Propriedades Termodinâmicas

- Tabelas de propriedade --medidas
- Equação de Estado -equações relacionando P,v,
 e T de uma substância

Equação de Estado de um gás ideal

Qualquer relação entre pressão, temperatura e volume específico de uma substância é uma equação de estado. A mais simples e mais conhecida é a equação de estado de um gás ideal:

$$Pv = RT$$

onde R é a constante do gás. Cuidado: gás ideal é uma substância idealizada! Os gases reais se comportam como gás ideal a baixas pressões e altas temperaturas.

Constante universal dos gases

- $R_{u} = 8.31434 \text{ kJ/kmol-K}$
 - $= 8.31434 \text{ kPa-m}^3/\text{kmol-k}$
 - $= 0.0831434 \text{ bar-m}^3/\text{kmol-K}$
 - = **82.05** L-atm/kmol-K
 - = 1.9858 Btu/lbmol-R
 - = 1545.35 ft-lbf/lbmol-R
 - $= 10.73 \text{ psia-ft}^3/\text{lbmol-R}$

Exemplo

Determinar a constante para o ar e para o hidrogênio

$$R_{air} = \frac{R_u}{M} = \frac{8.1417 \frac{kJ}{kmol - K}}{28.97 \frac{kg}{kmol}} = 0.287 \frac{kJ}{kg - K}$$

$$\boldsymbol{R}_{hydrogen} = \frac{8.1417 \frac{kJ}{kmol - K}}{2.016 \frac{kg}{kmol}} = 4.124 \frac{kJ}{kg - K}$$

A "lei" dos gases perfeitos é uma simples equação de estado

$$PV = mRT$$

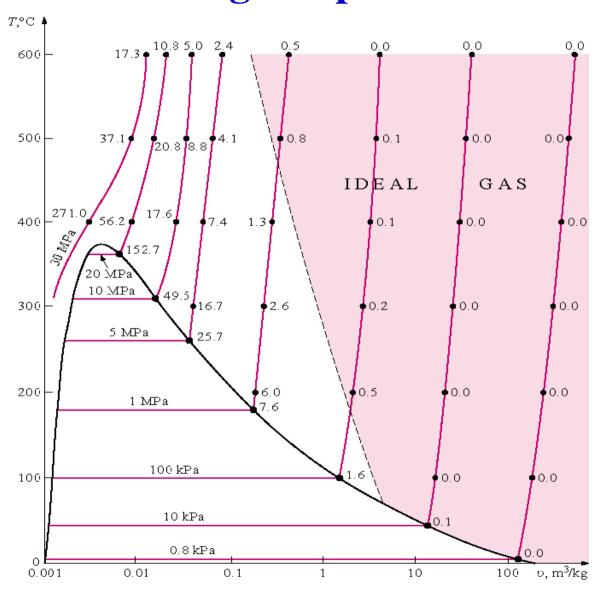
$$PV = RT$$

$$PV = NR_{u}T$$

$$P \overline{v} = R_{u}T; \overline{v} = V/N$$

$$\frac{P_{1}V_{1}}{T_{1}} = \frac{P_{2}V_{2}}{T_{2}}$$

Porcentagem de erro ao se aplicar a lei dos gases perfeitos



Questão

Em que circunstâncias pode-se aplicar a equação dos gases perfeitos?

Lei dos gases perfeitos

- Doa aproximação para o comportamento de P-v-T de gases reais a baixas densidades (baixas pressões e altas temperaturas).
- Ar, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio, hélio, argônio, neon, dióxido de carbono, (<1% erro).

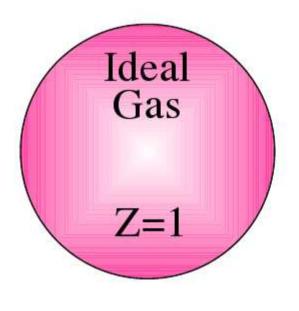
Fator de compressibilidade

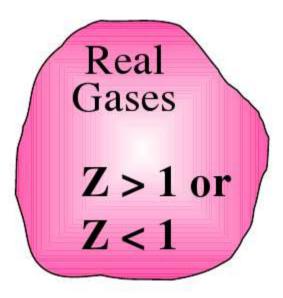
O desvio de comportamento em relação a um gás perfeito é considerado através do *fator de compressibilidade Z:*

$$Z = \frac{P v}{R T}$$
 or $Z = \frac{v_{actual}}{v_{ideal}}$

Z representa a <u>razão de volumes</u> ou <u>compressibilidade</u>.

Fator de compressibilidade





Gases Reais

$$Pv = ZRT$$

- Z é conhecido como <u>fator de compressibilidade</u>.
- Gases reais, Z < 1 or Z > 1.

