

# Propriedades das substâncias puras

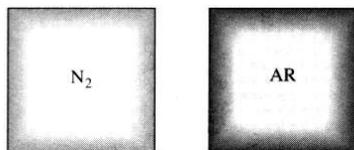
## CAPÍTULO

# 2

É apresentado neste capítulo o conceito de substância pura e são discutidos os processos de mudança de fase. São apresentados diversos diagramas de propriedades e superfícies  $P$ - $v$ - $T$  de substâncias puras e apresenta-se a noção da substância hipotética «gás perfeito», sendo discutida a sua equação. O factor de compressibilidade, que contabiliza o desvio de comportamento em relação aos gases reais, é exposto, e a sua utilização, ilustrada. Finalmente, apresentam-se algumas das equações de estado mais comuns.

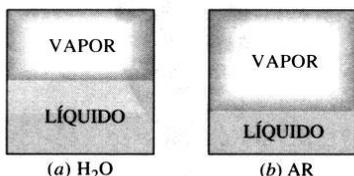
## CAPÍTULO 2

### Propriedades das substâncias puras



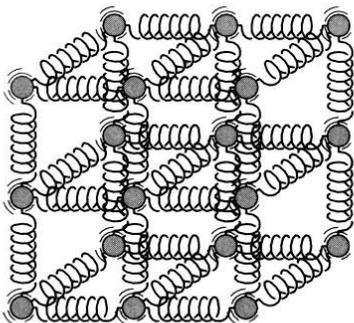
**FIGURA 2-1**

O azoto e o ar gasoso são substâncias puras.



**FIGURA 2-2**

A mistura de água líquida e vapor de água é uma substância pura, mas a mistura de ar líquido e ar gasoso não o é.



**FIGURA 2-3**

As moléculas de um sólido são mantidas nas suas posições através de forças intermoleculares similares a molas.

## 2-1 ■ SUBSTÂNCIA PURA

Uma substância que tenha a mesma composição química em todo seu volume é chamada **substância pura**. A água, o azoto, o hélio e o dióxido de carbono são exemplos de substâncias puras.

Contudo, uma substância pura não tem de ser de um único elemento químico ou composto. Uma mistura de elementos químicos ou compostos pode ser qualificada como substância pura desde que a mistura seja homogênea. Por exemplo, o ar é uma mistura de diversos gases, sendo vulgarmente considerado como uma substância pura, visto ter uma composição química uniforme (Figura 2-1). Porém, uma mistura de óleo e água não pode ser considerada, visto que ambos não são solúveis, acumulando-se o óleo à superfície, formando-se duas regiões quimicamente dissimilares.

A mistura de duas ou mais fases de uma substância pura continua a ser uma substância pura desde que a composição química de todas as fases seja a mesma (Figura 2-2). Por exemplo, a mistura de gelo e água líquida é uma substância pura, porque ambas as fases têm a mesma composição química. A mistura de ar líquido e gasoso não é uma substância pura visto que ambos apresentam composições químicas diferentes, não sendo a mistura quimicamente homogênea. Isto deve-se a os componentes do ar terem temperaturas de condensação diferentes a uma dada pressão.

## 2-2 ■ FASES DE UMA SUBSTÂNCIA PURA

Todos sabemos por experiência própria que as substâncias existem em fases diferentes. À pressão e temperatura ambiente, o cobre é um sólido, o mercúrio um líquido e o azoto um gás. Embora existam três fases principais — sólido, líquido e gasoso —, uma substância pode ter diversas fases contidas numa principal, cada uma com uma estrutura molecular diferente. Por exemplo, o carbono pode existir sob a forma de grafite ou de diamante, na fase sólida. O hélio tem duas fases líquidas; o ferro tem três fases sólidas. O gelo pode existir, a altas pressões, em sete fases diferentes. Uma fase é identificada por apresentar um arranjo molecular distinto e homogêneo, sendo separada das outras por uma superfície de fronteira facilmente identificada. As duas fases de H<sub>2</sub>O na água com gelo representam um bom exemplo.

Quando se estudam as fases ou as suas mudanças em termodinâmica, não é necessário preocupar-se com a estrutura molecular e o seu comportamento. Contudo, é muito útil ter-se algum conhecimento dos fenómenos moleculares envolvidos em cada fase, e uma discussão das suas transformações é apresentada em seguida.

As ligações moleculares são mais fortes nos sólidos e mais fracas nos gases. Uma das razões é que as moléculas no primeiro caso encontram-se mais próximas umas das outras, enquanto que nos gases exibem mais espaço entre elas.

As moléculas num **sólido** estão dispostas segundo um padrão tridimensional (malha) que se repete continuamente (Figura 2-3). Devido às pequenas distâncias intermoleculares, as forças de atracção são grandes, mantendo as moléculas em posições fixas (Figura 2-4). Note-se que as forças de atracção tornam-se repulsivas à medida que a distância entre moléculas se aproxima de

zero, evitando o seu contacto. Embora as moléculas num sólido não possam mover-se umas em relação às outras, elas oscilam continuamente em torno das suas posições de equilíbrio. Durante estas oscilações, a velocidade das moléculas depende da temperatura. A valores suficientemente altos, a velocidade (e a sua inércia) pode chegar ao ponto em que as ligações intermoleculares são quebradas, e grupos destas libertam-se (Figura 2-5). Este é o início do processo de fusão.

O espaço intermolecular da fase **líquida** não difere da fase sólida, exceptuando o facto de as moléculas não se encontrarem em posições relativas fixas. Num **líquido**, blocos de moléculas flutuam umas em relação às outras; contudo, as moléculas mantêm uma estrutura ordenada no seio de cada bloco, retendo as suas posições relativas originais. As distâncias entre moléculas apresentam geralmente um ligeiro aumento quando um sólido se transforma num líquido, sendo a água uma rara excepção.

Numa fase **gasosa**, as moléculas estão distanciadas de tal forma que não existe qualquer ordenamento. As moléculas de um gás movem-se de forma aleatória, colidindo continuamente entre elas e com as paredes do reservatório que as contém. A uma baixa massa volúmica, as forças intermoleculares são muito reduzidas, sendo as colisões a única forma de interacção entre as moléculas. Na fase gasosa, as moléculas apresentam-se num nível de energia consideravelmente superior em relação às fases sólida ou líquida. Assim sendo, um gás tem de libertar uma grande quantidade de energia quando se condensa ou congela.

