



USP

PQI 3222

**Química Ambiental e Fundamentos
de Termodinâmica**

Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho
Prof. Dra. Marcela dos Passos Galluzzi Baltazar

PROPRIEDADES de Substâncias Puras

➤ Substância Pura

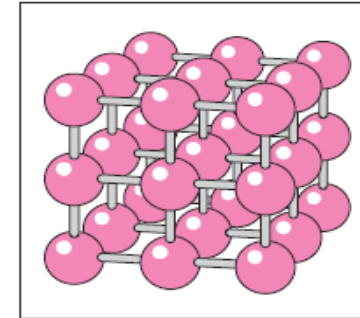
Uma substância que tem a composição química fixa é chamada substância pura. Ex.: Água, Nitrogênio, Hélio e Dióxido de Carbono.

▪ Fases de uma substância pura

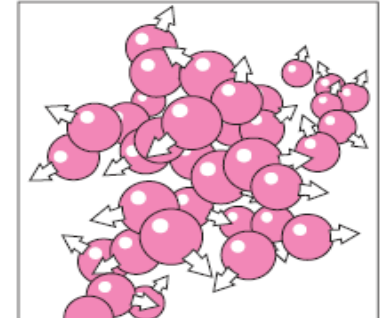
As substâncias existem em diferentes fases: **sólido**, **líquido** e **gás**.

A pressão e temperatura ambientes, cobre é um sólido, mercúrio é um líquido e nitrogênio é um gás.

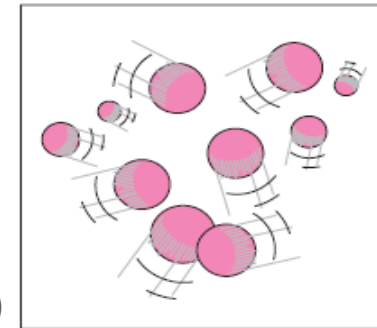
Sob diferentes condições, cada substância pode aparecer em uma fase diferente.



(a)



(b)



(c)

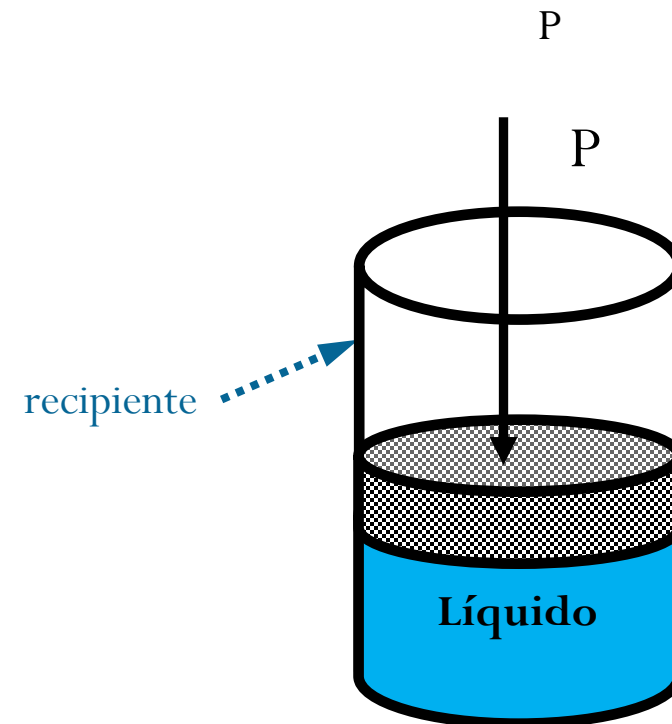
Arranjo de átomos em diferentes fases: (a) moléculas estão em posições relativamente fixas em um sólido; (b) grupos de moléculas movem-se umas sobre as outras na fase líquida; e (c) moléculas movem-se aleatoriamente na fase gás.

PROPRIEDADES de Substâncias Puras

▪ Processos de Mudança de Fase de Substâncias Puras

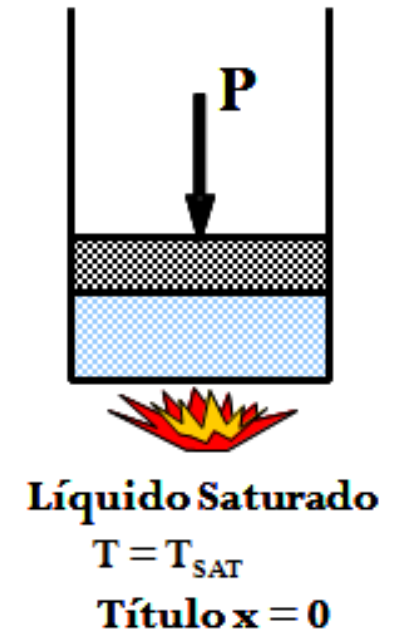
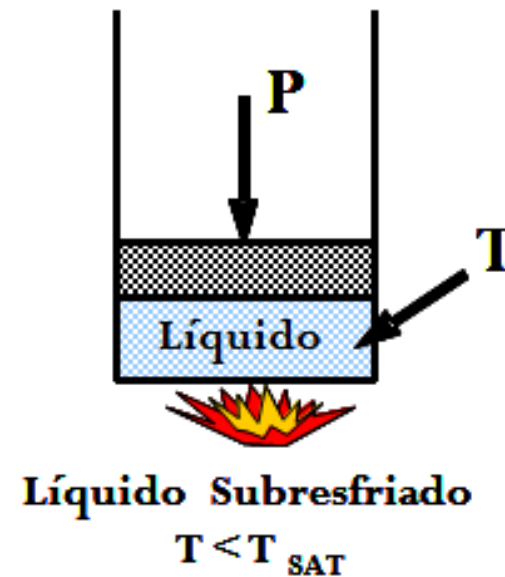
Considere como sistema 1 kg de água contida no conjunto êmbolo-cilindro, como mostra a figura.

