

Propriedades de uma Substância Pura

Substância Pura

- ▶ Uma substância que possui uma composição química fixa (homogênea e invariável)
- ▶ Mais de uma fase podem coexistir, mas a composição química é a mesma em todas as fases.

Substância Pura

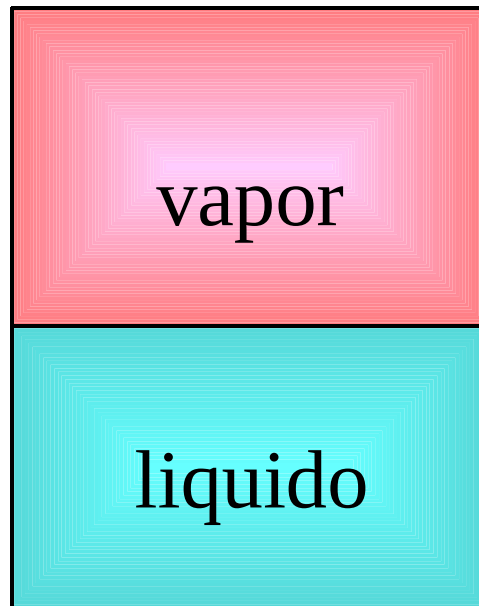
- ▶ Pura significa “...de composição química uniforme e invariável (mais de um tipo de molécula é permitido).” Assim, ar pode ser uma substância pura.
- ▶ Todas as substâncias tratadas neste curso são puras. Quando nos referirmos a um sistema simples, consideraremos um sistema com uma substância pura

Exemplos de Substância Pura

- ▶ **Água (sólido, líquido, vapor)**
- ▶ **Mistura de água em vapor com água líquida**
- ▶ **Dióxido de carbono**
- ▶ **Nitrogênio**
- ▶ **Misturas homogêneas de gases, como o ar, quando não há mudanças de fase**

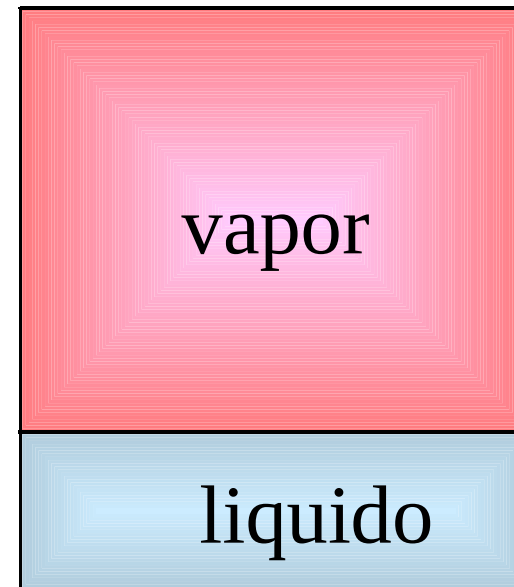
Mistura de Diversas Fases de uma Substância Pura

Água



H_2O Pura

Ar



Não é pura, diferentes temperaturas de condensação para diferentes componentes

Propriedades Termodinâmicas

- ▶ **Propriedades extensivas** como as m , U , e V (volume) que dependem do tamanho ou extensão do sistema
- ▶ **Propriedades intensivas** como u , v , T , e P (algumas vezes escreve-se “ p ” para pressão, usando P e p alternadamente) que são independentes da extensão do sistema.

Questões Importantes

- ▶ Quantas propriedades são necessárias para definir o estado de um sistema?
- ▶ Como obter essas propriedades?

Equações de estado

**Tabelas de
propriedades**

Sistema Simples

- ▶ Um sistema simples é aquele no qual existe apenas um modo de trabalho reversível (em quasiequilíbrio).
- ▶ Sistema simples compressível
- ▶ Sistema simples elástico
- ▶ Sistema simples magnético
- ▶ Sistema simples eletrostático, etc.

Sistema simples compressível

- ▶ Para cada situação, temos interesse em apenas algumas propriedades
- ▶ Para um S.S.C., tensão superficial, efeitos magnéticos, etc. são desprezíveis
- ▶ A única forma de trabalho reversível (em quasiequilíbrio) é devido à variação de volume:

$$W = \int P dV, \quad \frac{W}{m} = w = \int P d\left(\frac{V}{m}\right) = \int P dv$$

Postulado do Estado

- ▶ O número necessário de propriedades intensivas independentes para caracterizar o estado de um sistema é $n+1$ onde n é o número de *modos de trabalho reversível* (em *quasiequilíbrio*).
- ▶ Isso é empírico, e é baseado em **observações experimentais** que mostram que existe uma propriedade independente para cada modo que a energia de um sistema pode ser variada de forma independente.

Para um sistema simples compressível

► Podemos escrever $P = P(v, T)$

► ou $v = v(P, T)$

► ou ainda $T = T(P, v)$

Para um sistema simples compressível

- ▶ $y_0 = y(y_1, y_2)$, ou
- ▶ $P = P(v, T)$, $v = v(P, T)$, e $T = T(P, v)$
- ▶ As equações utilizadas para relacionar propriedades são as “**Equações de estado**”

Equações de Estado

- Duas propriedades independentes quaisquer, são suficientes para determinar o estado de uma substância simples compressível

$$y_0 = y(y_1, y_2)$$

- Uma das maiores tarefas da termodinâmica é a determinação de equações de estado que relacionam propriedades de uma substância em um dado estado

