

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

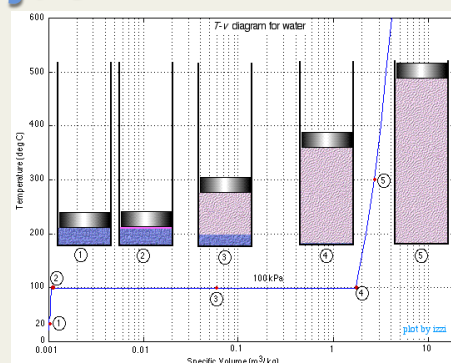
PROPRIEDADE	DEFINIÇÃO	UNIDADE SI
PRESSÃO	$P = \lim_{\delta A \rightarrow \delta A'} \frac{\delta F_{\perp}}{\delta A}$	Pa (1 pascal = 1 N/m ²)
VOLUME ESPECÍFICO	$v = \lim_{\delta V \rightarrow \delta V'} \frac{\delta V}{\delta m}$	m ³ / kg
TEMPERATURA	Igualdade de T (Lei Zero da Termodinâmica)	K (kelvin)

OBSERVAÇÕES:

- P e T → opera com valores ABSOLUTOS
- Densidade → $\rho = 1/v$ (unidade SI: kg/m³)
- Grandezas macroscópicas → aquelas que se mede

Estado de Saturação

- **TEMPERATURA DE SATURAÇÃO DO VAPOR (T_{sat})** → para uma dada pressão, é a temperatura na qual ocorre a vaporização
- **PRESSÃO DE SATURAÇÃO DO VAPOR (P_{sat})** → para uma dada temperatura, é a pressão na qual ocorre a vaporização



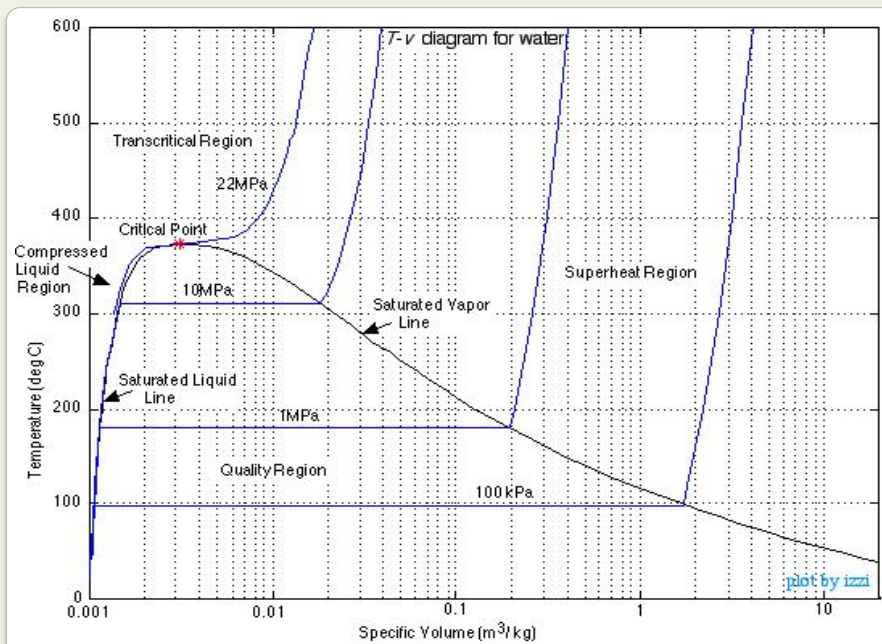
Água

$$P = 0,1 \text{ MPa} \leftrightarrow T_{sat} = 99,6^{\circ}\text{C}$$

$$P = 1 \text{ MPa} \leftrightarrow T_{sat} = 179,9^{\circ}\text{C}$$

$$P = 10 \text{ MPa} \leftrightarrow T_{sat} = 311,1^{\circ}\text{C}$$

http://www.ecourses.ou.edu/cgi-bin/ebook.cgi?doc=&topic=th&chap_sec=02.2&page=theory