Suponha que o peso do êmbolo e a pressão atmosférica local mantenham a pressão do sistema em 1,013 bar e que a temperatura inicial da água seja de 20°C.



PROPRIEDADES de Substâncias Puras

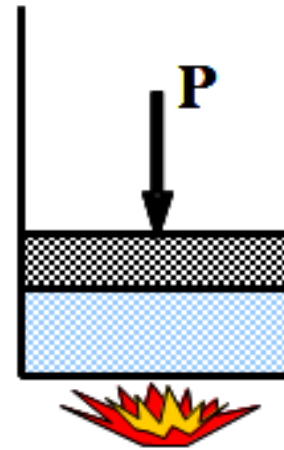
À medida que se transfere calor para a água, a temperatura aumenta consideravelmente e o volume específico aumenta ligeiramente, enquanto a pressão permanece constante.



PROPRIEDADES de Substâncias Puras

Quando a água atinge 100°C, uma transferência adicional de calor implica em **mudança de fase**.

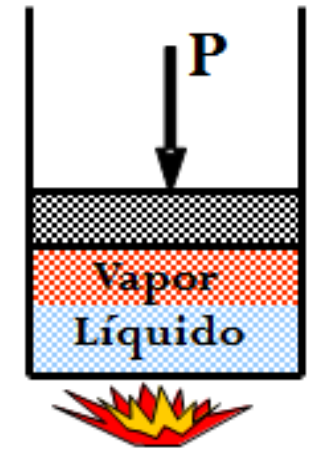
Parte do líquido torna-se vapor e, durante este processo, a pressão continua constante. A temperatura também permanecerá constante, mas a quantidade de vapor gerada aumenta consideravelmente (aumentado o volume específico)



Líquido Saturado

$$T = T_{SAT}$$

$$\text{Título } x = 0$$



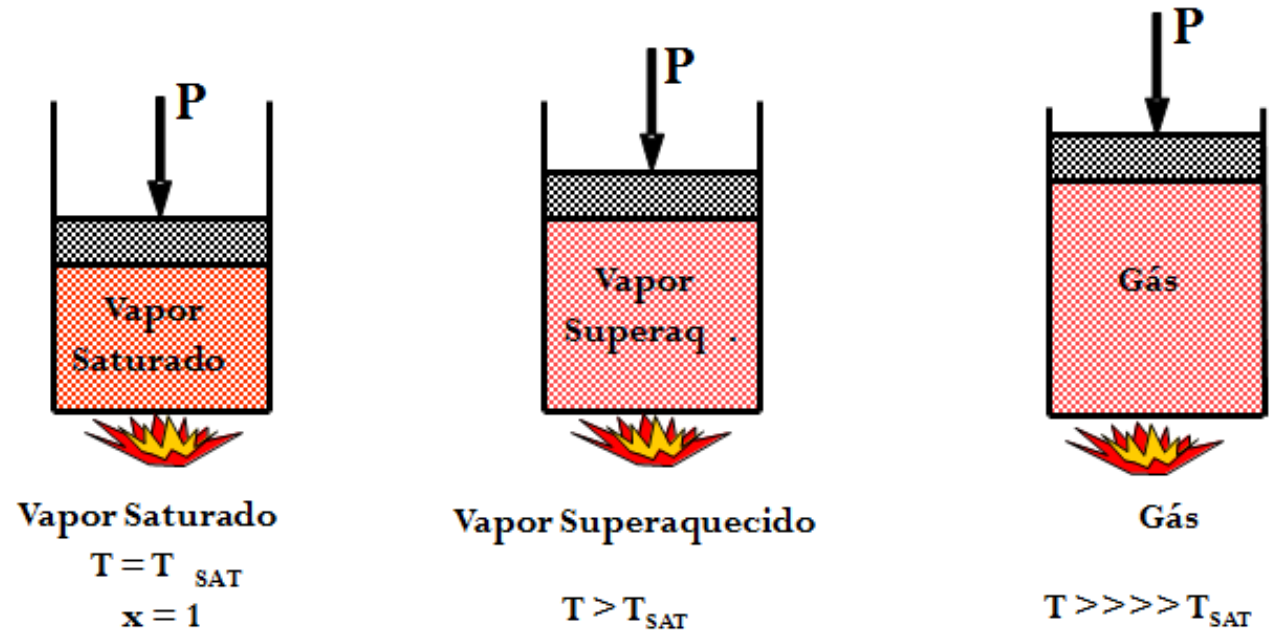
Vapor Úmido

$$T = T_{SAT}$$

$$0 < x < 1$$

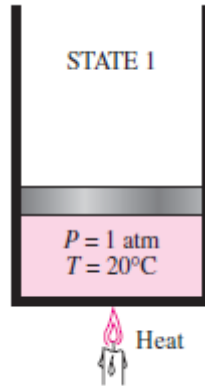
PROPRIEDADES de Substâncias Puras

Quando a última porção de líquido tiver sido vaporizada, qualquer transferência de calor adicional resulta em aumento da temperatura e de volume específico