A “lei” dos gases ideais é uma simples equação de estado

$$Pv = RT$$

$$PV = mRT$$

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

R_u = constante universal dos gases

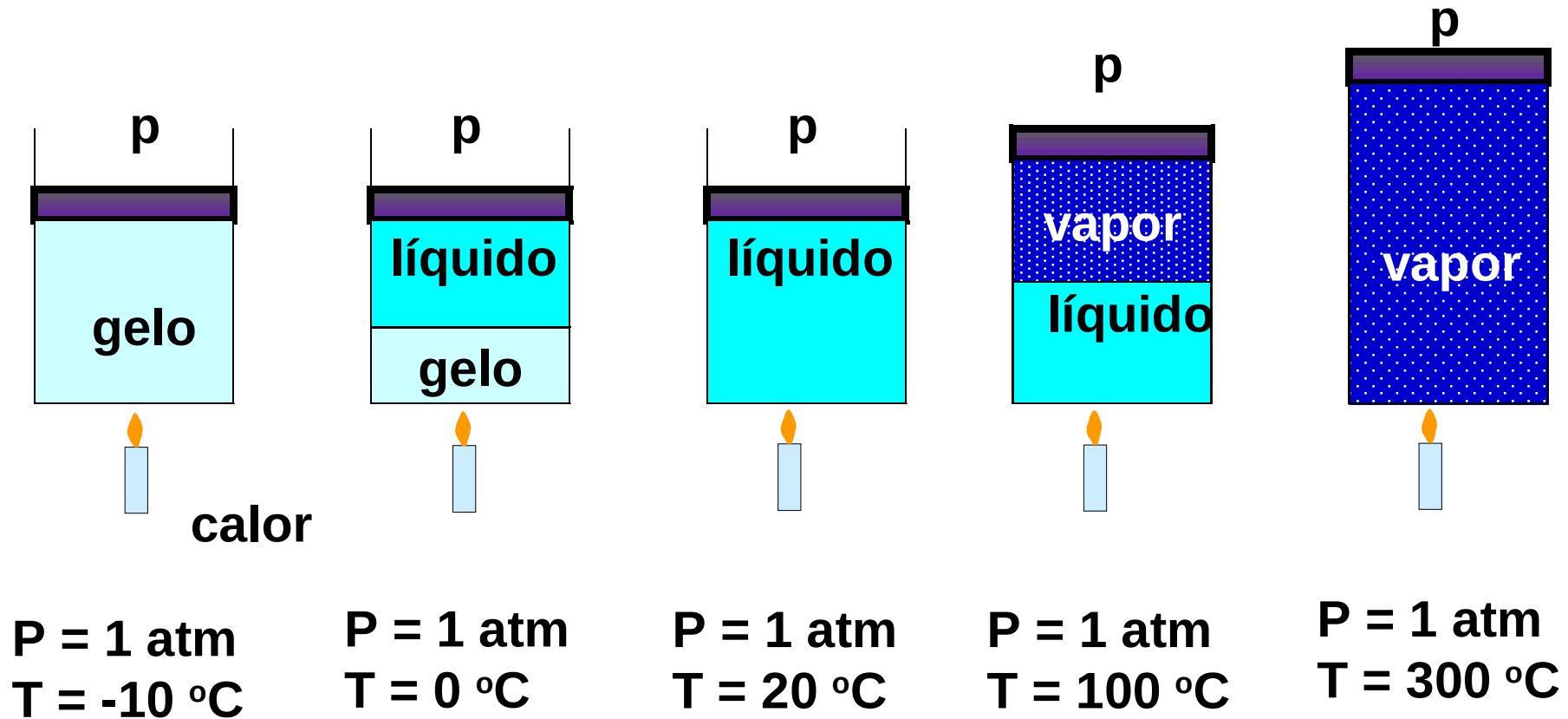
$$= 8.3144 \text{ (kJ)/(kmol K)}$$

$$= 1.545 \text{ (ft lbf)/(lbmol R)}$$

Fases de uma Substância Pura

- ▶ **Fase Sólida** – moléculas estão arranjadas em padrões 3D
- ▶ **Fase líquida** – grupos de moléculas flutuam umas sobre as outras, mas mantêm as posições relativas entre eles e uma estrutura ordenada
- ▶ **Fase gasosa** – movimento aleatório, altos níveis de energia

Equilíbrio de Fase



Processo de Mudança de Fase

- ▶ **Líquido comprimido** – longe da evaporação
- ▶ **Líquido saturado** – próximo da evaporação
- ▶ **Mistura de líquido e vapor saturados** – duas fases
- ▶ **Vapor saturado** – próximo da condensação
- ▶ **Vapor superaquecido** – longe da condensação

Diagrama T-v

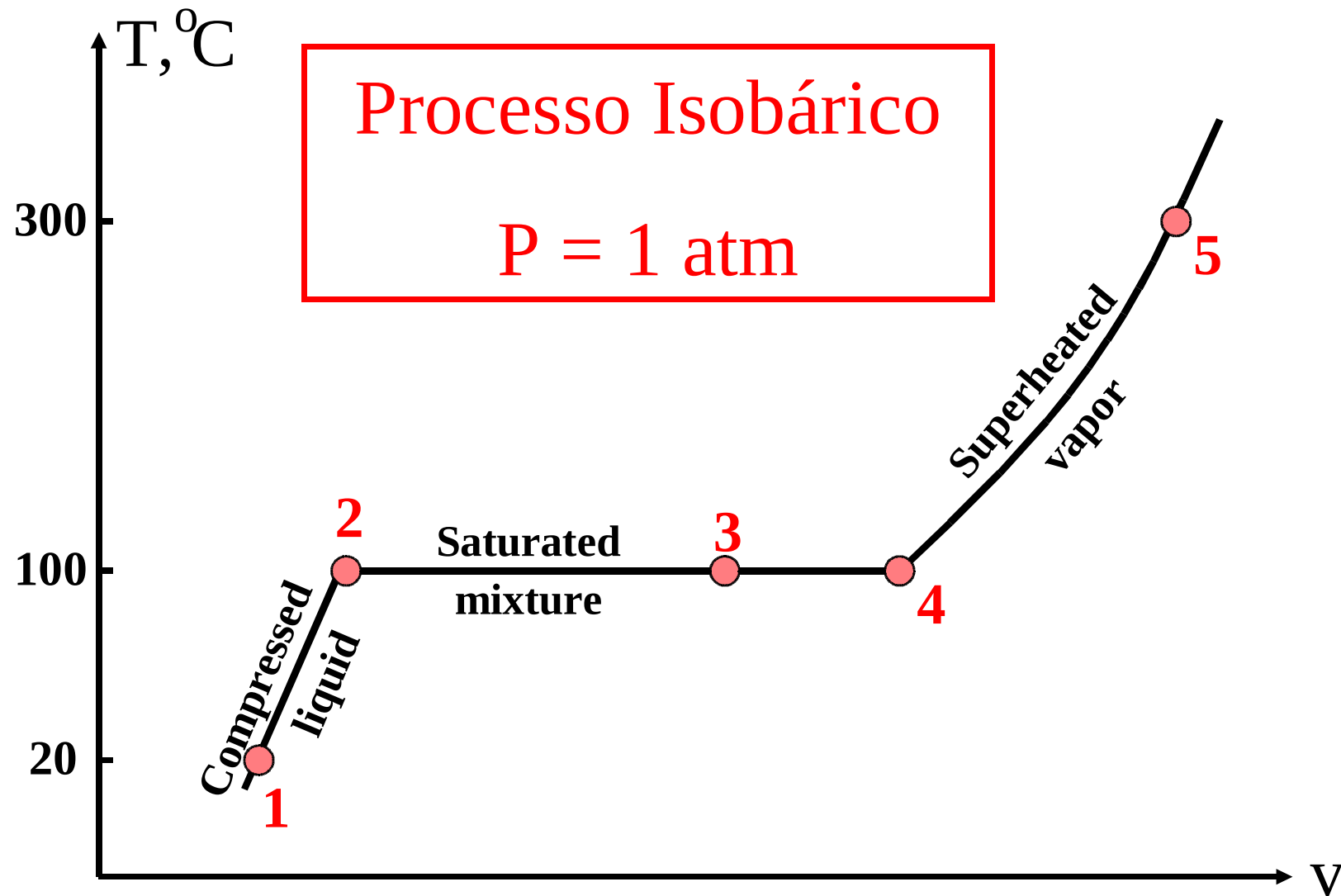
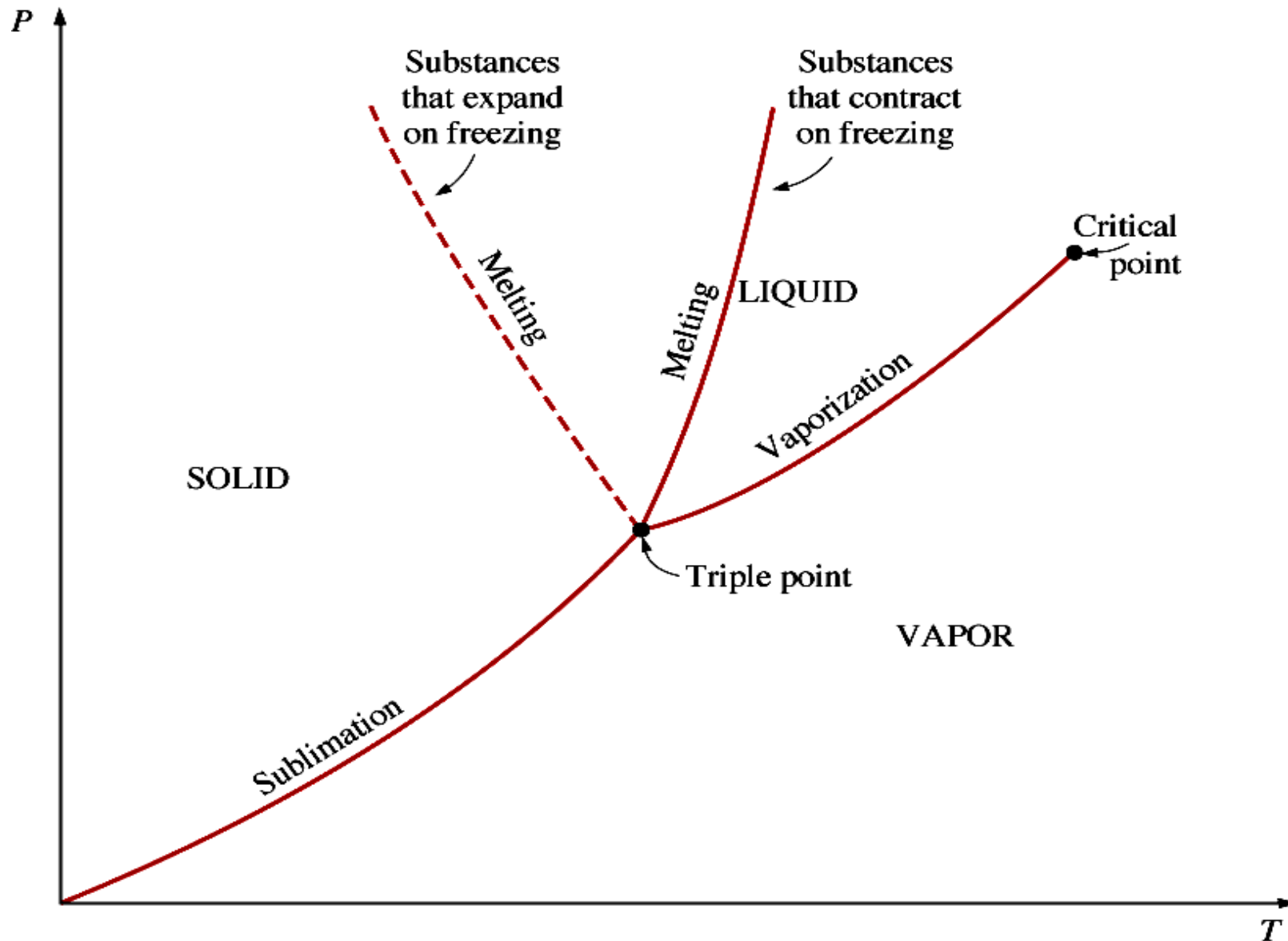
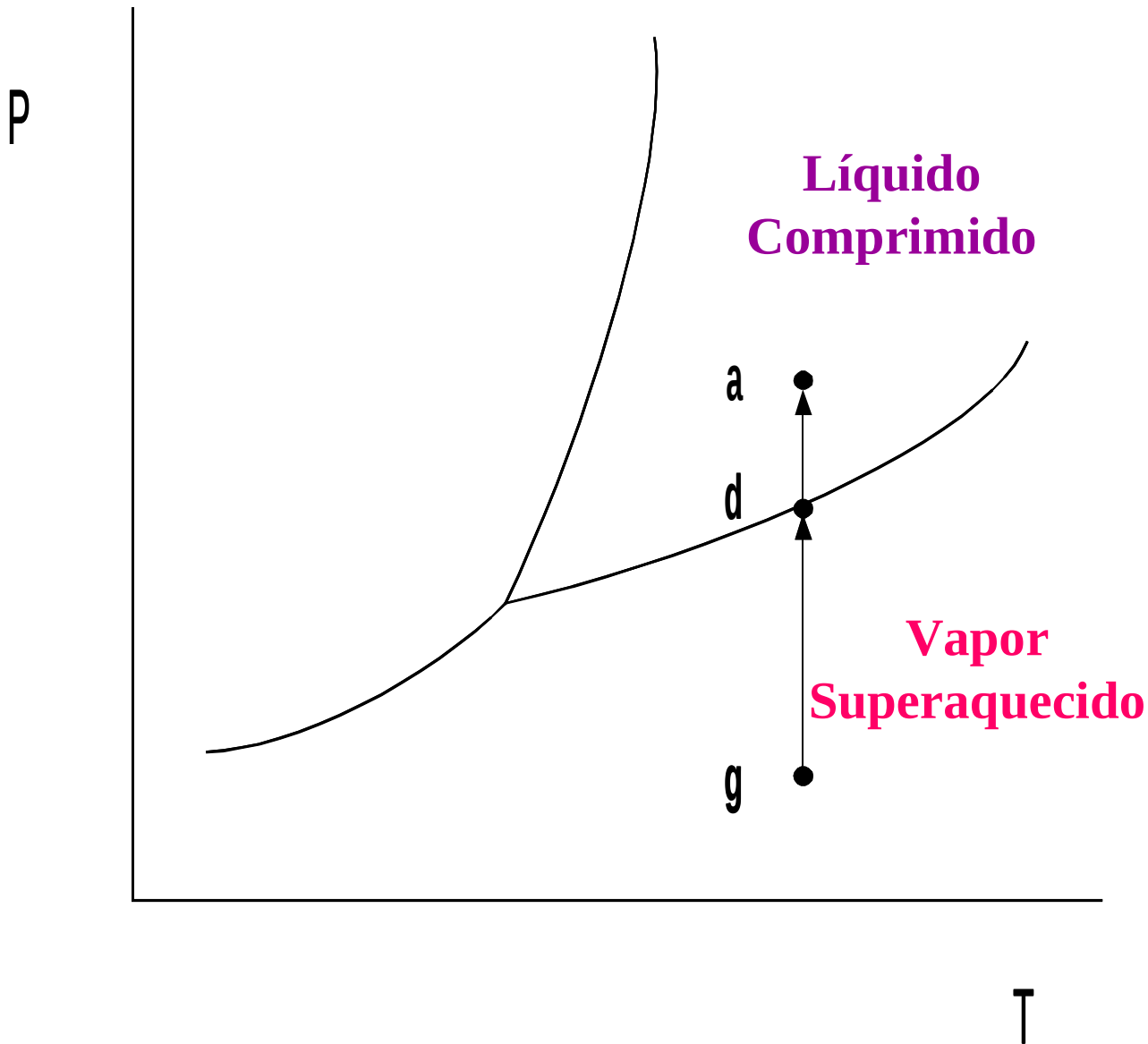