Estados Característicos

- **Líquido** a $T < T_{\text{sat}}$ → **Líquido Sub-resfriado**
- **Líquido** a $T = T_{\text{sat}}$ e $P = P_{\text{sat}}$ → **Líquido Saturado**
- **Mistura líquido-vapor:** T até T_{sat} e P até P_{sat} (**Vapor Úmido**)
- **Vapor** a $T = T_{\text{sat}}$ e $P = P_{\text{sat}}$ → **Vapor Saturado**
- **Vapor** a $T > T_{\text{sat}}$ → **Vapor Superaquecido** (**Vapor Seco**)

Ponto Crítico

- Estado de líquido saturado = Estado de vapor saturado



Não há processo de vaporização (ponto de inflexão)



PONTO CRÍTICO $\Rightarrow T = T_{\text{crit}}$, $P = P_{\text{crit}}$, $v = v_{\text{crit}}$

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

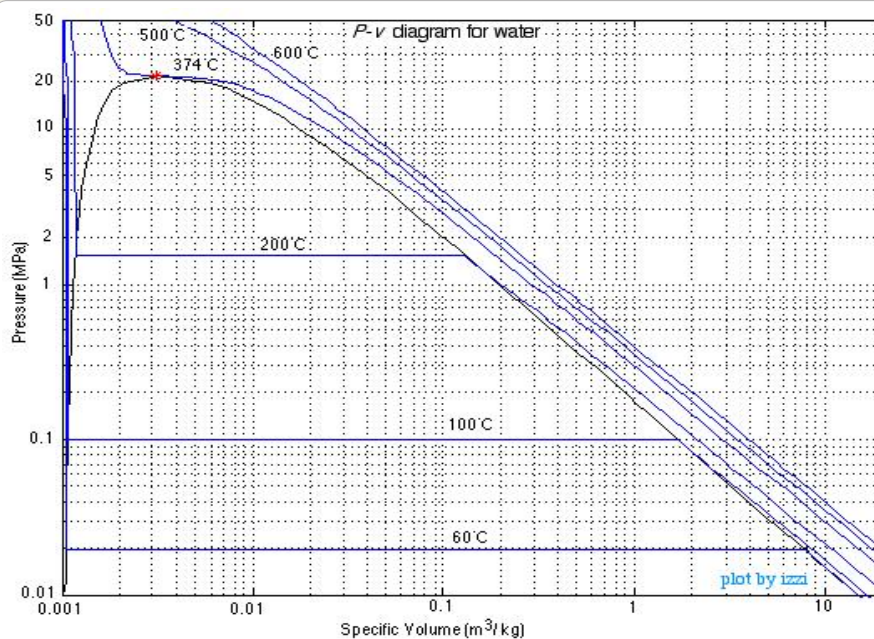
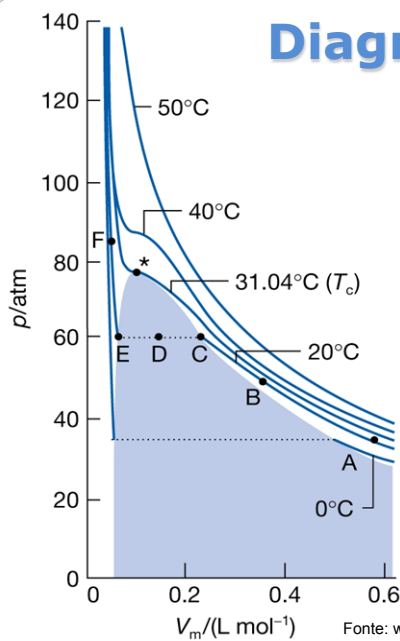


Diagrama P-V_m (CO₂)



