
Termodinâmica I

Graduação em Engenharia Química

Prof. Ricardo Pires

Propriedades Volumétricas de Fluidos Puros

REFERÊNCIA BASE

- **Capítulo 3:** SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química.** Rio de Janeiro: LTC, 2007.

INTRODUÇÃO

Equações do balanço de energia:

- permitem calcular as quantidades de calor e de trabalho requeridas em um processo
- função da energia interna (U), entalpia (H)

⇒ relacionar as variáveis termodinâmicas dos balanços com temperatura (T), pressão (P) e volume (V)

SUMÁRIO

- comportamento PVT de fluidos puros
- equações de estado
- correlações generalizadas

Comportamento PVT de substâncias puras

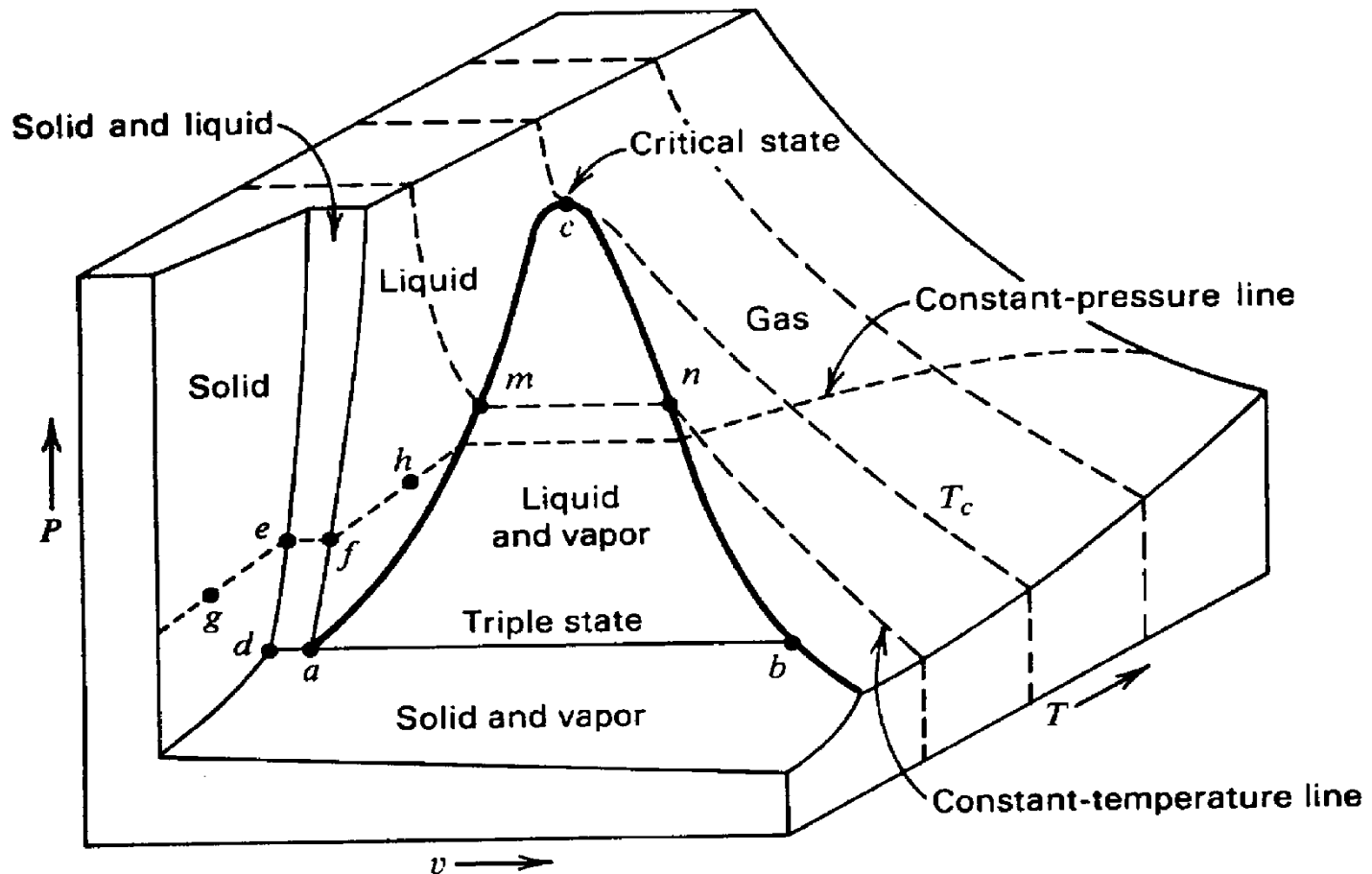
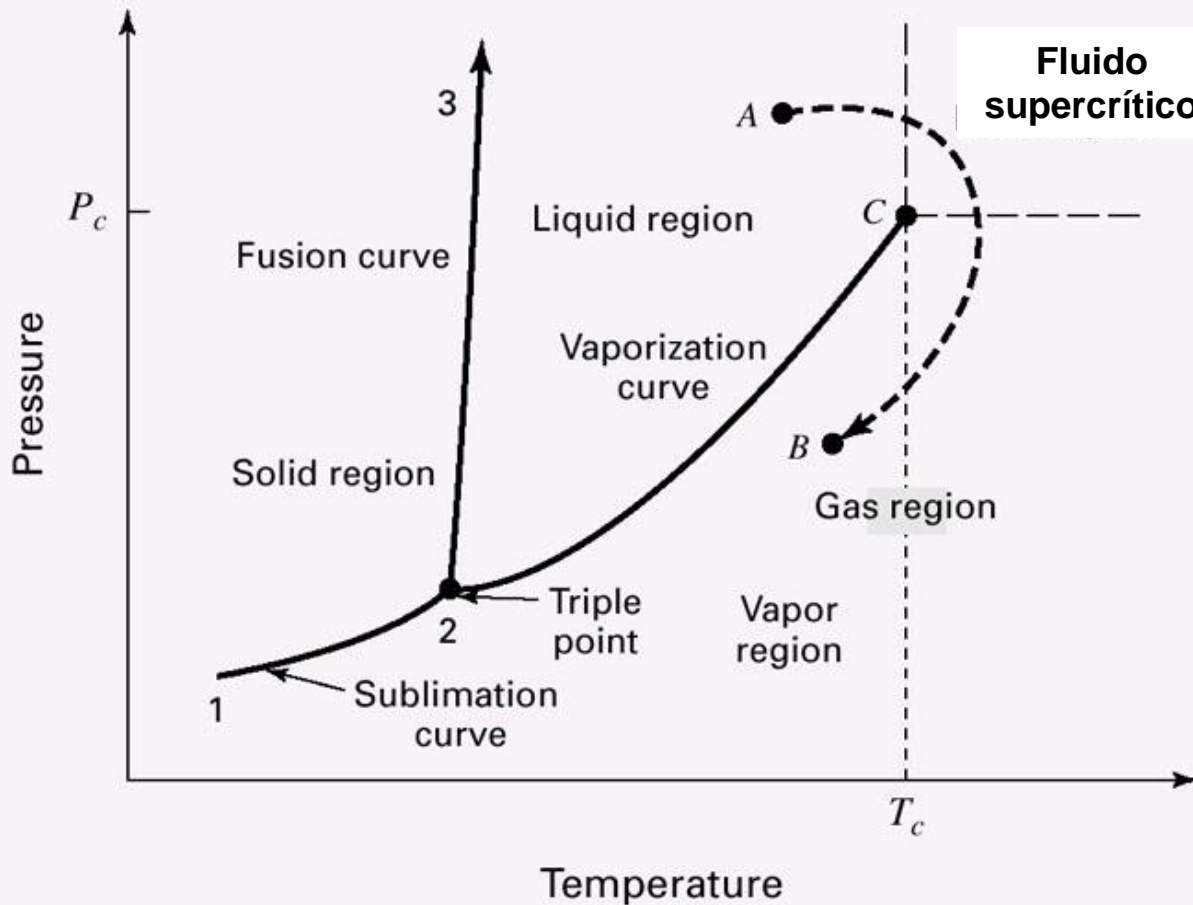