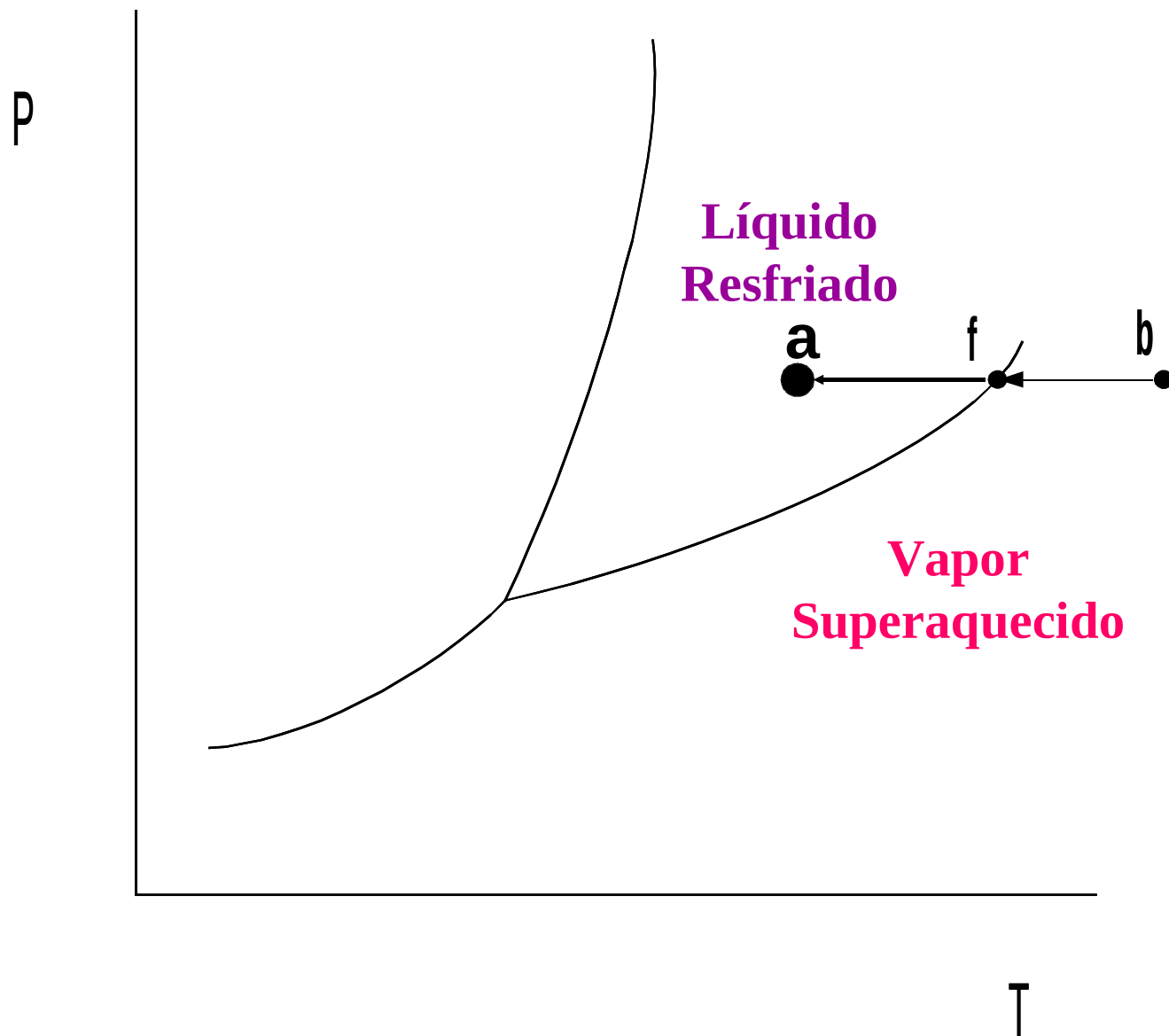
Diagrama P-T (Diagrama de Fase) de uma Substância Pura



