

Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo



Termodinâmica

Substância Pura



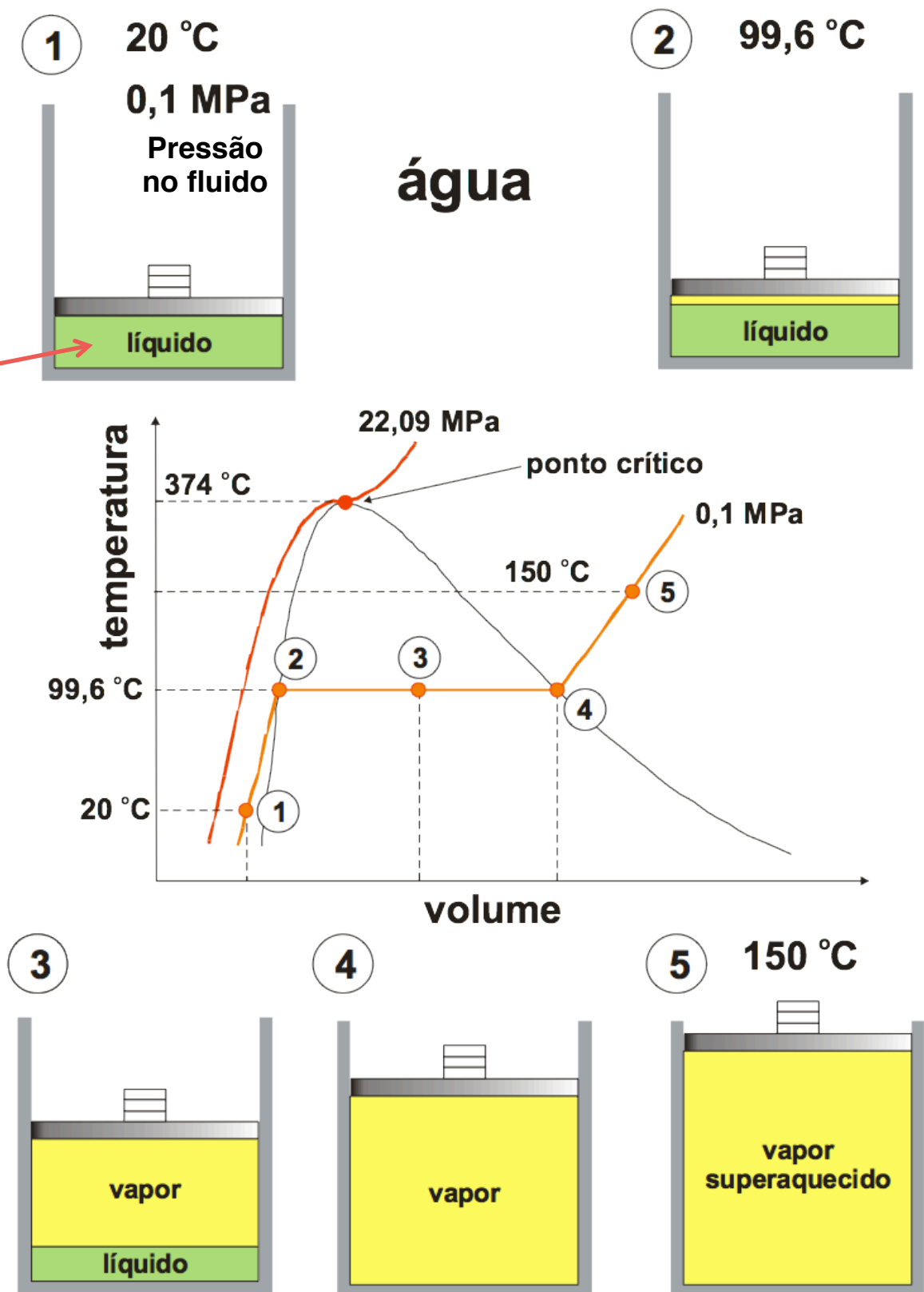
Diagramas de propriedades

Vamos elaborar um experimento para relacionar temperatura e volume específico a pressão constante.

Vamos medir a massa (cte), o volume ocupado pelo fluido e a temperatura à medida que aquecemos lentamente o recipiente.

Sempre observando o que há dentro do recipiente, calculamos o volume específico e marcamos o ponto T, v no diagrama.

Podemos repetir o experimento com outras pressões. Então, podemos ligar todos os pontos do “tipo 2” e “4” para delimitar a região de mudança de fase.

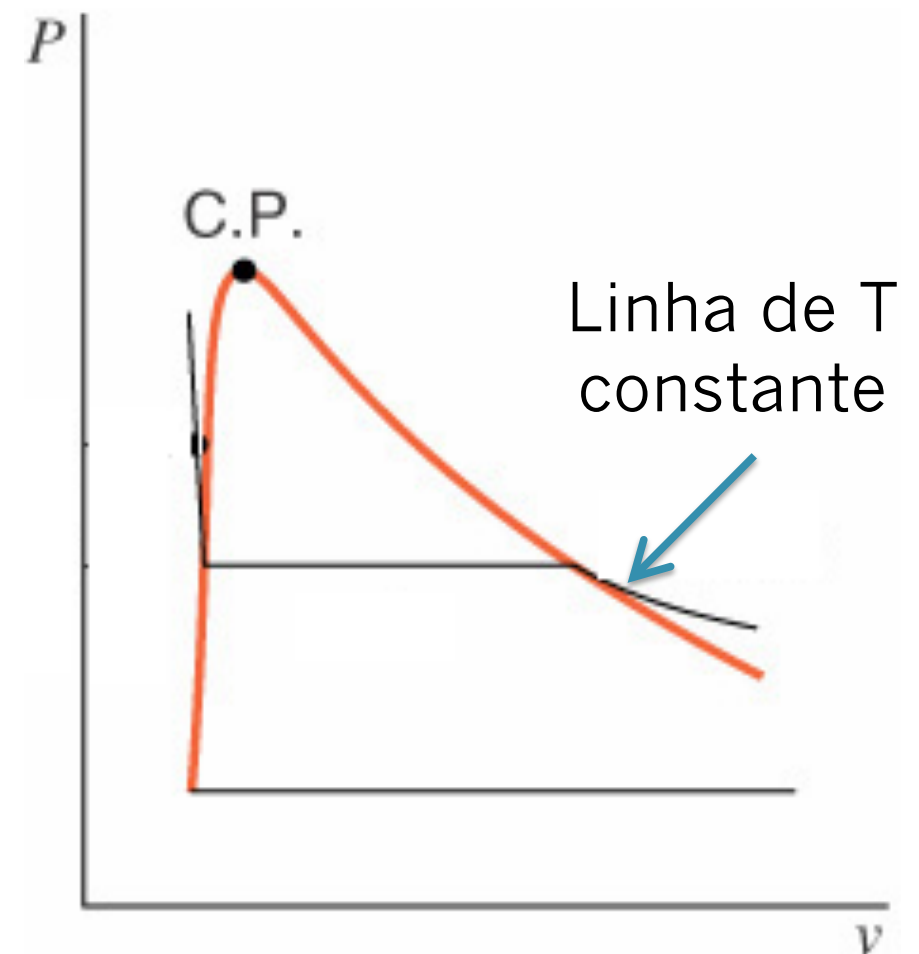




Diagramas de propriedades

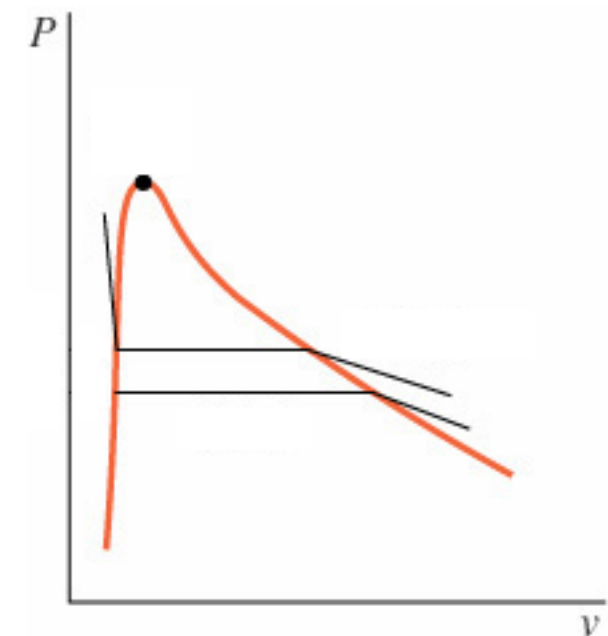
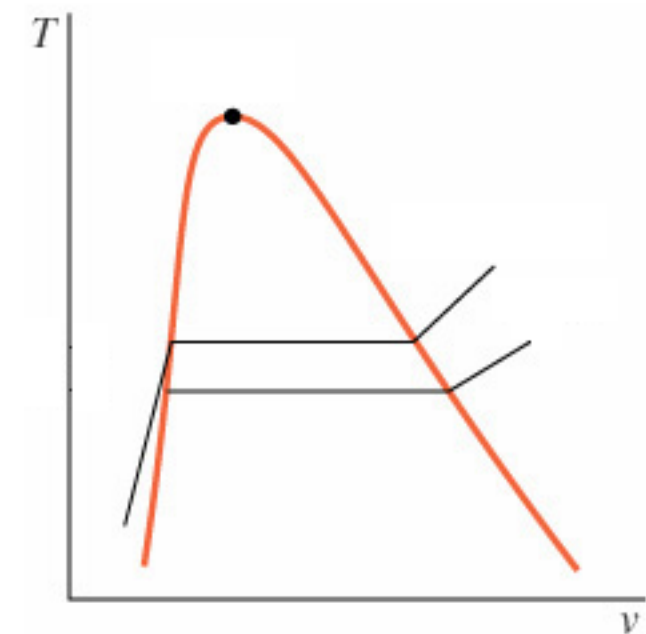
Podemos repetir o experimento só que mantendo a temperatura constante e variando a pressão. Marcamos agora o ponto P, v no diagrama.

