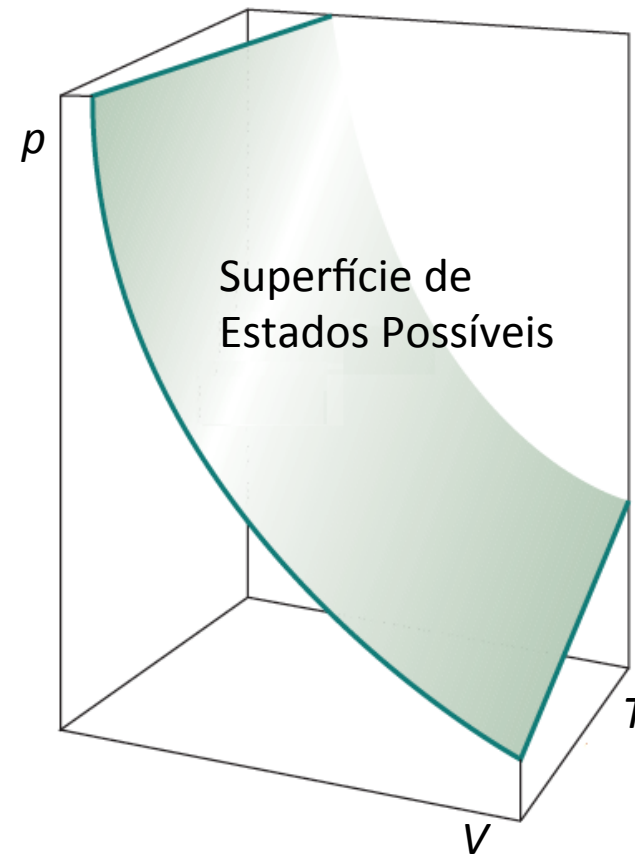


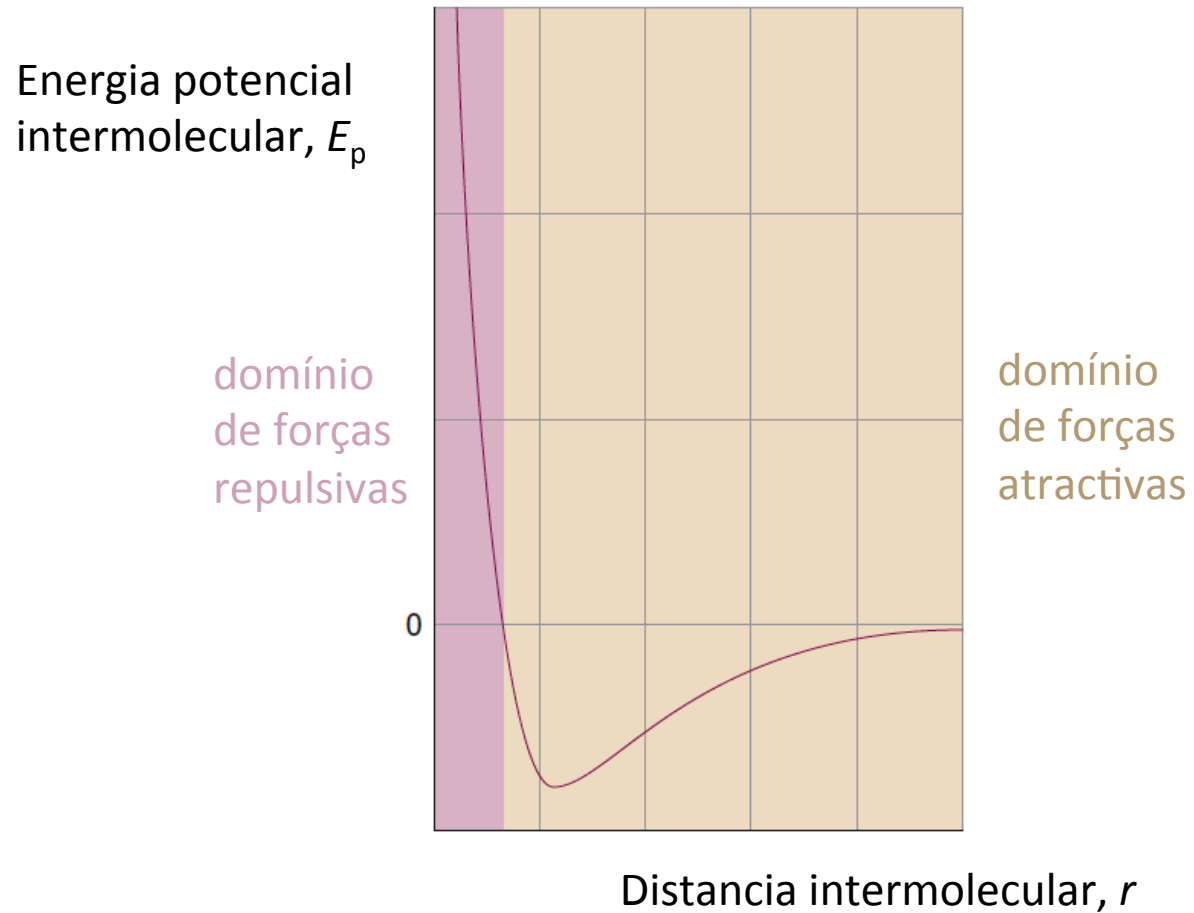
Gás perfeito ou ideal

- Partículas pontuais (sem volume)
- Sem forças intermoleculares (atractivas ou repulsivas)