Processo isotérmico



Processo isobárico



Água expande ao congelar!

- ▶ O gelo bóia na superfície (lagos, rios, oceanos, etc.).
- ▶ Se o a água se contraísse ao congelar, os raios solares poderiam nunca atingir o fundo dos oceanos.
- ▶ Isto eliminaria a vida marinha.

Temperatura e Pressão de Saturação

- ▶ **T_{sat}** – Temperatura na qual uma mudança de fase ocorre a uma dada pressão.
- ▶ **P_{sat}** – Pressão na qual uma mudança de fase ocorre a uma dada temperatura.

Temperatura de Saturação

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

$p = 1\text{atm} = 101.3\text{ kPa},$	$T = 100^{\circ}\text{C}$
$p = 500\text{ kPa},$	$T = 151.9^{\circ}\text{C}$

*T e P são dependentes durante uma mudança de fase

*Isso nos permite controlar a temperatura de ebulição através do controle da pressão (i.e., panela de pressão).

Calor Latente

- ▶ Calor latente é a quantidade de energia liberada ou absorvida durante uma mudança de fase
- ▶ Calor latente de fusão – fusão/congelamento = 333.7 kJ/kg a 1 atm H₂O
- ▶ Calor latente de vaporização – ebulição/condensação = 2257.1 kJ/kg a 1 atm H₂O