Obtemos, então, diagrama com características similares ao $T-v$.

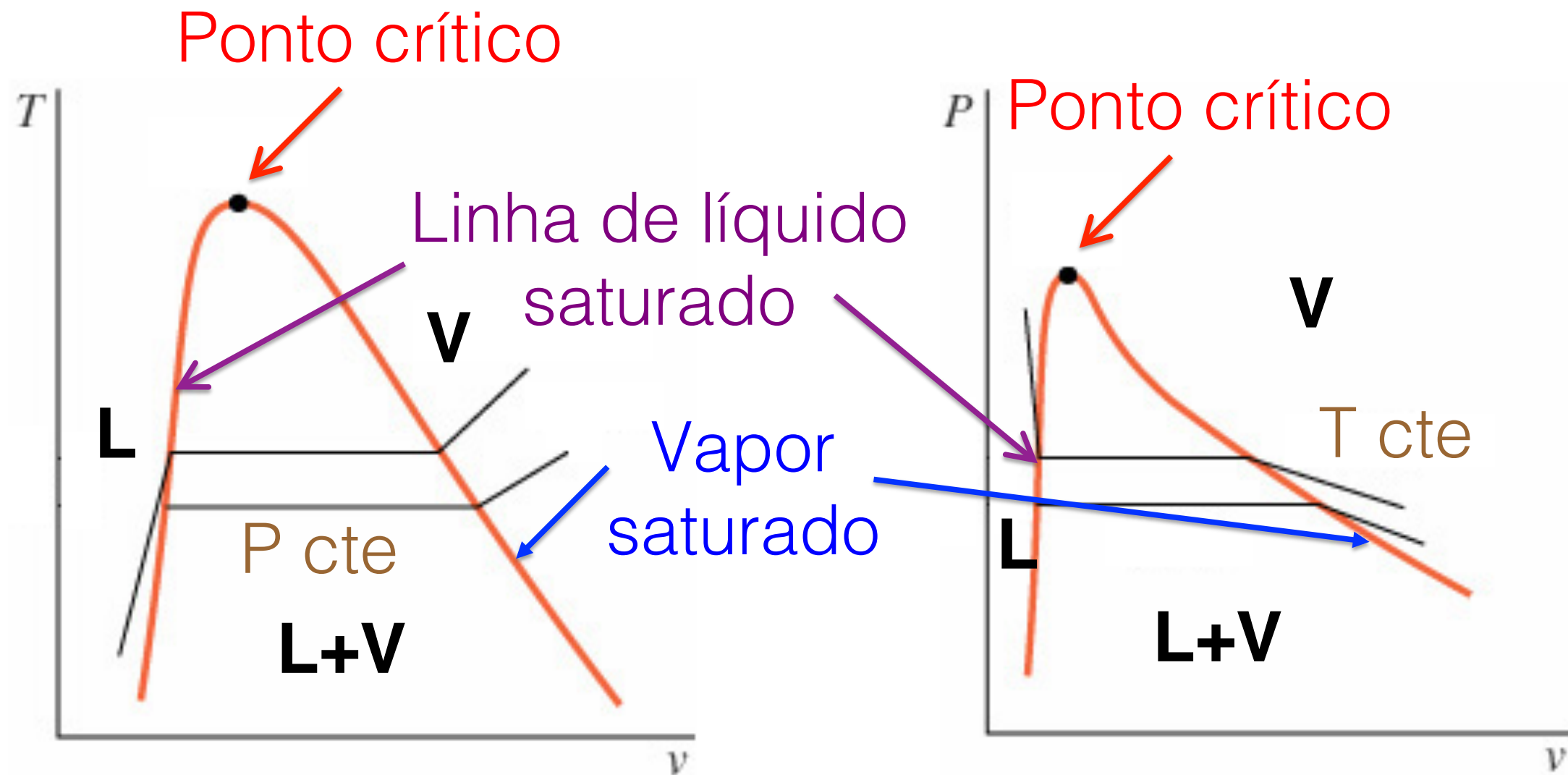




Observe nos dois diagramas as linhas de saturação, as isobáricas, as isotérmicas, o ponto crítico, as regiões de líquido comprimido, mistura líquido-vapor saturados e vapor superaquecido.



Diagramas de propriedades





Ponto crítico de algumas substâncias

	Temperatura /°C	Pressão / MPa	Volume / (m³/kg)
<i>Água</i>	374,14	22,09	0,003155
<i>Dióxido de carbono</i>	31,05	7,39	0,002143
<i>Oxigênio</i>	-118,35	5,08	0,002438
<i>Hidrogênio</i>	-239,85	1,30	0,032192

Diagramas de propriedades



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Em um ponto triplo três fases coexistem em equilíbrio.

As substâncias puras apresentam vários pontos triplos, mas só um em que líquido, sólido e gás coexistem.

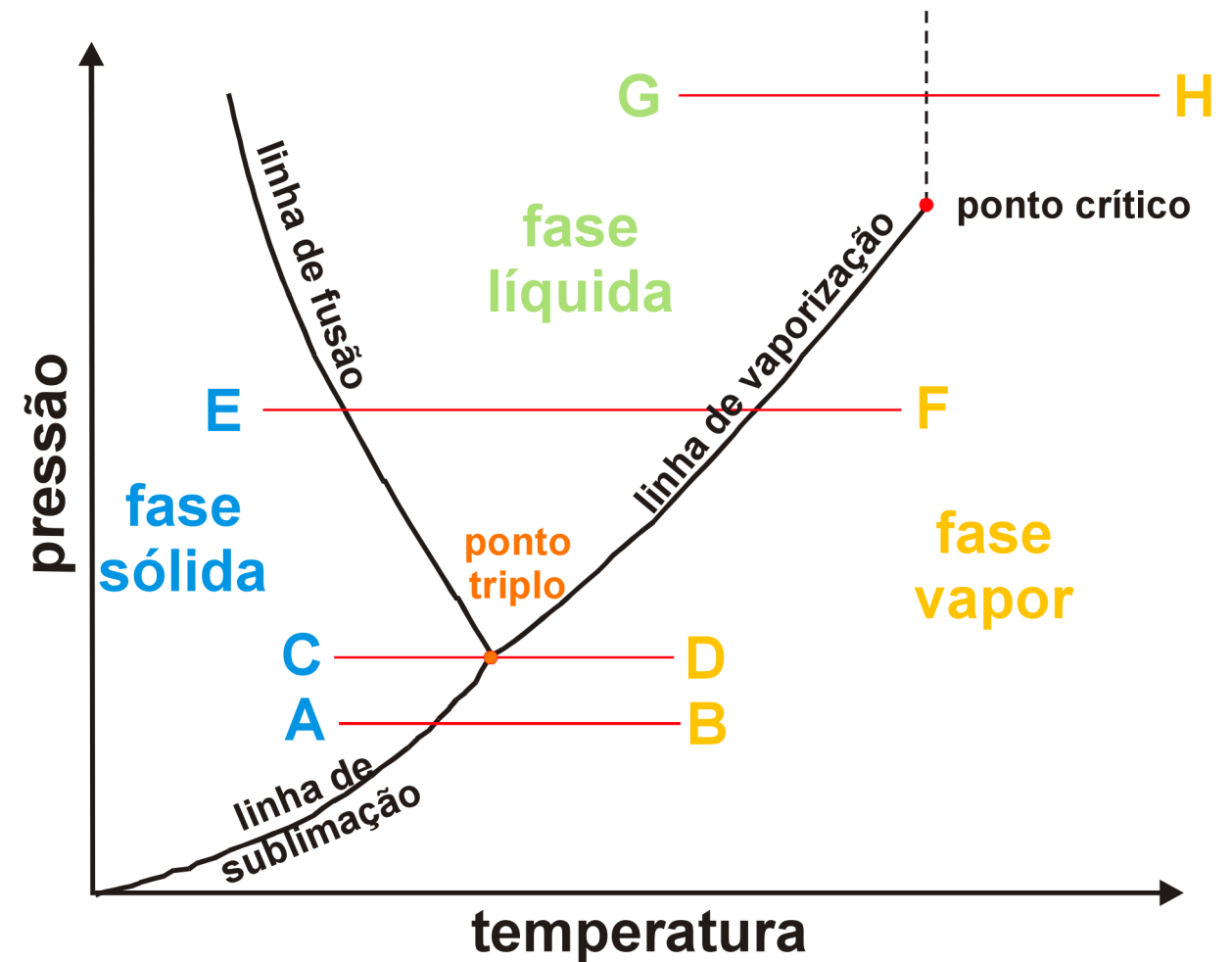
Processos:

A B mudança de sólido para gás;

C D mudança de sólido para gás, passando pelas três fases;

E F mudança de sólido para gás, passando pela fase líquida;

G H mudança de estado sem mudança de fase.