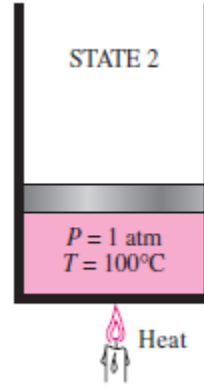


PROPRIEDADES de Substâncias Puras

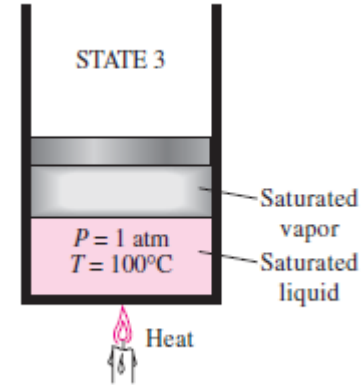
Resumidamente:



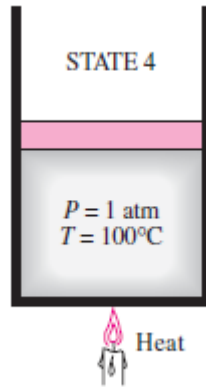
Líquido Comprimido
ou Liq sub-resfriado



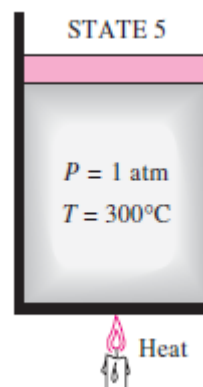
Líquido Saturado



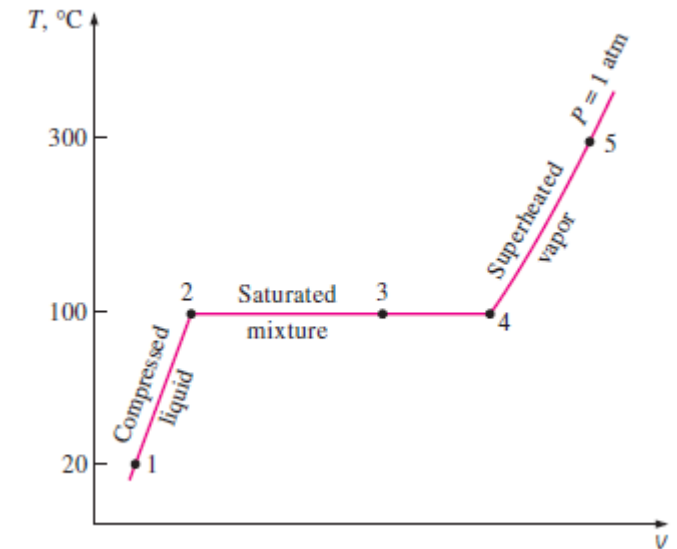
Mistura Líquido - Vapor Saturado



Vapor Saturado



Vapor Superaquecido



PROPRIEDADES de Substâncias Puras

■ Temperatura de saturação e Pressão de saturação

➤ **Temperatura de saturação** designa a temperatura na qual se dá a **vaporização de uma substância pura** a uma dada pressão. Essa pressão é denominada **pressão de saturação** para a temperatura em questão

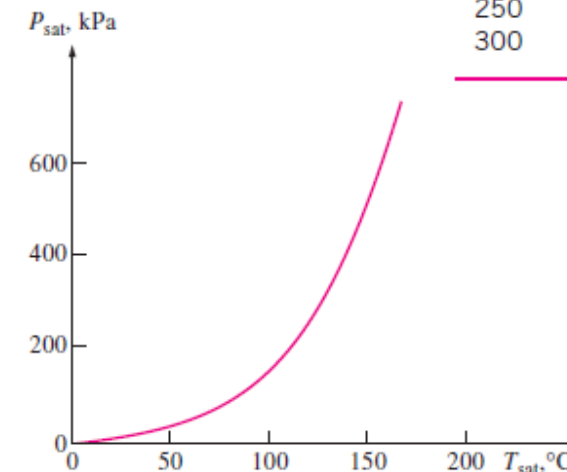
■ Assim, para a água no caso do exemplo anterior, quando atingida uma temperatura de 100°C, a pressão de saturação é de 1,013 bar. Analogamente, para água a $P = 1,013\text{bar}$, a temperatura de saturação é de 100°C

■ Para uma substância pura há uma relação definida entre

P_{sat} e **T_{sat}**

$$T_{sat} = f(P_{sat})$$

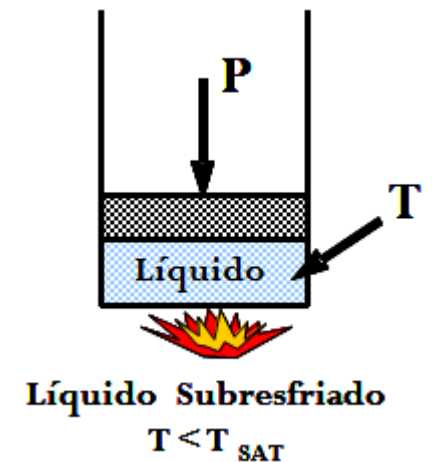
Temperature, $T, ^\circ\text{C}$	Saturation pressure, P_{sat}, kPa
-10	0.26
-5	0.40
0	0.61
5	0.87
10	1.23
15	1.71
20	2.34
25	3.17
30	4.25
40	7.39
50	12.35
100	101.4
150	476.2
200	1555
250	3976
300	8588



PROPRIEDADES de Substâncias Puras

■ Líquido Sub-resfriado e Líquido Comprimido

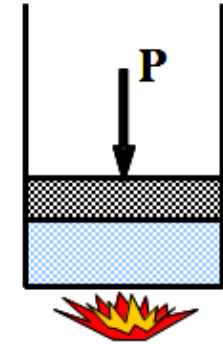
- se a temperatura do líquido é menor que a temperatura de saturação na pressão do sistema, o líquido é chamado de **líquido sub-resfriado**.
- Em termos práticos isso significa que a temperatura do sistema está mais baixa que a temperatura de saturação da substância pura à pressão dada.
- Esta condição pode também ser chamada de **líquido comprimido**, significando que a pressão do sistema é maior que a pressão de saturação à temperatura dada.