### 2-3 ■ PROCESSOS DE MUDANÇA DE FASE DE SUBSTÂNCIAS PURAS

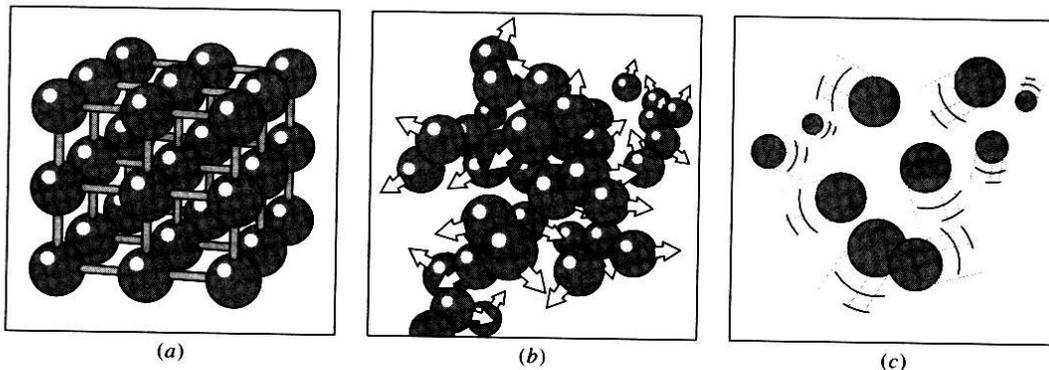
Existem diversas situações correntes em que duas fases de uma substância pura coexistem em equilíbrio. A água existe como mistura de líquido e vapor numa caldeira ou num condensador de uma central térmica. Um fluido frigorígeno passa de líquido a vapor num congelador de um frigorífico. Embora os proprietários de casas considerem o congelamento da água em canalizações exteriores



FIGURA 2-4

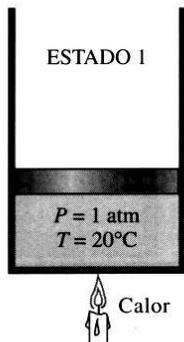
Num sólido, as forças de atracção e repulsão mantêm as moléculas a uma distância relativamente constante.

FIGURA 2-5  
A disposição de átomos nas diferentes fases: (a) num sólido, as moléculas encontram-se em posições relativamente fixas; (b) blocos de moléculas flutuam uns em relação aos outros na fase líquida e (c) num gás, as moléculas deslocam-se de forma aleatória.



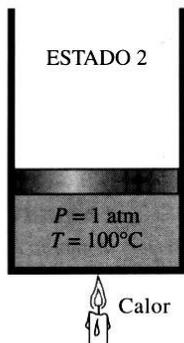
## CAPÍTULO 2

### Propriedades das substâncias puras



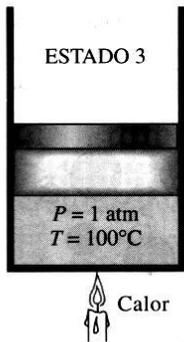
**FIGURA 2-6**

A 1 atm e 20° C, a água existe na fase líquida (líquido comprimido).



**FIGURA 2-7**

A 1 atm e 100° C, a água existe como líquido prestes a vaporizar (líquido saturado).



**FIGURA 2-8**

À medida que se transfere mais calor, parte do líquido saturado vaporiza (mistura de líquido e vapor saturado).

como o processo de mudança de fase mais importante, esta secção irá incidir sobre as fases líquidas, de vapor e na mistura das duas. Sendo familiar, a água irá ser utilizada para demonstrar os princípios básicos envolvidos. No entanto, uma substância pura exibe um comportamento geral idêntico.

### Líquido comprimido e líquido saturado

Considere um dispositivo cilindro-êmbolo contendo água líquida a 20° C e à pressão de 1 atm (estado 1, Figura 2-6). Sob estas condições a água existe na fase líquida, sendo chamada **líquido comprimido** ou **líquido subarrefecido**, estando *distante do ponto de vaporização*. Transfere-se calor para a água até que a sua temperatura suba, por exemplo, até aos 40° C. À medida que a temperatura se eleva, a água líquida dilata ligeiramente, implicando um aumento de volume específico. De forma a acomodar esta expansão, o êmbolo desloca-se para cima. Durante este processo, a pressão no interior do cilindro permanece constante a 1 atm, visto que depende da pressão barométrica exterior e do peso do êmbolo, ambos constantes. A água permanece no estado de líquido comprimido, visto que não se iniciou a vaporização.

À medida que se transfere mais calor, a temperatura irá aumentar, até atingir 100° C (estado 2, Figura 2-7). Nesta altura, a água encontra-se ainda líquida, mas qualquer adição de calor provocará a vaporização de uma parte do líquido, ou seja, o processo de mudança de fase de líquido para vapor está prestes a acontecer. Um líquido *prestes a vaporizar* denomina-se **líquido saturado**. Assim, o estado 2 representa o estado de líquido saturado.

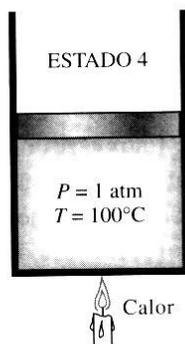
### Vapor saturado e vapor sobreaquecido

Uma vez iniciada a ebulição, a temperatura deixa de aumentar até que o líquido seja completamente vaporizado. Isto é, a temperatura irá permanecer constante durante todo o processo de mudança de fase, desde que não se altere a pressão. Isto pode ser facilmente verificado ao colocar-se um termómetro dentro de um recipiente contendo água a ferver. Ao nível do mar ( $P = 1 \text{ atm}$ ), o termómetro indicará sempre 100° C, se o recipiente estiver destapado ou com uma tampa leve. Durante o processo de ebulição, a única alteração observável é de um grande aumento de volume e de um decréscimo contínuo do nível de líquido devidos à transformação deste em vapor.

A meio da linha de vaporização (estado 3, Figura 2-8), o cilindro contém partes iguais de líquido e de vapor. À medida que a transferência de calor continua, o processo de vaporização mantém-se, até que a última gota de líquido seja vaporizada (estado 4, Figura 2-9). Neste ponto, todo o cilindro está cheio de vapor que se encontra na linha de fronteira da fase de líquido. Qualquer perda de calor provocará a condensação de algum vapor (mudança de fase de vapor para líquido). Ao vapor que se encontre *prestes a condensar-se* chama-se **vapor saturado**. Assim, o estado 4 representa o estado de vapor saturado, e uma substância que esteja entre o estado 2 e o 4 é referida como uma **mistura de líquido e vapor saturado**, visto que as fases de líquido e de vapor coexistem em equilíbrio.

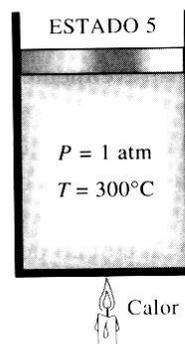
Uma vez concluído o processo de mudança de fase, a substância encontra-se de volta à região de fase única (vapor), e qualquer posterior transferência de

Processos de mudança  
de fase de substâncias puras



**FIGURA 2-9**

À pressão de 1 atmosfera, a temperatura permanece constante a  $100^\circ\text{C}$ , até que a última gota de líquido se vaporize (*vapor saturado*).



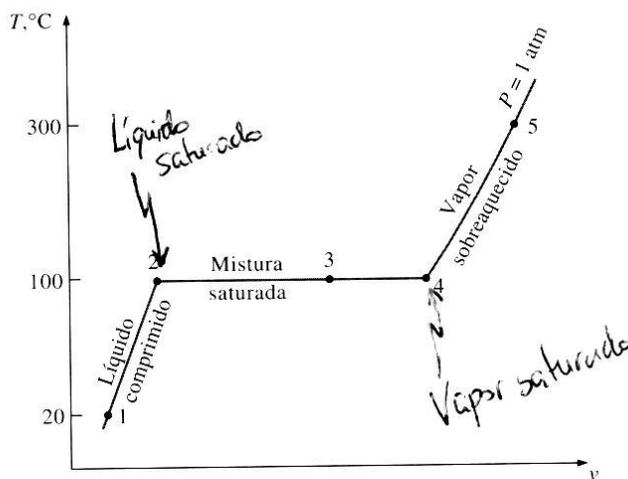
**FIGURA 2-10**

À medida que se transfere mais calor, a temperatura do vapor aumenta (*vapor sobreaquecido*).

calor irá resultar num aumento simultâneo de temperatura e volume específico (Figura 2-10). No estado 5, tomando a temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , se for retirado algum calor, a temperatura irá descer mas não ocorrerá condensação, desde que esta se mantenha acima de  $100^\circ\text{C}$  (para  $P = 1 \text{ atm}$ ). Ao vapor que *não esteja prestes a condensar* (isto é, que não seja vapor saturado) chama-se **vapor sobreaquecido** (estado 5). O processo descrito de mudança de fase, a uma pressão constante, é ilustrado no diagrama  $T-v$  na Figura 2-11.