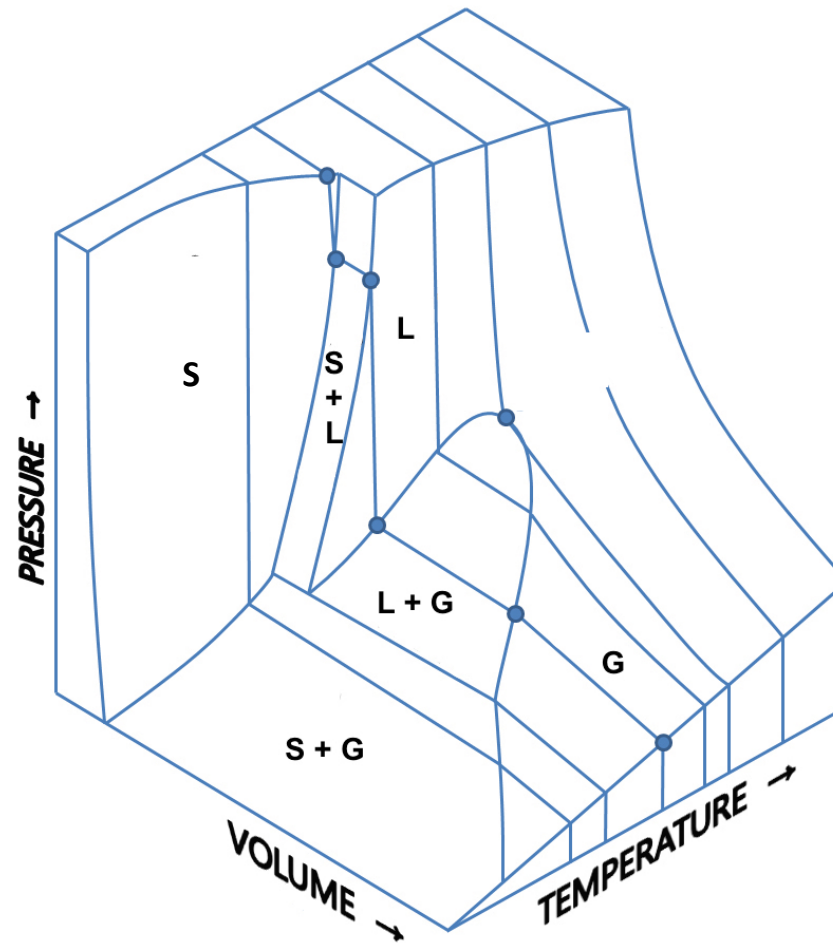


Fluidos reais

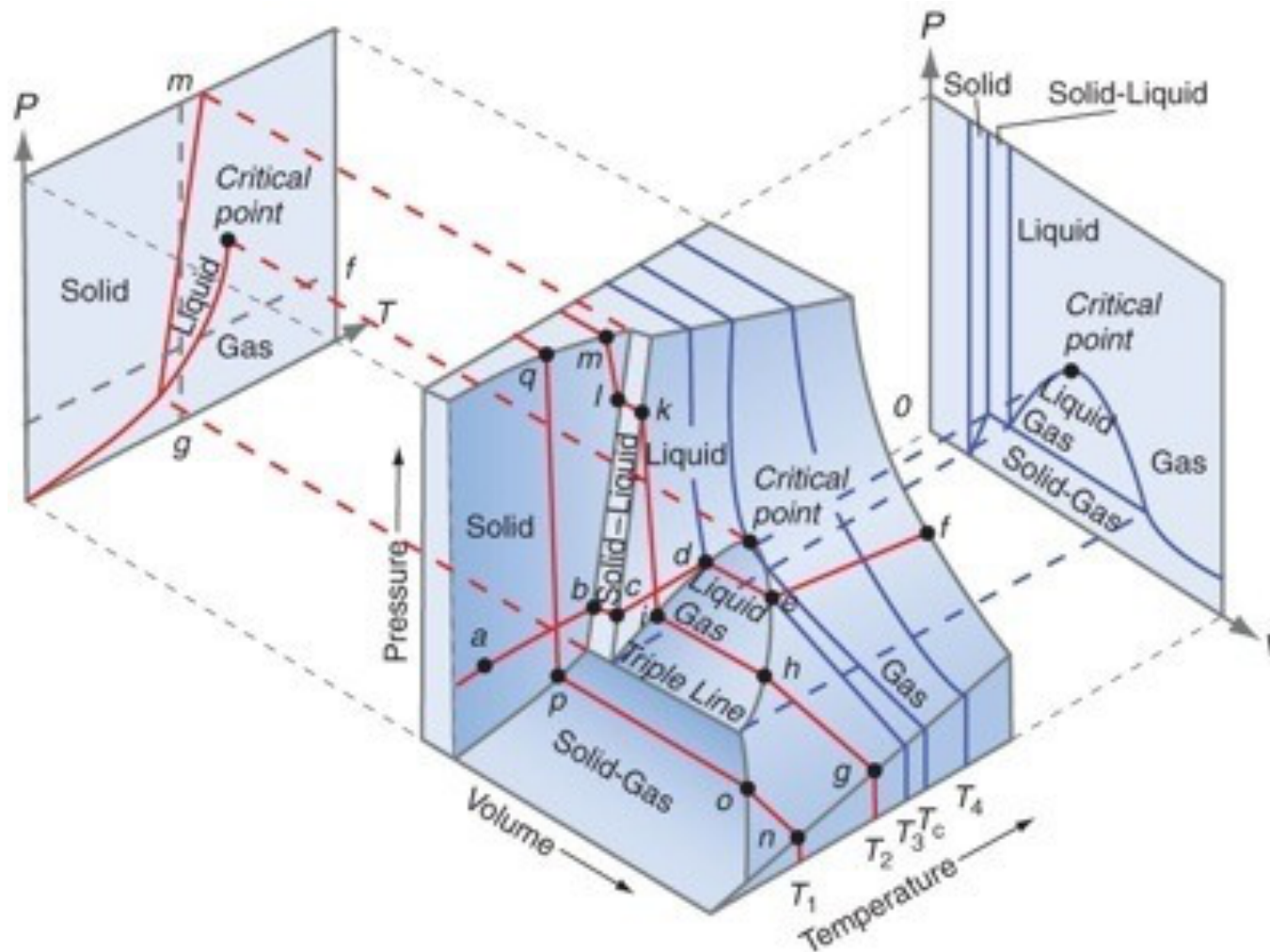
Forças intermoleculares: forças atractivas e repulsivas



Fluidos reais

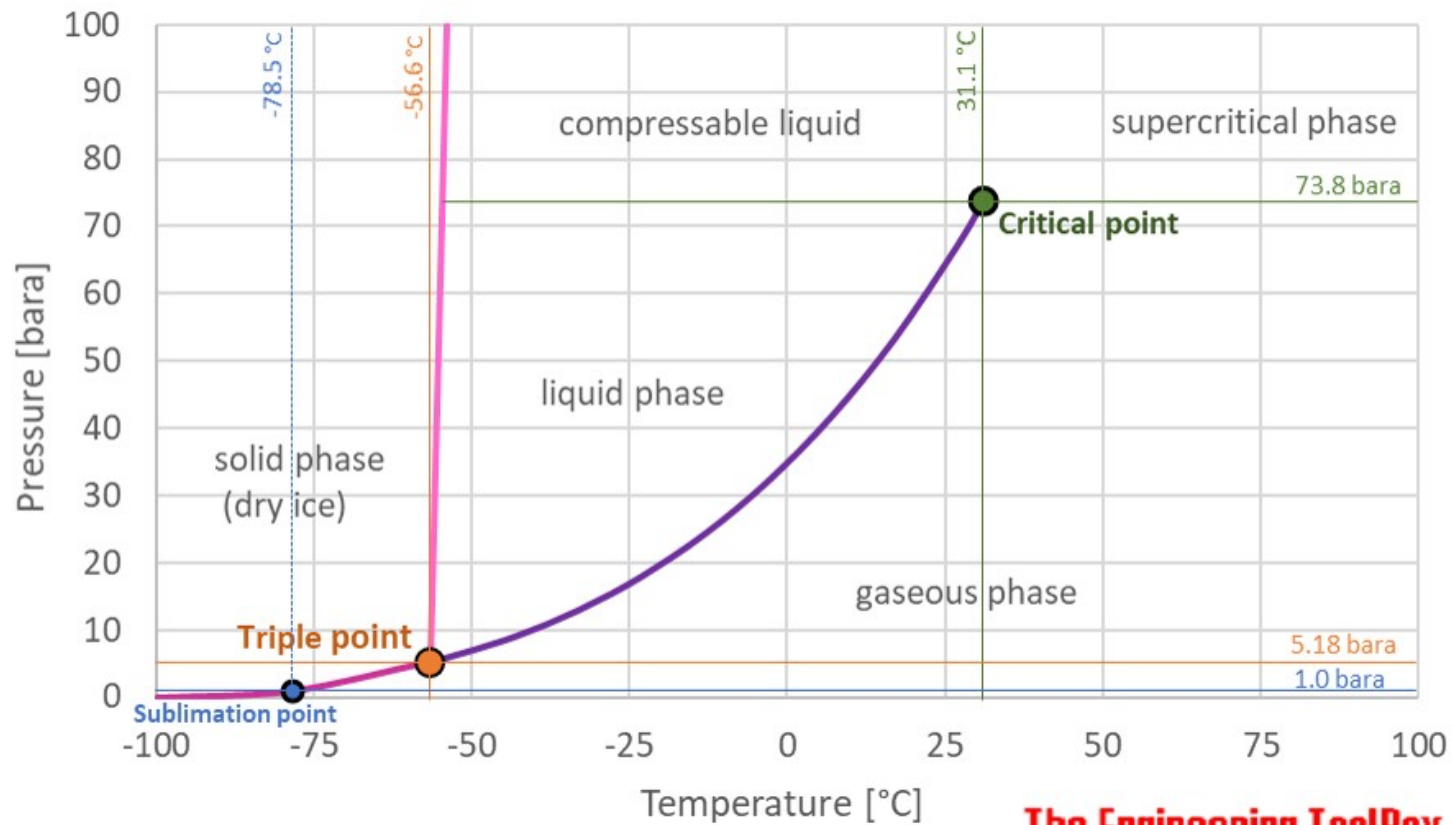


Fluidos reais: projeção pV e projeção pT

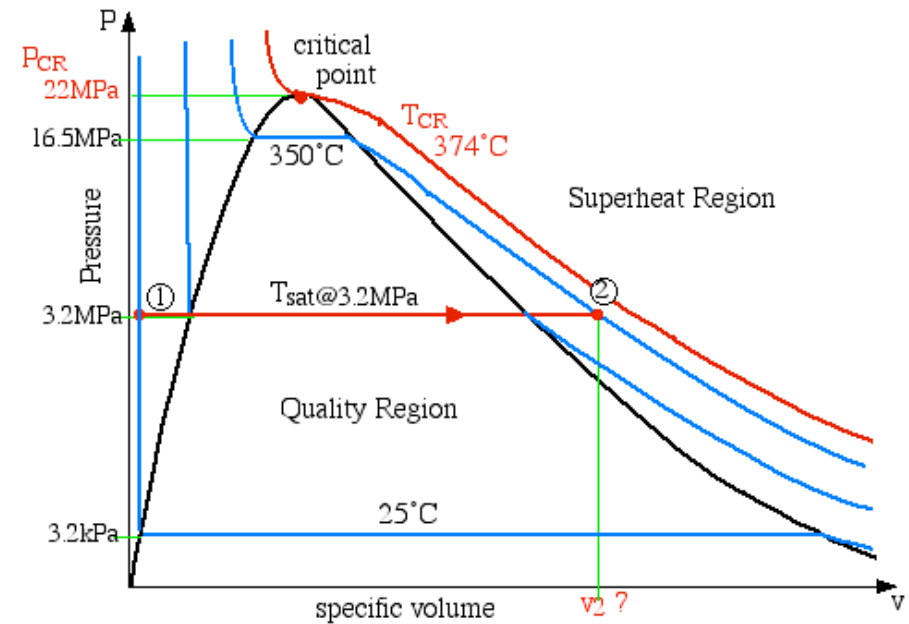
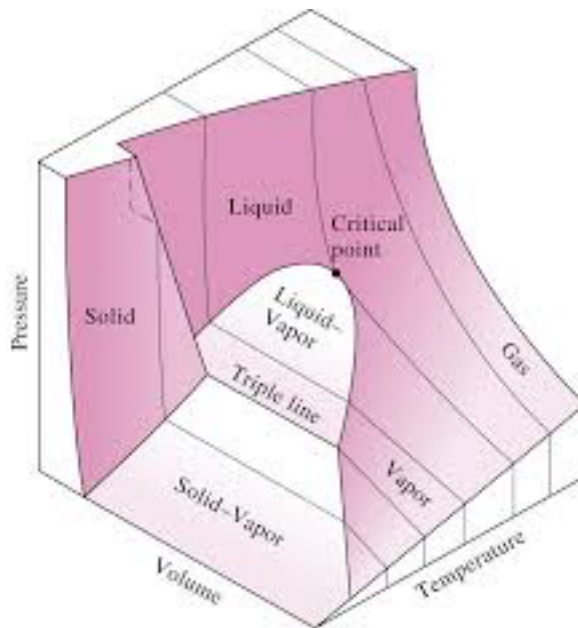