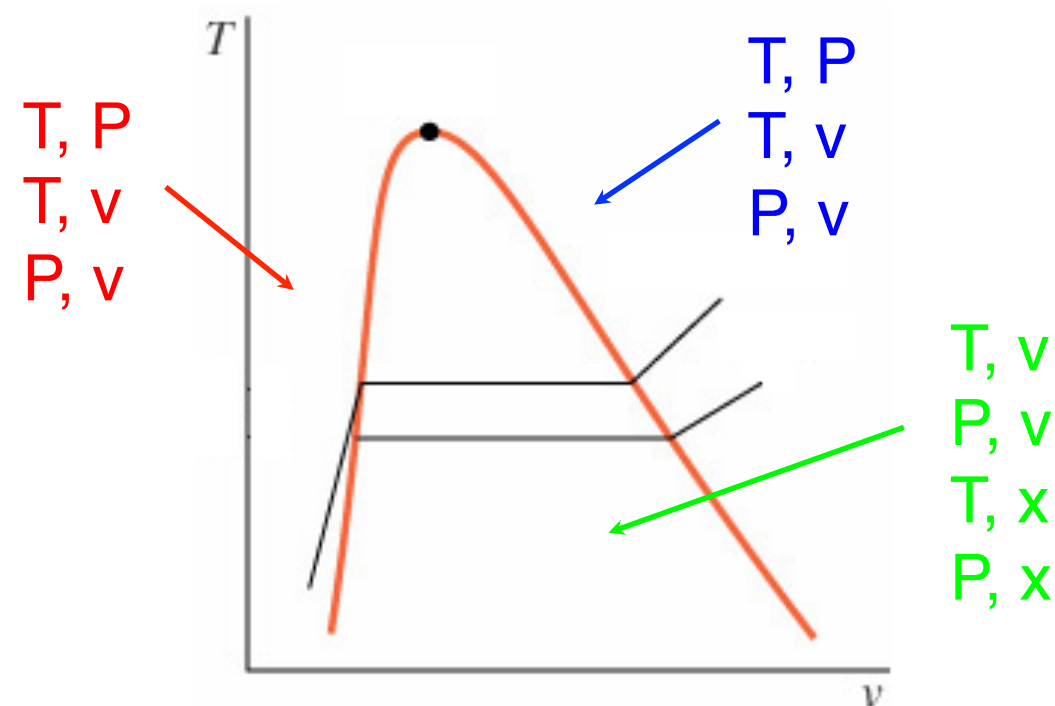
Ponto triplo de algumas substâncias

	Temperatura /°C	Pressão / kPa
Água	0,01	0,6113
Dióxido de carbono	-56,4	520,8
Oxigênio	-219	0,15
Hidrogênio	-259	7,194

Propriedades independentes

• Substância pura compressível simples: substância pura na ausência de movimento, ação da gravidade, efeitos de superfície, magnéticos ou elétricos.

Para definir o estado dessa substância precisamos conhecer duas propriedades intensivas independentes.





A propriedade título

Cálculo de propriedades de uma mistura líquido-vapor saturados

❖ **Título**: razão entre a massa de vapor e a massa total da mistura.

$$x = \frac{m_{vap}}{m_{liq} + m_{vap}} \quad 0 \leq x \leq 1$$

$x = 0 \Rightarrow$ apenas líquido saturado

$x = 1 \Rightarrow$ apenas vapor saturado

$$v = (1 - x)v_l + xv_v$$

ou

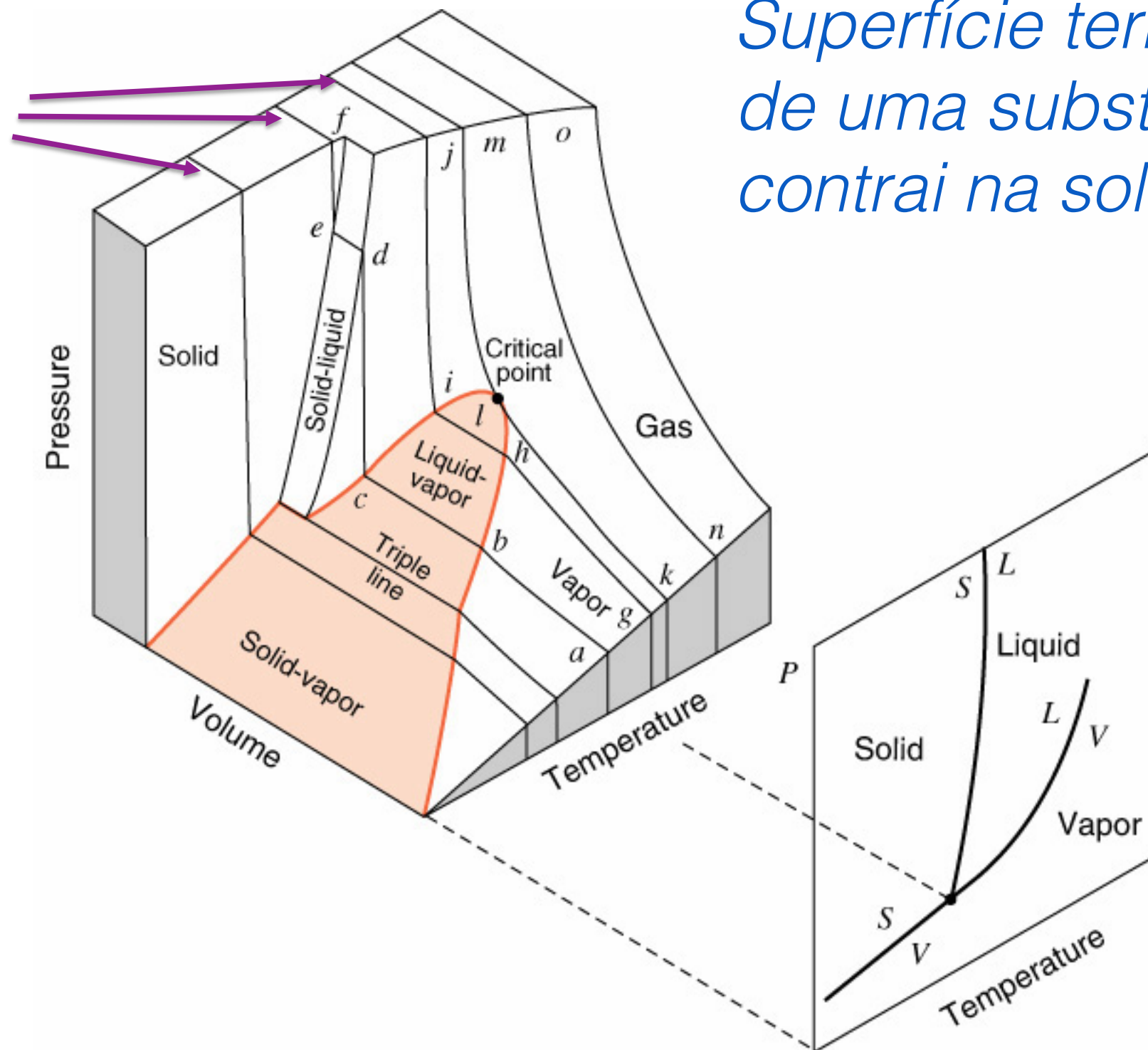
$$v = v_l + xv_{lv}$$

Sendo v_l o volume específico do líquido saturado, v_v o do vapor saturado e v_{lv} a diferença entre o primeiro e o segundo.