FIGURE 4-1

The P - v - T surface for a substance which contracts on freezing.

Diagrama P-T (Diagrama de fases) para substâncias puras



Representam
mudanças de fase

Figure 3.1: PT
diagram for a pure
substance.

✓ *As linhas no diagrama P-T mostram condições de P e T em que existem 2 fases e dividem o diagrama em regiões de uma única fase*

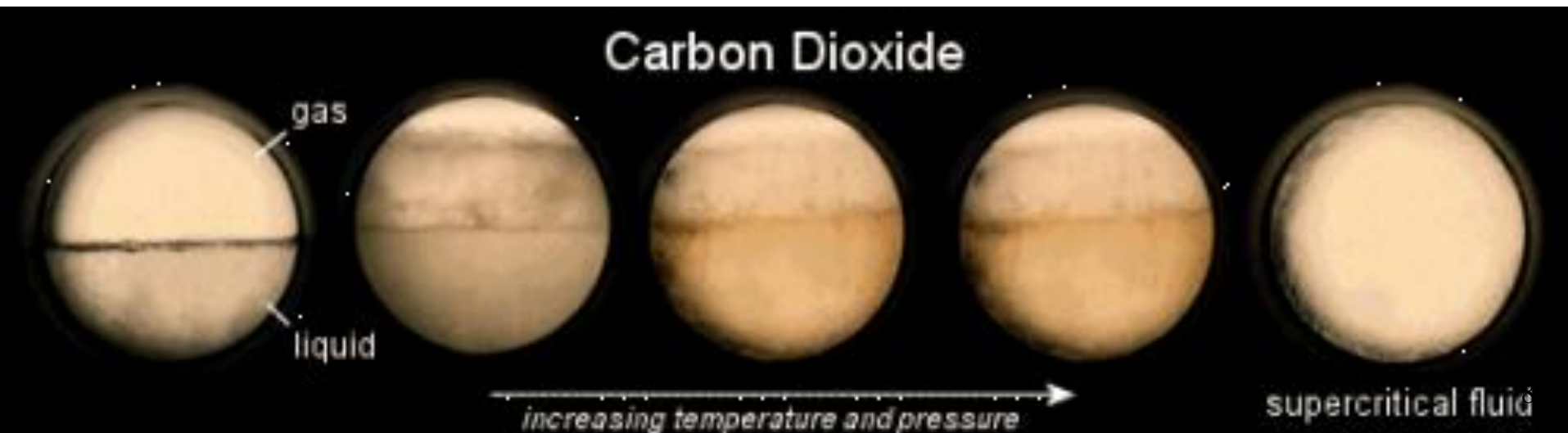
DEFINIÇÕES

- **Líquido comprimido** – não está na eminência de mudar de fase
- **Líquido saturado** – está prestes a vaporizar ou a solidificar
- **Mistura L-V** - duas fases (a temperatura permanece constante durante todo o processo de mudança de fase se a pressão permanecer constante.)
- **Vapor saturado** – prestes a condensar
- **Vapor superaquecido** - não está na eminência de mudar de fase

Ponto Crítico (T_c , P_c)



- Ponto em que as linhas do vapor saturado e do líquido saturado coincidem \rightarrow propriedades do L e do V são iguais.
- Para $T > T_c$ e $P > P_c$, região de fluido supercrítico (1 fase)



Ponto Crítico

Na Fig. 3.1, as linhas tracejadas ($T = T_c$ e $P = P_c$) separam as seguintes regiões de 1 fase:

- vapor (abaixo da curva de vaporização) $\rightarrow T < T_c$, o vapor condensa por:
 - ✓ compressão isotérmica ($\uparrow P$, $T = \text{constante}$)
 - ✓ resfriamento isobárico ($\downarrow T$, $P = \text{constante}$)
- Gás (abaixo da curva de vaporização) $\rightarrow T > T_c$,
 - ✓ o gás condensa SOMENTE com resfriamento
- Líquido (acima da curva de vaporização) $\rightarrow T < T_c$
- Fluido supercrítico $\rightarrow T > T_c$ e $P > P_c$

Ponto Triplo

- Neste ponto há presença das 3 fases em equilíbrio

(sólido, líquido e vapor).

- De acordo com a regra das fases:

$$F = 2 - \pi + N$$

$F=0$, este ponto é invariante.