Fluidos reais: CO₂

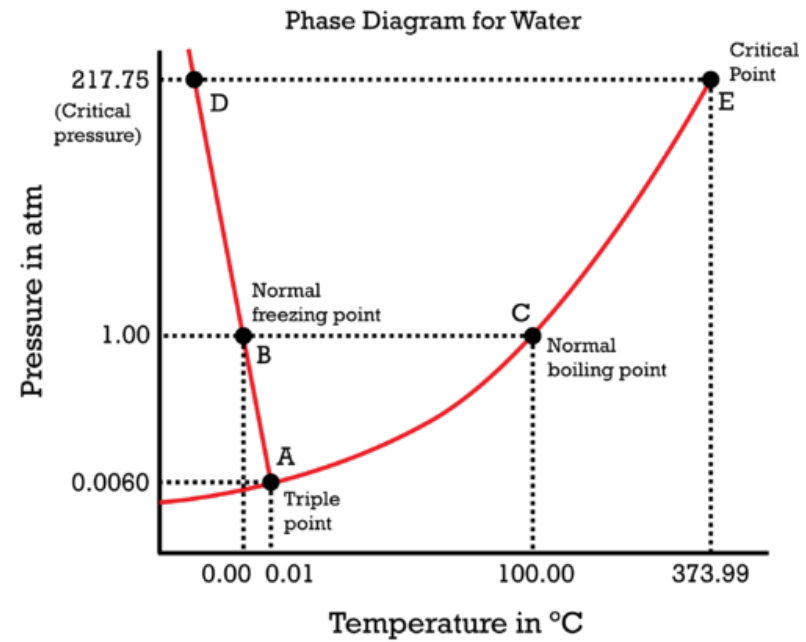
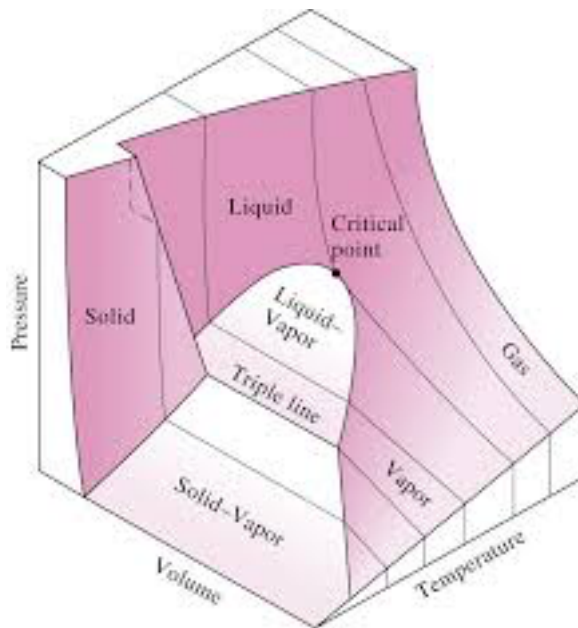
Carbon dioxide phase diagram



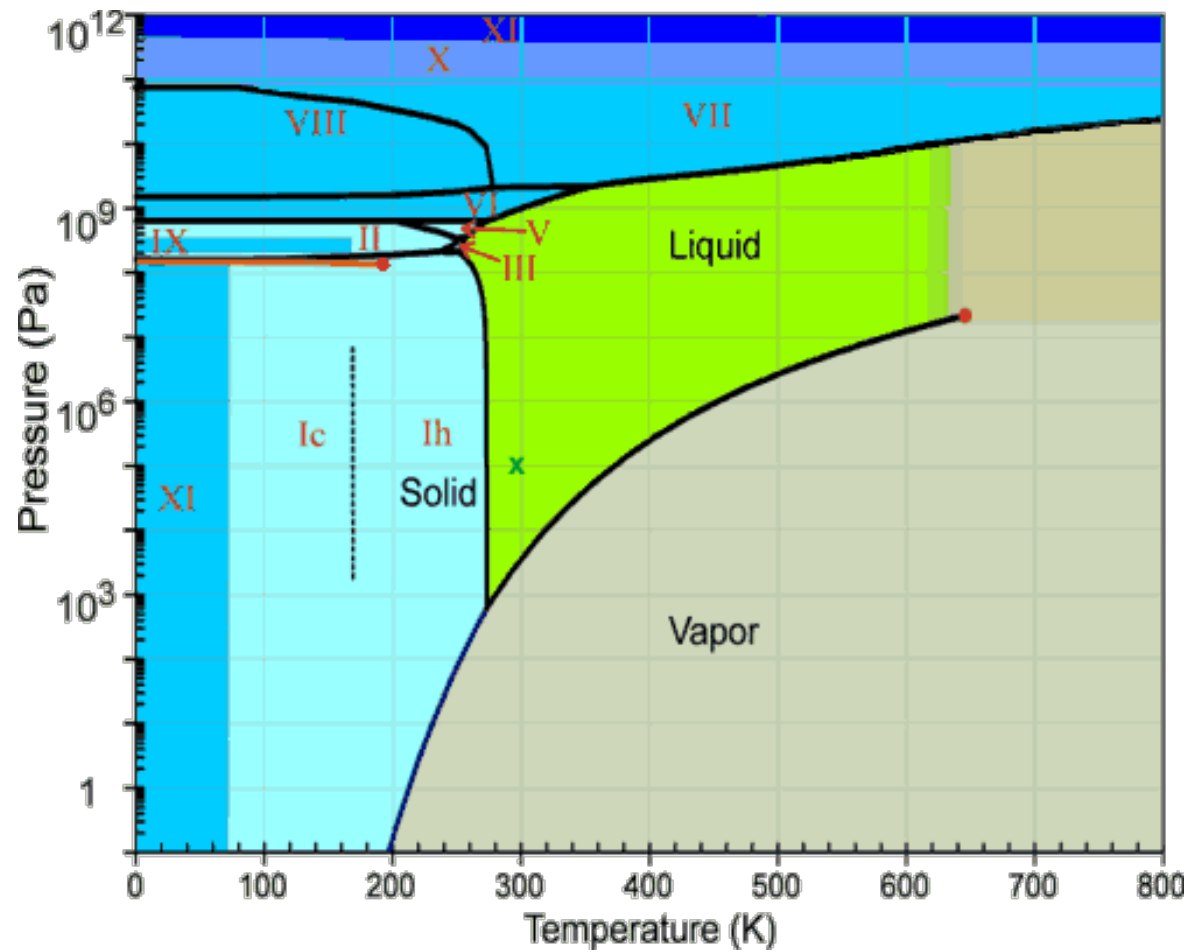
Fluidos reais: H₂O



Fluidos reais: H₂O



Fluidos reais: H₂O



Equação de van der Waals

$$pV_m = RT \text{ (ideal)}$$

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT \text{ (van der Waals)}$$

Equação de van der Waals

$$pV_m = RT \text{ (ideal)}$$

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT \text{ (van der Waals)}$$

forças
atractivas

forças
repulsivas

Equação de estado cúbica no volume

Equação de van der Waals

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT \quad (\text{van der Waals})$$