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

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

- Notação alternativa

$$\tilde{v} \text{ ou } \bar{v}$$

Fonte: www.oup.co.uk/pchem7

Diagrama P-V_m Demais Fases

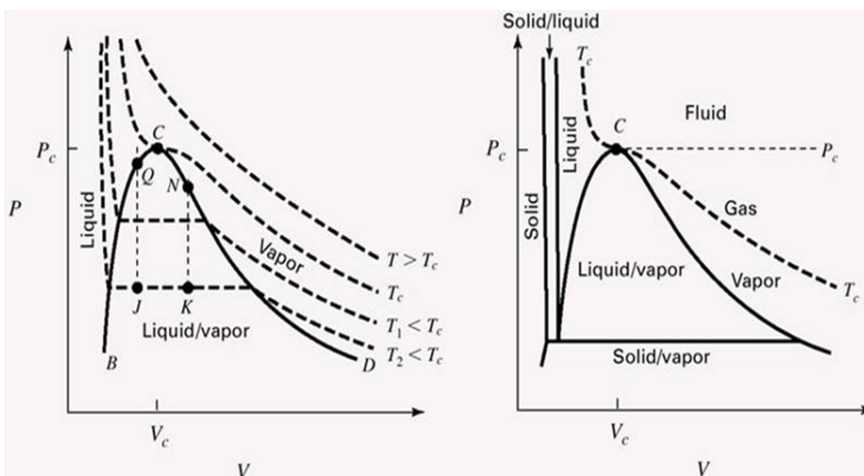
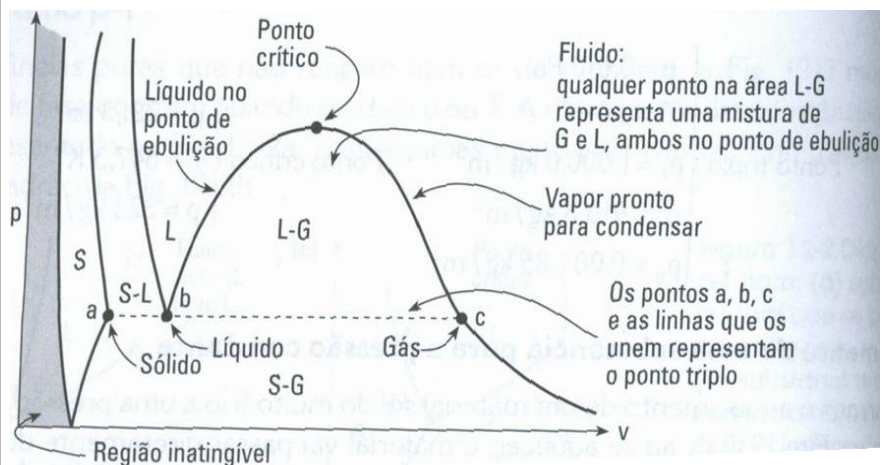


Diagrama P-Vm Demais Fases



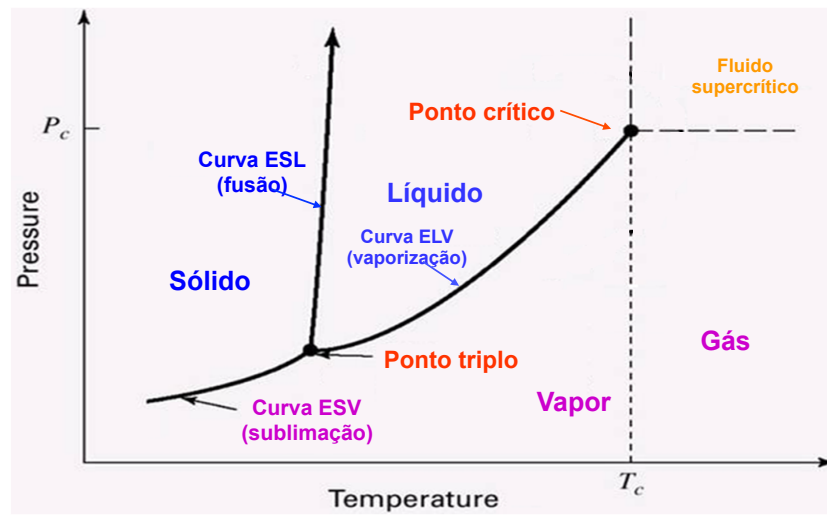
Fonte: Levenspiel (2002)