Fator de Compressibilidade

- Leva em consideração 2 fatores básicos
 - Estrutura molecular
 - Forças intermoleculares

Princípio dos estados correspondentes

O fator de compressibilidade Z é aproximadamente o mesmo para todos os gases às mesmas temperatura reduzida e pressão reduzida.

$$Z = Z(P_R, T_R)$$
 para todos os gases

Pressão e temperatura reduzidas

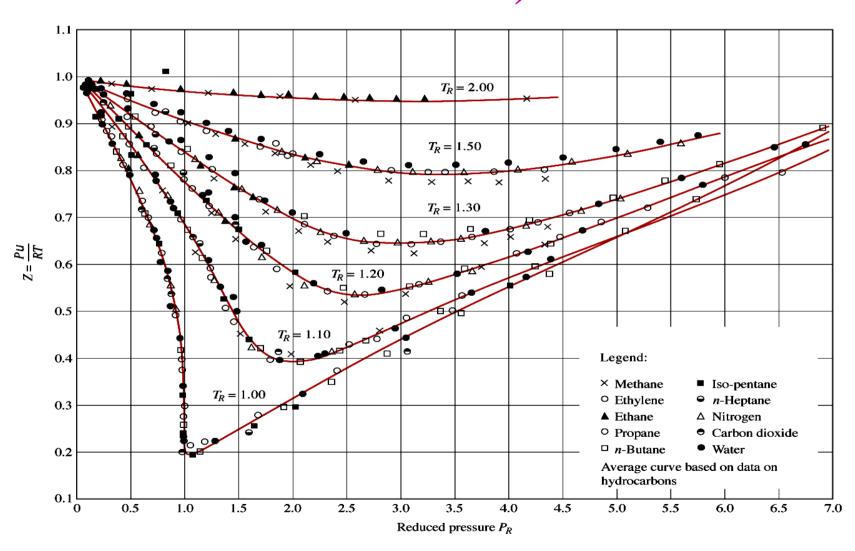
$$P_R \equiv \frac{P}{P_{cr}} \; ; \; T_R \equiv \frac{T}{T_{cr}}$$

onde:

P_R e T_R são valores <u>reduzidos</u>.

P_{cr} e T_{cr} são propriedades <u>críticas</u>.

Fator de compressibilidade para 10 substâncias (aplicável para todos os gases Tabela A-3)



Onde podemos encontrar as propriedades do ponto crítico? Tabela A-7

	Mol (kg-Mol)	R (J/kg.K)	Tcrit (K)	Pcrit (MPa)
Ar	28,97	287,0	()	()
O_2	32,00	259,8	154,8	5,08
H_2	2,016	4124,2	33,3	1,30
H_2O	18,016	461,5	647,1	22,09
CO_2	44,01	188,9	304,2	7,39

Aproximação de gás ideal

A carta de compressibilidade mostra condições nas quais Z = 1 e o gás se comporta como um gás ideal:

 $P_R < 0.1 e T_R > 1$

Exercício 3-21

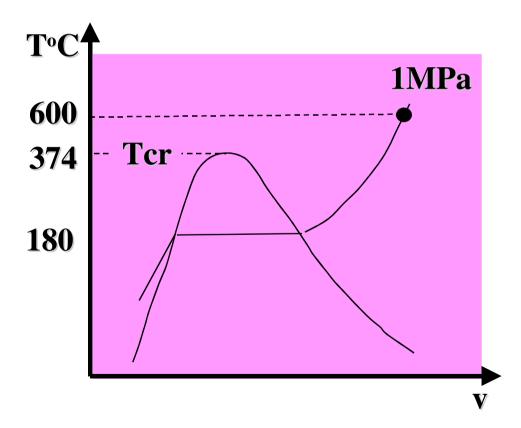
Vapor a 600 °C e 1 MPa. Avaliar o volume específico utilizando a tabela de vapor e a lei dos gases perfeitos (R_{vapor} = 0,461 kJ/kgK)

Exercício 3-21

Vapor a 600 °C e 1 MPa. Avaliar o volume específico utilizando a tabela de vapor e a lei dos gases perfeitos

Tsat = 180°C logo é vapor superaquecido (Tabela A-3)

Volume = 0,4011 m³/kg



Exercício 3-21 (cont.)