forças
atractivas

forças
repulsivas

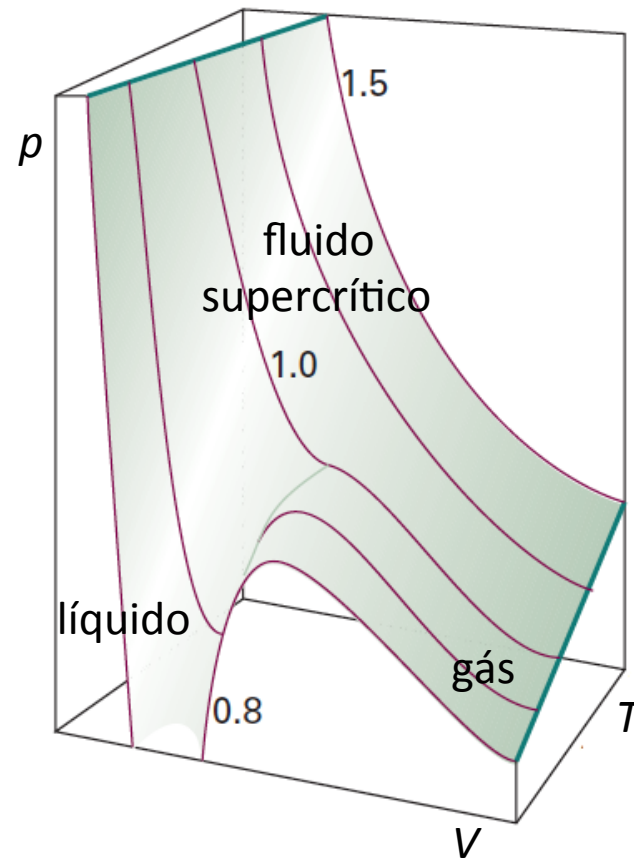
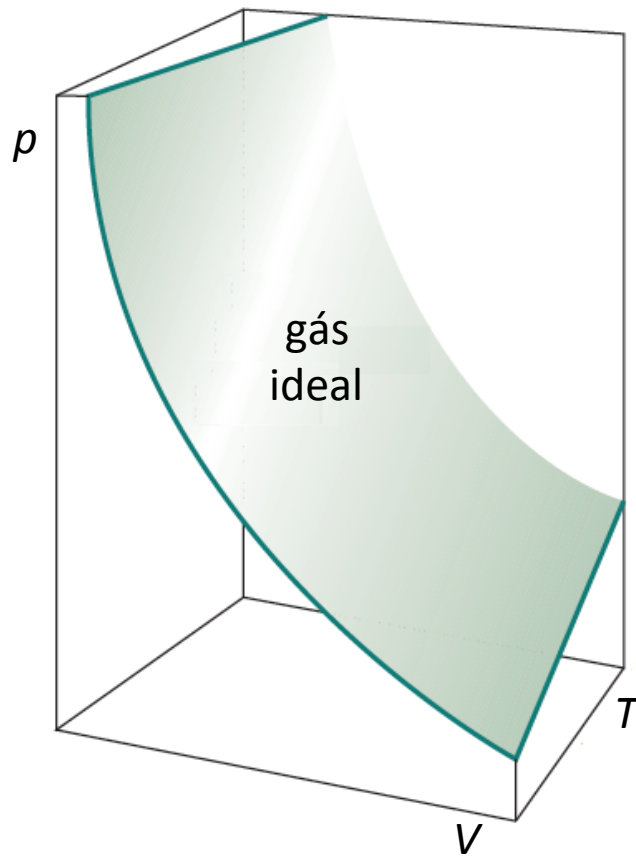
Constantes a e b são características de cada substância.

Podem determinar-se a partir das coordenadas do ponto crítico (ponto de inflexão).

$$(\partial p / \partial V)_T = 0 \qquad a = 27(RT_c)^2 / 64p_c$$

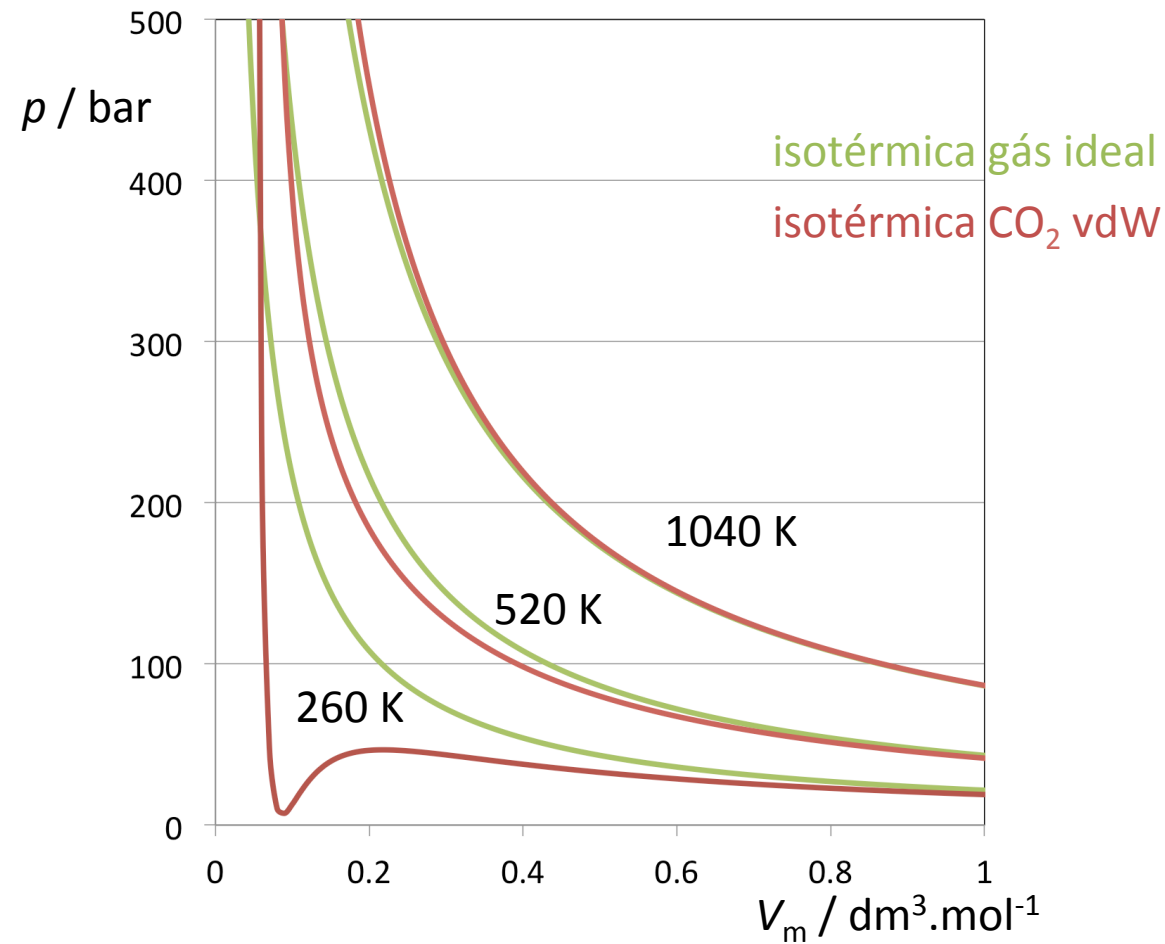
$$(\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0 \qquad b = RT_c / 8p_c$$