Todo o processo acima descrito pode ser invertido pelo arrefecimento da água, mantendo a pressão ao mesmo valor, retrocedendo até ao estado 1 exactamente pelo mesmo caminho, libertando a mesma quantidade de calor que se adicionou durante o processo de aquecimento.

Na nossa vida quotidiana, a palavra água implica água líquida, e a palavra vapor implica vapor de água. Contudo, em termodinâmica, tanto água como vapor traduzem um único conceito:  $\text{H}_2\text{O}$ .



**FIGURA 2-11**

Diagrama  $T-v$  do processo de aquecimento da água a uma pressão constante.

## Temperatura de saturação e pressão de saturação

Provavelmente, não foi surpresa para o leitor que a água começasse a «ferver» a 100° C. Em termos estritos, a frase «a água ferve a 100° C» é incorrecta, sendo a exacta «a água ferve a 100° C, à pressão de 1 atm». A única razão por que a água inicia a ebulição a 100° C é porque se manteve a pressão constante a 1 atm (101,325 kPa). Se a pressão no interior do cilindro fosse aumentada para 500 kPa, pela adição de peso colocado sobre o êmbolo, a ebulição verificar-se-ia a 151,9° C. Ou seja, *a temperatura à qual a água inicia a ebulição depende da pressão; assim, se a pressão for mantida constante, o valor da temperatura de ebulição é fixo.*

A uma dada pressão, a temperatura à qual uma substância pura muda de fase denomina-se **temperatura de saturação**  $T_{\text{sat}}$ . De forma idêntica, a uma dada temperatura, a pressão à qual uma substância pura muda de fase denomina-se **pressão de saturação**  $P_{\text{sat}}$ . À pressão de 101,325 kPa,  $T_{\text{sat}}$  é de 100° C, e a esta temperatura  $P_{\text{sat}}$  é de 101,325 kPa.

As tabelas de saturação que indicam o valor da pressão em função da temperatura (ou de temperatura em função de pressão) estão disponíveis para praticamente para todas as substâncias. Uma listagem parcial para água é apresentada na Tabela 2-1. Esta indica que a pressão que corresponde a uma mudança de fase (ebulição ou condensação) a 25° C deve ser de 3,17 kPa e que a pressão deve ser mantida a 3973 kPa (cerca de 40 atm), de forma a ferver a 250° C. É possível congelar a água, reduzindo a pressão para 0,61 kPa.

É necessária uma grande quantidade de energia para fundir um sólido ou vaporizar um líquido. Esta quantidade de energia libertada ou absorvida durante o processo de mudança de fase é chamada **calor latente**. Mais especificamente, a quantidade de energia absorvida durante o processo de fusão chama-se **calor latente de fusão** e é equivalente à quantidade libertada durante o congelamento. De forma análoga, a quantidade de energia absorvida durante a vaporização denomina-se **calor latente de vaporização** e é equivalente à energia libertada durante a condensação. As magnitudes dos calores latentes dependem da temperatura ou da pressão à qual a mudança de fase ocorre. À pressão de 1 atm, o calor latente de fusão da água é de 333,7 kJ/kg, o calor latente de vaporização é de 2257,1 kJ/kg.

Durante o processo de mudança de fase, a pressão e a temperatura são obviamente propriedades dependentes, existindo uma relação definida entre ambas, sendo  $T_{\text{sat}} = f(P_{\text{sat}})$ . O traçado da curva de  $T_{\text{sat}}$  vs.  $P_{\text{sat}}$ , tal como o exemplo dado para a água (Figura 2-12), é chamado **curva de saturação líquido-vapor**. Uma curva deste tipo é característica de todas as substâncias puras.

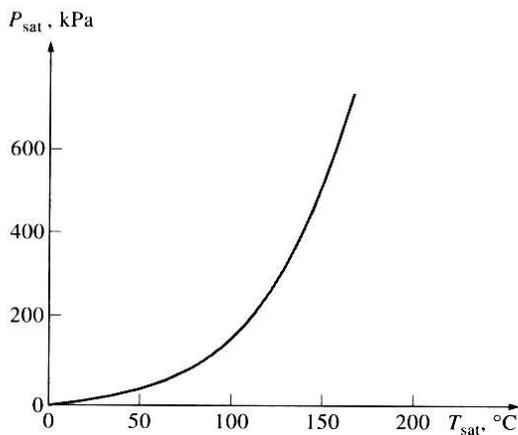
Nota-se da Figura 2-12 que  $T_{\text{sat}}$  aumenta com  $P_{\text{sat}}$ . Então, uma substância a pressões elevadas irá ferver também a temperaturas elevadas. Na cozinha, temperaturas de ebulição superiores traduzem-se em menor tempo de preparação de alimentos e poupança de energia. Por exemplo, um cozinhado poderá demorar 1 a 2 h numa panela normal, à pressão de 1 atm, enquanto que este tempo pode ser reduzido para apenas 20 a 30 min numa panela de pressão, à pressão absoluta de 2 atm (que corresponde a uma temperatura de ebulição de 120° C).

A pressão atmosférica e a temperatura de ebulição da água decrescem com a altitude. Assim, irá demorar mais tempo cozinhar a altitudes mais elevadas do que ao nível do mar (a menos que se utilize uma panela de pressão). Por exemplo,

**TABELA 2-1**

Pressão de saturação (ebulição)  
da água a diferentes temperaturas

Temperatura $T, ^\circ\text{C}$	Pressão de saturação $P_{\text{sat}}, \text{KPa}$
-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	7,38
50	12,35
100	101,3 (1 atm)
150	475,8
200	1554
250	3973
300	8581



**FIGURA 2-12**

Curva de saturação líquido-vapor de uma substância pura (os valores são da água).

a pressão atmosférica padrão a uma altitude de 2000 m é de 79,50 kPa a que corresponde uma temperatura de ebulição de 93,2° C, enquanto que, ao nível do mar, esta verifica-se a 100° C. A variação da temperatura de ebulição da água com a altitude, à pressão atmosférica padrão, é apresentada na Tabela 2-2. Para cada incremento de 1000 m de altitude, a temperatura de ebulição decresce pouco mais de 3° C. Note-se que a pressão atmosférica local varia consoante as condições atmosféricas, produzindo uma alteração sempre inferior a 1° C na temperatura de ebulição.