Parte (b): lei dos gases perfeitos

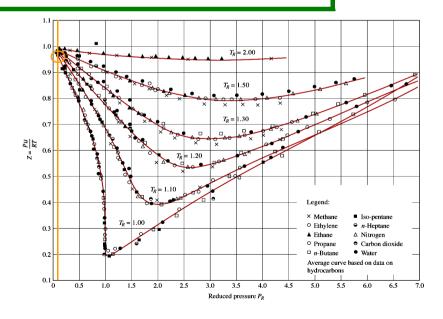
Rvapor = 461 J/kgK

v = RT/P, $v = 461x873/10^6 = 0.4024$ m³/kg

Vapor é um gás perfeito nesse estado: o erro é de 0.3%

Verifique! $P_{\rm p} = 1/22.09 = 0.05$

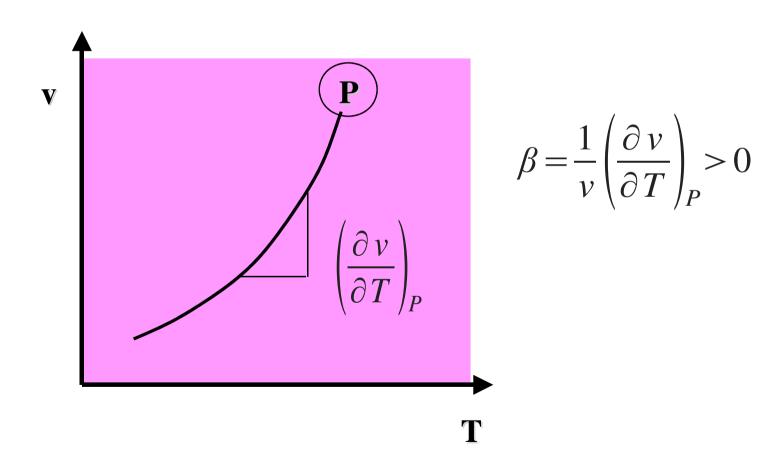
& $T_p = 873/647 = 1.35$



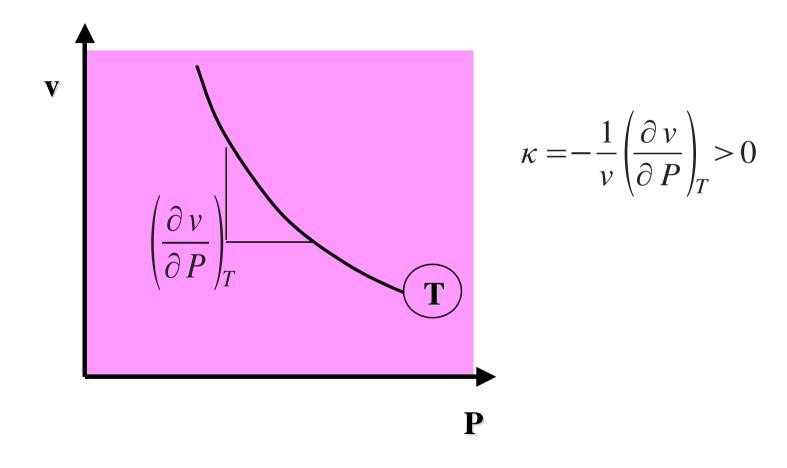
Questão

Encontre o fator de compressibilidade para determinar o erro ao se tratar oxigênio a 160 K e 3 MPa como um gás perfeito.

Outras propriedades termodinâmicas: <u>Coeficiente de expansão volumétrica</u> (compressibilidade isobárica)



Outras propriedades termodinâmicas: <u>Compressibilidade isotérmica</u>



Outras propriedades termodinâmicas:

O volume pode ser visto como uma função da pressão e da temperatura, v = v(P,T).

Logo:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P} dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T} dP \equiv \beta v dT - \kappa v dP$$

Se κ e β forem constantes, podemos integrar em ν :

$$Ln\left(\frac{v}{v_0}\right) = \beta \left(T - T_0\right) - \kappa \left(P - P_0\right)$$

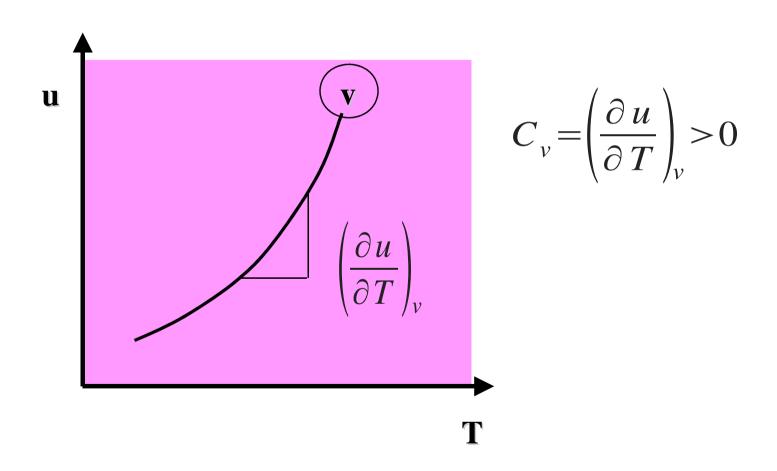
Outras propriedades termodinâmicas: Energia interna, Entalpia e Entropia