Diagrama de propriedades

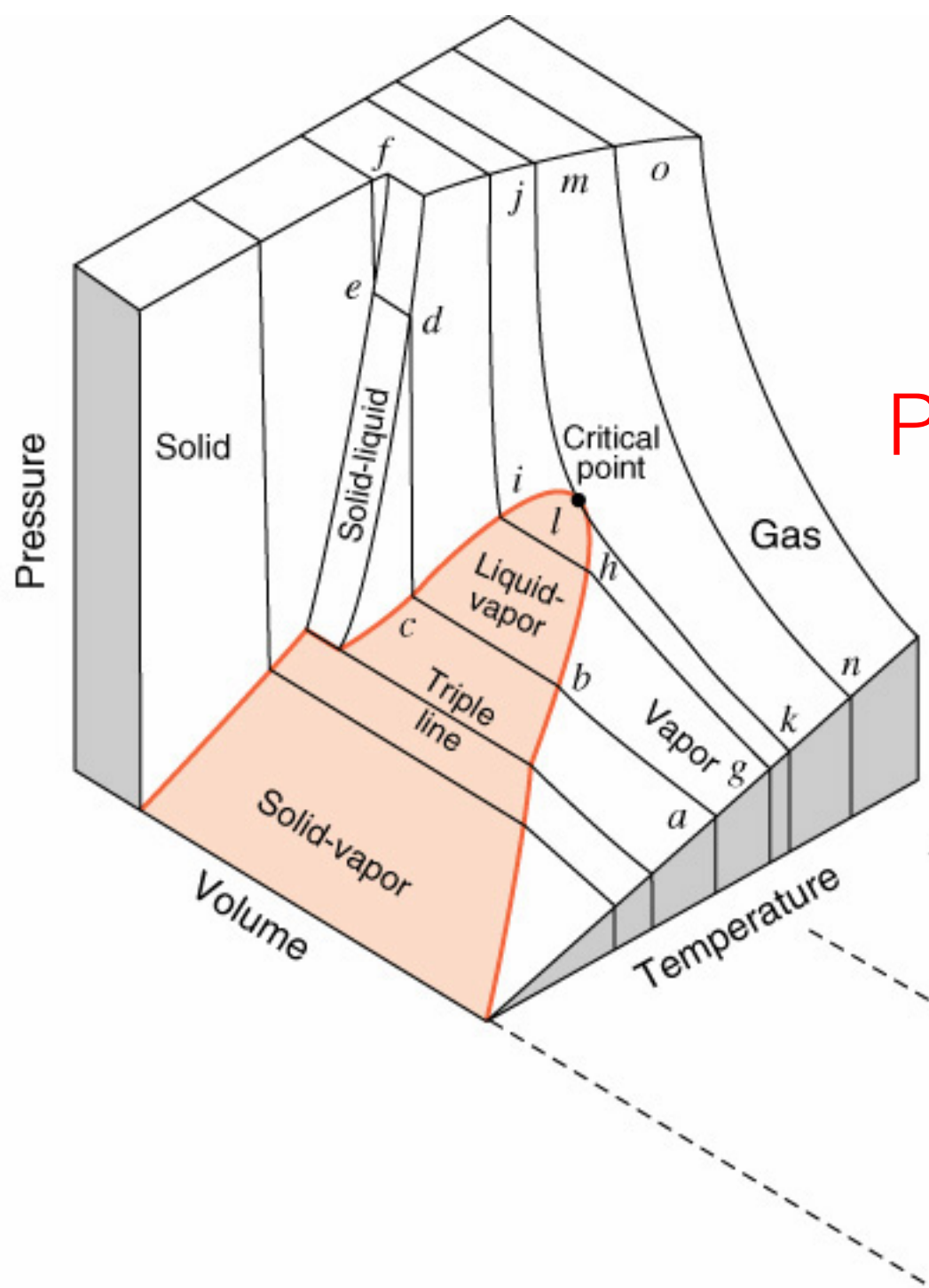


Processos à
T cte

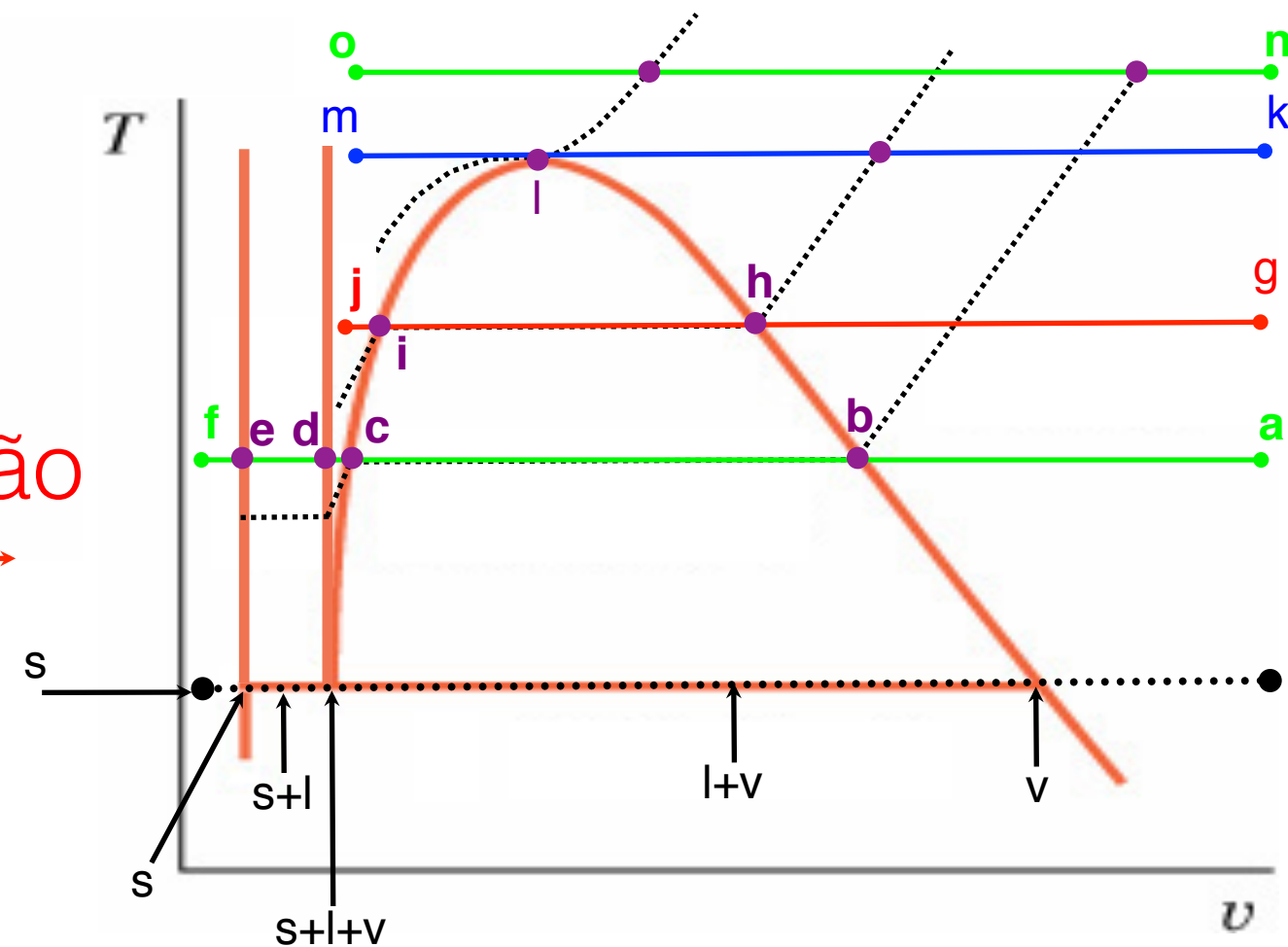


*Superfície termodinâmica
de uma substância que
contrai na solidificação*

Diagrama de propriedades



Projeção

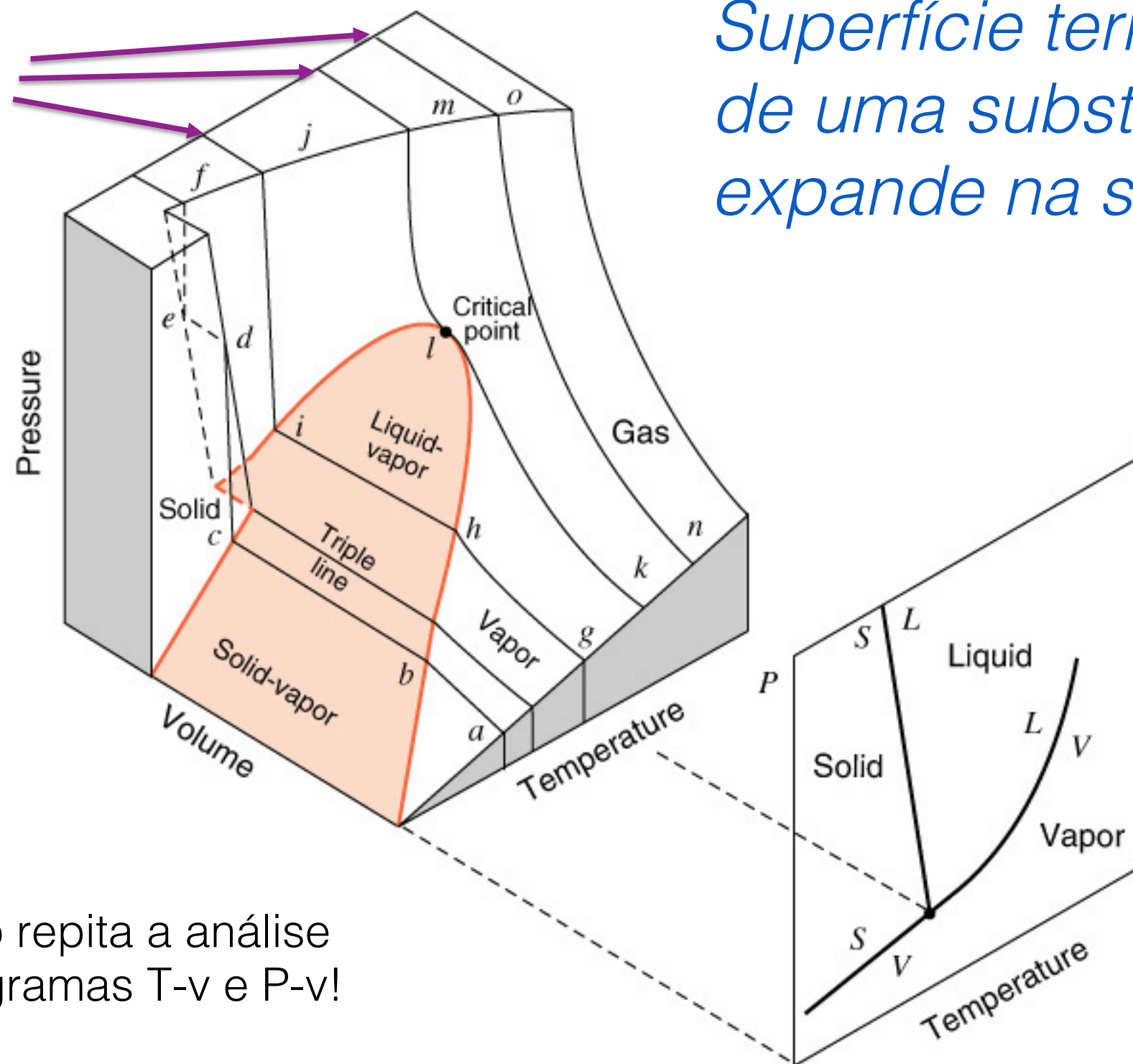


Como exercício repita a análise anterior em um diagrama P-v!

Diagrama de propriedades



Processos à
 T cte



*Superfície termodinâmica
de uma substância que
expande na solidificação*

Como exercício repita a análise anterior em diagramas T-v e P-v!



Propriedades termodinâmicas da água: vapor superaquecido

T saturação a P



P e T são as variáveis independentes

T (°C)	P = 500 kPa (151,86 °C)				P = 600 kPa (158,85 °C)				P = 800 kPa (170,43 °C)			
	v	u	h	s	v	u	h	s	v	u	h	s
Sat.	0,37489	2561,2	2748,7	6,8212	0,31567	2567,4	2756,8	6,7600	0,24043	2576,8	2769,1	6,6627
200	0,42492	2642,9	2855,4	7,0592	0,35202	2638,9	2850,1	6,9665	0,26080	2630,6	2839,2	6,8158
250	0,47436	2723,5	2960,7	7,2708	0,39383	2720,9	2957,2	7,1816	0,29314	2715,5	2950,0	7,0384
300	0,52256	2802,9	3064,2	7,4598	0,43437	2801,0	3061,6	7,3723	0,32411	2797,1	3056,4	7,2327
350	0,57012	2882,6	3167,6	7,6328	0,47424	2881,1	3165,7	7,5463	0,35439	2878,2	3161,7	7,4088
400	0,61728	2963,2	3271,8	7,7937	0,51372	2962,0	3270,2	7,7078	0,38426	2959,7	3267,1	7,5715
500	0,71093	3128,4	3483,8	8,0872	0,59199	3127,6	3482,7	8,0020	0,44331	3125,9	3480,6	7,8672
600	0,80406	3299,6	3701,7	8,3521	0,66974	3299,1	3700,9	8,2673	0,50184	3297,9	3699,4	8,1332
700	0,89691	3477,5	3926,0	8,5952	0,74720	3477,1	3925,4	8,5107	0,56007	3476,2	3924,3	8,3770
800	0,98959	3662,2	4157,0	8,8211	0,82450	3661,8	4156,5	8,7367	0,61813	3661,1	4155,7	8,6033
900	1,08217	3853,6	4394,7	9,0329	0,90169	3853,3	4394,4	8,9485	0,67610	3852,8	4393,6	8,8153
1000	1,17469	4051,8	4639,1	9,2328	0,97883	4051,5	4638,8	9,1484	0,73401	4051,0	4638,2	9,0153
1100	1,26718	4256,3	4889,9	9,4224	1,05594	4256,1	4889,6	9,3381	0,79188	4255,6	4889,1	9,2049
1200	1,35964	4466,8	5146,6	9,6028	1,13302	4466,5	5146,3	9,5185	0,84974	4466,1	5145,8	9,3854
1300	1,45210	4682,5	5408,6	9,7749	1,21009	4682,3	5408,3	9,6906	0,90758	4681,8	5407,9	9,5575