### Algumas consequências da dependência entre $T_{sat}$ e $P_{sat}$

Foi mencionado anteriormente que uma substância a uma dada pressão irá entrar em ebulição à temperatura de saturação que corresponde a essa pressão. Este fenómeno permite o controlo da temperatura de ebulição de uma substância através da pressão, tendo inúmeras aplicações práticas, das quais serão apresentados alguns exemplos. Na maioria dos casos encontra-se presente o processo natural de evaporação de algum líquido, de modo a manter o equilíbrio.

Considere-se um reservatório selado contendo *fluido frigorigénio-134a* num ambiente a 25° C. Se este reservatório permanecer neste recinto durante um período de tempo suficiente, o fluido contido irá estar à mesma temperatura ambiente. Se o reservatório for aberto lentamente, e algum fluido for libertado no processo, a pressão no interior irá baixar, de modo a igualar o valor do ambiente. Uma pessoa que esteja a segurar o reservatório irá sentir a temperatura a diminuir e, se o ar estiver húmido, gelo a formar-se nas paredes. Um termómetro no interior do reservatório irá marcar -26° C enquanto a pressão desce para 1 atm (Tabela A-3a) que corresponde à temperatura de saturação à pressão dada. Este valor de temperatura irá manter-se, até que todo o líquido se evapore.

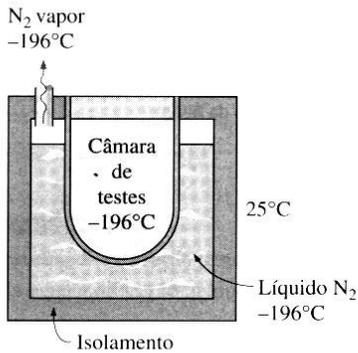
Um outro aspecto deste fenómeno físico interessante é que o líquido não pode evaporar-se, a menos que absorva energia sob a forma de calor latente de evaporação cujo valor é de 217 kJ/kg para o fluido frigorigénio-134a a 1 atm. Assim, a taxa de vaporização do fluido depende da taxa de transferência de calor para o reservatório: quanto maior for esta, maior será a evaporação.

**TABELA 2-2**

Varição da pressão atmosférica padrão e da temperatura de saturação (ebulição) da água com a altitude

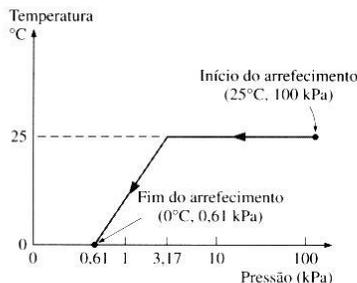
Elevação m	Pressão atmosférica kPa	Ponto de ebulição °C
0	101,33	100,0
1000	89,55	96,3
2000	79,50	93,2
5000	54,05	83,0
10 000	26,50	66,2
20 000	5,53	34,5

**CAPÍTULO 2**  
**Propriedades das**  
**substâncias puras**



**FIGURA 2-13**

A temperatura do azoto líquido exposto à atmosfera permanece constante a  $-196^{\circ}\text{C}$ , mantendo a câmara de testes a esta temperatura.



**FIGURA 2-14**

A variação da temperatura de frutos e legumes com a pressão durante o arrefecimento por vácuo desde 25 até  $0^{\circ}\text{C}$ .

A transferência de calor, e consequentemente a taxa de evaporação do fluido, pode ser minimizada através do isolamento térmico do reservatório. No caso limite de não existir transferência de calor, o fluido irá permanecer indefinidamente como um líquido a  $-26^{\circ}\text{C}$ .

A temperatura de ebulição do *azoto* à pressão atmosférica é de  $-196^{\circ}\text{C}$  (ver Tabela A-3a). Isto quer dizer que a temperatura do azoto líquido exposto à atmosfera tem de ser  $-196^{\circ}\text{C}$ , visto que existirá evaporação de algum azoto líquido. A temperatura do azoto líquido permanecerá neste valor, até que este se esgote. Por tal razão, esta substância é vulgarmente utilizada em estudos científicos a baixas temperaturas (tal como a supercondutividade) e aplicações criogénicas, de forma a manter a câmara de testes a uma temperatura reduzida e constante. Isto é alcançado pela colocação da câmara de testes num banho de azoto líquido, aberta para a atmosfera. Qualquer transferência de calor do ambiente para a região de teste é absorvida pelo azoto que se evapora isotermicamente, mantendo a câmara a uma temperatura constante de  $-196^{\circ}\text{C}$  (Figura 2-13). O dispositivo de teste tem de ser fortemente isolado, de forma a minimizar a transferência de calor e o consumo de azoto líquido. Esta substância também é usada para fins medicinais na remoção de manchas da pele. Isto é efectuado pela passagem de algodão embebido em azoto pela zona da pele a tratar. À medida que o azoto se evapora, a pele é congelada localmente devido a uma rápida transferência de calor.

Um processo expedito de refrigeração de vegetais é através de **arrefecimento por vácuo**, que consiste na *redução da pressão* de uma câmara vedada até à pressão de saturação correspondente ao valor da temperatura desejada. Este processo evapora alguma água dos produtos a serem arrefecidos através da absorção de calor, reduzindo a sua temperatura. A pressão de saturação da água a  $0^{\circ}\text{C}$  é 0,61 kPa e os produtos podem ser arrefecidos até  $0^{\circ}\text{C}$  pelo abaixamento da pressão até este valor. A velocidade de arrefecimento pode ser aumentada ultrapassando o valor dado de pressão. No entanto não é muito aconselhável, pois existe o perigo de congelamento e de maior consumo de energia.

Neste processo existem duas fases distintas. Na primeira, os produtos à temperatura ambiente, por exemplo a  $25^{\circ}\text{C}$ , são introduzidos numa câmara cuja temperatura permanece constante até que se atinja a *pressão de saturação*, que para  $25^{\circ}\text{C}$  corresponde a 3,17 kPa. Na fase seguinte, as condições de saturação são mantidas a pressões gradualmente mais baixas que correspondem a temperaturas mais baixas, até que o valor desejado seja alcançado (Figura 2-14).

Este processo de arrefecimento é geralmente mais oneroso que o arrefecimento convencional, e a sua utilização é limitada a aplicações que necessitem de um arrefecimento muito mais rápido. Produtos com grande superfície por unidade de massa e elevada tendência para libertar água, tais como a *alface* e os *espinafres*, são apropriados para o arrefecimento por vácuo. Produtos com pequena superfície por unidade de massa não são viáveis, especialmente aqueles com cascas relativamente impermeáveis, tais como tomates e pepinos. Alguns vegetais como cogumelos e ervilhas podem ser submetidos a este processo se forem previamente humedecidos. O processo acima descrito transforma-se em **congelamento por vácuo** se a pressão na câmara for reduzida abaixo de 0,6 kPa que corresponde à pressão de saturação da água a  $0^{\circ}\text{C}$ . Através deste processo

é possível produzir gelo pela utilização de uma bomba de vácuo. O Dr. William Cullen chegou a produzir gelo na Escócia em 1775, pela extracção de ar de um reservatório de água (Figura 2-15). A **embalagem de gelo** é um processo vulgarmente utilizado em arrefecimentos de pequena escala, de forma a retirar calor mantendo os produtos frescos durante o transporte, aproveitando o elevado calor latente de fusão da água. O gelo fornece, além de *refrigeração*, também *humidificação*.