Ponto Triplo

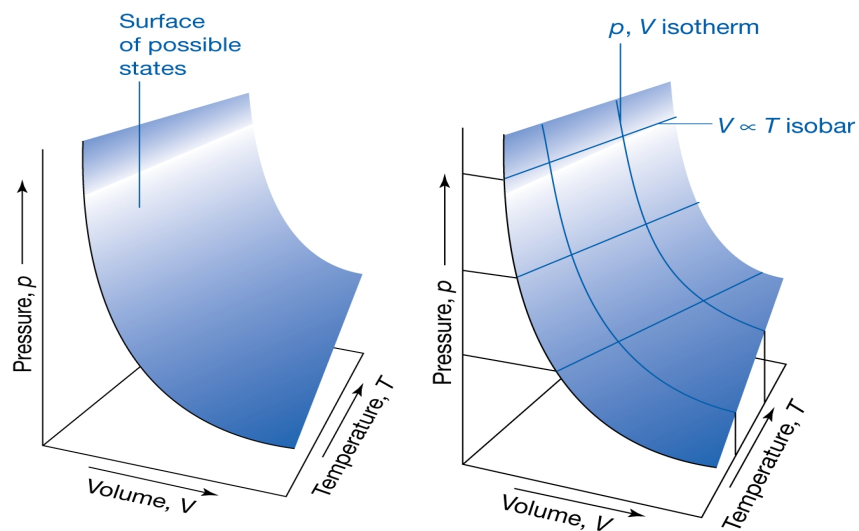
Estado com as 3 fases (sólido - líquido - vapor) em equilíbrio

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

Diagrama P-T e Equilíbrio de Fases



Superfícies Termodinâmicas



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

Gases Ideais - EDE

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



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

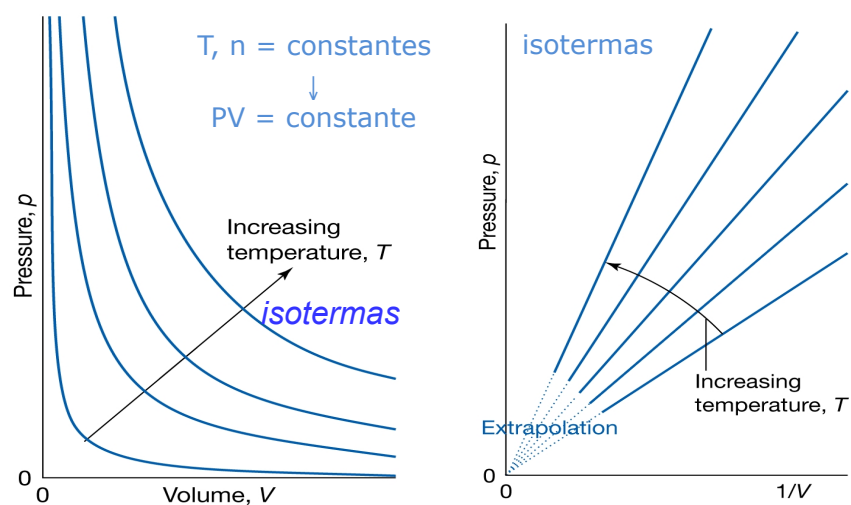
Constante universal dos gases (mesmo valor para $\forall$ gás):

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

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

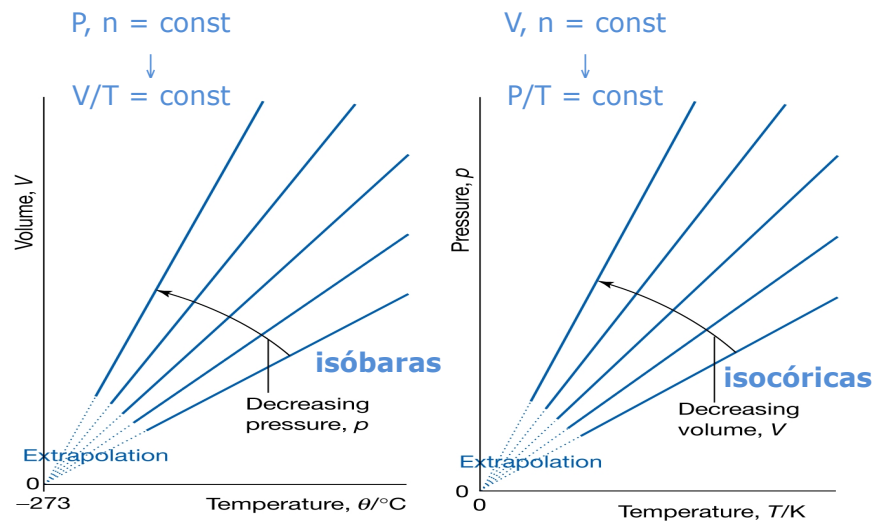
Constante do gás (em particular) $\rightarrow R_{\text{gás}} = \tilde{R}/M_{\text{gás}}$
(valores diferentes p/ gases distintos!)