Diagrama P-V para uma substância pura

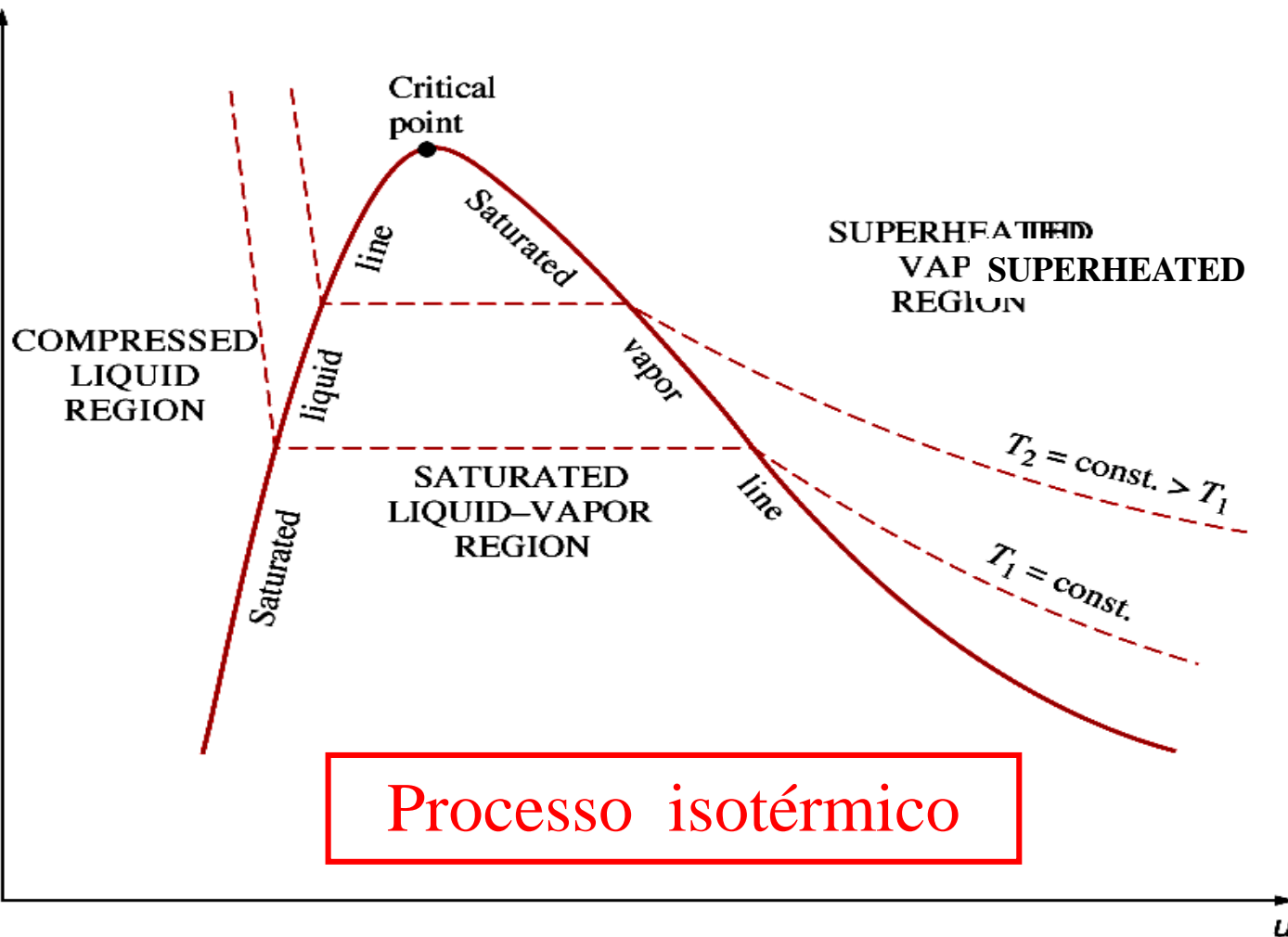
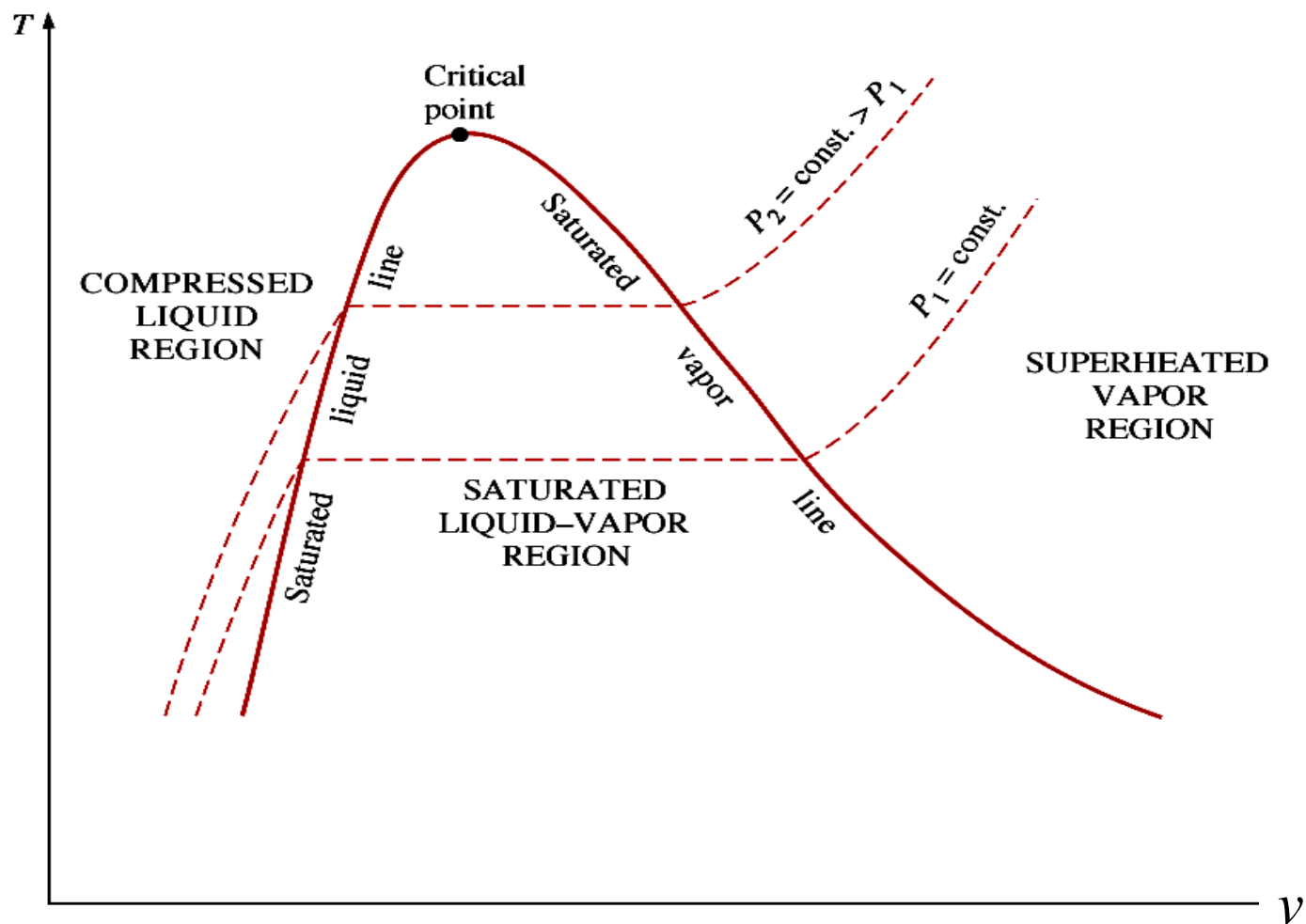