## 2-4 ■ DIAGRAMAS DE PROPRIEDADES PARA PROCESSOS DE MUDANÇA DE FASE

As variações das propriedades durante um processo de mudança de fase são melhor explicadas e entendidas com o auxílio de diagramas de propriedades. Em seguida serão desenvolvidos e discutidos os diagramas  $T$ - $v$ ,  $P$ - $v$  e  $P$ - $T$  para substâncias puras.

### Diagrama $T$ - $v$

O processo de mudança de fase da água à pressão de 1 atm foi descrito em pormenor na secção anterior e traçou-se o diagrama  $T$ - $v$  na Figura 2-11. Este processo será repetido para pressões diferentes, de forma a estabelecer o diagrama  $T$ - $v$  para a água.

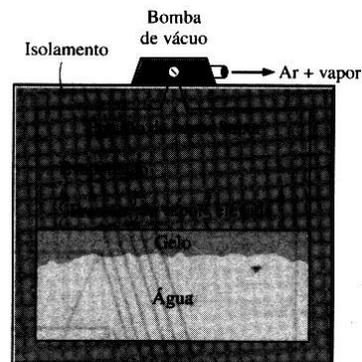
Adicionam-se pesos no topo do êmbolo, até que a pressão no interior do cilindro atinja 1 MPa. Até esta pressão, a água irá ter um decréscimo de volume específico. À medida que se transfere calor, o processo seguirá um caminho em tudo semelhante ao apresentado para a pressão de 1 atm, como ilustra a Figura 2-16, mas existem certas diferenças. Em primeiro, a água irá vaporizar-se a uma temperatura muito superior (179,9° C). Em segundo, o volume específico do líquido saturado é maior e o do vapor saturado é menor, em comparação com os valores para 1 atm. Ou seja, a linha horizontal que liga os estados de líquido saturado e de vapor saturado é mais curta.

À medida que se aumenta a pressão, a linha de saturação irá continuar a decrescer, como mostra a Figura 2-16, até que se atinge o ponto em que a pressão é de 22,09 MPa, para o caso da água. Este ponto denomina-se **ponto crítico** e pode ser definido como *o ponto em que os estados de líquido e vapor saturados são idênticos*.

A pressão, a temperatura e o volume específico de uma substância no ponto crítico são chamados, respectivamente, *temperatura crítica*  $T_{cr}$ , *pressão crítica*  $P_{cr}$  e *volume específico crítico*  $v_{cr}$ . As propriedades do ponto crítico da água são  $P_{cr} = 22,09$  MPa,  $T_{cr} = 374,14^\circ$  C e  $v_{cr} = 0,003\ 155$  m<sup>3</sup>/kg. Para o hélio, são  $P_{cr} = 0,23$  MPa,  $T_{cr} = -267,85^\circ$  C e  $v_{cr} = 0,014\ 44$  m<sup>3</sup>/kg. Em apêndice são apresentados as propriedades do ponto crítico para diversas substâncias, na Tabela A-1.

A pressões acima do ponto crítico, não existe o processo de mudança de fase (Figura 2-17). Em vez disso, o volume específico irá continuar a aumentar e existirá apenas uma fase. Eventualmente, irá aparentar-se com vapor, embora não seja possível indicar a altura em que se verificou a mudança de fase. Acima do ponto crítico, não existe uma linha de fronteira entre a região de líquido

### Diagramas de propriedades para processos de mudança de fase



**FIGURA 2-15**

Em 1775, produziu-se gelo ao evacuar o ar de um reservatório de água.

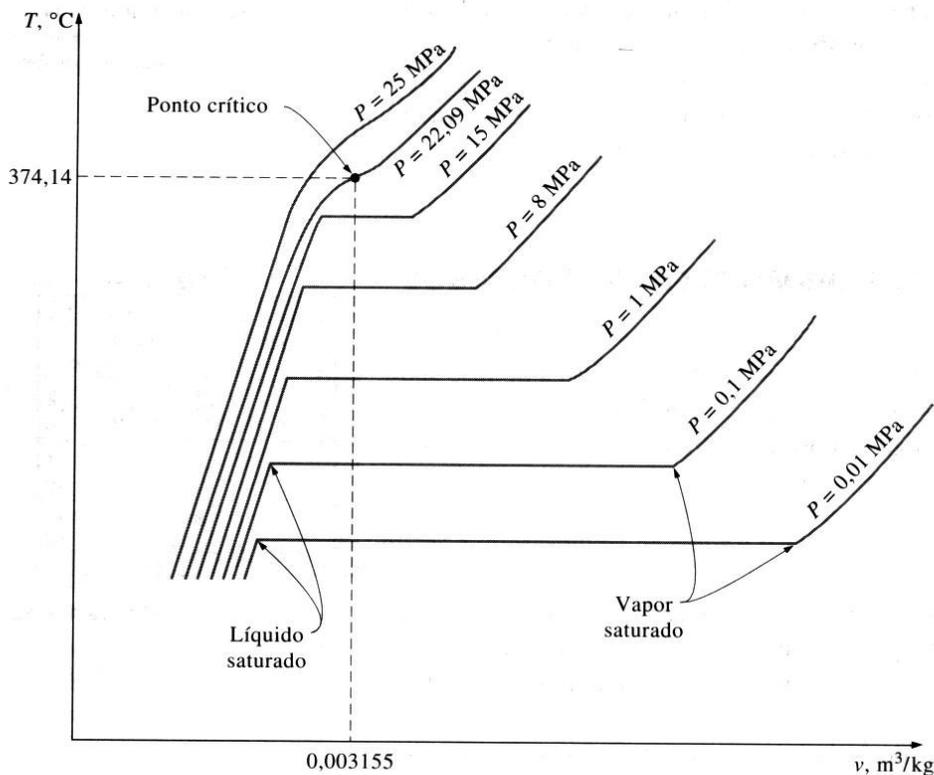


FIGURA 2-16

Diagrama  $T$ - $v$  para processos de mudança de fase a pressão constante de uma substância pura (valores da água).

comprimido e a de vapor sobreaquecido. Contudo, é usual referir-se à substância como vapor sobreaquecido, a temperaturas superiores às do ponto crítico, e como líquido comprimido, a temperaturas inferiores.

Os estados de líquido saturado na Figura 2-16 podem ser ligados através de uma linha chamada **linha de líquido saturado**, enquanto que as de vapor saturado da mesma figura são ligadas através da **linha de vapor saturado**.

Estas duas linhas encontram-se no ponto crítico, formando uma curva, ilustrada na Figura 2-18. Todos os estados de líquido comprimido estão localizados na região à esquerda da linha de líquido saturado, chamada **região de líquido comprimido**, enquanto que os estados de vapor sobreaquecido encontram-se na à direita da linha de vapor saturado, chamada **região de vapor sobreaquecido**. Nestas duas regiões, a substância existe numa única fase, líquida ou vapor. Todos os estados que envolvem ambas as fases em equilíbrio estão localizados no interior da curva, chamado **região de mistura de líquido e vapor saturado** ou **região húmida**.

