0,0236744	β	0,65392
c_2	0,0186984	γ	0,060167

Equação de Lee-Kesler

Fatores de compressibilidade na saturação líquido-vapor (fluido simples de Lee-Kesler)

T_r	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,85	0,90	0,95	1
p_r^{sat}	2,7E-4	4,6E-3	0,028	0,099	0,252	0,373	0,532	0,737	1
Z_f	6,5E-5	9,5E-4	0,0052	0,017	0,042	0,062	0,090	0,132	0,29
Z_v	0,999	0,988	0,957	0,897	0,807	0,747	0,673	0,569	0,29

Equações de Estado

- Van der Waals
- Beattie - Bridgeman
- Benedict - Webb - Rubbin (BWR)
- Virial

Recapitulando ...

<https://www.youtube.com/watch?v=pY3PzIOB-g4>

"Someone's sitting in the shade today because someone planted a tree a long time ago"

Warren Buffett