Fluido de van der Waals

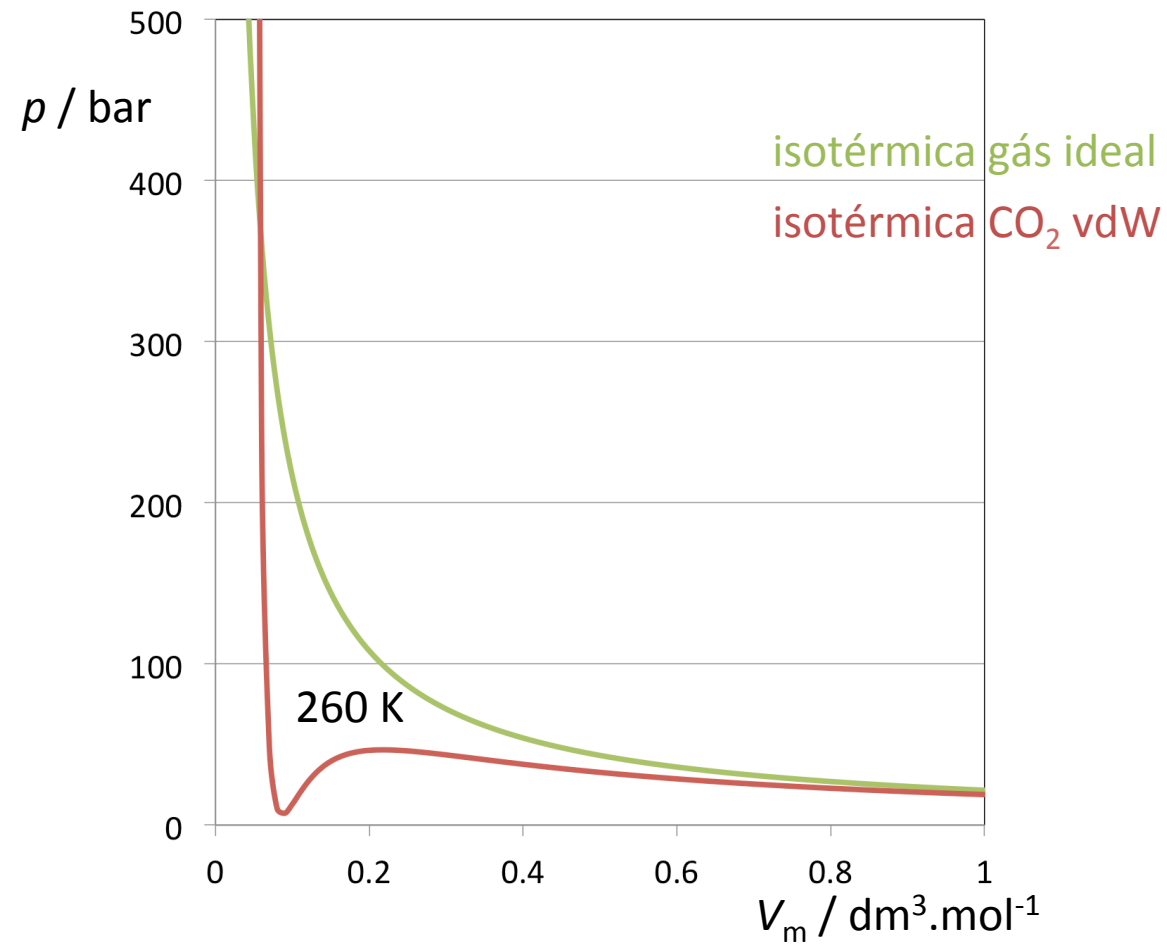


Fluido de van der Waals

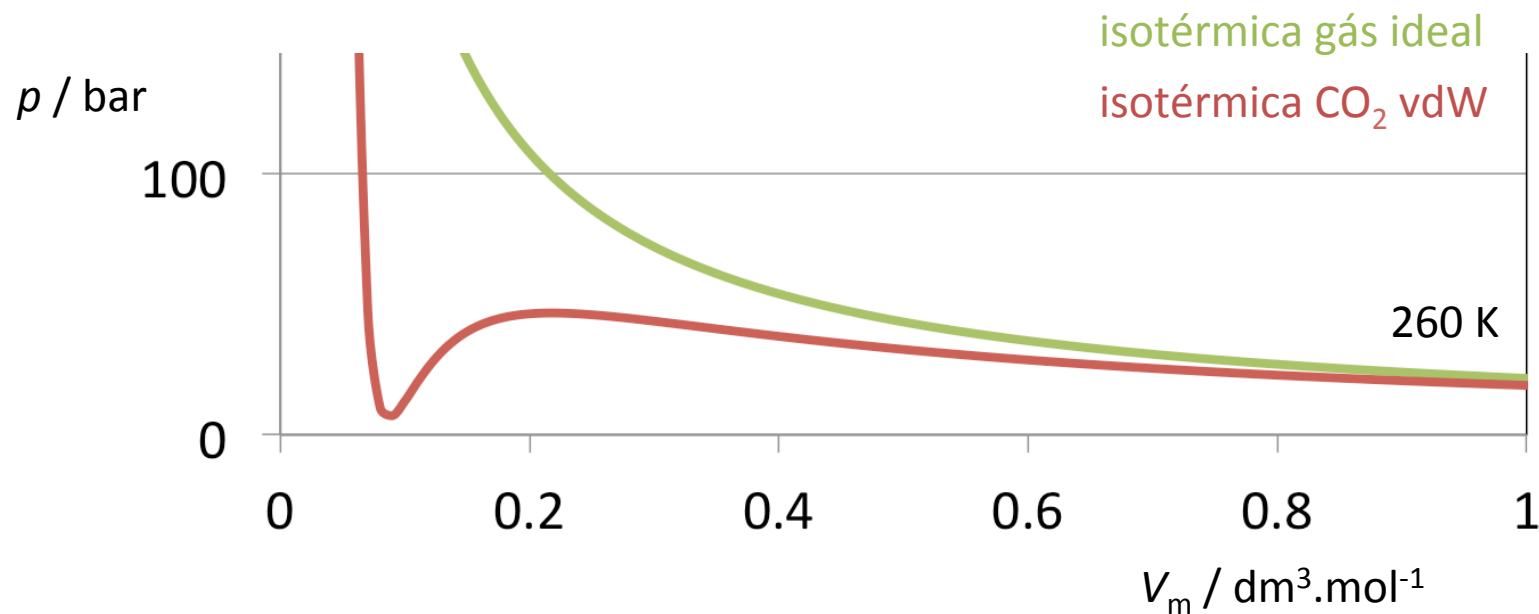
comparação de isotérmicas ideais e de van der Waals