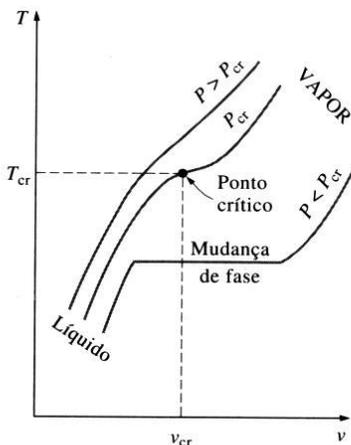


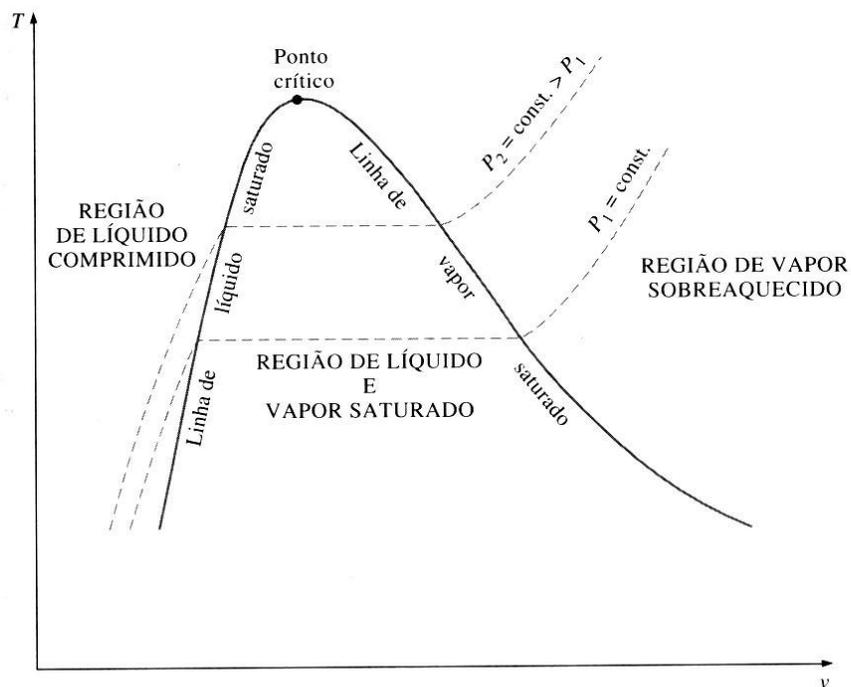
FIGURA 2-17

A pressões supercríticas ( $P > P_{cr}$ ) não existe uma mudança de fase distinta (ebulição).

### Diagrama $P$ - $v$

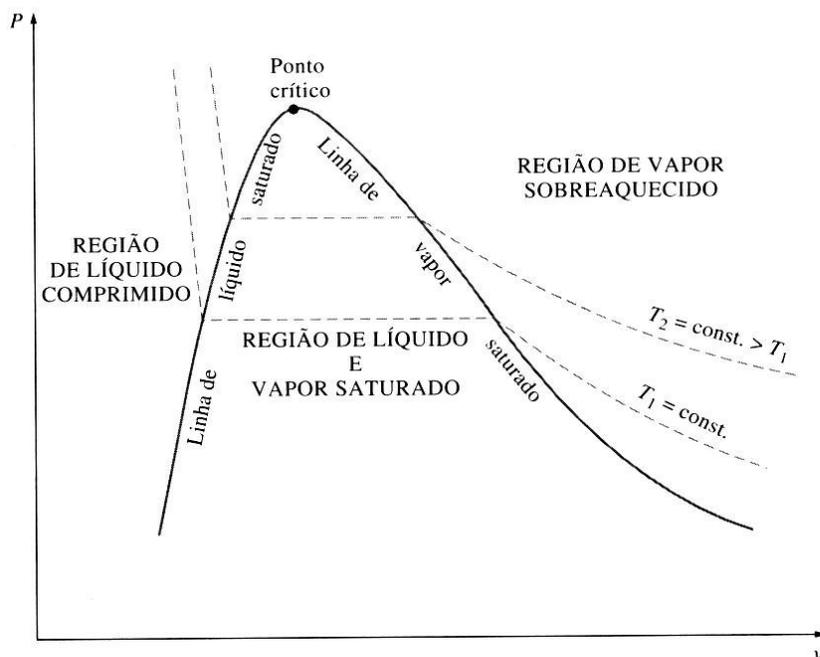
A forma geral de um diagrama  $P$ - $v$  de uma substância pura é em tudo semelhante à do diagrama  $T$ - $v$ , mas as linhas de  $T = \text{constante}$  têm uma inclinação negativa, como ilustra a Figura 2-19.

Diagramas de propriedades  
para processos de  
mudança de fase



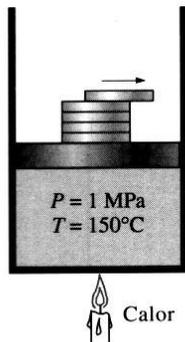
**FIGURA 2-18**

Diagrama  $T$ - $v$  de uma substância pura.



**FIGURA 2-19**

Diagrama  $P$ - $v$  de uma substância pura.



**FIGURA 2-20**

A pressão num dispositivo cilindro-êmbolo pode ser reduzida pela diminuição do peso do êmbolo.

Considere-se novamente um dispositivo cilindro-êmbolo, contendo água líquida a 1 MPa e 150° C. Neste estado, a água existe como líquido comprimido. Retiram-se lentamente pesos do êmbolo, de forma a que a pressão no interior decresça gradualmente (Figura 2-20), sendo permitida a troca de calor entre a água e a vizinhança, de maneira a que a temperatura se mantenha constante. À medida que a pressão diminui, o volume aumenta ligeiramente. Quando a pressão atingir o valor de saturação à temperatura especificada (0,4758 MPa) inicia-se a ebulição da água. Durante este processo de vaporização, tanto a pressão como a temperatura se mantêm constantes, mas o volume específico aumenta. A partir da vaporização da última gota de líquido, um decréscimo da pressão traduz-se num aumento do volume específico. Note-se que, durante todo este processo, manteve-se constante o peso do êmbolo. Caso fosse reduzido, a pressão e a temperatura iriam baixar [visto que  $T_{\text{sat}} = f(P_{\text{sat}})$ ], e o processo não seria isotérmico.

Se este processo fosse repetido para outros valores de temperatura, obter-se-iam caminhos semelhantes para a mudança de fase. Se os estados de líquido saturado e de vapor saturado forem unidos por uma curva, obtém-se um diagrama  $P-v$  de uma substância pura, como mostra a Figura 2-19.