Diagrama P-v

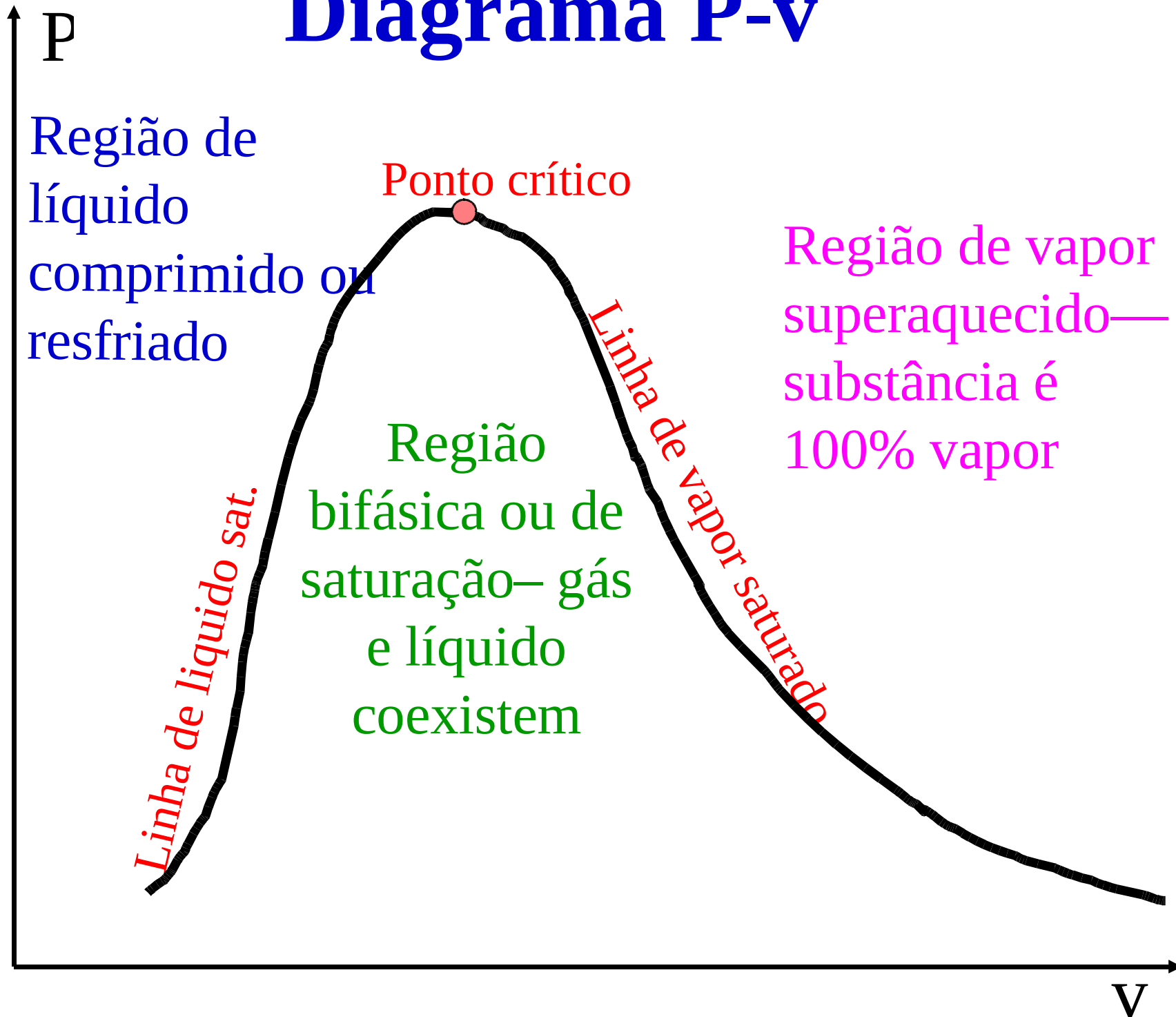


Diagrama P-v

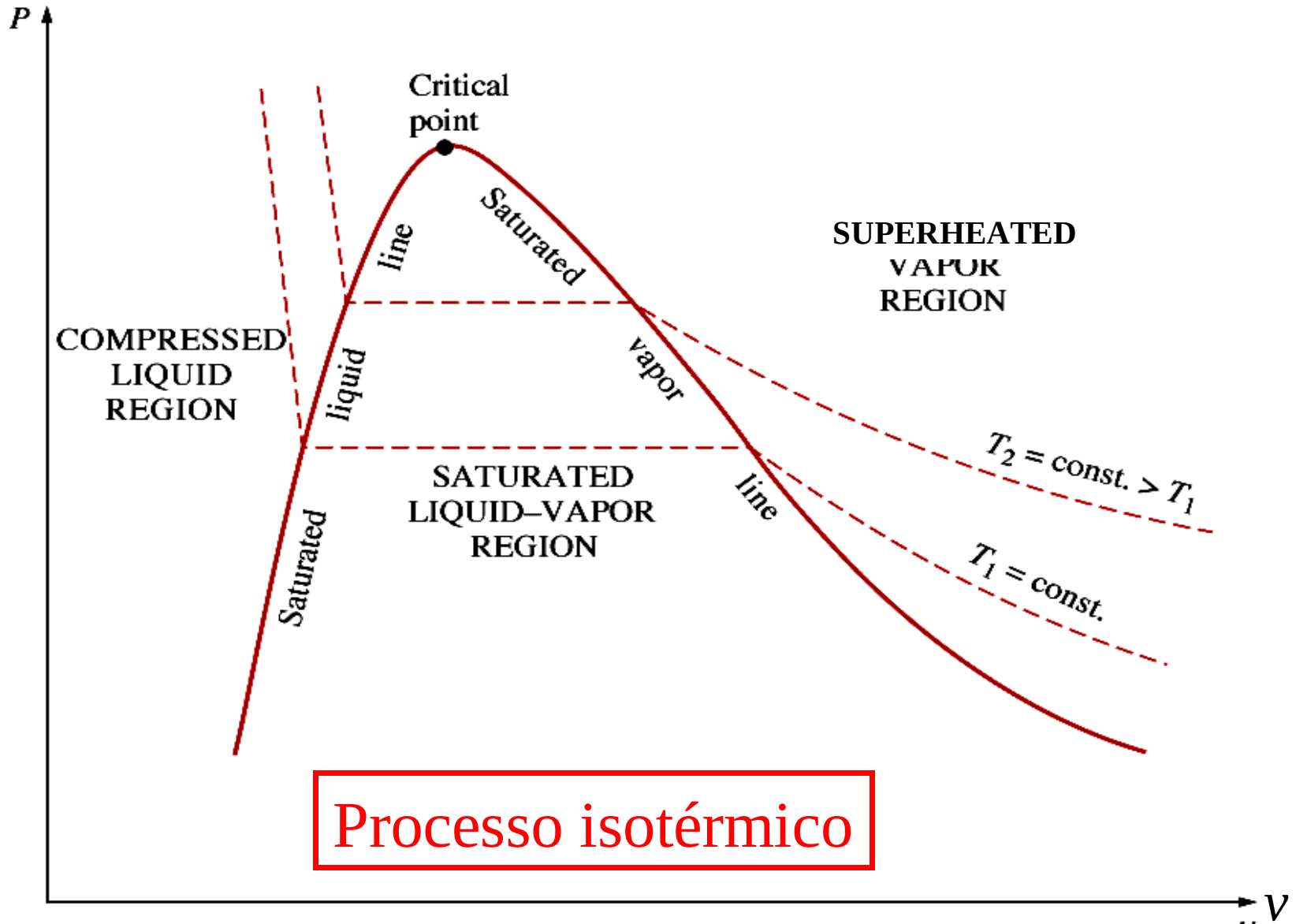
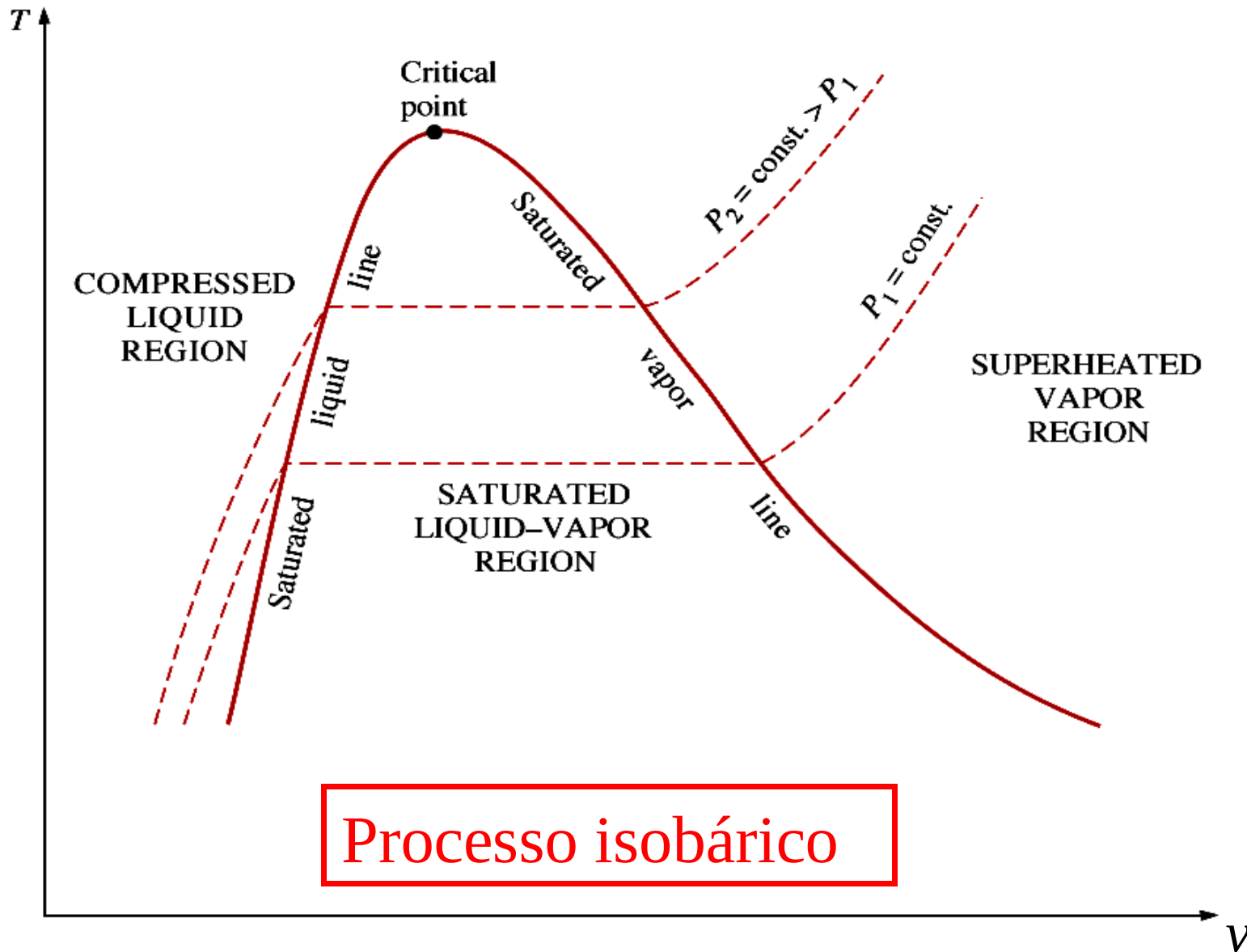


Diagrama T-v



Crítico e Supercrítico

- ▶ O estado além do qual não existe processo de vaporização distinto é chamado *Ponto Crítico*
- ▶ A pressões supercríticas, a substância se expande uniforme e gradualmente da fase líquida para a fase gasosa.
- ▶ Acima do ponto crítico, a transição de fase de líquido para vapor não é discreta.

Ponto Crítico

- ▶ Ponto no qual as linhas de vapor saturado e de líquido saturado coincidem.
- ▶ Se $T > T_c$ ou $P > P_c$ não há distinção clara entre as regiões de vapor superaquecido e líquido

Ponto Crítico

- ▶ Ponto além do qual $T > T_c$ e a transição líquido-vapor não é mais possível. Se $T > T_c$, a substância não pode ser liquefeita, não importa quão grande é a pressão.
- ▶ Substâncias nesta região são algumas vezes chamadas de “fluidos” ao invés de líquido ou vapor.

Região bifásica

- ▶ A região em forma de domo compreendendo a região bifásica líquido-vapor em equilíbrio
- ▶ Ela é limitada pelas linhas de líquido saturado e de vapor saturado, ambas terminando na linha tripla e no ponto crítico
- ▶ A região dentro do domo de vapor também é conhecida como: região de vapor e líquido saturados, região molhada, região bifásica, ou região de saturação.