$$u = u(T, v)$$

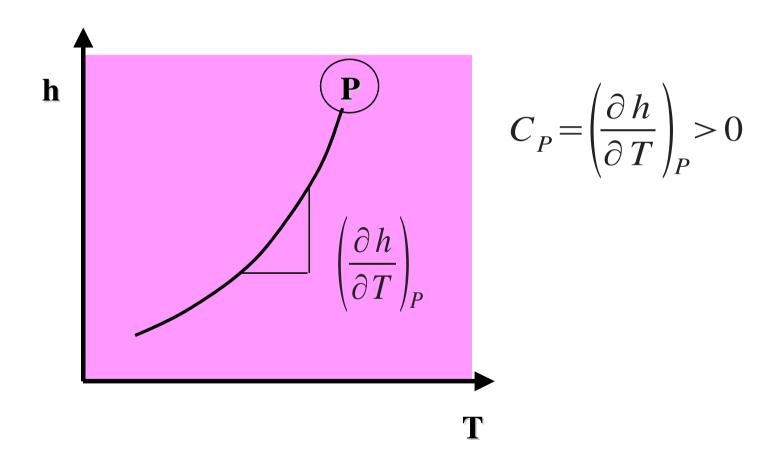
$$h = h(T, P) \equiv u + Pv$$

$$s = s(u, v)$$

Outras propriedades termodinâmicas: <u>Calor Específico a volume constante</u>



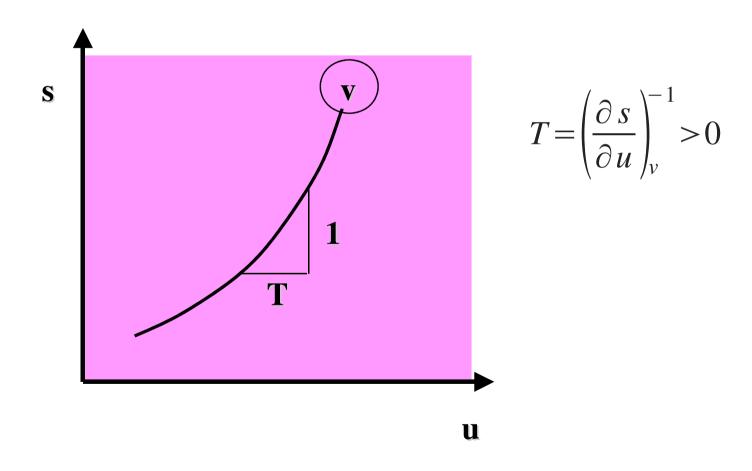
Outras propriedades termodinâmicas: Calor Específico a pressão constante



Outras propriedades termodinâmicas: <u>Razão de calores específicos</u>

$$\gamma = \left(\frac{C_p}{C_v}\right)$$

Outras propriedades Termodinâmicas: <u>Temperatura</u>



Gases perfeitos: u = u(T)

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T} dv$$

Logo,

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v} dT = C_{v}(T) dT$$

Podemos integrar du e obter a variação de u:

$$d\mathbf{u} = C_{v} d\mathbf{T}$$

$$\Delta u = u_{2} - u_{1} = \int_{T_{1}}^{T_{2}} C_{v}(T) d\mathbf{T}$$

Note que C_v varia com a temperatura e não pode ser automaticamente "tirado" da integral

Entalpia de um gás perfeito:

- h = u + Pv onde Pv pode ser substituído por RT (Pv = RT).
- Logo, h = u + RT => como u é função apenas de T e R é uma constante, h é função apenas de T
- h = h(T)

Assim, para uma mudança na entalpia de um gás perfeito:

$$C_p = C_p(T)$$
 e $\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right) \equiv 0$

$$dh = C_p dT, e$$

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

Gás perfeito: resumo

- Para gases perfeitos u, h, C_v , e C_p são funções apenas da <u>temperatura</u>.
- Para gases perfeitos, C_v e C_p são escritos em termos de diferenciais ordinárias

$$C_{v} = \left(\frac{du}{dT}\right)_{ideal \text{ gas}}; \quad C_{p} = \left(\frac{dh}{dT}\right)_{ideal \text{ gas}}$$

Para um gás perfeito

$$h = u + Pv = u + RT$$

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R$$

$$C_p = C_v + R$$

$$\left[\frac{kJ}{kg\cdot K}\right]$$

Razão de calores específicos, y

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p(T)}{C_v(T)} = \gamma (T)$$