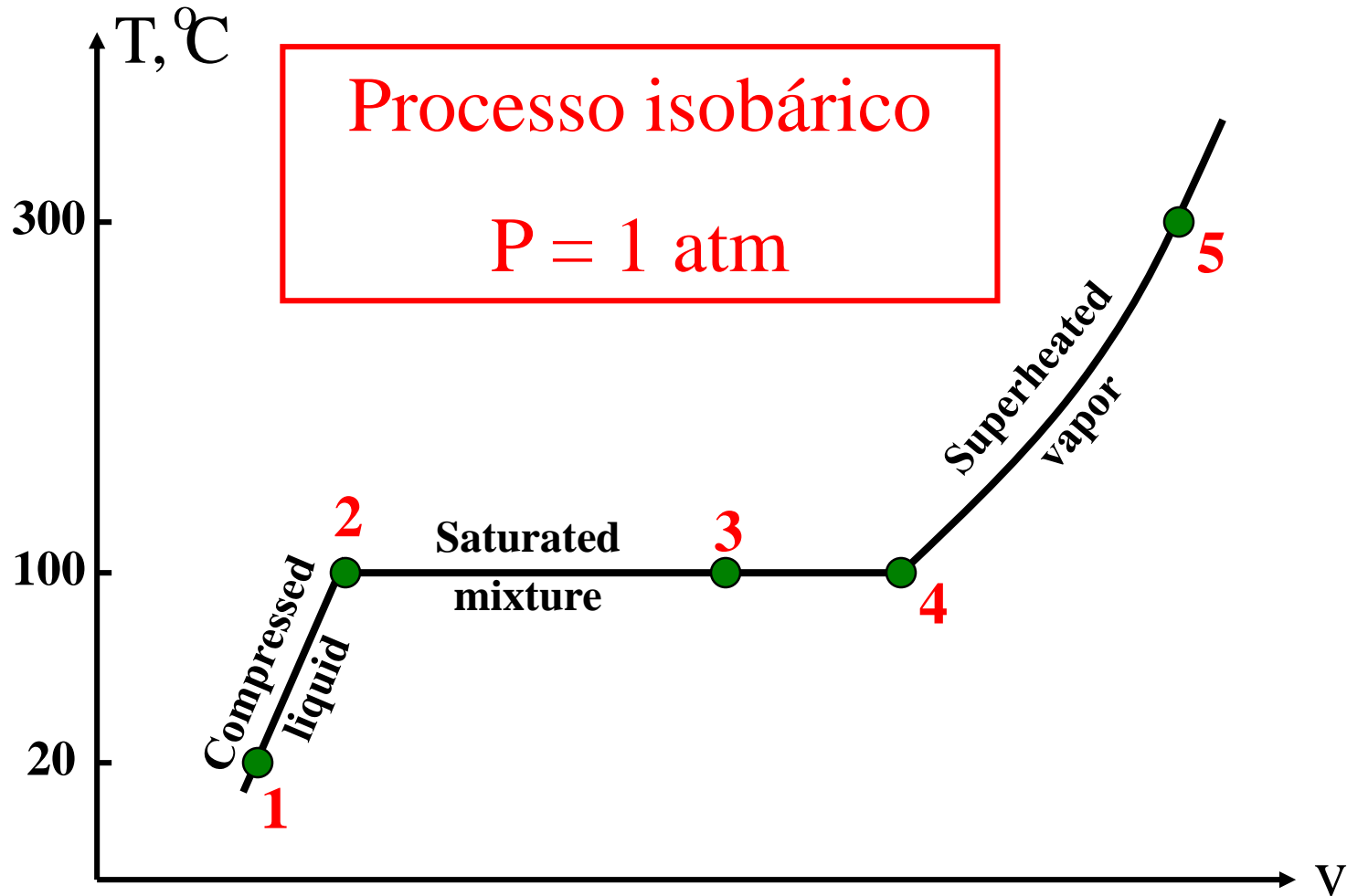
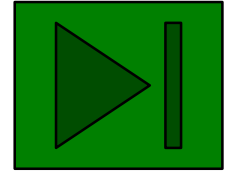
Diagrama T-V para uma substância pura



Domo de vapor (Steam)

- Região que possui 2 fases: equilíbrio líquido-vapor
- É limitada pelas linhas de líquido saturado e de vapor saturado.
- A região abaixo do domo de vapor é também conhecida como:
 - ✓ região de líquido e vapor saturados;
 - ✓ região úmida;
 - ✓ região de duas fases;
 - ✓ ou região de saturação

Diagrama T-V



Pressão e Temperatura de Saturação

- **T_{sat}** → a temperatura à qual uma substância entra em ebulição, a uma dada P
- **P_{sat}** → a pressão à qual uma substância pura entra em ebulição, a uma dada T