Tabelas de propriedades



Propriedades termodinâmicas da água: saturação

f(T)

Temp. °C	Pressão kPa	Volume específico m ³ / kg		Energia interna kJ / kg		Entalpia kJ / kg		Entropia kJ / (kg.K)	
		Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor
0,01	0,6113	0,001000	206,132	0,00	2375,3	0,00	2501,3	0,0000	9,1562
5	0,8721	0,001000	147,118	20,97	2382,2	20,98	2510,5	0,0761	9,0257
10	1,2276	0,001000	106,377	41,99	2389,2	41,99	2519,7	0,1510	8,9007
15	1,7051	0,001001	77,925	62,98	2396,0	62,98	2528,9	0,2245	8,7813
20	2,3385	0,001002	57,790	83,94	2402,9	83,94	2538,1	0,2966	8,6671
25	3,1691	0,001003	43,359	104,86	2409,8	104,87	2547,2	0,3673	8,5579
30	4,2461	0,001004	32,893	125,77	2416,6	125,77	2556,2	0,4369	8,4533
35	5,6280	0,001006	25,216	146,65	2423,4	146,66	2565,3	0,5052	8,3530
40	7,3837	0,001008	19,523	167,53	2430,1	167,54	2574,3	0,5724	8,2569
45	9,5934	0,001010	15,258	188,41	2436,8	188,42	2583,2	0,6386	8,1647
50	12,350	0,001012	12,032	209,30	2443,5	209,31	2592,1	0,7037	8,0762
55	15,758	0,001015	9,568	230,19	2450,1	230,20	2600,9	0,7679	7,9912
60	19,941	0,001017	7,671	251,09	2456,6	251,11	2609,6	0,8311	7,9095
65	25,033	0,001020	6,197	272,00	2463,1	272,03	2618,2	0,8934	7,8309
70	31,188	0,001023	5,042	292,93	2469,5	292,96	2626,8	0,9548	7,7552
75	38,578	0,001026	4,131	313,87	2475,9	313,91	2635,3	1,0154	7,6824
80	47,390	0,001029	3,407	334,84	2482,2	334,88	2643,7	1,0752	7,6121
85	57,834	0,001032	2,828	355,82	2488,4	355,88	2651,9	1,1342	7,5444
90	70,139	0,001036	2,361	376,82	2494,5	376,90	2660,1	1,1924	7,4790
95	84,554	0,001040	1,982	397,86	2500,6	397,94	2668,1	1,2500	7,4158
	MPa								
100	0,10135	0,001044	1,6729	418,91	2506,5	419,02	2676,0	1,3068	7,3548
105	0,12082	0,001047	1,4194	440,00	2512,3	440,13	2683,8	1,3629	7,2958
110	0,14328	0,001052	1,2102	461,12	2518,1	461,27	2691,5	1,4184	7,2386
115	0,16906	0,001056	1,0366	482,28	2523,7	482,46	2699,0	1,4733	7,1832
120	0,19853	0,001060	0,8919	503,48	2529,2	503,69	2706,3	1,5275	7,1295
125	0,23210	0,001065	0,77059	524,72	2534,6	524,96	2713,5	1,5812	7,0774

P e T são dependentes



Propriedades termodinâmicas da água: saturação

f(P)