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} = \gamma > 1$$

Outras relações que podem ser facilmente desenvolvidas

$$C_{v} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad e \quad C_{p} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

Para gases monoatômicos

$$C_p = \frac{5}{2}R$$
, $C_v = \frac{3}{2}R$

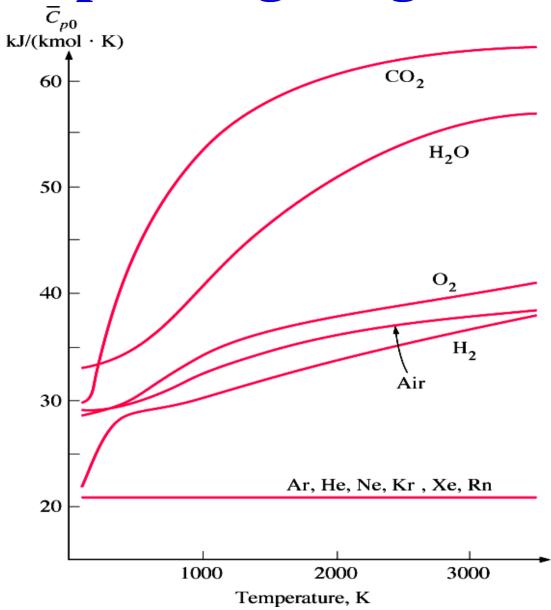
e ambas são constantes.

Argônio, Hélio, Neon

Para todos os outros gases

- C_p é função da temperatura (pode ser calculado a partir de equações como as da tabela A-5)
- C_v pode ser calculado a partir de $C_p = C_v + R$.
- A próxima figura mostra o comportamento com a temperatura calores específicos aumentam com a temperatura.

Calores Esp. de alguns gases





Três formas de calcular Au e

$$\Delta u = u_2 - u_1$$
 (table)

$$\Delta u = u_2 - u_1 \text{ (table)}$$

$$\Delta u = \int_{-1}^{2} C_v(T) dT$$

$$\Delta u = C_{v,av} \Delta T$$

$$\Delta h = h_2 - h_1$$
 (table)

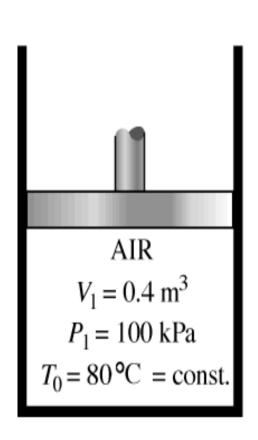
$$\Delta h = h_2 - h_1 \text{ (table)}$$

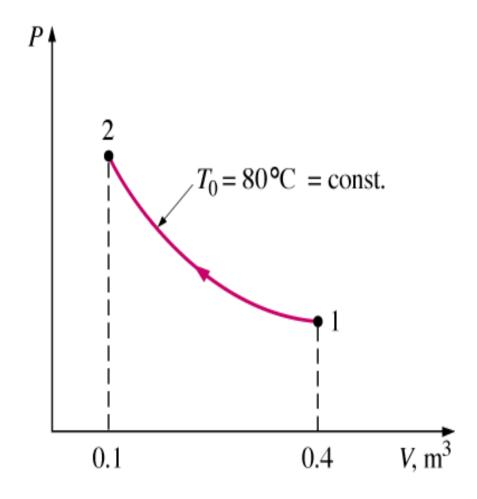
$$\Delta h = \int_{-1}^{2} C_p(T) dT$$

$$\Delta h = C_{p,av} \Delta T$$

Processos isotérmicos

• Gás perfeito: PV = mRT





Gás perfeito: PV = mRT

$$W_b = \int_{-1}^{2} PdV = \int_{-1}^{2} \frac{mRT}{V} dV$$

$$W_{b} = mRT \int_{1}^{2} \frac{dV}{V} = mRT \ln \left(\frac{V_{2}}{V_{1}} \right)$$

- Qual é o caminho para processos que expandem ou comprimem sem fluxo de calor? Como P,v e T se comportam quando Q = 0?
- Para desenvolver uma expressão:
- Modo de trabalho reversível: δW = PdV
- Hipótese adiabático: Q e dQ =0
- **→** Lei dos gases perfeitos: Pv=RT
- Relações de calores específicos
- Primeira lei da termodinâmica: δQ-δW=dU

Primeira lei:

$$\underbrace{dQ}_{=0} - \underbrace{dW}_{PdV} = \underbrace{dU}_{MC_v dT}$$

$$P = MRT/V$$

$$\left(\frac{dV}{V}\right) = \frac{C_V}{R} \left(\frac{dT}{T}\right)$$

$$(1-\gamma)^{-1}$$

Integrando de

$$\left(\frac{\boldsymbol{T}_2}{\boldsymbol{T}_1}\right) = \left(\frac{\boldsymbol{V}_2}{\boldsymbol{V}_1}\right)^{(1-\gamma)}$$