[Redacted]

TABELAS TERMODINÂMICAS

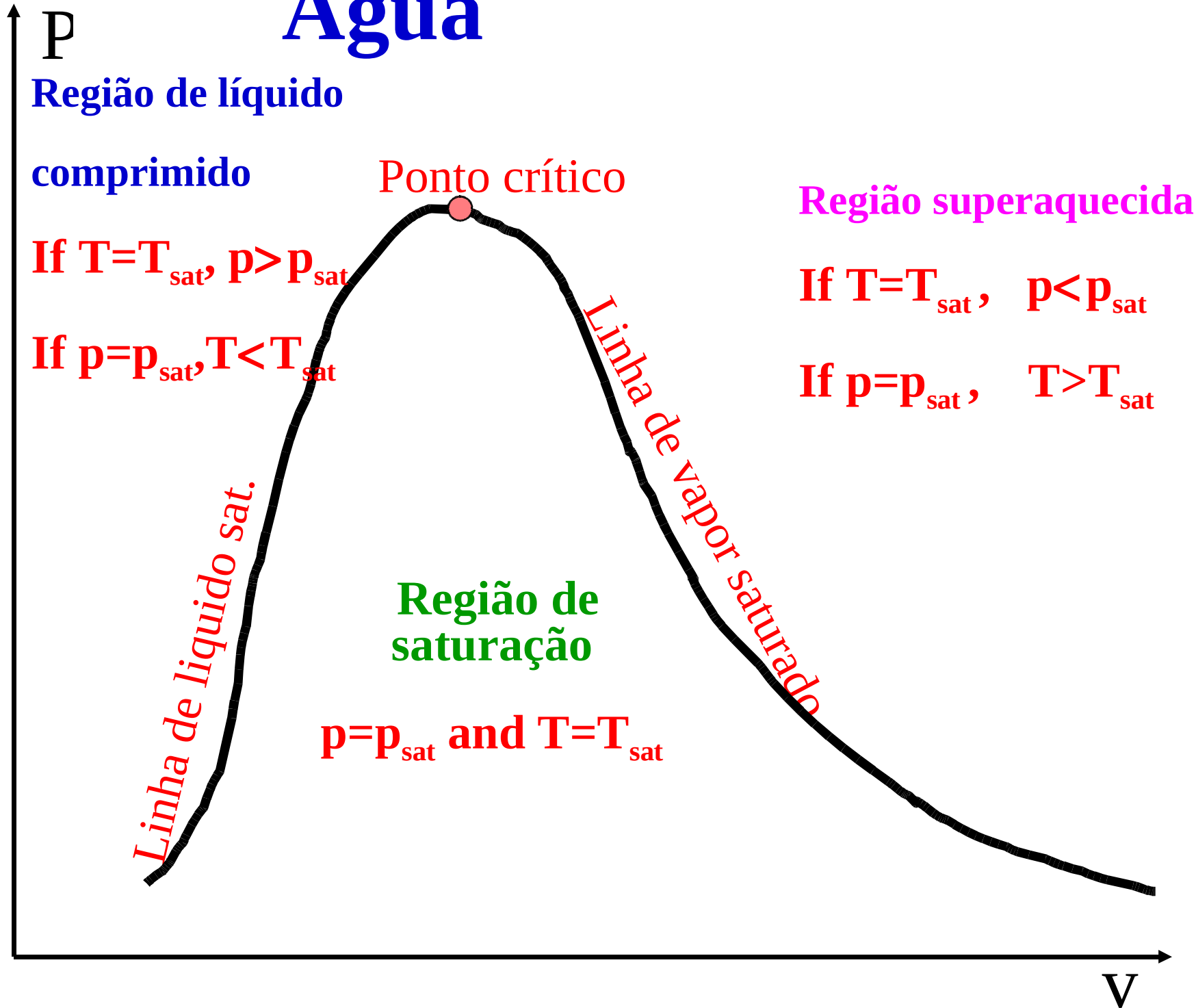
Em geral, VAPOR NÃO É GÁS IDEAL

- Gás ideal: Teoria cinética dos gases (Maxwell-Boltzman)
 - Gás formado por um grande número de partículas (moléculas)
 - Elas têm movimento rápido e aleatório
 - Sofrem colisões perfeitamente elásticas de modo a não perder Q.D.M.
 - Forças intermoleculares são desprezíveis

Tabelas de Vapor

- ▶ **Tabela A-1.1**
- ▶ Água saturada – tabela de temperatura
- ▶ **Tabela A-1.2**
- ▶ Água saturada – tabela de pressão
- ▶ **Tabela A-1.3**
- ▶ Vapor superaquecido

Água



Região de líquido

comprimido

If $T=T_{sat}$, $p > p_{sat}$

If $p=p_{sat}$, $T < T_{sat}$

Ponto crítico

Região superaquecida

If $T=T_{sat}$, $p < p_{sat}$

If $p=p_{sat}$, $T > T_{sat}$

Região de saturação

$p=p_{sat}$ and $T=T_{sat}$

Linha de líquido sat.

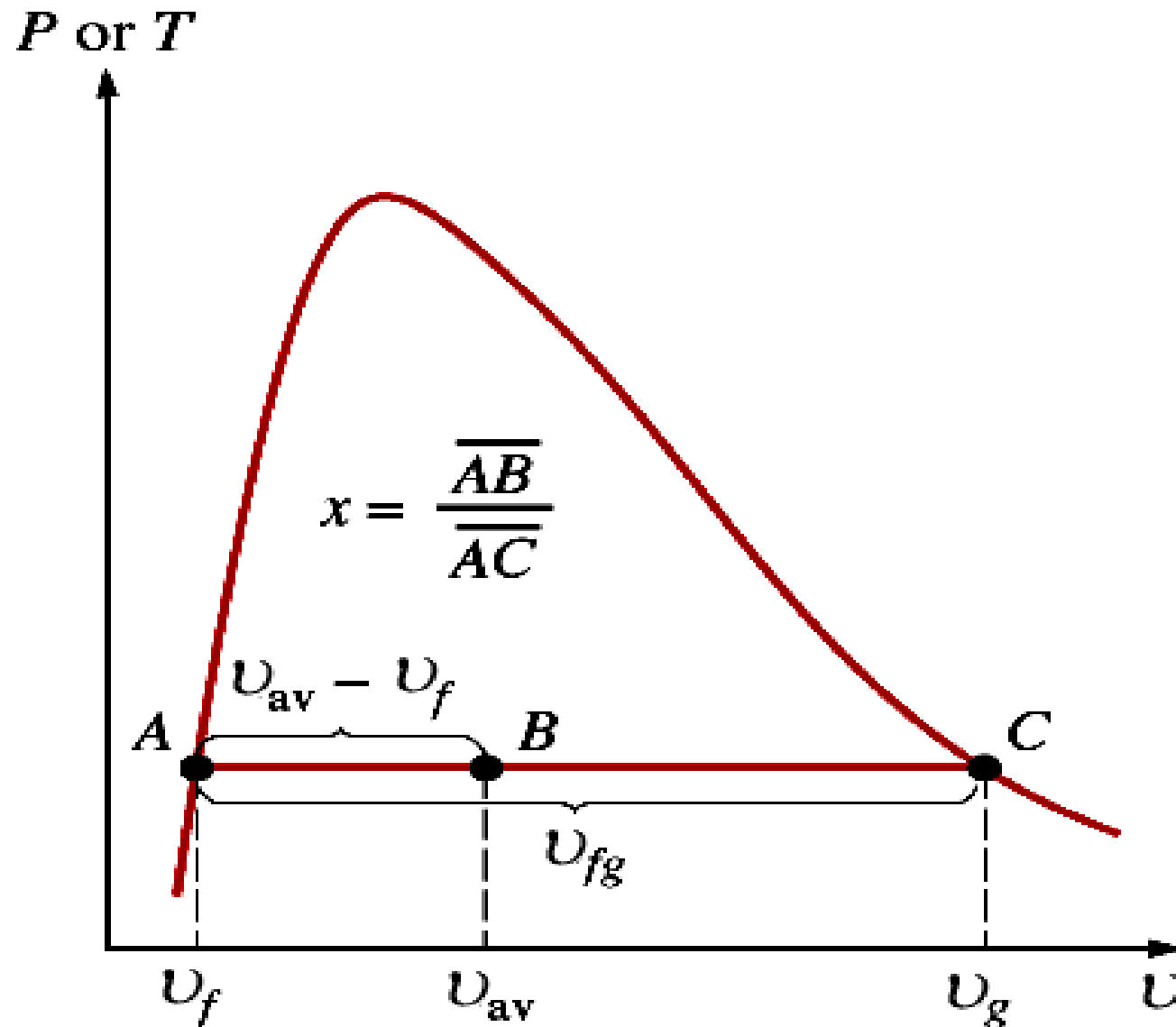
Linha de vapor saturado

V

Pressão e temperatura não são independentes na região bifásica

- ▶ Temperatura e pressão estão univocamente relacionadas. T define P e *vice versa*.
- ▶ Utiliza-se o título para determinação de estado em uma região bifásica