Pressão kPa	Temp. °C	Volume específico m ³ / kg		Energia interna kJ / kg		Entalpia kJ / kg		Entropia kJ / (kg.K)	
		Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor
0,6113	0,01	0,001000	206,132	0	2375,3	0,00	2501,3	0	9,1562
1,0	6,98	0,001000	129,208	29,29	2385,0	29,29	2514,2	0,1059	8,9756
1,5	13,03	0,001001	87,980	54,70	2393,3	54,70	2525,3	0,1956	8,8278
2,0	17,50	0,001001	67,004	73,47	2399,5	73,47	2533,5	0,2607	8,7236
2,5	21,08	0,001002	54,254	88,47	2404,4	88,47	2540,0	0,3120	8,6431
3,0	24,08	0,001003	45,665	101,03	2408,5	101,03	2545,5	0,3545	8,5775
4,0	28,96	0,001004	34,800	121,44	2415,2	121,44	2554,4	0,4226	8,4746
5,0	32,88	0,001005	28,193	137,79	2420,5	137,79	2561,4	0,4763	8,3950
7,5	40,29	0,001008	19,238	168,76	2430,5	168,77	2574,8	0,5763	8,2514
10,0	45,81	0,001010	14,674	191,79	2437,9	191,81	2584,6	0,6492	8,1501
15,0	53,97	0,001014	10,022	225,90	2448,7	225,91	2599,1	0,7548	8,0084
20,0	60,06	0,001017	7,649	251,35	2456,7	251,38	2609,7	0,8319	7,9085
25,0	64,97	0,001020	6,204	271,88	2463,1	271,90	2618,2	0,8930	7,8313
30,0	69,10	0,001022	5,229	289,18	2468,4	289,21	2625,3	0,9439	7,7686
40,0	75,87	0,001026	3,993	317,51	2477,0	317,55	2636,7	1,0258	7,6700
50,0	81,33	0,001030	3,240	340,42	2483,8	340,47	2645,9	1,0910	7,5939
75,0	91,77	0,001037	2,217	384,29	2496,7	384,36	2663,0	1,2129	7,4563
MPa									
0,100	99,62	0,001043	1,6940	417,33	2506,1	417,44	2675,5	1,3025	7,3593
0,125	105,99	0,001048	1,3749	444,16	2513,5	444,30	2685,3	1,3739	7,2843
0,150	111,37	0,001053	1,1593	466,92	2519,6	467,08	2693,5	1,4335	7,2232
0,175	116,06	0,001057	1,0036	486,78	2524,9	486,97	2700,5	1,4848	7,1717
0,200	120,23	0,001061	0,8857	504,47	2529,5	504,68	2706,6	1,5300	7,1271

Tabelas de propriedades



Propriedades termodinâmicas da água: líquido comprimido

Baixa resolução

T saturação a P



T (°C)	P = 5,00 MPa (263,99 °C)				P = 10,00 MPa (311,06 °C)				P = 15,00 MPa (342,24 °C)			
	v	u	h	s	v	u	h	s	v	u	h	s
Sat.	0,0012859	1147,78	1154,21	2,9201	0,0014524	1393,00	1407,53	3,3595	0,0016581	1585,58	1610,45	3,6847
0	0,0009977	0,03	5,02	0,0001	0,0009952	0,10	10,05	0,0003	0,0009928	0,15	15,04	0,0004
20	0,0009995	83,64	88,64	0,2955	0,0009972	83,35	93,32	0,2945	0,0009950	83,05	97,97	0,2934
40	0,0010056	166,93	171,95	0,5705	0,0010034	166,33	176,36	0,5685	0,0010013	165,73	180,75	0,5665
60	0,0010149	250,21	255,28	0,8284	0,0010127	249,34	259,47	0,8258	0,0010105	248,49	263,65	0,8231
80	0,0010268	333,69	338,83	1,0719	0,0010245	332,56	342,81	1,0687	0,0010222	331,46	346,79	1,0655
100	0,0010410	417,50	422,71	1,3030	0,0010385	416,09	426,48	1,2992	0,0010361	414,72	430,26	1,2954
120	0,0010576	501,79	507,07	1,5232	0,0010549	500,07	510,61	1,5188	0,0010522	498,39	514,17	1,5144
140	0,0010768	586,74	592,13	1,7342	0,0010737	584,67	595,40	1,7291	0,0010707	582,64	598,70	1,7241
160	0,0010988	672,61	678,10	1,9374	0,0010953	670,11	681,07	1,9316	0,0010918	667,69	684,07	1,9259
180	0,0011240	759,62	765,24	2,1341	0,0011199	756,63	767,83	2,1274	0,0011159	753,74	770,48	2,1209
200	0,0011530	848,08	853,85	2,3254	0,0011480	844,49	855,97	2,3178	0,0011433	841,04	858,18	2,3103
220	0,0011866	938,43	944,36	2,5128	0,0011805	934,07	945,88	2,5038	0,0011748	929,89	947,52	2,4952
240	0,0012264	1031,34	1037,47	2,6978	0,0012187	1025,94	1038,13	2,6872	0,0012114	1020,82	1038,99	2,6770
260	0,0012748	1127,92	1134,30	2,8829	0,0012645	1121,03	1133,68	2,8698	0,0012550	1114,59	1133,41	2,8575
280					0,0013216	1220,90	1234,11	3,0547	0,0013084	1212,47	1232,09	3,0392
300					0,0013972	1328,34	1342,31	3,2468	0,0013770	1316,58	1337,23	3,2259
320									0,0014724	1431,05	1453,13	3,4246
340									0,0016311	1567,42	1591,88	3,6545



• Equação de estado: expressão que relaciona pressão, temperatura e volume específico de uma substância.

Gás perfeito ou ideal

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

Constante universal dos gases:

n = Número de mols.

$$\bar{R} = 8,314 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$$

$$PV = mRT$$

Constante do gás:

M = Massa molecular do gás

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

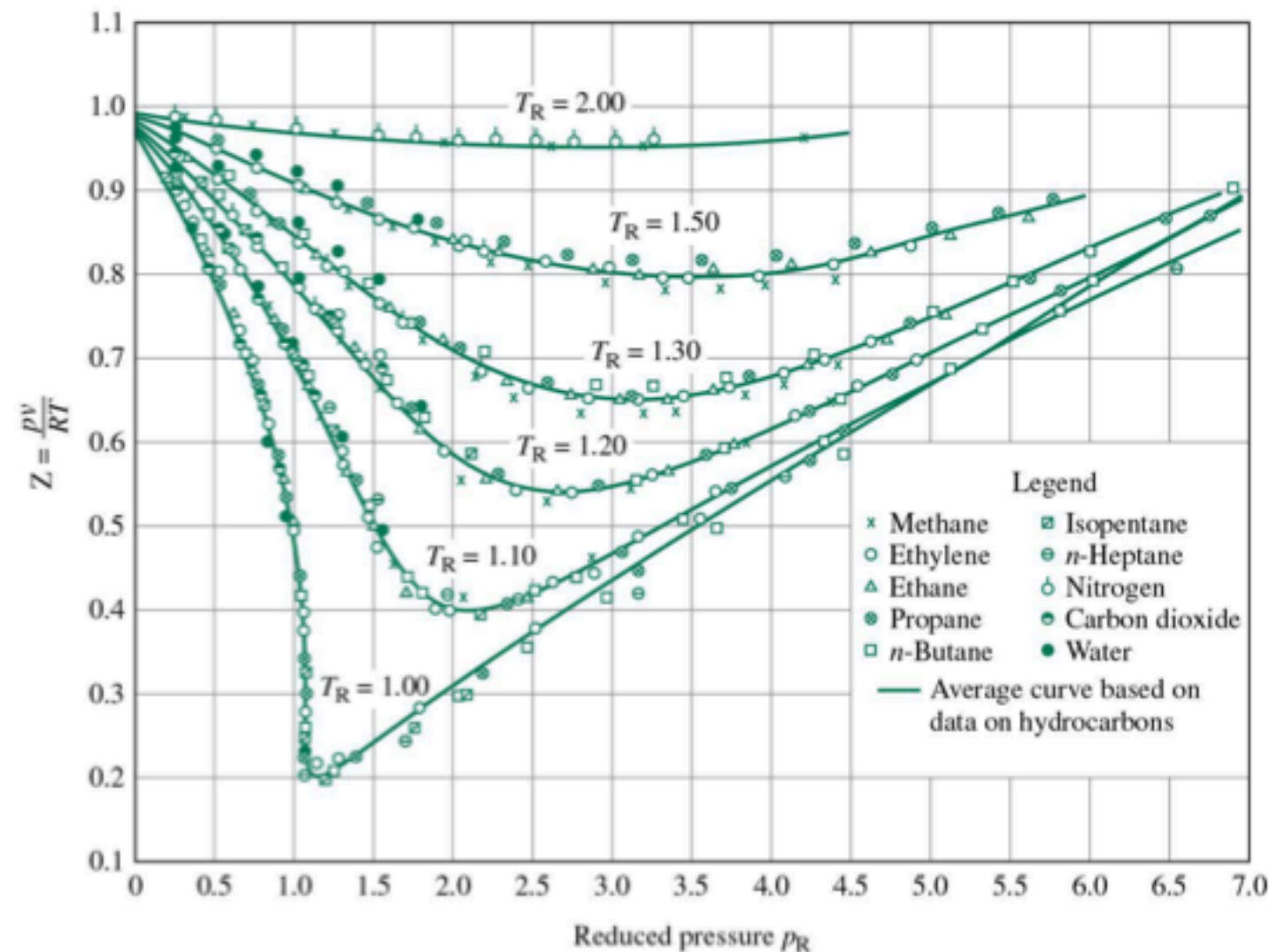
$$Pv = RT$$

Fator de compressibilidade



Quando é válido o modelo de gás perfeito?