Gases Ideais – Lei de Boyle



Fonte: www.oup.co.uk/pchem7

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):

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

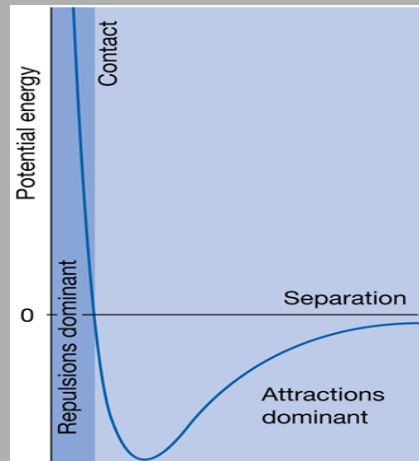
Para gases **distintos** sob as **mesmas** condições de **P** e **T**:

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

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 $\gg$ Repulsão (facilita a compressão)
- P elevadas $\Rightarrow$ Repulsão $\gg$ Atração (menos compressível)

ZEA0466 - Termodinâmica

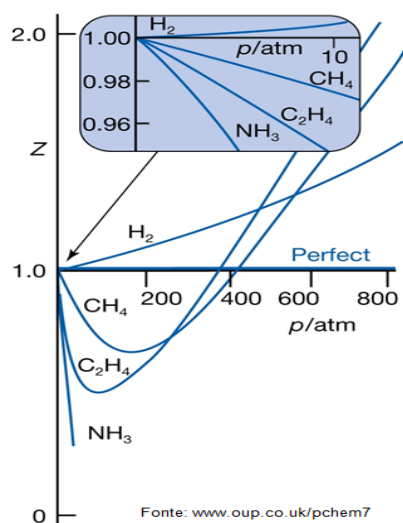
Fator de compressibilidade (Z)

$$Z = \frac{P\tilde{V}}{\tilde{R}T} \Leftrightarrow P\tilde{V} = Z\tilde{R}T$$

Pressões baixas:
 $Z \approx 1$
Gás ideal

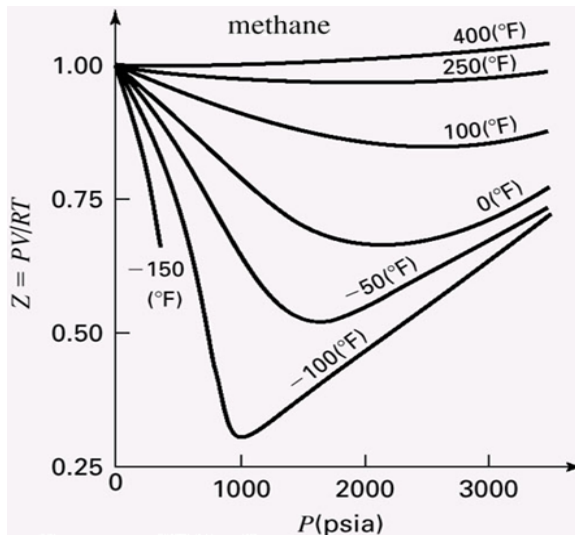
Pressões intermediárias:
 $Z < 1$ (mais fácil compressão)
Atração dominante

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



Fonte: www.oup.co.uk/pchem7

Fator de compressibilidade (Z)



Fonte: www.mhhe.com/smiththermo

Fator que reflete as propriedades das forças intermoleculares

O princípio dos estados correspondentes

- Variáveis reduzidas de um gás:

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

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

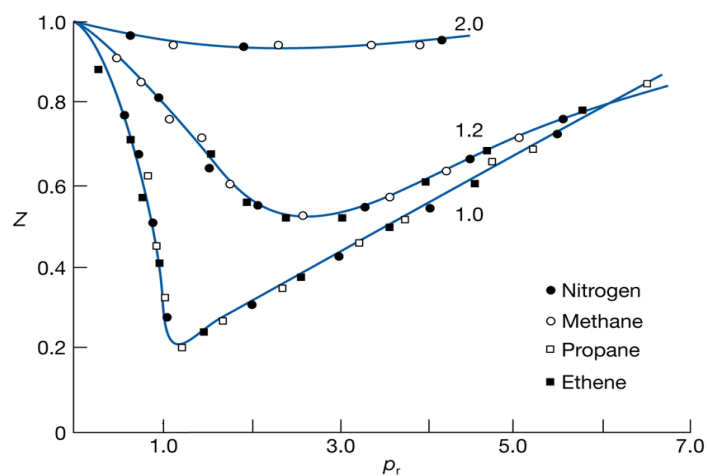
- As propriedades críticas são características para cada gás e podem ser utilizadas como unidade de medida relativa;
- Para calcular um determinado valor de P , V ou T pode-se usar as variáveis reduzidas;

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 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;

ZEAO466 - 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:

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

Diagram illustrating the components of the van der Waals equation:

- The term $\frac{RT}{V_m - b}$ is associated with **Forças Repulsivas** (Repulsive Forces).
- The term $-\frac{a}{V_m^2}$ is associated with **Forças Atrativas** (Attractive Forces).

a e b, são parâmetros empíricos

ZEAO466 - Termodinâmica

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	θ	η	κ	λ
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:

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

Tabelas Termodinâmicas

Estado de **saturação** → equilíbrio **líquido-vapor**

Tabelas organizadas pela **temperatura de saturação**

saturação		volume específico			energia interna			entalpia			entropia		
T_{sat}	P_{sat}	v_f	v_{fg}	v_g	u_f	u_{fg}	u_g	h_f	h_{fg}	h_g	s_f	s_{fg}	s_g

ou

Tabelas organizadas pela **pressão de saturação**

saturação		volume específico			energia interna			entalpia			entropia		
P_{sat}	T_{sat}	v_f	v_{fg}	v_g	u_f	u_{fg}	u_g	h_f	h_{fg}	h_g	s_f	s_{fg}	s_g

Tabelas Termodinâmicas

Para misturas líquido-vapor:

Determinação do estado com base no **título** (x)

Exemplo:

volume específico → $v = (1 - x) \cdot v_f + x \cdot v_g \Leftrightarrow$

$v = v_f + x \cdot v_{fg}$

(raciocínio análogo para demais propriedades ⇒ u , h , s)

OBS: Tabelas similares para equilíbrio **sólido-vapor**

Tabela de vapor saturado - Referência de temperatura									
Temp saturação	Pressão abs	Entalpia espec da água	Entalpia espec de vaporiz	Entalpia espec do vapor	Volume espec da água	Volume espec do vapor	Entropia espec da água	Entropia espec de vaporiz	Entropia espec do vapor
t_{sat}	p_{abs}	h_f	h_{fg}	h_g	v_f	v_g	s_f	s_{fg}	s_g
°C	bar	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	dm³/kg	m³/kg	kJ/kg K	kJ/kg K	kJ/kg K
100	1,01	419,10	2256,66	2675,76	1,0437	1,674	1,307	6,048	7,355
105	1,21	440,22	2243,39	2683,61	1,0477	1,420	1,363	5,933	7,296
110	1,43	461,37	2229,93	2691,31	1,0519	1,211	1,419	5,820	7,239
115	1,69	482,57	2216,28	2698,85	1,0562	1,037	1,474	5,710	7,183
120	1,98	503,81	2202,42	2706,23	1,0606	0,892	1,528	5,602	7,130
125	2,32	525,10	2188,33	2713,43	1,0652	0,771	1,582	5,496	7,078
130	2,70	546,44	2174,00	2720,44	1,0700	0,669	1,635	5,393	7,027
135	3,13	567,83	2159,43	2727,26	1,0750	0,582	1,687	5,291	6,978
140	3,61	589,28	2144,59	2733,87	1,0801	0,509	1,739	5,191	6,930
145	4,15	610,78	2129,47	2740,26	1,0853	0,446	1,791	5,093	6,884
150	4,76	632,35	2114,06	2746,41	1,0908	0,393	1,842	4,996	6,838
155	5,43	653,98	2098,34	2752,33	1,0964	0,347	1,893	4,901	6,794
160	6,18	675,69	2082,30	2757,99	1,1022	0,307	1,943	4,807	6,750
165	7,00	697,46	2065,91	2763,38	1,1082	0,273	1,993	4,715	6,708
170	7,91	719,32	2049,17	2768,49	1,1145	0,243	2,042	4,624	6,666
175	8,92	741,26	2032,05	2773,30	1,1209	0,217	2,091	4,534	6,625
180	10,02	763,28	2014,54	2777,82	1,1275	0,194	2,140	4,446	6,585
185	11,22	785,41	1996,61	2782,01	1,1344	0,174	2,188	4,358	6,546
190	12,54	807,63	1978,25	2785,88	1,1415	0,157	2,236	4,271	6,507