O título é relacionado às diferenças horizontais nos diagramas P-v e T-v



Título

- Em uma mistura líquido-vapor saturada = a fração mássica (não a fração volumétrica) da fase vapor:

$$x = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{total}}} = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{liquid}} + m_{\text{vapor}}} = \frac{m_g}{m_l + m_g}$$

- O título pode ter valores entre 0 (líquido saturado) e 1 (vapor saturado). Ele não tem significado nas regiões delíquido comprimido ou de vapor superaquecido.

Quanto vale v para uma substância na região bifásica?

$$v = \frac{V}{m} = \frac{V_{\text{liq}} + V_{\text{vap}}}{m} = \frac{v_f m_{\text{liq}} + v_g m_{\text{vap}}}{m}$$

$$x = \frac{m_{\text{vap}}}{m_{\text{tot}}}; \frac{m_{\text{liq}}}{m_{\text{tot}}} = 1 - x$$

$$\begin{aligned} v &= (1-x)v_1 + xv_g = v_1 + x(v_g - v_1) \\ &= v_1 + xv_{\text{lg}} \end{aligned}$$

Entalpia na região bifásica

- $H = U + pV$

- $h = u + pv$

$$h = (1-x)h_f + xh_g = h_f + x(h_g - h_f)$$

$$= h_f + xh_{fg}$$

Mistura saturada

- ▶ Na região de mistura saturada, o valor médio de qualquer propriedade intensiva y é determinada como

$$y = y_f + x y_{fg}$$

onde f significa **líquido saturado** e g significa **vapor saturado**.

Mistura saturada

$$v = v_f + x(v_g - v_f) = v_f + xv_{fg}$$

$$u = u_f + x(u_g - u_f) = u_f + xu_{fg}$$

$$h = h_f + x(h_g - h_f) = h_f + xh_{fg}$$

$$s = s_f + x(s_g - s_f) = s_f + xs_{fg}$$

f : líquido saturado

g : vapor saturado

Água saturada (temperatura)

Tabela A-1 Continuação

Temp. $T, ^\circ\text{C}$	Pressão $P, \text{kPa-MPa}$	Volume específico, m^3/kg		Energia interna, kJ/kg			Entalpia, kJ/kg			Entropia, $\text{kJ/kg}\cdot\text{K}$		
		líquido sat. v_l	vapor sat. v_v	líquido sat. u_l	Evap. u_{lv}	vapor sat. u_v	líquido sat. h_l	Evap. h_{lv}	vapor sat. h_v	líquido sat. s_l	Evap. s_{lv}	vapor sat. s_v
100	0,101 35	0,001 044	1,6729	418,94	2087,6	2506,5	419,04	2257,0	2676,1	1,3069	6,0480	7,3549
105	0,120 82	0,001 048	1,4194	440,02	2072,3	2512,4	440,15	2243,7	2683,8	1,3630	5,9328	7,2958
110	0,143 27	0,001 052	1,2102	461,14	2057,0	2518,1	461,30	2230,2	2691,5	1,4185	5,8202	7,2387
115	0,169 06	0,001 056	1,0366	482,30	2041,4	2523,7	482,48	2216,5	2699,0	1,4734	5,7100	7,1833
120	0,198 53	0,001 060	0,8919	503,50	2025,8	2529,3	503,71	2202,6	2706,3	1,5276	5,6020	7,1296
125	0,2321	0,001 065	0,7706	524,74	2009,9	2534,6	524,99	2188,5	2713,5	1,5813	5,4962	7,0775
130	0,2701	0,001 070	0,6685	546,02	1993,9	2539,9	546,31	2174,2	2720,5	1,6344	5,3925	7,0269
135	0,3130	0,001 075	0,5822	567,35	1977,7	2545,0	567,69	2159,6	2727,3	1,6870	5,2907	6,9777
140	0,3613	0,001 080	0,5089	588,74	1961,3	2550,0	589,13	2144,7	2733,9	1,7391	5,1908	6,9299
145	0,4154	0,001 085	0,4463	610,18	1944,7	2554,9	610,63	2129,6	2740,3	1,7907	5,0926	6,8833
150	0,4758	0,001 091	0,3928	631,68	1927,9	2559,5	632,20	2114,3	2746,5	1,8418	4,9960	6,8379
155	0,5431	0,001 096	0,3468	653,24	1910,8	2564,1	653,84	2098,6	2752,4	1,8925	4,9010	6,7935
160	0,6178	0,001 102	0,3071	674,87	1893,5	2568,4	675,55	2082,6	2758,1	1,9427	4,8075	6,7502
165	0,7005	0,001 108	0,2727	696,56	1876,0	2572,5	697,34	2066,2	2763,5	1,9925	4,7153	6,7078
170	0,7917	0,001 114	0,2428	718,33	1858,1	2576,5	719,21	2049,5	2768,7	2,0419	4,6244	6,6663
175	0,8920	0,001 121	0,2168	740,17	1840,0	2580,2	741,17	2032,4	2773,6	2,0909	4,5347	6,6256
180	1,0021	0,001 127	0,194 05	762,09	1821,6	2583,7	763,22	2015,0	2778,2	2,1396	4,4461	6,5857
185	1,1227	0,001 134	0,174 09	784,10	1802,9	2587,0	785,37	1997,1	2782,4	2,1879	4,3586	6,5465
190	1,2544	0,001 141	0,156 54	806,19	1783,8	2590,0	807,62	1978,8	2786,4	2,2359	4,2720	6,5079
195	1,3978	0,001 149	0,141 05	828,37	1764,4	2592,8	829,98	1960,0	2790,0	2,2835	4,1863	6,4698
200	1,5538	0,001 157	0,127 36	850,65	1744,7	2595,3	852,45	1940,7	2793,2	2,3309	4,1014	6,4323
205	1,7230	0,001 164	0,115 21	873,04	1724,5	2597,5	875,04	1921,0	2796,0	2,3780	4,0172	6,3952
210	1,9062	0,001 173	0,104 41	895,53	1703,9	2599,5	897,76	1900,7	2798,5	2,4248	3,9337	6,3585