Equação de van der Waals : Região Equilíbrio Líquido - Gás

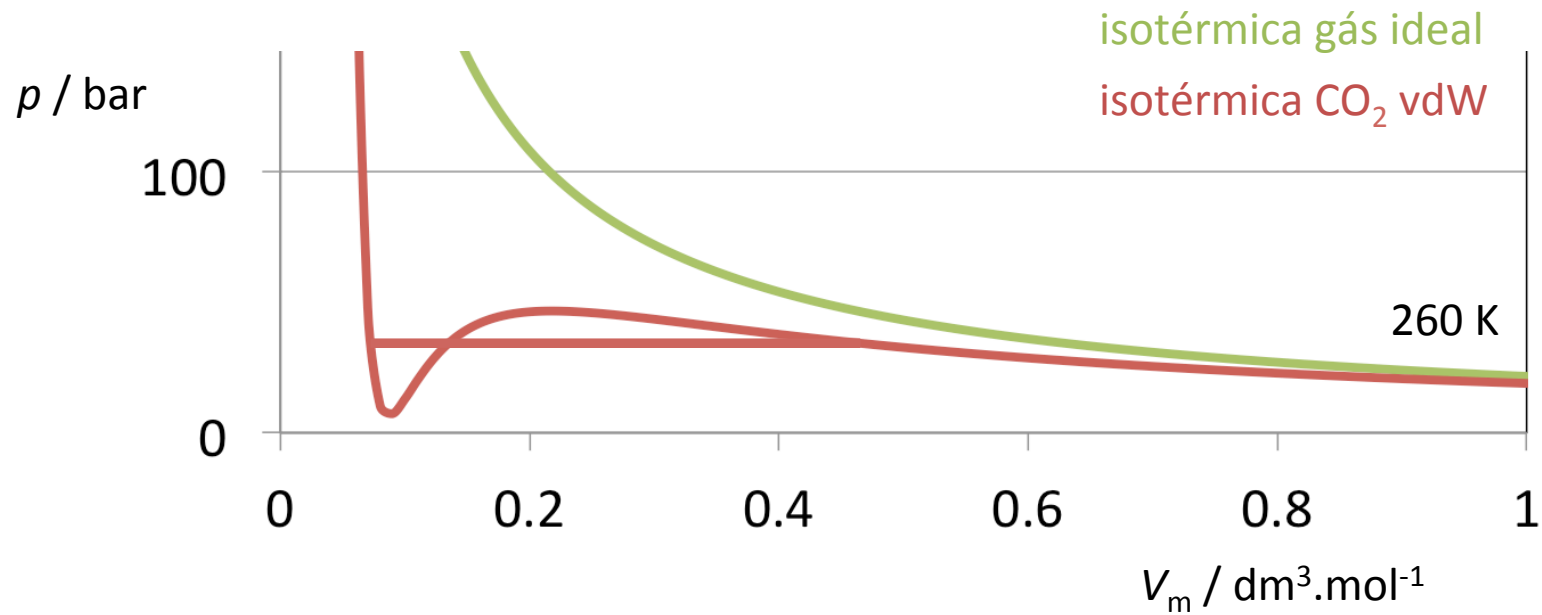


Equação de van der Waals : Região Equilíbrio Líquido - Gás

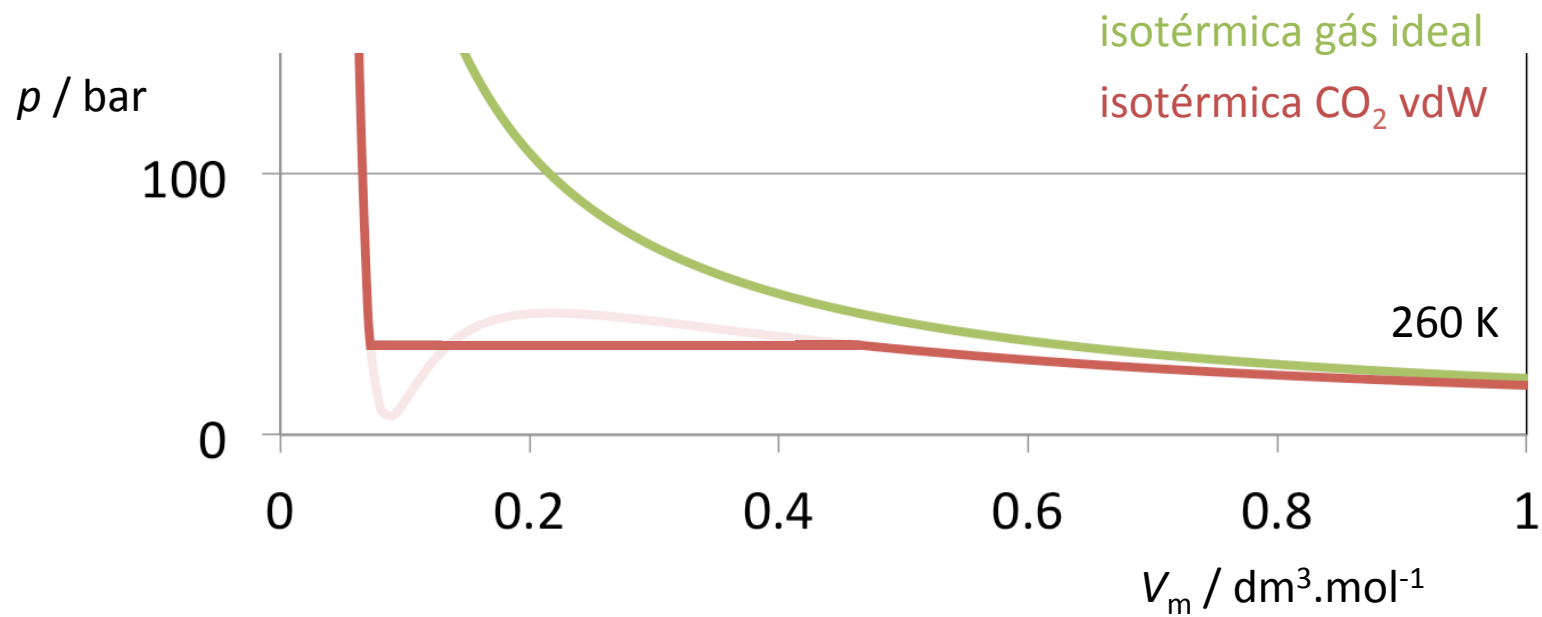


Na região do equilíbrio líquido – vapor a equação de van der Waals apresenta mínimos e máximos (loops de van der Waals) que não têm significado físico.

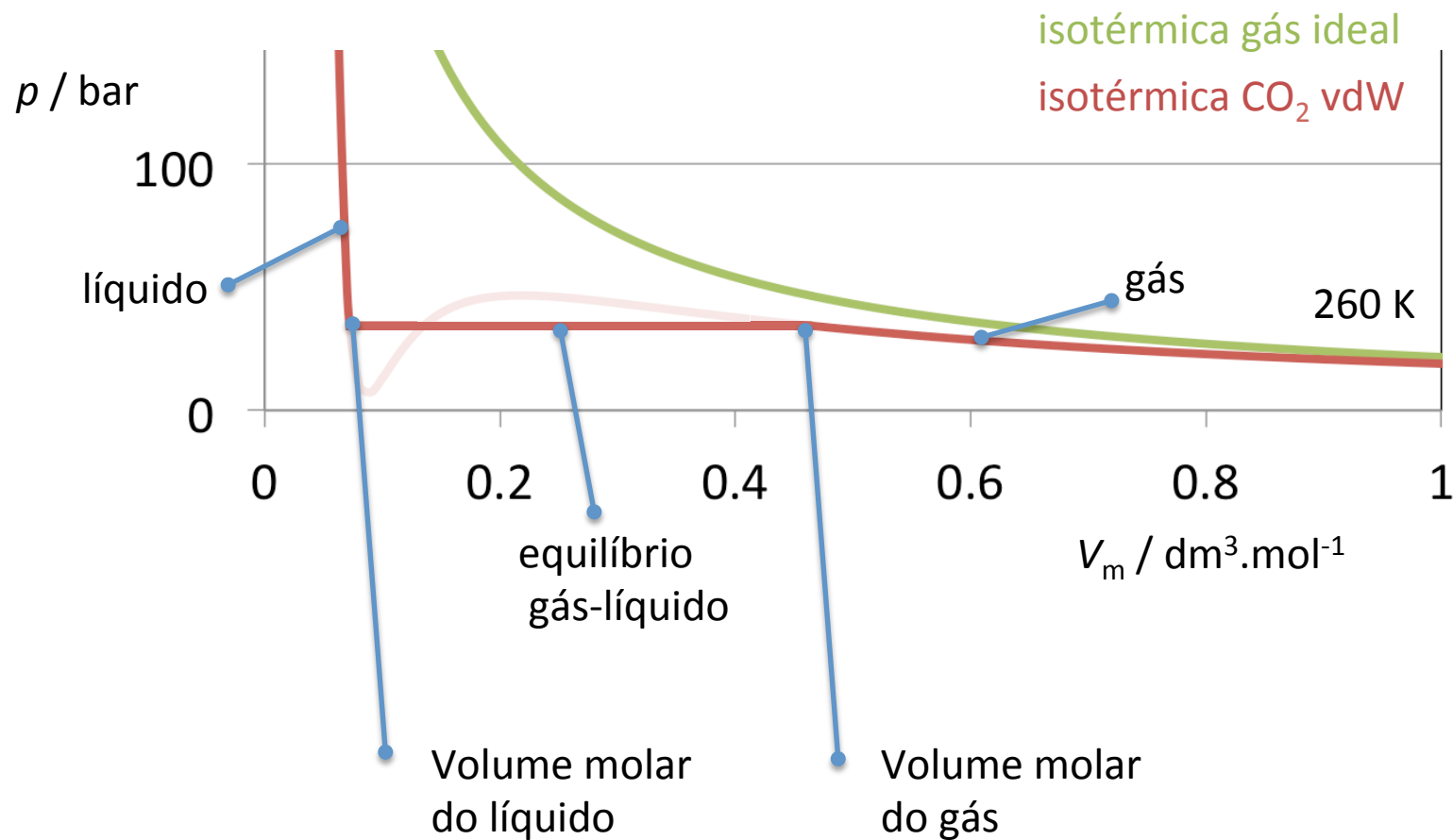
Equação de van der Waals : Região Equilíbrio Líquido - Gás



Equação de van der Waals : Região Equilíbrio Líquido - Gás



Equação de van der Waals : Região Equilíbrio Líquido - Gás



Equação de van der Waals

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT \quad (\text{van der Waals})$$

Definem-se variáveis reduzidas como $X_r = X/X_c$

Se escrevermos a EoS com base nessas variáveis e substituirmos a e b por

$$a = 27(RT_c)^2/64p_c \quad ; \quad b = RT_c/8p_c$$

obtem-se

$$(p_r + 3/V_r^2)(3V_r - 1) = 8T_r$$

A equação é universal dentro da aplicabilidade da EoS escolhida

Outras equações de estado (cúbicas)

$$pV_m = RT \quad (\text{ideal})$$

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT \quad (\text{van der Waals})$$