PROPRIEDADES de Substâncias Puras

■ Líquido Saturado

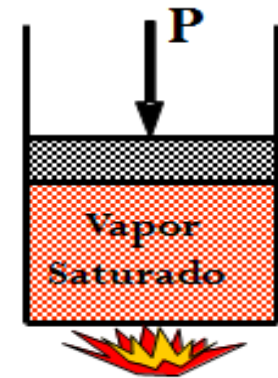
- Se uma substância encontra-se como líquido à temperatura e pressão de saturação, diz-se que ela está no estado de líquido saturado



Líquido Saturado
 $T = T_{SAT}$
Título $x = 0$

■ Vapor Saturado

- Se uma substância encontra-se completamente como vapor na temperatura de saturação, é chamada **vapor saturado**.



Vapor Saturado
 $T = T_{SAT}$
 $x = 1$

PROPRIEDADES de Substâncias Puras

■ Título

- Quando uma substância encontra-se na zona de saturação, ou seja, quando as fases líquida e vapor coexistem no sistema, o chamado **vapor úmido**, a relação entre a massa de vapor pela massa total é chamada de **título (x)**.

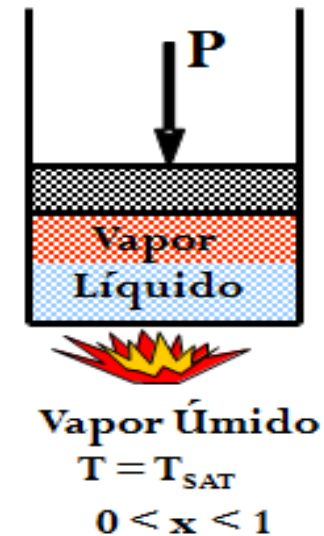
$$x = \frac{m_v}{m_l + m_v} = \frac{m_v}{m_t}$$

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

- No caso de **vapor saturado**, o título é $x = 1$ ou 100%.

Isso porque $mt = mv$ (ou seja, $ml \rightarrow 0$)

- Frequentemente, nesses casos, usa-se o termo **vapor saturado seco**

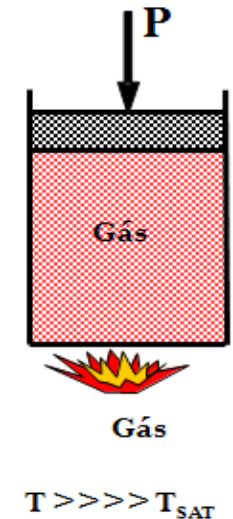
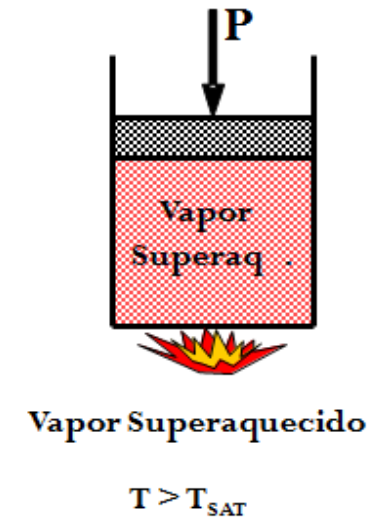


Determinação do volume específico de água saturada, conhecendo-se os volumes específicos do líq saturado, do vapor saturado e do título