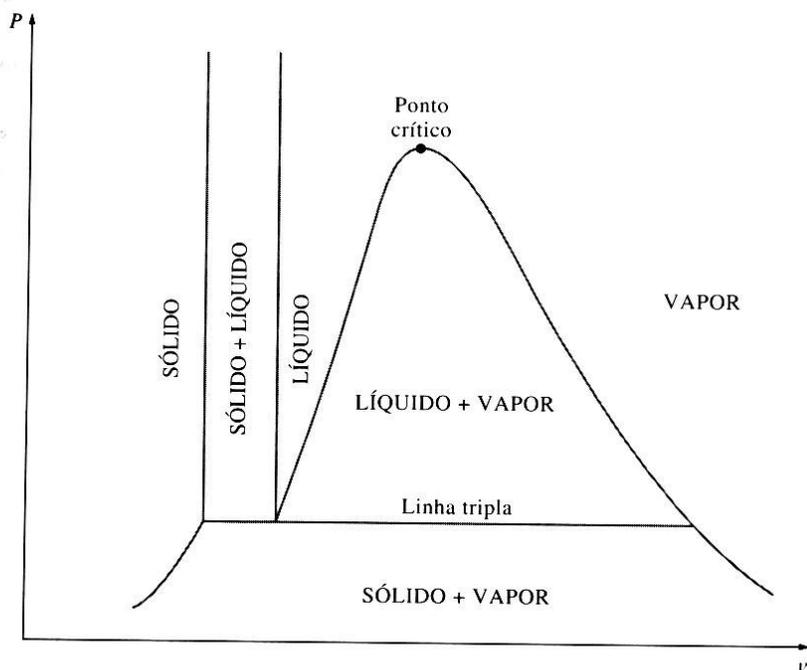
### Extensão do diagrama, de forma a incluir a fase sólida

Os dois diagramas de equilíbrio desenvolvidos anteriormente representam os estados de equilíbrio envolvendo unicamente as fases de líquido e de vapor. Estes diagramas podem ser facilmente estendidos, de forma a incluir também a fase sólida. Os princípios básicos discutidos em conjunto para os processos de mudança de fase de líquido para vapor também são válidos para as mudanças de sólido para líquido e de sólido para vapor. A maior parte das substâncias contrai-se, durante o processo de solidificação (ou seja, de congelamento). Outras, tal como a água, expandem-se, à medida que congelam. Os diagramas  $P-v$  para ambos os grupos de substâncias são apresentados nas Figuras 2-21 e 2-22. Estes dois diagramas diferem apenas na região de saturação sólido-líquido. Os diagramas  $T-v$  são em tudo semelhantes aos  $P-v$ , especialmente para o caso de substâncias que se contraem ao solidificar-se.

O facto de a água se expandir ao solidificar-se tem consequências vitais na natureza. Se a água se contraísse no congelamento, tal como a maioria das substâncias, o gelo formado seria mais pesado do que a água líquida, afundando-se no leito dos rios, lagos ou oceanos. Os raios solares não conseguiriam penetrar nas profundezas da água, nunca alcançando o gelo depositado, o que implicaria a permanência deste, alterando a vida dos ecossistemas aquáticos.

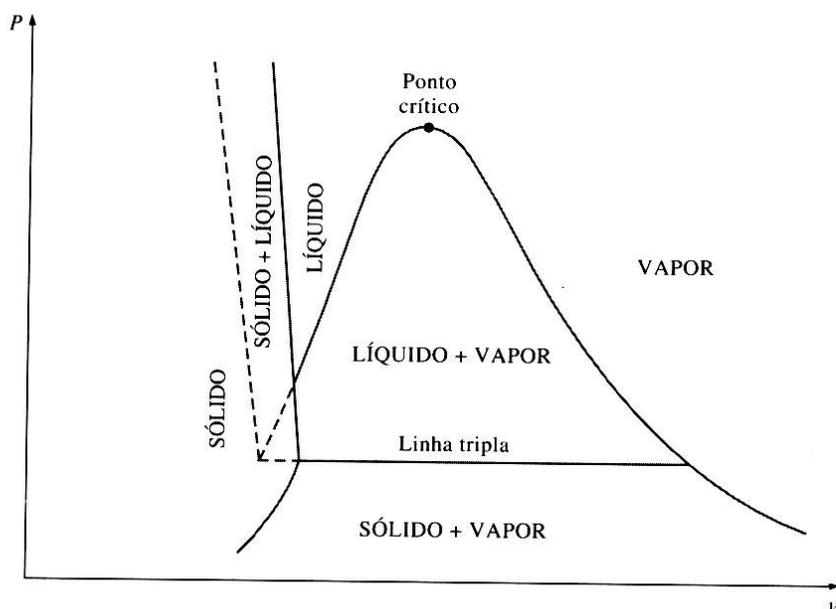
O conceito de duas fases em equilíbrio é familiar, mas sob certas condições, é possível a coexistência de três fases de uma substância pura (Figura 2-23). Nos diagramas  $P-v$  e  $T-v$ , estes estados triplos de fase formam uma linha denominada **linha tripla**. Sobre esta linha, os estados apresentam a mesma pressão e temperatura, mas diferente volume específico. A linha tripla surge como um ponto nos diagramas  $P-T$ , sendo geralmente chamado **ponto triplo**. As pressões e temperaturas do ponto triplo de diversas substâncias são apresentadas na

Diagramas de propriedades  
para processos de  
mudança de fase



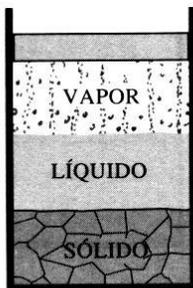
**FIGURA 2-21**

Diagrama  $P$ - $v$  de uma substância que se contrai durante o congelamento.



**FIGURA 2-22**

Diagrama  $P$ - $v$  de uma substância que se expande durante o congelamento (água).



**FIGURA 2-23**

À pressão e temperatura do ponto triplo, uma substância existe sob as três fases em equilíbrio.

Tabela 2-3. Para o caso da água, o ponto triplo é definido por  $T = 0,01^\circ \text{C}$  e  $P = 0,6113 \text{ kPa}$ , ou seja, as três fases coexistem em equilíbrio se e só se estes valores de temperatura e de pressão se verificarem. Nenhuma substância pode permanecer na fase líquida em equilíbrio a pressões inferiores à do ponto triplo. O mesmo pode ser dito para a temperatura, no caso de substâncias que se contraem ao solidificar-se. Contudo, a pressões elevadas, é possível manter a fase líquida a temperaturas inferiores à do ponto triplo. Por exemplo, não pode existir água na forma líquida em equilíbrio em condições atmosféricas a temperaturas inferiores a  $0^\circ \text{C}$ , mas a  $-20^\circ \text{C}$  e  $200 \text{ MPa}$  já o é.

Existem duas formas de um sólido mudar de fase para vapor: ou existe fusão para líquido que posteriormente se evaporará, ou existe evaporação directa,

**TABELA 2-3**  
**Temperaturas e pressões do ponto triplo de várias substâncias**

Substância	Fórmula	$T_{tp}, \text{K}$	$P_{tp}, \text{KPa}$
Acetileno	$\text{C}_2\text{H}_2$	192,4	120
Água	$\text{H}_2\text{O}$	273,16	0,61
Amónia	$\text{NH}_3$	195,40	6,076
Árgon	A	83,81	68,9
Azoto	$\text{N}_2$	63,18	12,6
Carbono (grafite)	C	3900	10 100
Cloreto de hidrogénio	HCl	158,96	13,9
Deutério	$\text{D}_2$	18,63	17,1
Dióxido de carbono	$\text{CO}_2$	216,55	517
Dióxido de enxofre	$\text{SO}_2$	197,69	1,67
Etano	$\text{C}_2\text{H}_6$	89,89	$8 \times 10^{-4}$
Etileno	$\text{C}_2\text{H}_4$	104,0	0,12
Hélio	He	2,19	5,1
Hexafluoreto de urânio	$\text{UF}_6$	337,17	151,7
Hidrogénio	$\text{H}_2$	13,84	7,04
Mercúrio	Hg	234,2	$1,65 \times 10^{-7}$
Metano	$\text{CH}_4$	90,68	11,7
Monóxido de carbono	CO	68,10	15,37
Néon	Ne	24,57	43,2
Óxido nitroso	$\text{N}_2\text{O}$	182,34	87,85
Óxido nítrico	NO	109,50	21,92
Oxigénio	$\text{O}_2$	54,36	0,152
Paládio	Pd	1825	$3,5 \times 10^{-3}$
Platina	Pt	2045	$2,0 \times 10^{-4}$
Titânio	Ti	1941	$5,3 \times 10^{-3}$
Xénon	Xe	161,3	81,5
Zinco	Zn	692,95	0,065

Fonte: Nacional Bureau of Standards (US) Circ., 500 (1952).

sem passar pela fase líquida. O último ocorre a pressões abaixo do ponto triplo, visto que uma substância pura não pode existir sob a forma de líquido a essas pressões (Figura 2-24). Esta passagem directa denomina-se **sublimação**. Nas substâncias que apresentam uma pressão de ponto triplo acima da atmosférica, tal como o  $\text{CO}_2$  sólido (gelo seco), a sublimação é a única forma de mudança de sólido para vapor, em condições atmosféricas.