Temperatura de Saturação

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

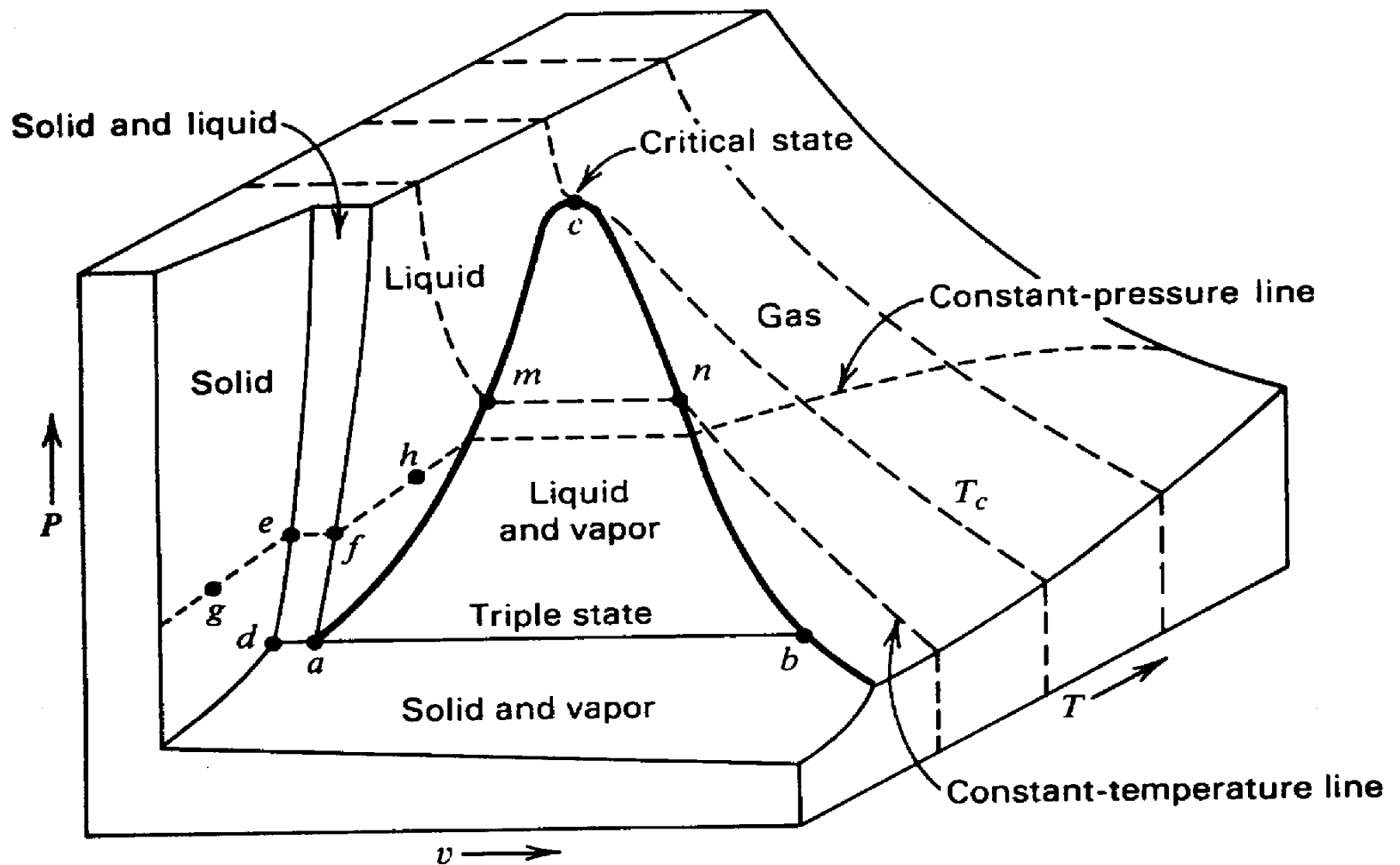
$$p = 1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa} \quad T = 100^\circ\text{C}$$

$$p = 500 \text{ kPa}, \quad T = 151,9^\circ\text{C}$$

* Durante uma mudança de fase, P e T são propriedades dependentes uma da outra

* Isto é, pode-se controlar a $T_{\text{ebulição}}$,

controlando a P



The PvT surface for a substance which contracts on freezing.

⇒ Para região de uma só fase, o diagrama PV implica uma relação entre P, V e T:

$$f(P, V, T) = 0$$

⇒ Uma EOS (**equação de estado PVT**) relaciona P, V molar ou específico e T para qualquer substância pura em estado de equilíbrio.

⇒ A mais simples EOS é para um gás ideal $PV = RT \rightarrow$ válida para região de gás a baixa pressão.

⇒ uma EOS pode ser resolvida para uma das 3 variáveis P, V e T como função das outras 2.