PROPRIEDADES de Substâncias Puras

■ Vapor Superaquecido

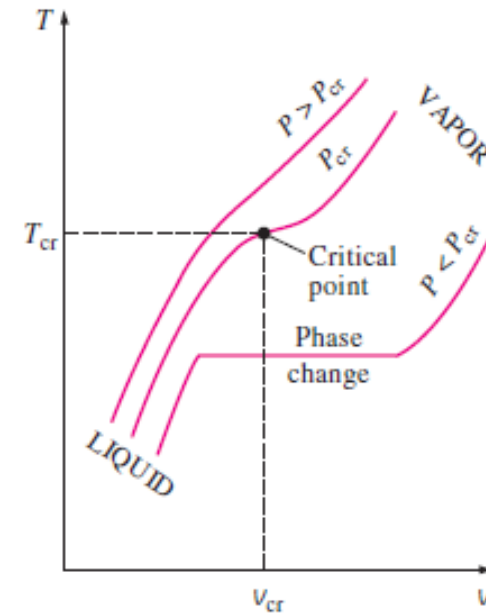
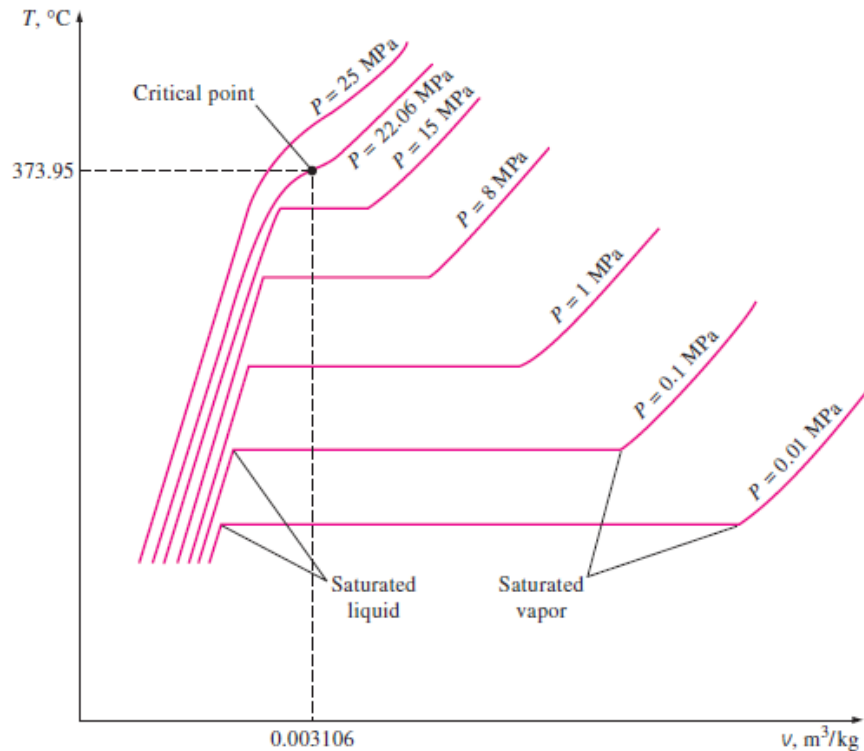
- Quando o vapor está em uma condição na qual sua temperatura é maior do que a temperatura de saturação, esse é chamado de vapor superaquecido.
- A pressão e a temperatura do vapor superaquecido são propriedades independentes.
- Nesse caso, a temperatura pode ser aumentada a pressão constante.
- Segundo um enfoque essencialmente termodinâmico, as substâncias que chamamos de gases são vapores altamente superaquecidos. Ou seja, em que $T \gg \gg \gg T_{SAT}$



PROPRIEDADES de Substâncias Puras

➤ Diagramas de Propriedades para Processos de Mudança de Fase.