Lei gases perf.:

Pv=RT, obtém-se

outras relações

entre T, V e P:

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{(\gamma - 1)}$$

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

Com PV^{γ} = constante:

$$W = \int PdV = (PV^{\gamma})_{i} \int \frac{dV}{V^{\gamma}}$$

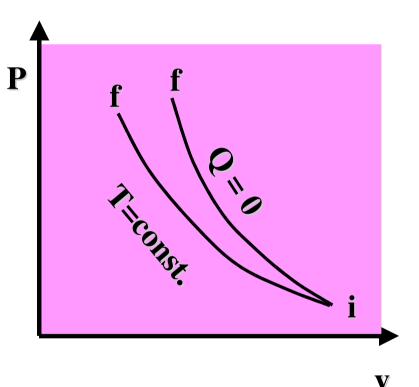
$$W = \frac{(PV^{\gamma})_{i}}{(1-\gamma)} (V_{f}^{(1-\gamma)} - V_{i}^{(1-\gamma)})$$

$$\equiv \frac{[(PV)_{f} - (PV)_{i}]}{(1-\gamma)}$$

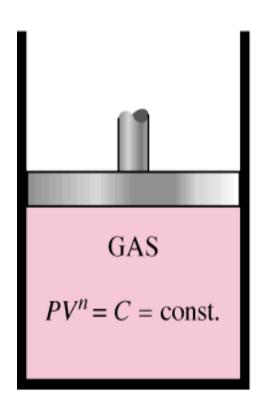
i = estado inicial

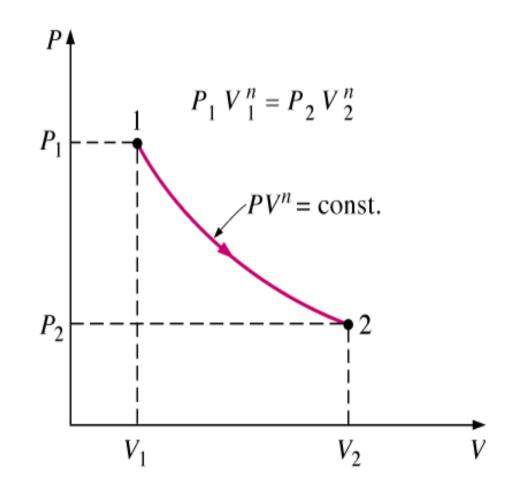
f = estado final

- Na fig: caminhos Pv^{γ} = constant.
- Para grande parte dos gases, γ~1.4
- As linhas adiabáticas estão sempre a direita das isotérmicas.
- Isotérmica: Pv = constante (o expoente é a unidade)









Encontrado com frequência:

$$PV^n = c = constant$$

Como esta expressão relaciona P e V, podemos calcular o trabalho para este caminho.

$$W_b = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Processo

Exponente n

Pressão constante

0

Volume constante

 ∞

Isotérmico e gás perfeito

1

Adiabático e gás perf.

 C_p/C_v

Trabalho de fronteira para um gás que obedece uma equação politrópica

$$W_{b} = \int_{1}^{2} P dV = c \int_{1}^{2} \frac{dV}{V^{n}}$$

$$c \left[\frac{V^{1-n}}{1-n} \right]_{v_{1}}^{v_{2}} = c \frac{V_{2}^{1-n} - V_{1}^{1-n}}{1-n} \quad (n \neq 1)$$

Podemos simplificar ainda mais

$$\mathbf{c} = \mathbf{P}_1 \mathbf{V}_1^{\mathbf{n}} = \mathbf{P}_2 \mathbf{V}_2^{\mathbf{n}}$$

$$\begin{split} W_b &= \frac{P_2 \, V_2^n (\, V_2^{1-n} \,) - P_1 \, V_1^n \left(V_1^{1-n} \, \right)}{1 - n} = \\ &= \frac{P_2 \, V_2 - P_1 \, V_1}{1 - n} \; , \qquad n \neq 1 \end{split}$$

$$W_{b} = \int_{-1}^{2} P dV = \int_{-1}^{2} \frac{c}{V^{n}} dV$$

$$= \frac{P_{2}V_{2} - P_{1}V_{1}}{1 - n} , n \neq 1$$

$$= PV \ln \left(\frac{V_{2}}{V_{1}}\right) , n = 1$$

Exercício 3-11

Um balde contendo 2 litros de água a 100°C é aquecido por uma resistência elétrica.