⇒ Ex.: if $V = V(T, P)$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

⇒ As derivadas parciais têm significado físico e são quantidades medidas. Para líquidos, é usual chamar de:

⇒ **Expansividade volumétrica:**

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

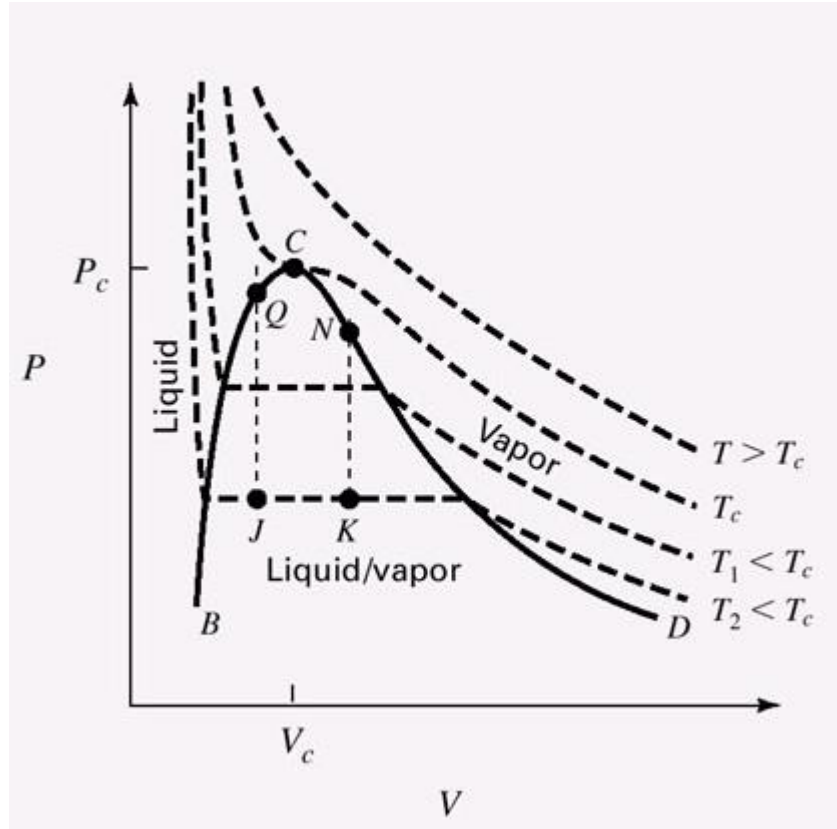
Compressibilidade isotérmica:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\frac{dV}{V} = \beta \cdot dT - \kappa \cdot dP$$

Exemplo 3.1

Equações de Estado do Tipo Virial



Representação de PV para uma isoterma através de uma série de potências em P:

$$PV = a + bP + cP^2 + \dots$$

$$PV = a(1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots)$$

Equações de Estado do Tipo Virial

$$PV = a(1 + B'P + C'P'' + D'P^3 + \dots)$$

- B', C', etc., → temperatura e espécie química
- o parâmetro a é a mesma função da temperatura para todas as espécies químicas

$$(PV)^* = a = f(T) = RT$$

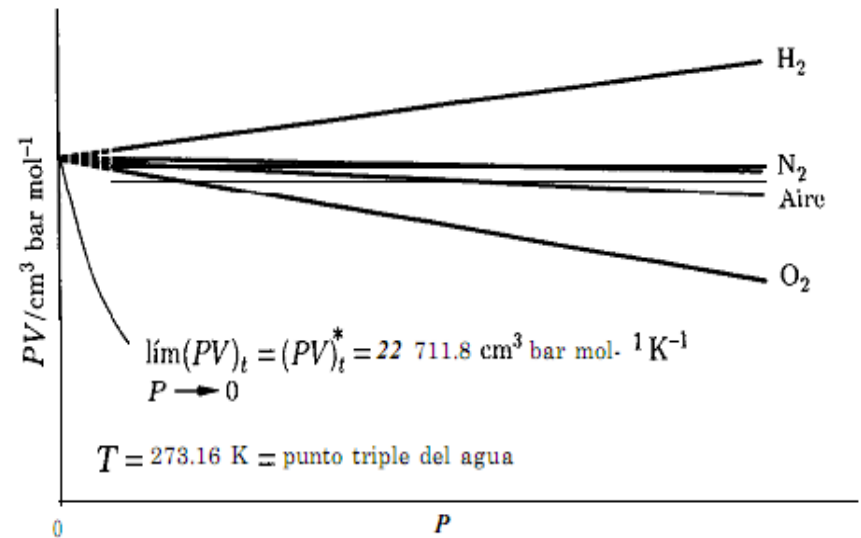
R = constante de proporcionalidade

Extrapolando para $P=0$ e $T=273,16\text{K}$.

$$R = \frac{(PV)_t^*}{273.16 \text{ K}}$$

↑
PONTO
TRIPLO DA
AGUA

$$R = \frac{22.7118 \text{ m}^3 \text{ bar kmol}^{-1}}{273.16 \text{ K}} = 0.0831447 \text{ m}^3 \text{ bar kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



Equação do Tipo Virial

- Fator de compressibilidade:

$$Z \equiv \frac{PV}{RT}$$

Para um gás ideal $Z=1$

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots$$

- Truncada no segundo termo:

$$Z = 1 + B'P$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$$

- Truncada no terceiro termo:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

Aplicações

Ex. 3.8-Valores divulgados para os coeficientes do tipo virial do vapor de isopropanol a 200°C são:

$$B = -388 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad C = -26000 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

Calcule V e Z para o vapor de isopropanol, a 200°C e 10 bar, através:

a) Da equação do gás ideal

a) Da equação 3.38

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$$

b) Da equação 3.40

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

O Gás Ideal

- $Z = 1$ e $P\bar{V} = RT \rightarrow$ as interações moleculares são nulas
- Se $T = \text{cte}$ e $P \rightarrow 0$, então $V \rightarrow \infty$ e os termos da equação do virial B/V , C/V^2 , etc. \rightarrow zero. Daí, $Z \rightarrow 1$.
- Pela regra das fases, tem-se que $F = 2$ para um sistema monocomponente e monofásico ($F = 2 - \pi + N$). Daí, a energia interna específica pode ser entendida como função da temperatura e da pressão, por exemplo. Esta dependência com a pressão resulta das interações moleculares. Para uma gás ideal, essas interações são nulas, de forma que $\underline{U} = \underline{U}(T)$.