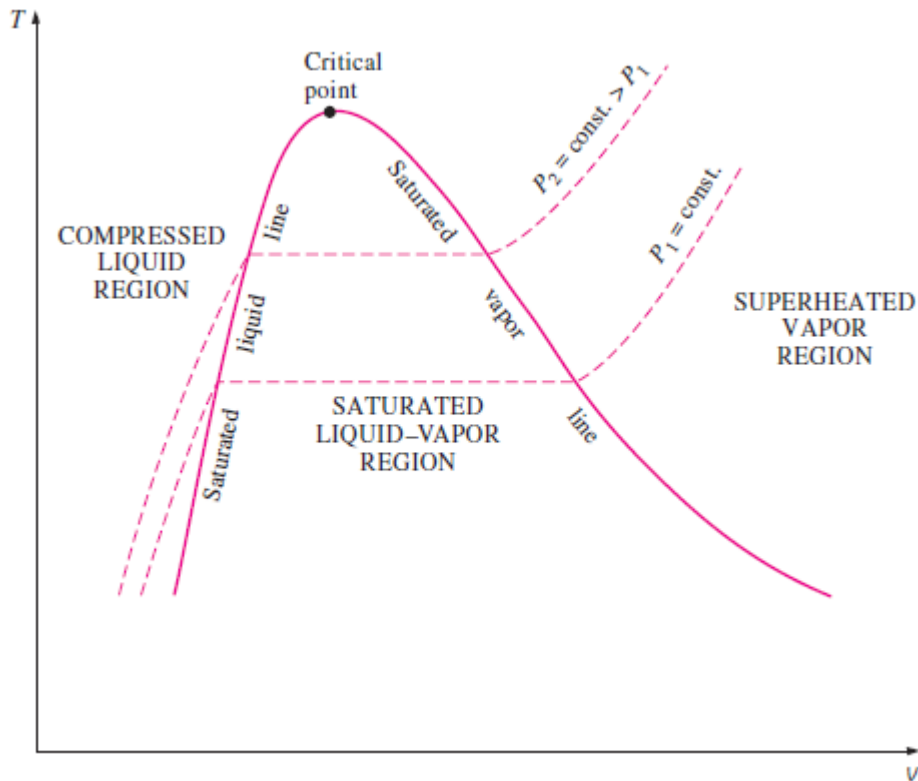
- Diagrama TV



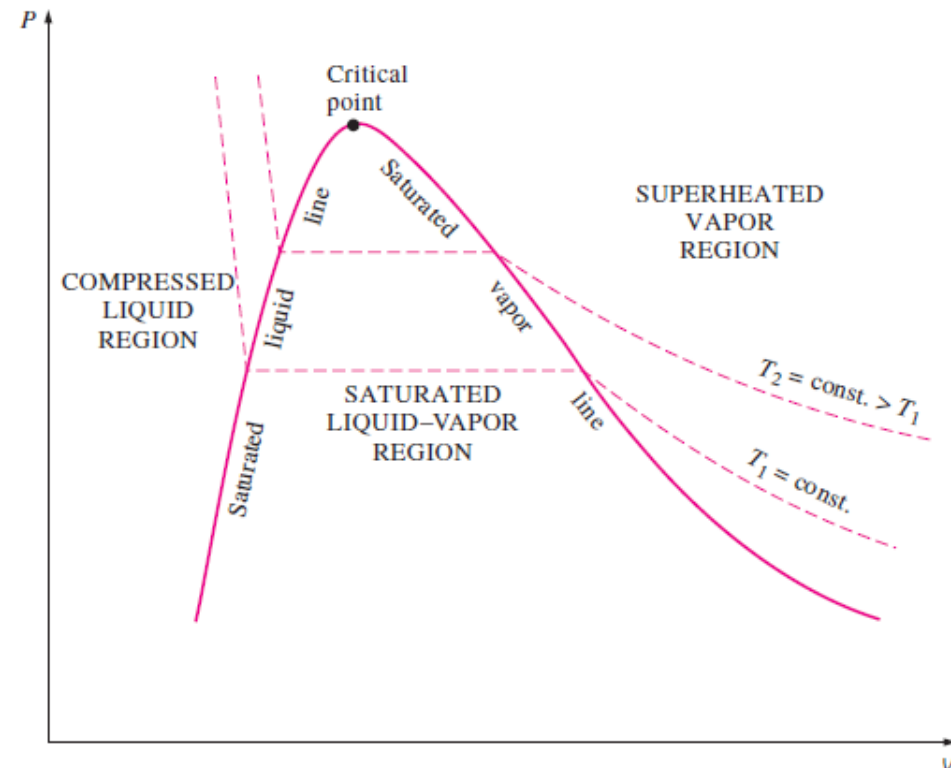
PROPRIEDADES de Substâncias Puras

➤ Diagramas de Propriedades para Processos de Mudança de Fase.

• Diagrama TV



• Diagrama PV



Propriedades termodinâmicas

- **Regra das Fases**

O número de variáveis de estado independentes que devem ser arbitrariamente fixadas para estabelecer o estado intensivo de qualquer sistema, isto é, os graus de liberdade, F , do sistema, é dado pela regra das fases:

$$F = C - M - P + 2$$

C – componentes

P – fases

M – reações químicas independentes

- **Exemplos:**

1- água líquida em equilíbrio com seu vapor

$$F = 1 - 0 - 2 + 2 \supset F = 1$$

2- água líquida em equilíbrio com um mistura de vapor de água e nitrogênio

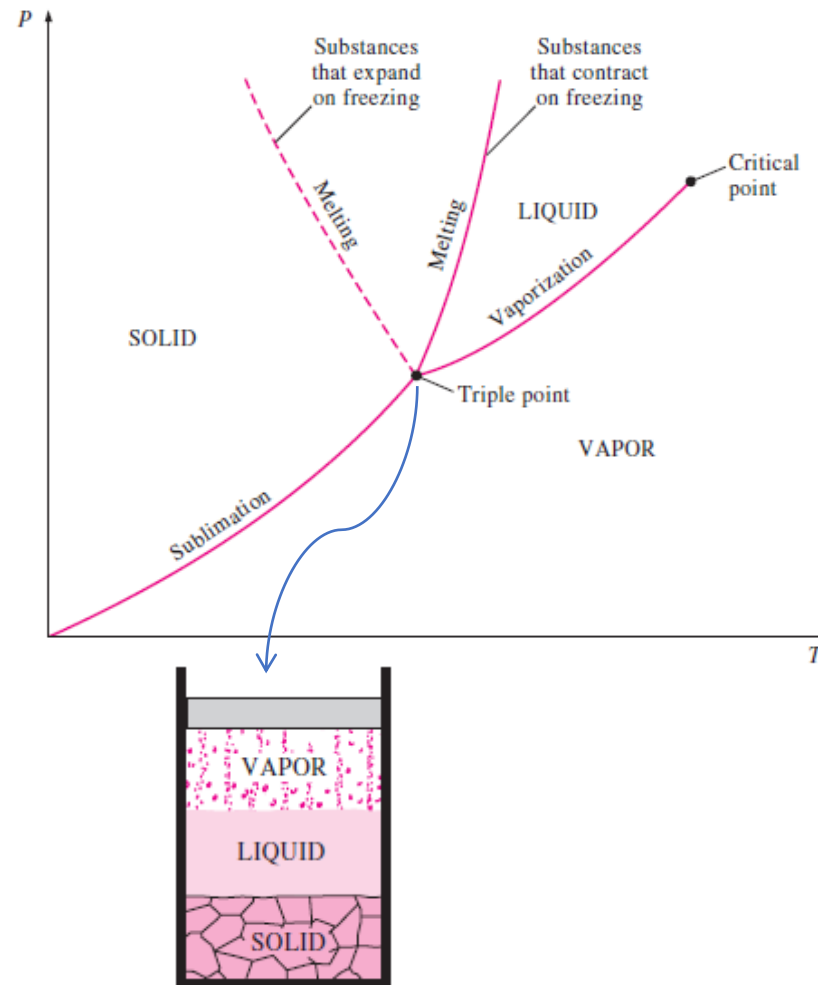
$$F = 2 - 0 - 2 + 2 \supset F = 2$$

3- uma solução líquida de álcool em água em equilíbrio com seu vapor

$$F = 2 - 0 - 2 + 2 \supset F = 2$$

PROPRIEDADES de Substâncias Puras

- Diagrama PT (**Diagrama de Fases**)



$$F = C - M - P + 2$$

$F = 0$ Pto. Triplo:

$F = 1$ (linhas de 2 fases)

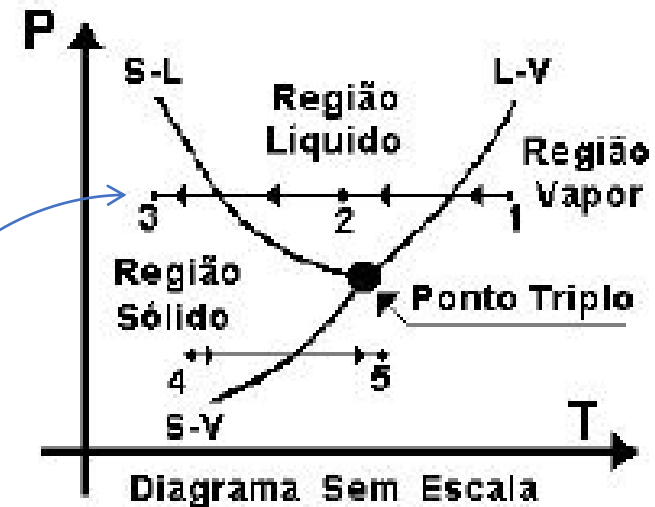
$F = 2$ (regiões de fase única)

PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

- **Ponto Triplo** - Corresponde ao estado no qual as três fases – sólida, líquida, e gasosa – coexistem em equilíbrio
- Uma substância na fase vapor com pressão acima da pressão do ponto triplo muda de fase – torna-se líquido – ao ser resfriada até a temperatura correspondente na **curva de pressão de vapor**

- Resfriando ainda mais o sistema, será atingida uma temperatura na qual o líquido irá se solidificar.

1 → 2 → 3



PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

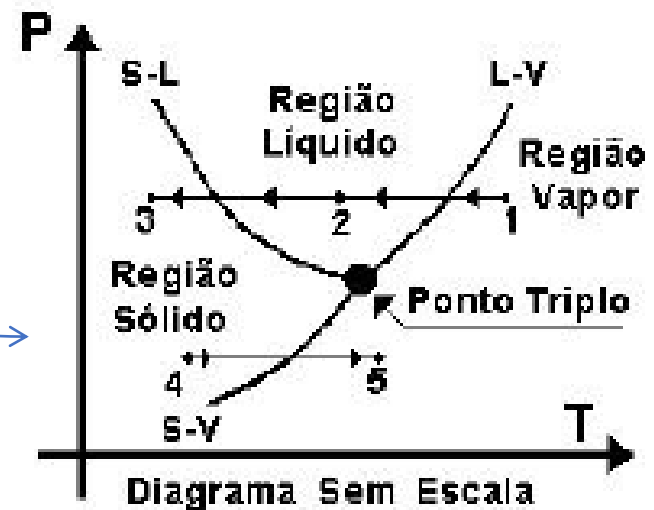
- Ao aquecer uma substância na fase sólida à pressão inferior a pressão do Ponto Triplo, observa-se que, mantendo-se a pressão constante, será atingida uma temperatura na qual ela passa da fase sólida diretamente para a fase vapor.
- Isso ocorre, sem passar pela região de líquido.

4 → 5

- As pressão e temperatura do ponto triplo para a água correspondem respectivamente a

$$P_{PT} = 0,6113 \text{ kPa}$$

$$T_{PT} = 0,01^\circ\text{C}$$



Propriedades termodinâmicas

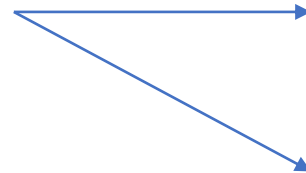
- De observações experimentais e confirmado pela regra das fases, a variação de estado para um sistema homogêneo de um único componente pode ser descrita especificando os valores iniciais e finais de quaisquer duas variáveis intensivas independentes.
- No entanto, certas variáveis intensivas, especialmente temperatura e pressão, são mais facilmente medidas que outras.
- Assim, para muitos problemas deseja-se especificar o estado de um sistema por sua temperatura e pressão ao invés de seu volume específico, energia interna e entalpia, que aparecem em cálculos, como balanço de energia.
- O que é necessário então, são relações entre as propriedades dos fluidos, o que permite eliminar algumas propriedades em termos de outras, mais facilmente medidas.

Propriedades termodinâmicas

O comportamento PVT de certos vapores pode ser descrita, em determinadas condições, por:

$$\boxed{PV = RT} \longrightarrow \text{Equação de Estado dos Gases Ideais}$$

Quando pode ser tratado como gás ideal?




Vapor superaquecido

$$Z = \frac{pv}{RT} = \frac{pv}{RT} \quad \text{Fator de compressibilidade}$$

Determinação das Propriedades Termodinâmicas

Dadas duas propriedades independentes de uma substância simples compressível, é possível determinar a terceira por intermédio de uma correlação entre três propriedades.