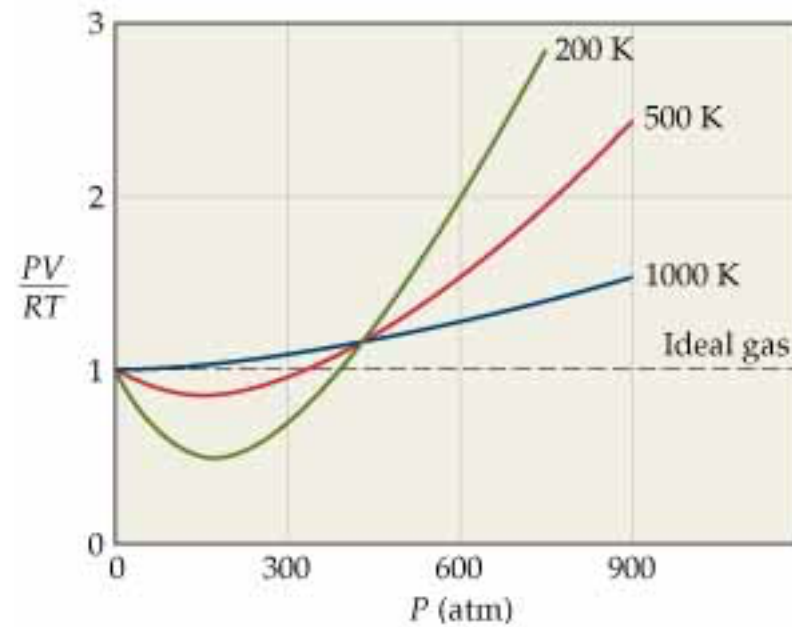
$$(p + a/(T^{1/2}V_m(V_m + b)))(V_m - b) = RT \quad (\text{Redlich-Kwong})$$

$$(p + a\alpha/(V_m^2 + 2bV_m - b^2))(V_m - b) = RT \quad (\text{Peng-Robinson})$$

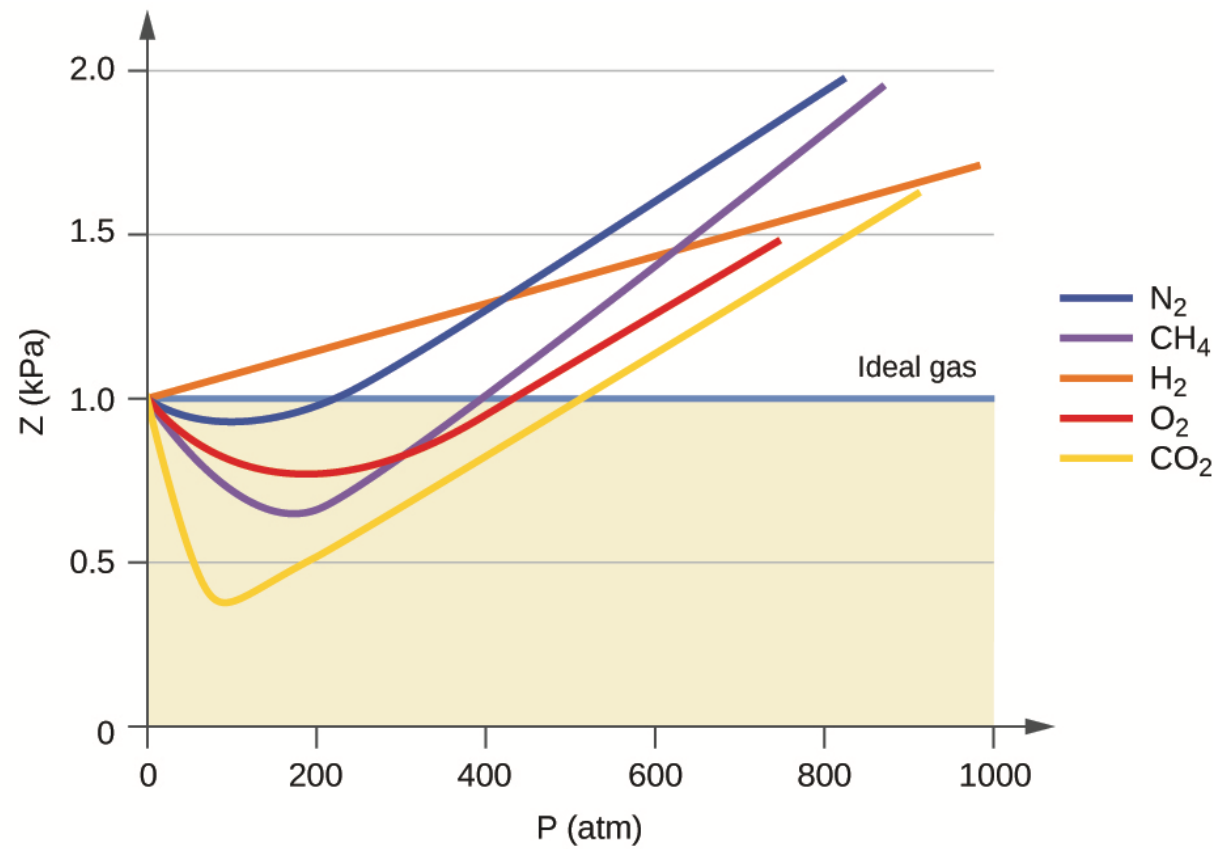
$$a, b = f(T_c, p_c); \alpha = f(\omega, T, T_c)$$

Factor de compressibilidade e equação de virial

factor de compressibilidade: $Z = V_m / V_m^{\text{ideal}} = p V_m / RT$



Factor de compressibilidade e equação de virial



Factor de compressibilidade e equação de virial

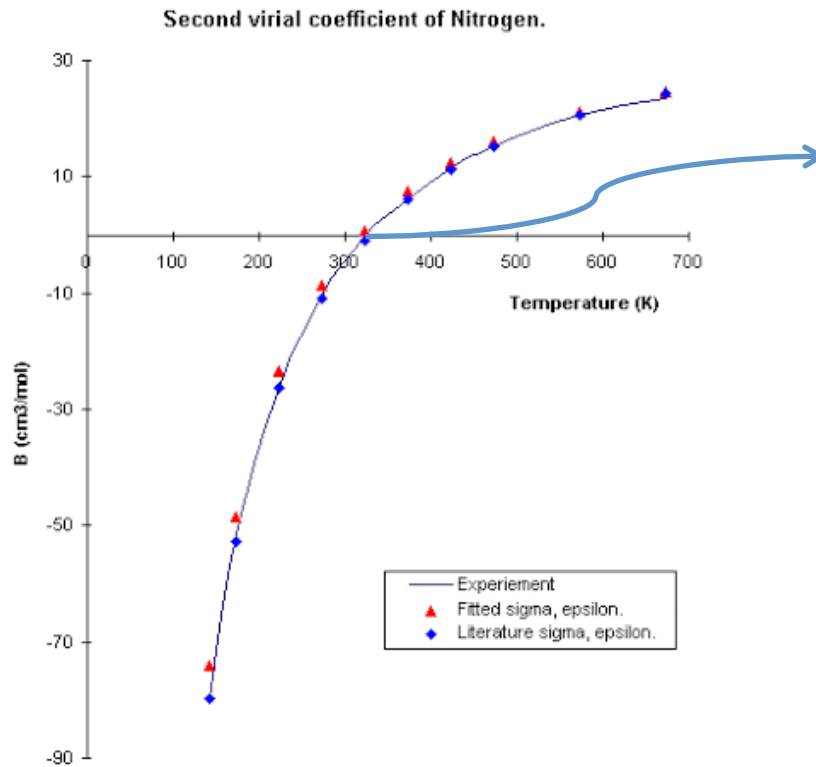
factor de compressibilidade: $Z = V_m / V_m^{\text{ideal}} = p V_m / RT$

equações de virial: $Z = 1 + B/V_m + C/V_m^2 + D/V_m^3 + \dots$ (Leiden)

$Z = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots$ (Berlim)

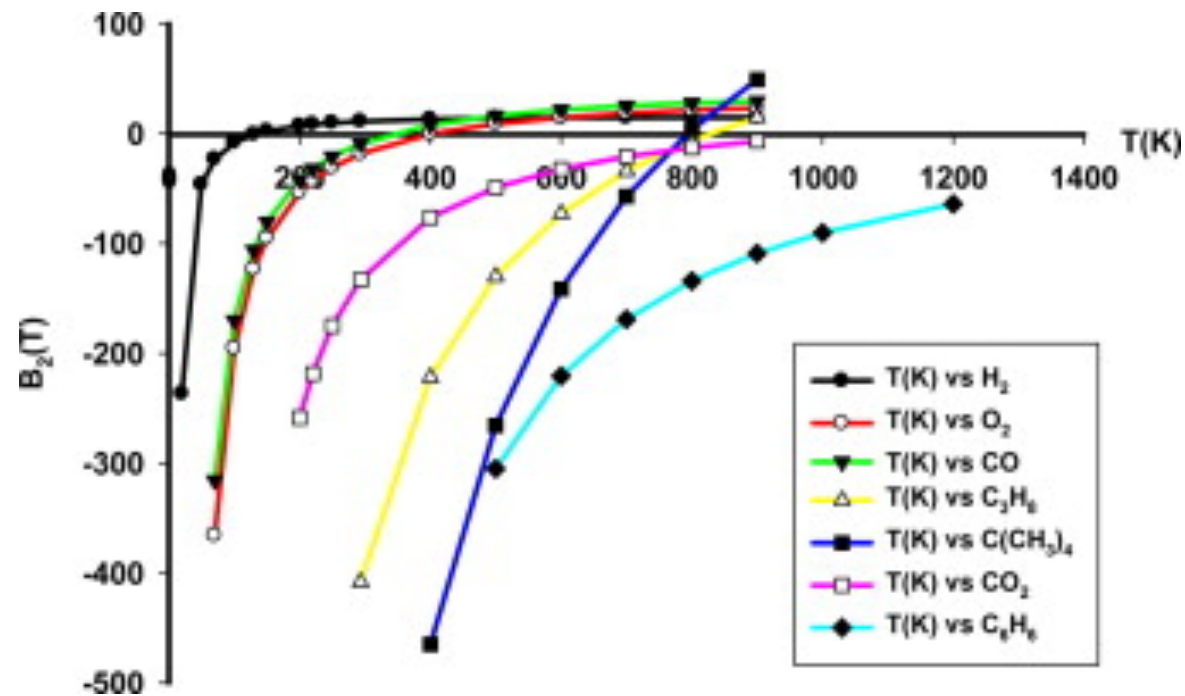
$$B' = B / RT \quad C' = C - B / (RT)^2$$