O Gás Ideal

Capacidade calorífica a volume constante:

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} = C_V(T)$$

Entalpia: $H \equiv U + PV = U(T) + RT = H(T)$

Capacidade calorífica a pressão constante:

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{dH}{dT} = C_P(T)$$

Relacionando estas três equações:

$$C_P = \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + R = C_V + R$$

Equações para Cálculo de Processos Envolvendo Gases Ideais

- O trabalho de um processo mecanicamente reversível em um sistema fechado para uma unidade de massa ou de mol é:

$$dW = -PdV \quad (1)$$

- Para um gás ideal, o BE para um sistema fechado é:

$$dQ + dW = C_v dT \quad (2)$$

- Substituindo (1) em (2): $dQ = C_v dT + PdV$

$$dQ = C_v dT + P dV$$

Nesta equação temos P, V e T, das quais somente duas variáveis são independentes, assim:

- Com $P = RT/V$,

$$dQ = C_v dT + (RT/V) dV \quad \text{e} \quad dW = -(RT/V) dV$$

- Com $V = RT/P$ e $C_v = C_p - R$,

$$dQ = C_p dT - (RT/P) dP \quad \text{e} \quad dW = -R dT + (RT/P) dP$$

- Com $T = PV/R$ e $C_v = C_p - R$,

$$dQ = (C_v/R) V dP + (C_p/R) P dV \quad \text{e} \quad dW = -P dV$$

- **Processo isotérmico:**

◀ $\Delta H = \Delta U = 0$

$$dQ = (RT/V)dV = RT \ln(V_2/V_1) = -RT \ln(P_2/P_1)$$

$$W = -RT \ln(V_2/V_1) = RT \ln(P_2/P_1)$$

$$Q = -W$$

- **Processo isobárico:** $\Delta H = Q = \int C_p dT$

$$\Delta U = \int C_v dT$$

$$W = -R(T_2 - T_1)$$

- **Processo isocórico:** $\Delta H = \int C_p dT$

$$\Delta U = Q = \int C_v dT$$

$$W = 0$$

O processo adiabático ($dQ=0$) :

$$dU = +dW = -PdV$$

$$dU = C_v dT = -PdV$$

Como

$$P = \frac{RT}{V} \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \frac{dV}{V}$$

$$\text{Considerando} \rightarrow \frac{C_p}{C_v} = \gamma \Rightarrow \gamma = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} \Rightarrow \frac{R}{C_v} = \gamma - 1$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

Se $\gamma = \text{constante}$, então :

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{ou} \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{(\gamma-1)} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$e \rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = PV^\gamma = \text{constante}$$

$$\mathbf{W} : dW = dU = C_v dT$$

Se C_v constante, então

$$W = \Delta U = C_v \Delta T = \frac{R \Delta T}{\gamma - 1}$$

$$W = \frac{RT_2 - RT_1}{(\gamma - 1)} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{(\gamma - 1)}$$

O processo adiabático:

Substituindo V2 ($PV^\gamma = \text{cte}$):

$$W = -\frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] = -\frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]$$

$\gamma = 1.67$ gases monoatômicos

= 1.40 gases diatômicos

= 1.30 para gases simples poliatômicos.

O processo politrópico:

Caso geral..

Sem restrição. Mecanicamente reversível.

$$dU = dQ + dW, \text{ entao } \Delta U = Q + W \text{ (1st lei)}$$

$$dW = -PdV \Rightarrow \Rightarrow W = -\int PdV$$

$$dU = C_v dT \Rightarrow \Rightarrow \Delta U = \int C_v dT$$

$$dH = C_p dT \Rightarrow \Rightarrow \Delta H = \int C_p dT$$

$$\Rightarrow dQ = C_v dT + PdV \Rightarrow \Rightarrow Q = \int C_v dT + \int PdV$$

**Equações para processo sem escoamento,
mecanicamente reversível, envolvendo gás ideal.**

O processo irreversível

Estas equações podem ser usadas em qualquer processo envolvendo gases ideais, pois dU , dH , ΔU e ΔH são funções de estado.

No caso de processos irreversíveis envolvendo gases ideais temos que contabilizar a eficiência do processo:

Calcula-se o trabalho para um processo mecanicamente reversível que realiza a mesma mudança de estado. Em seguida, multiplica-se o trabalho calculado pela eficiência no caso de o sistema produzir trabalho. No caso de o sistema sofrer trabalho, este deve ser dividido pela eficiência.