Para responder à pergunta precisamos definir o fator de compressibilidade (Z).



$$Z = \frac{Pv}{RT}$$

$$p_R = \frac{P}{P_c} = \textit{pressão reduzida}$$

$$T_R = \frac{T}{T_c} = \textit{temperatura reduzida}$$

- ◆ A baixas pressões o gás se comporta como perfeito independente da temperatura;
- ◆ A altas temperaturas ($T_R \geq 2$) o gás se comporta como perfeito, a menos quando $P_R \gg 1$;
- ◆ O desvio do comportamento de gás perfeito é maior próximo do ponto crítico.

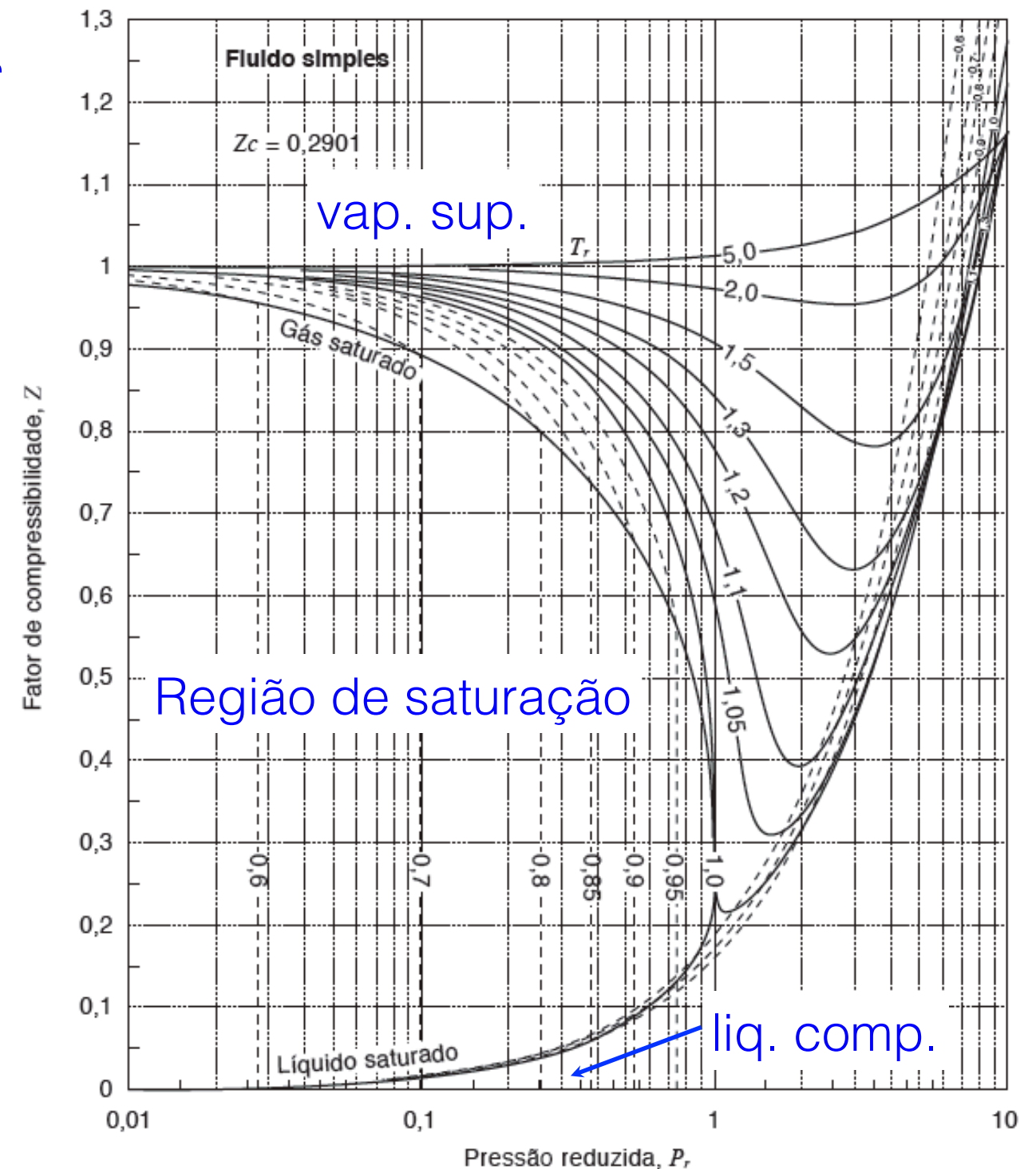
Diagrama de compressibilidade



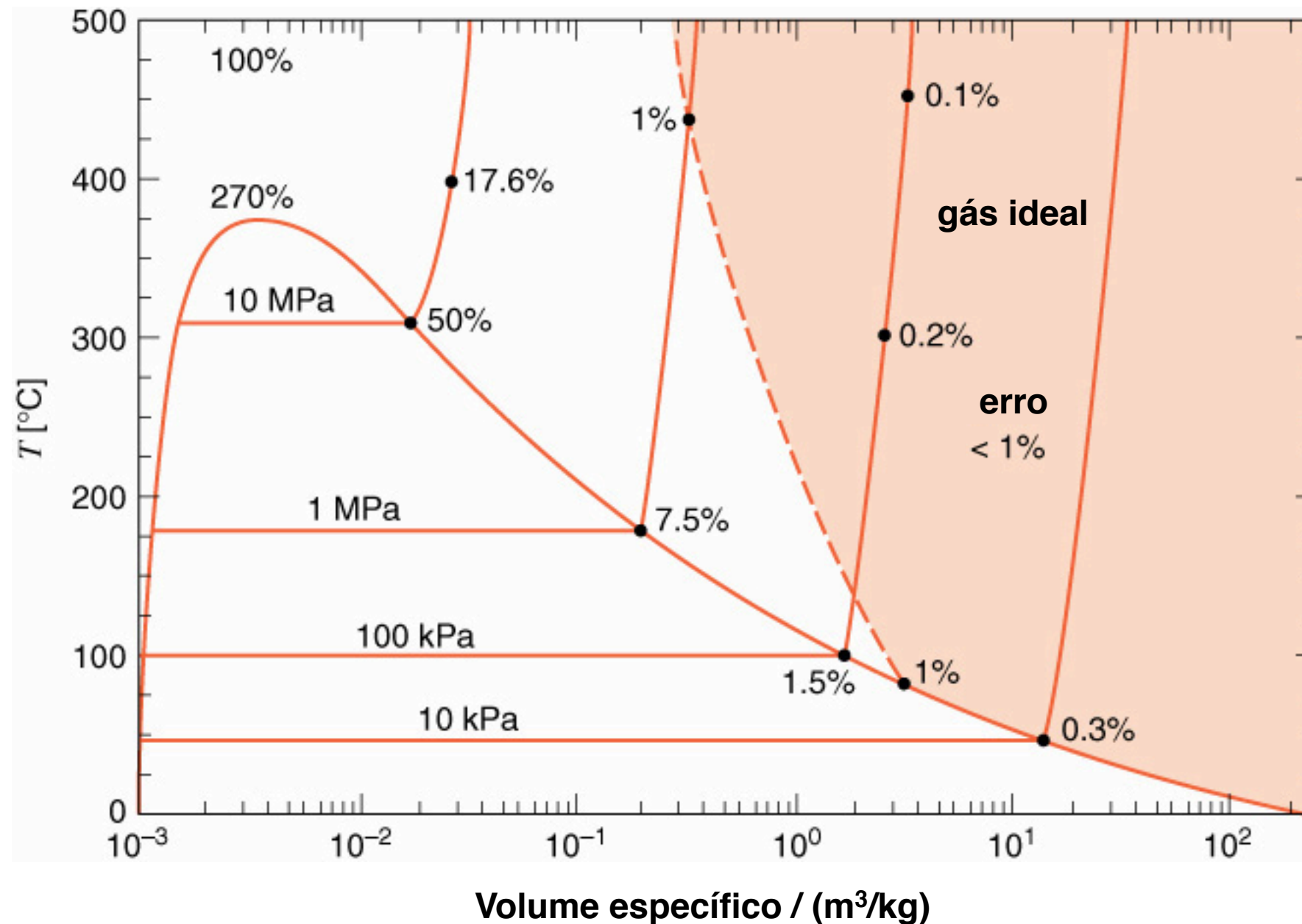
Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Caso não haja dados experimentais P - v - T para uma substância em uma dada região, podemos usar o Diagrama Generalizado de Compressibilidade!