2º coeficiente de virial – variação com a temperatura

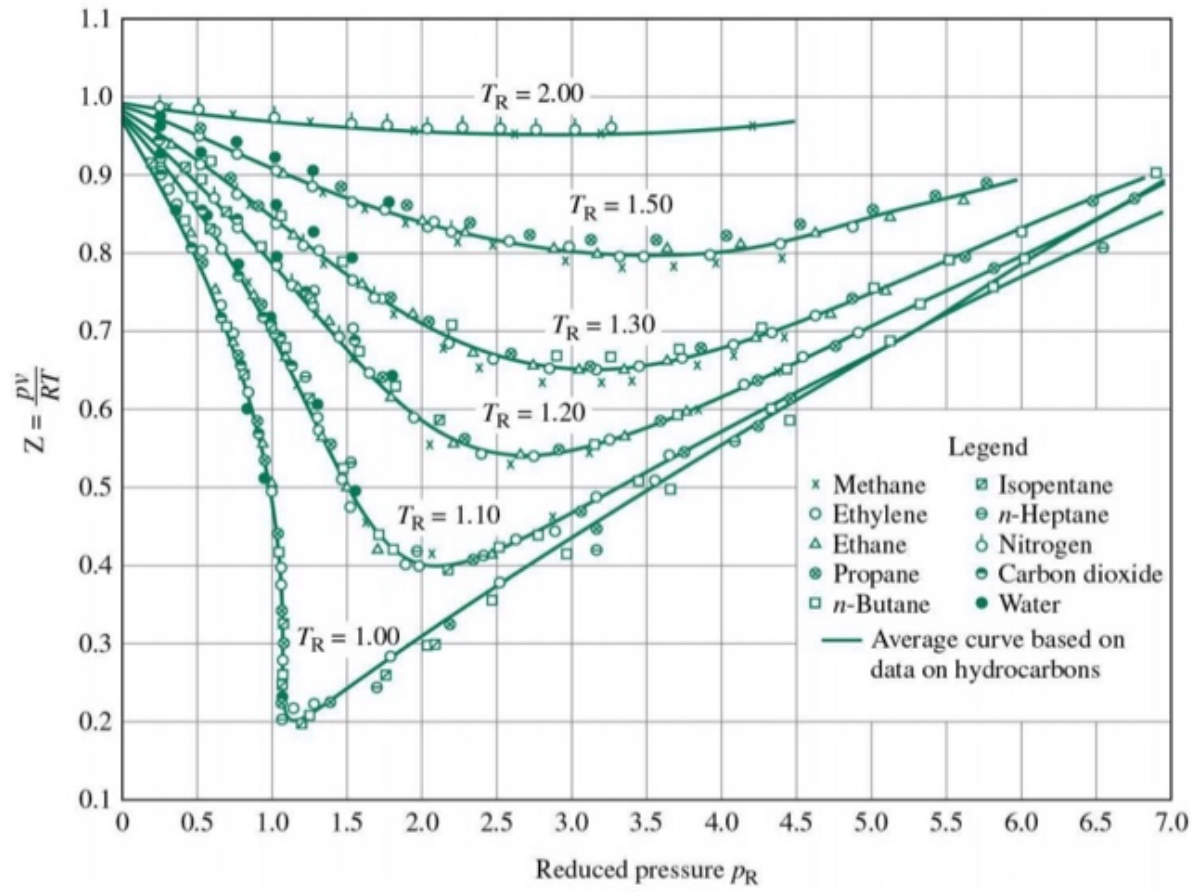


Temperatura de Boyle

2º coeficiente de virial – variação com a temperatura



Equação de virial e Princípio dos Estado Correspondentes (PEC)



Factor acêntrico de Pitzer

A maioria das moléculas não é esférica: nem a sua forma é esférica ou quasi-esférica, nem o campo eléctrico que geram à sua volta é esférico. Por isso o seu comportamento desvia-se do princípio dos estados correspondentes.

O factor acêntrico de Pitzer (ω) é um parâmetro que tenta corrigir o desvio à esfericidade das moléculas, de forma a que moléculas não esféricas obedeam ao princípio dos estados correspondentes.

Define-se como

$$\omega = -\log_{10}(p_r^{\text{sat}}) - 1 \text{ a } T_r = 0.7$$

para os gases monoatômicos $p_r^{\text{sat}} = 0.1$ quando $T_r = 0.7$ pelo que $\omega = 0$.

Factor acêntrico de Pitzer

Define-se como

$$\omega = -\log_{10}(p_r^{\text{sat}}) - 1 \text{ a } T_r = 0.7$$

Para gases monoatômicos

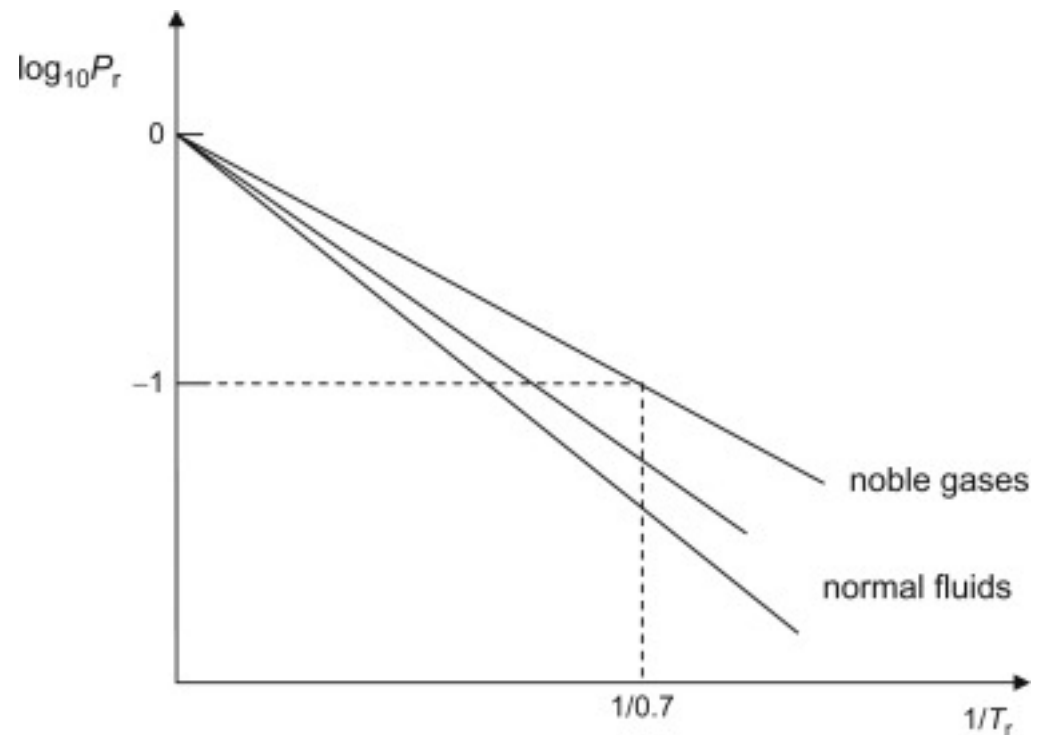
$$p_r^{\text{sat}} = 0.1 \text{ a } T_r = 0.7$$

$$\log_{10} \omega = 0.$$

Para gases não esféricos

$$p_r^{\text{sat}} < 0.1 \text{ a } T_r = 0.7$$

ω é uma medida desse desvio.



Fugacidade

(unidades de p)

$$f = \varphi p = \exp\left(\int_0^p \frac{V_m - V_m^{ideal}}{RT} dp\right) p$$

$$f = \varphi p = \exp\left(\int_0^p \frac{Z - 1}{p} dp\right) p$$