- Identifique as interações de energia se a fronteira do sistema for i) a água, ii) a resistência elétrica
- Se calor for fornecido a 1 KW, quanto tempo será necessário para transformar toda a água em vapor? (o calor latente do vap a 1 atm é 2258 kJ/kg)
- Se a água estiver a 25°C, qual é o tempo necessário para se vaporizar toda a água? (Cp = 4.18 kJ/kg°C)

a)

Se a água for o sistema, Q > 0 e W = 0. Há uma diferença de temperatura entre a resistência e a água.

Se a resistência for o sistema, Q < 0 e W < 0. Ela converte 100% do trabalho em calor!

b)

A massa da água é *1,92 kg* (2 litros vezes o volume específico de 0.001044 m3/kg)

Para vaporizar toda a água, é necessário fornecer toda a energia de vaporização:

$$Evap = 2258*2=4326 \text{ KJ}$$

Potência = taxa de energia. O tempo necessário para fornecer 4326 KJ a 1KJ/sec é:

$$t = 4326/1 = 4326 \text{ s ou } 1.20 \text{ h}$$

c)

Calor para vaporizar toda a água inicialmente a 25°C: soma de: (1) calor sensível para aumentar temp. de 25°C a 100°C, (2) calor latente de vap. (= parte b)

O calor sensível para se aumentar de 25°C a 100°C é dado pelo calor específico ($C_p = 4.18 \text{ kJ/kg°C}$)

$$Q = 1,92*4.18*(100-25)=602 \text{ KJ}$$

O tempo necessário para suprir (4570+627)KJ a 1KJ/sec é:

t = 4928 s ou 1.37 h

Exercício 3-12

Um balde contendo 2 litros de R-12 é deixado a pressão atmosférica (0.1 Mpa).

- (a) Qual é a temperatura do R-12 assimindo que ele está no estado saturado?
- (b) O ambiente transfere calor a 1KW para o líquido. Qual o tempo para que todo o R-12 vaporize? (a pressão ambiente o calor latente de vaporização do R-12 é 165 kJ/kg

a)

Da tabela A-2, a uma pressão de 0.1 MPa:

- Tsat = -30° C
- $V_{liq} = 0.000672 \text{ m}^3/\text{kg}$

b)

Massa de R-12: $m = Volume/v_L =$ =0.002/0.000672 = 2.98 kg

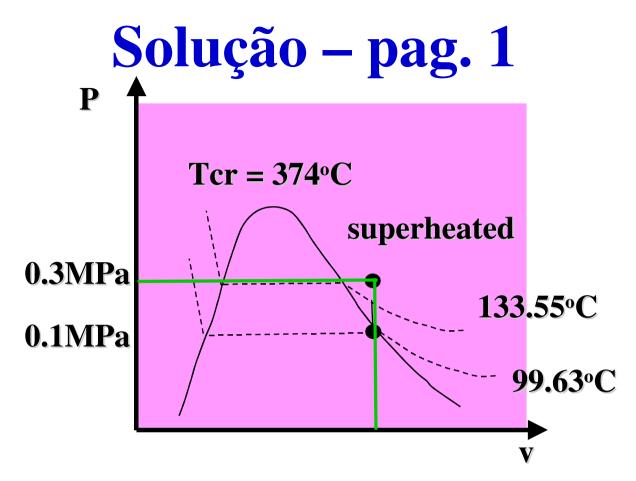
Energia de vaporização:

Evap = calor de vap * massa = 165*2.98 = =492 *KJ*

t = calor/potência = 492 s ou 8.2 min

Exercício 3-17

Um tanque rígido contém vapor saturado (x = 1) a 0.1 MPa. Calor é adicionado ao vapor aumentando a pressão para 0.3 MPa. Qual é a temperatura final do vapor?



Processo a volume constante: procurar na tabela de vapor superaquecido a temperatura para 0.3 MPa e v = 1.690 m³/kg -> *approx*. 820°C.

Exercício 3-30

Ar é comprimido reversivelmente e adiabaticamente de uma pressão de 0.1 Mpa e uma temperatura de 20°C para uma pressão de 1.0 Mpa.

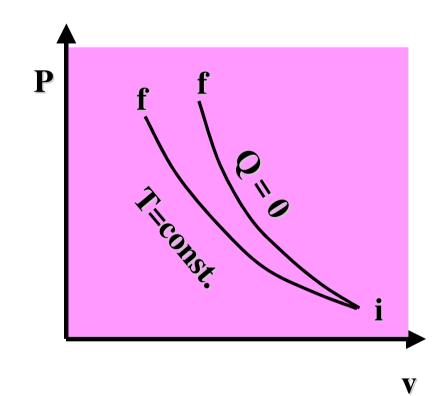
- a) Qual a temperatura do ar após a compressão?
- b) Qual é a razão de densidade (final/inicial)?
- c) Quanto trabalho é realizado na compressão de 2 kg de ar?
- d) Quanta potência é requerida para comprimir a 2 kg/s?