Os resultados assim obtidos são aproximados e particularmente aplicáveis a substâncias com moléculas simples.



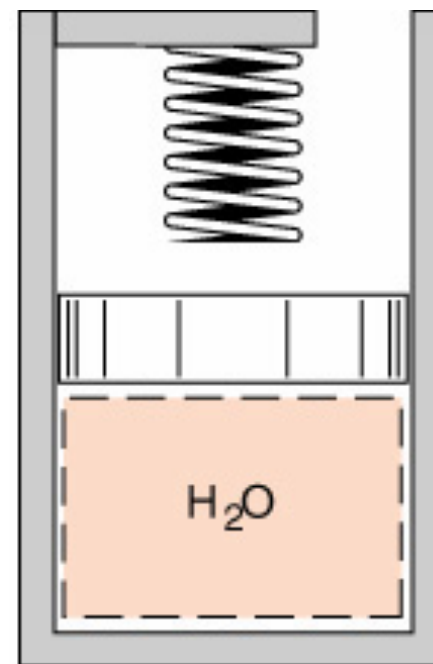
Validade do modelo de Gás Perfeito (Água)





3.119:

Inicialmente, o conjunto cilindro-pistão mostrado na figura contém ~~1 L~~ de água a ~~105°C~~ e com título igual a ~~85%~~. O conjunto é aquecido e o pistão se movimenta e encontra uma ~~mola linear~~. O volume interno do conjunto é ~~1,5 L~~ nesse instante. O aquecimento continua até que a pressão atinja ~~200 kPa~~. Sabendo que o diâmetro do pistão é ~~150 mm~~ e que a constante de mola é ~~100 N/mm~~, calcule a temperatura da água no final do processo.





3.119: Solução

- O processo de expansão ocorre em duas etapas. 1^a) Expansão até tocar (sem exercer carga) a mola (estado 1 a 2). 2^a) Expansão comprimindo a mola até atingir a pressão final (estado 2 a 3).

Hipóteses:

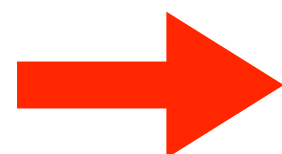
- 1.O sistema é a água contida no conjunto;
- 2.Os estados 1, 2 e 3 são estados de equilíbrio;
- 3.O atrito entre o pistão e o cilindro pode ser desprezado.



3.119: Solução

◆ **Estado 1:** $T_1 = 105^\circ\text{C}$ e $x_1 = 0,85$

Portanto temos uma **mistura**. Devemos consultar a tabela de saturação:



		Volume específico /(m ³ /kg)	
T / °C	P / MPa	líquido	vapor
100	0,10135	0,001044	1,6729
105	0,12082	0,001047	1,4194
110	0,14328	0,001052	1,2102

$$P_1 = P_{\text{sat}} = 120,8 \text{ kPa}, v_l = 0,001047 \text{ e } v_v = 1,41936 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$v_1 = (1-0,85) \cdot 0,001047 + 0,85 \cdot 1,41936 = 1,20661 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$m = V_1 / v_1 = 10^{-3} / 1,20661; m = 8,288 \times 10^{-4} \text{ kg}$$



3.119: Solução

◆ **Estado 2** : $V_2 = 1,5 \text{ L}$, $P_2 = P_1$

Podemos calcular o volume específico desse estado:

$$v_2 = 1,5 \times 10^{-3} / 8,288 \times 10^{-4} = 1,810 \text{ m}^3/\text{kg}.$$

Para identificar o estado 2 devemos consultar a tabela de saturação com $P_2 = 120,8 \text{ kPa}$ e comparar o valor de v_2 com v_l e v_v . Como $v_2 > v_v = 1,41936 \text{ m}^3/\text{kg}$, temos **vapor superaquecido**.



3.119: Solução

◆ **Estado 3:** $P_3 = 200$ kPa, $m = 8,288 \times 10^{-4}$ kg

Como trata-se de uma mola linear

$$P_3 = P_1 + k \cdot x / A = P_1 + k \cdot \Delta V / A^2 = P_1 + k \cdot m \cdot (v_3 - v_2) / A^2 =$$

$$\rightarrow v_3 = v_2 + A^2 \cdot (P_3 - P_1) / (k \cdot m) =$$

$$v_3 = 1,810 + (\pi \cdot 0,15^2 / 4)^2 \cdot (200 - 120,8) / (100 \cdot 8,288 \times 10^{-4})$$

$$v_3 = 2,108 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Para identificar o estado 3 devemos consultar a tabela de saturação com $P_3 = 200$ kPa e comparar o valor de v_3 com v_l e v_v . Como $v_3 > v_v = 0,12736$ m³/kg, temos **vapor superaquecido**.



3.119: Solução

◆ **Estado 3:** $P_3 = 200 \text{ kPa}$, $v_3 = 2,108 \text{ m}^3/\text{kg}$

Tabela de vapor superaquecido a 200 kPa:

$T / ^\circ\text{C}$	$v / (\text{m}^3/\text{kg})$
600	2,01297
700	2,24426

Interpolando



Resp. $T_3 \approx 641 \text{ }^\circ\text{C}$



Extra 1

- Determine, com a tabela, o volume específico da água para os estados: 1) $T=350\text{C}$ e $P=10\text{MPa}$ e 2) $T=350\text{C}$ e $P=10\text{kPa}$.
- Com o volume da tabela, avalie o fator de compressibilidade Z



Extra 2:

Um tanque de 500 L contém 100 kg de nitrogênio a 150 K. Para o projeto do tanque a pressão deve ser estimada por três métodos diferentes. Qual dos três é o mais preciso?

- (a) Tabelas de nitrogênio (Tabela B.6);
- (b) Gás ideal;
- (c) Diagrama generalizado de compressibilidade (Figura D.1).



Extra 2: Solução

Hipóteses:

- 1.O sistema é o nitrogênio no tanque;
- 2.O estado do nitrogênio é de equilíbrio.



Extra 2: Solução

◆ **Tabelas de nitrogênio:** $T = 150 \text{ K}$ e $v = 500 \times 10^{-3} / 100 = 0,005 \text{ m}^3/\text{kg}$

Como $T > T_{cr} = 126,2 \text{ K}$ certamente estamos fora da região de saturação. Provavelmente temos vapor superaquecido.

Consultar a tabela de vapor superaquecido:

3000kPa		10.000kPa
T / °C	v / (m ³ /kg)	v / (m ³ /kg)
140	0,01038	0,00200
150	0,01194	0,00246
160	0,01350	0,00291

Interpolando →

Com tabela mais detalhada (3 e 6MPa) chegamos em 5.710kPa.

Interpolando → 8.120kPa



Extra 2: Solução

◆ **Gás ideal:** $T = 150 \text{ K}$ e $v = 0,005 \text{ m}^3/\text{kg}$.

$$R_{N_2} = 8,314 / 28 = 0,297 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$$

$$P = R_{N_2} T / v = 0,297 \cdot 150 / 0,005 = \mathbf{8.910 \text{ kPa}}$$

◆ **Diagrama de compressibilidade:** $T_c = 126,2 \text{ K}$ e $P_c = 3390 \text{ kPa}$.

$$T_R = 150 / 126,2 = 1,2 \quad P_R = P / P_c \quad P = Z \cdot R_{N_2} \cdot T / v \quad (\text{Eq. 1})$$

Problema iterativo.

- 1º “Chuto” P ;
- 2º Cálculo P_R ;
- 3º Determino Z pelo diagrama;
- 4º Verifico P pela Eq. 1;
- 5º Repito até convergência.

6.000	1,8	0,6	5.350
5.350	1,6	0,62	5.52
5.524	1,63	0,63	5.610

Não temos como refinar
nosso resultado. Resp.
5.610 kPa.



Extra 2: Observações

- ◆ Sempre que disponível devemos optar por utilizar tabelas de propriedades termodinâmicas;
- ◆ Nesse exemplo, infelizmente, a tabela disponível apresentava baixa resolução na região de trabalho. Como foi feita uma interpolação linear, não se obteve um resultado preciso;
- ◆ O diagrama de compressibilidade deve ser o último recurso. Note, ainda, que o diagrama não permite refinar o resultado.



Pratique! Faça mais exercícios!

**Resolva-os seguindo a metodologia proposta nos
exercícios resolvidos.**