Tabela de vapor saturado - Referência de pressão									
Pressão abs	Temp saturação	Entalpia espec da água	Entalpia espec de vaporiz	Entalpia espec do vapor	Volume espec da água	Volume espec do vapor	Entropia espec da água	Entropia espec de vaporiz	Entropia espec do vapor
p_{abs}	t_{sat}	h_f	h_{fg}	h_g	v_f	v_g	s_f	s_{fg}	s_g
bar	°C	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	dm³/kg	m³/kg	kJ/kg K	kJ/kg K	kJ/kg K
1	99,6	417,5	2257,6	2675,2	1,043	1,694	1,303	6,056	7,359
2	120,2	504,8	2201,7	2706,6	1,060	0,886	1,530	5,597	7,127
3	133,6	561,6	2163,7	2725,3	1,073	0,606	1,672	5,320	6,992
4	143,6	604,9	2133,6	2738,6	1,083	0,462	1,777	5,119	6,896
5	151,9	640,4	2108,2	2748,7	1,092	0,375	1,861	4,960	6,821
6	158,9	670,7	2086,0	2756,7	1,100	0,316	1,932	4,829	6,760
7	165,0	697,4	2066,0	2763,4	1,107	0,273	1,993	4,715	6,708
8	170,4	721,3	2047,7	2768,9	1,114	0,240	2,046	4,616	6,663
9	175,4	743,0	2030,7	2773,7	1,120	0,215	2,095	4,527	6,622
10	179,9	762,9	2014,8	2777,8	1,126	0,194	2,139	4,447	6,586
11	184,1	781,4	1999,9	2781,3	1,131	0,177	2,179	4,374	6,553
12	188,0	798,7	1985,7	2784,4	1,137	0,163	2,217	4,306	6,523
13	191,6	815,0	1972,1	2787,1	1,142	0,151	2,252	4,243	6,495
14	195,1	830,3	1959,1	2789,5	1,147	0,141	2,284	4,184	6,468
15	198,3	844,9	1946,7	2791,5	1,152	0,132	2,315	4,129	6,444
16	201,4	858,8	1934,6	2793,4	1,157	0,124	2,344	4,077	6,421
17	204,3	872,0	1923,0	2795,0	1,162	0,117	2,372	4,027	6,399
18	207,2	884,7	1911,7	2796,4	1,166	0,110	2,398	3,980	6,378
19	209,8	897,0	1900,7	2797,7	1,170	0,105	2,423	3,935	6,358

Tabelas Termodinâmicas

Estado de **vapor superaquecido** → **P** e **T** independentes

Tabelas organizadas pela **pressão**

	$P = P_1 (T_{\text{sat},1})$					$P = P_2 (T_{\text{sat},2})$					$P = P_3 (T_{\text{sat},3})$				
T	v	u	h	s		v	u	h	s		v	u	h	s	

OBS: Tabelas similares para equilíbrio **líquido comprimido**

Na ausência → **líquido comprimido** ≈ **líquido saturado**

Tabelas Termodinâmicas

SUPERHEATED STEAM

v in m^3/kg , u in kJ/kg , h in kJ/kg , s in $\text{kJ}/(\text{kg}^\circ\text{K})$								
$P = 0.06 \text{ bar}$					$P = 0.35 \text{ bar}$			
T	v	u	h	s	v	u	h	s
80	27.13	2487	2650	8.580	4.625	2484	2646	7.756
100	28.68	2516	2688	8.685	4.895	2513	2684	7.863
120	30.22	2545	2726	8.784	5.163	2542	2723	7.964
160	33.30	2603	2802	8.969	5.696	2601	2801	8.152