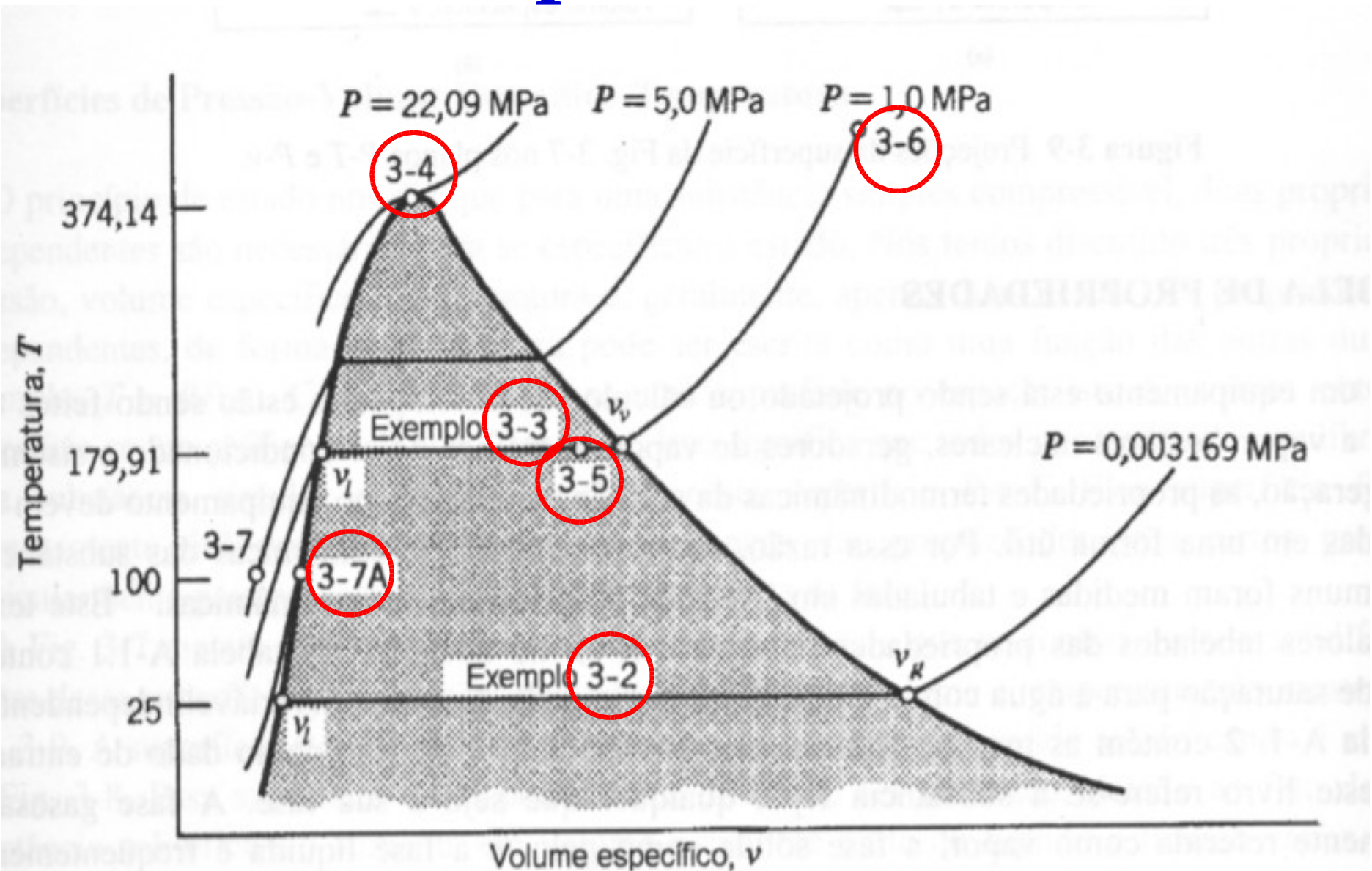
Vapor superaquecido

Tabela A-1.3 Vapor Superaquecido

T	P = 0,010 MPa (45,81)				P = 0,050 MPa (81,33)				P = 0,10 MPa (99,63)			
	v	u	h	s	v	u	h	s	v	u	h	s
Sat.	14,674	2437,9	2584,7	8,1502	3,240	2483,9	2645,9	7,5939	1,6940	2506,1	2675,5	7,3594
50	14,869	2443,9	2592,6	8,1749								
100	17,196	2515,5	2687,5	8,4479	3,418	2511,6	2682,5	7,6947	1,6958	2506,7	2676,2	7,3614
150	19,512	2587,9	2783,0	8,6882	3,889	2585,6	2780,1	7,9401	1,9364	2582,8	2776,4	7,6134
200	21,825	2661,3	2879,5	8,9038	4,356	2659,9	2877,7	8,1580	2,172	2658,1	2875,3	7,8343
250	24,136	2736,0	2977,3	9,1002	4,820	2735,0	2976,0	8,3556	2,406	2733,7	2974,3	8,0333
300	26,445	2812,1	3076,5	9,2813	5,284	2811,3	3075,5	8,5373	2,639	2810,4	3074,3	8,2158
400	31,063	2968,9	3279,6	9,6077	6,209	2968,5	3278,0	8,8642	3,103	2967,9	3278,2	8,5435
500	35,679	3132,3	3489,1	9,8978	7,134	3132,0	3488,7	9,1546	3,565	3131,6	3488,1	8,8342
600	40,295	3302,5	3705,4	10,1608	8,057	3302,2	3705,1	9,4178	4,028	3301,9	3704,7	9,0976
700	44,911	3479,6	3928,7	10,4028	8,981	3479,4	3928,5	9,6599	4,490	3479,2	3928,2	9,3398
800	49,526	3663,8	4159,0	10,6281	9,904	3663,6	4158,9	9,8852	4,952	3663,5	4158,6	9,5652
900	54,141	3855,0	4396,4	10,8396	10,828	3854,9	4396,3	10,0967	5,414	3854,8	4396,1	9,7767
1000	58,757	4053,0	4640,6	11,0393	11,751	4052,9	4640,5	10,2964	5,875	4052,8	4640,3	9,9764
1100	63,372	4257,5	4891,2	11,2287	12,674	4257,4	4891,1	10,4859	6,337	4257,3	4891,0	10,1659
1200	67,987	4467,9	5147,8	11,4091	13,597	4467,8	5147,7	10,6662	6,799	4467,7	5147,6	10,3463
1300	72,602	4683,7	5409,7	11,5811	14,521	4683,6	5409,6	10,8382	7,260	4683,5	5409,5	10,5183
	P = 0,20 MPa (120,23)				P = 0,30 MPa (133,55)				P = 0,40 MPa (143,63)			
Sat.	0,8857	2529,5	2706,7	7,1272	0,6058	2543,6	2725,3	6,9919	0,4625	2553,6	2738,6	6,8959
150	0,9596	2576,9	2768,8	7,2795	0,6339	2570,8	2761,0	7,0778	0,4708	2564,5	2752,8	6,9299
200	1,0803	2654,4	2870,5	7,5066	0,7163	2650,7	2865,6	7,3115	0,5342	2646,8	2860,5	7,1706
250	1,1988	2731,2	2971,0	7,7086	0,7964	2728,7	2967,6	7,5166	0,5951	2726,1	2964,2	7,3789
300	1,3162	2808,6	3071,8	7,8926	0,8753	2806,7	3069,3	7,7022	0,6548	2804,8	3066,8	7,5662
400	1,5493	2966,7	3276,6	8,2218	1,0315	2965,6	3275,0	8,0330	0,7726	2964,4	3273,4	7,8985
500	1,7814	3130,8	3487,1	8,5133	1,1867	3130,0	3486,0	8,3251	0,8893	3129,2	3484,9	8,1913
600	2,013	3301,4	3704,0	8,7770	1,3414	3300,8	3703,2	8,5892	1,0055	3300,2	3702,4	8,4558
700	2,244	3478,8	3927,6	9,0194	1,4957	3478,4	3927,1	8,8319	1,1215	3477,9	3926,5	8,6987
800	2,475	3663,1	4158,2	9,2449	1,6499	3662,9	4157,8	9,0576	1,2372	3662,4	4157,3	8,9244
900	2,706	3854,5	4395,8	9,4566	1,8041	3854,2	4395,4	9,2692	1,3529	3853,9	4395,1	9,1362

Exemplos 3-2 à 3-7

Tabelas de vapor A-1.1 e A-1.3



Questão

Completar a tabela abaixo. A substância é água.

P (MPa)	T(°C)	v(m ³ /kg)	x (se nec.)
	300		1.0
0.15		0.65	
0.50	300		

Questão

Completar a tabela abaixo. A substância é água.
Utilizar interpolação linear se necessário.

P(MPa)	T(°C)	u (kJ/kg)	x (se nec.)
7.0			0.0
7.0			1.0
7.0			0.05
7.0	600		
7.0	100		
7.0	460		