Processo reversível e adiabático:

$$\left(\frac{\boldsymbol{T}_2}{\boldsymbol{T}_1} \right) = \left(\frac{\boldsymbol{V}_1}{\boldsymbol{V}_2} \right)^{(\gamma - 1)}$$

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma - 1)/\gamma}$$



a)

Temperatura após a compressão

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma - 1)/\gamma} \to T_2 = 293 \cdot \left(\frac{1}{0.1}\right)^{0.4/1.4} = 566 K \quad (293^{\circ}C)$$

Razão de densidades

$$\left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right) = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{-1/\gamma} \rightarrow \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right) = \left(\frac{1}{0.1} \right)^{1/1.4} = 5.179$$

c)

d)

Trabalho reversível:

$$W_{REV} = \frac{\left[(PV)_2 - (PV)_1 \right]}{(1 - \gamma)} \equiv \frac{M \cdot R \left(T_2 - T_1 \right)}{(1 - \gamma)} = \frac{2 \cdot 287 \cdot (566 - 293)}{0.4} = -391 \, KJ$$

Potência:

$$P = \frac{dW}{dt} = \frac{\dot{M} R (T_2 - T_1)}{(1 - \gamma)} = -391 \ KW$$

Ex. 3.1) Utilizando a Tabela A-1.1 ou A-1.2, determine se os estados da água são de líquido comprimido, líquido-vapor, vapor superaquecido ou se estão nas linhas de líquido saturado ou vapor saturado.

- **a)** P=1,0 MPa; T=207 °C
- **b)** P=1,0 MPa; T=107,5 °C
- C) P=1,0 MPa; T=179,91 °C; x=0,0
- **d)** P=1,0 MPa; T=179,91 °C; x=0,45
- e) T=340 °C; P=21,0 MPa
- f) T=340 °C; P=2,1 MPa
- **g**) T=340 °C; P=14,586 MPa; x=1,0
- **h)** T=500 °C; P=25 MPa
- i) P=50 MPa; T=25 °C

Ex. 3.1) Utilizando a Tabela A-1.1 ou A-1.2, determine se os estados da água são de líquido comprimido, líquido-vapor, vapor superaquecido ou se estão nas linhas de líquido saturado ou vapor saturado.

- **a)** P=1,0 MPa; T=207 °C
- **b)** P=1,0 MPa; T=107,5 °C
- **c)** P=1,0 MPa; T=179,91 °C; x=0,0
- **d)** P=1,0 MPa; T=179,91 °C; x=0,45
- e) T=340 °C; P=21,0 MPa
- f) T=340 °C; P=2,1 MPa
- **g**) T=340 °C; P=14,586 MPa; x=1,0
- **h**) T=500 °C; P=25 MPa
- i) P=50 MPa; T=25 °C

- → a) Vapor superaquecido
- → b) Líquido comprimido
- \rightarrow c) Líquido saturado
- → d) Líquido-Vapor
- → e) Líquido comprimido
- \rightarrow f) Vapor superaquecido
- \rightarrow g) Vapor saturado
- → h) Vapor superaquecido Fluido
- \rightarrow i) Líquido comprimido Fluido

Ex. 3.2) Encontre o volume específico dos estados "b", "d" e "h" do exercício anterior.

Ex. 3.2) Encontre o volume específico dos estados "b", "d" e "h" do exercício anterior.

b) P=1,0 MPa; T=107,5 °C
$$\rightarrow$$
 v \approx v_l=0,001050 (utilizar referência T=107,5°C)

d) P=1,0 MPa; T=179,91 °C; x=0,45
$$\rightarrow$$
 v=0,08812 [v=(1-x)v₁+x(v_v)]

h) T=500 °C; P=25 MPa → v=0,011123 m³/kg (Tabela A-1.3 Vapor Superaquecido) Ex. 3.4) Amônia a P=150 kPa, T=0 °C se encontra na região de vapor superaquecido e tem um volume específico e entalpia de 0,8697 m³/kg e 1469,8 kJ/kg, respectivamente. Determine sua energia interna específica neste estado.

Ex. 3.4) Amônia a P=150 kPa, T=0 °C se encontra na região de vapor superaquecido e tem um volume específico e entalpia de 0,8697 m³/kg e 1469,8 kJ/kg, respectivamente. Determine sua energia interna específica neste estado.

$$U = 1339, 4 \text{ kJ/kg}$$

(u = h - P v)