 → **Equação de Estado.**

→ **Equações de estado são experimentalmente desenvolvidas e podem ser matematicamente muito complexas.**

→ **Softwares ajudam para análises rápidas**

→ **Tabelas de propriedades termodinâmicas**

Tabelas de propriedades termodinâmicas

Propriedades termodinâmicas da água saturada

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.
<i>T</i>	<i>p</i>	<i>v_l</i>	<i>v_v</i>	<i>u_l</i>	<i>u_{lv}</i>	<i>u_v</i>	<i>h_l</i>	<i>h_{lv}</i>	<i>h_v</i>	<i>s_l</i>	<i>s_{lv}</i>	<i>s_v</i>
0,01	0,61	0,001000	205,991	0,00	2374,92	2374,92	0,00	2500,91	2500,92	0,0000	9,1555	9,1555
5,00	0,87	0,001000	147,011	21,02	2360,76	2381,78	21,02	2489,04	2510,06	0,0763	8,9486	9,0248
6,97	1,00	0,001000	129,178	29,30	2355,19	2384,49	29,30	2484,37	2513,67	0,1059	8,8690	8,9749
10,00	1,23	0,001000	106,303	42,02	2346,63	2388,65	42,02	2477,19	2519,21	0,1511	8,7487	8,8998
13,02	1,50	0,001001	87,9585	54,68	2338,10	2392,78	54,68	2470,04	2524,72	0,1956	8,6314	8,8270
15,00	1,71	0,001001	77,8755	62,98	2332,51	2395,49	62,98	2465,35	2528,33	0,2245	8,5558	8,7803
17,49	2,00	0,001001	66,9869	73,43	2325,48	2398,90	73,43	2459,45	2532,88	0,2606	8,4620	8,7226
20,00	2,34	0,001002	57,7567	83,91	2318,41	2402,32	83,91	2453,52	2537,43	0,2965	8,3695	8,6660
21,08	2,50	0,001002	54,2399	88,42	2315,37	2403,79	88,42	2450,97	2539,39	0,3118	8,3302	8,6420
24,08	3,00	0,001003	45,6532	100,97	2306,90	2407,88	100,98	2443,86	2544,84	0,3543	8,2221	8,5764
25,00	3,17	0,001003	43,3373	104,83	2304,30	2409,13	104,83	2441,68	2546,51	0,3672	8,1894	8,5566
26,67	3,50	0,001003	39,4663	111,82	2299,58	2411,40	111,82	2437,71	2549,53	0,3906	8,1305	8,5211
28,96	4,00	0,001004	34,7911	121,38	2293,12	2414,50	121,39	2432,28	2553,67	0,4224	8,0510	8,4734
30,00	4,25	0,001004	32,8783	125,73	2290,18	2415,91	125,73	2429,81	2555,55	0,4368	8,0152	8,4520
31,01	4,50	0,001005	31,1309	129,96	2287,32	2417,28	129,96	2427,41	2557,37	0,4507	7,9806	8,4313
32,87	5,00	0,001005	28,1853	137,74	2282,06	2419,80	137,75	2422,98	2560,73	0,4762	7,9176	8,3938
35,00	5,63	0,001006	25,2053	146,63	2276,04	2422,67	146,63	2417,91	2564,55	0,5051	7,8466	8,3517
36,16	6,00	0,001006	23,7334	151,47	2272,76	2424,23	151,48	2415,15	2566,63	0,5208	7,8082	8,3290
39,00	7,00	0,001008	20,5245	163,34	2264,71	2428,05	163,35	2408,37	2571,72	0,5590	7,7154	8,2745
40,00	7,38	0,001008	19,5151	167,53	2261,87	2429,39	167,53	2405,98	2573,51	0,5724	7,6831	8,2555
41,51	8,00	0,001008	18,0989	173,83	2257,58	2431,41	173,84	2402,37	2576,21	0,5925	7,6348	8,2273
43,76	9,00	0,001009	16,1992	183,24	2251,18	2434,43	183,25	2396,97	2580,22	0,6223	7,5635	8,1858
45,00	9,59	0,001010	15,2521	188,43	2247,66	2436,08	188,43	2393,99	2582,43	0,6386	7,5247	8,1633
45,81	10,00	0,001010	14,6701	191,80	2245,36	2437,16	191,81	2392,05	2583,86	0,6492	7,4996	8,1488
50,00	12,35	0,001012	12,0269	209,33	2233,40	2442,73	209,34	2381,95	2591,29	0,7038	7,3710	8,0748
53,97	15,00	0,001014	10,0201	225,93	2222,05	2447,98	225,94	2372,34	2598,28	0,7549	7,2522	8,0071
55,00	15,76	0,001015	9,56428	230,24	2219,10	2449,34	230,26	2369,84	2600,09	0,7680	7,2218	7,9898

Aplicação

- Um sistema constituído por 2kg de água inicialmente a 5 Mpa e 40°C (estado 1) sofre expansão isotérmica até atingir a pressão de saturação (estado 2). Então, por meio de um processo isobárico, o sistema atinge o título 0,9 (estado 3). Para cada um dos estados, determine a pressão, o volume específico, a temperatura e, se cabível, o título.

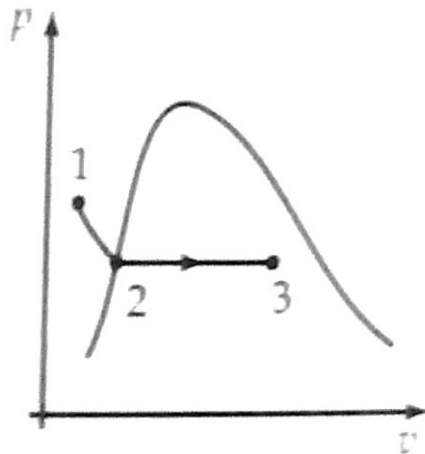


Figura Er2.6

Sua vez:

- Água inicialmente com título nulo e pressão igual 100 kPa sofre um processo a pressão constante atingindo o título 0,5. Determine o volume específico da água no início e no fim do processo.