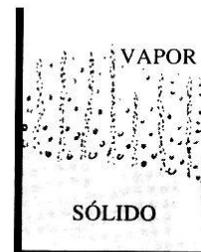
### Diagrama $P$ - $T$

A Figura 2-25 mostra um diagrama  $P$ - $T$  de uma substância pura. Este diagrama também se denomina **diagrama de fases**, visto que todas as três fases são separadas umas das outras através de três linhas. A linha de sublimação separa as regiões de sólido e de vapor, a linha de vaporização separa as regiões de líquido e de vapor, e a linha de fusão separa as regiões de sólido e de líquido. Estas três linhas encontram-se no ponto triplo, onde as três fases coexistem em equilíbrio. A linha de vaporização acaba no ponto crítico, porque não é possível fazer uma distinção entre as fases de líquido e de vapor acima deste ponto. As substâncias que se expandem e se contraem durante a solidificação diferem apenas na linha de fusão do diagrama  $P$ - $T$ .

### Superfície $P$ - $v$ - $T$

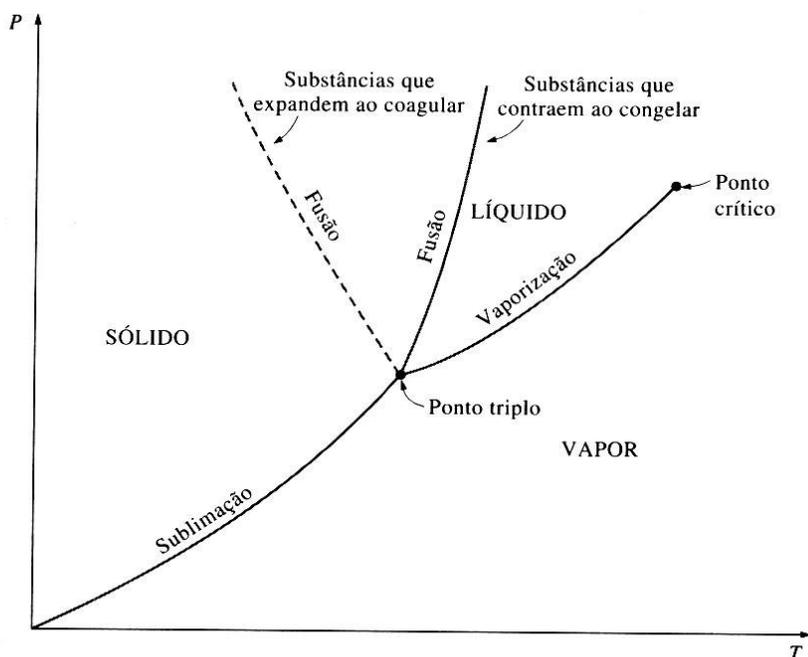
No Capítulo 1 foi indicado que o estado de uma substância simples compressível é estabelecido através de duas propriedades intensivas independentes. Assim, todas as outras propriedades se tornam dependentes.

### Diagramas de propriedades para processos de mudança de fase



**FIGURA 2-24**

A pressões baixas (menor que o valor do ponto crítico), os sólidos vaporizam, sem fundir primeiro (sublimação).

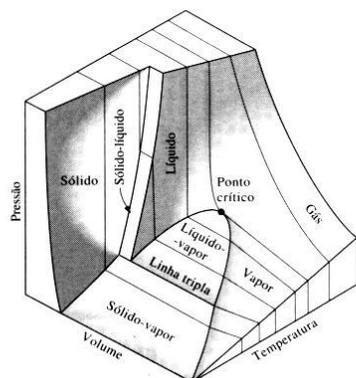


**FIGURA 2-25**

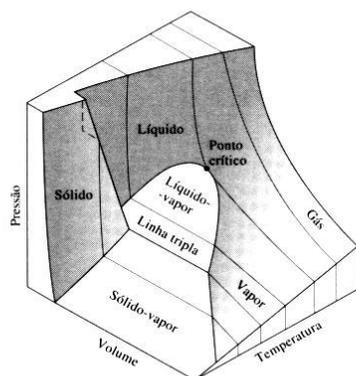
Diagrama  $P$ - $T$  de substâncias puras.

## CAPÍTULO 2

### Propriedades das substâncias puras



**FIGURA 2-26**  
Superfície  $P$ - $v$ - $T$  de uma substância que contrai ao solidificar.



**FIGURA 2-27**  
Superfície  $P$ - $v$ - $T$  de uma substância que expande ao solidificar (água).

Recorde-se que qualquer equação com duas variáveis independentes com a forma de  $z = z(x, y)$  representa uma superfície no espaço. Assim, pode representar-se o comportamento  $P$ - $v$ - $T$  de uma substância como uma superfície no espaço, como ilustram as Figuras 2-26 e 2-27. Nestas,  $T$  e  $v$  podem ser encaradas como as variáveis independentes (abscissas) e  $P$  como a dependente (ordenada).

Todos os pontos desta superfície representam pontos de equilíbrio. Os estados de quase-equilíbrio ao longo do caminho de um processo de quase-equilíbrio, situam-se na superfície, visto que um processo deste tipo tem de passar pelos estados de equilíbrio. As regiões de fase única surgem como superfícies curvas, e as bifásicas, como superfícies perpendiculares ao plano  $P$ - $T$ . Isto deve-se ao facto de as projecções das regiões bifásicas no plano  $P$ - $T$  formarem linhas.

Todos os diagramas bidimensionais apresentados até agora são meras projecções desta superfície tridimensional em planos apropriados. O diagrama  $P$ - $v$  é uma projecção da superfície  $P$ - $v$ - $T$  no plano  $P$ - $v$ , e o diagrama  $T$ - $v$  é uma projecção vertical na mesma superfície. As superfícies  $P$ - $v$ - $T$  apresentam uma grande quantidade de informação de uma só vez, mas em termodinâmica é preferível trabalhar em diagramas bidimensionais, tais como os  $P$ - $v$  e  $T$ - $v$ .

## 2-5 ■ PRESSÃO DE VAPOR E EQUILÍBRIO DE FASE

A pressão no interior de um reservatório contendo gás é o resultado das colisões entre as moléculas e as paredes, exercendo uma força nestas últimas. Esta força é proporcional à velocidade média das moléculas e ao número destas por unidade de volume (ou seja, ao volume específico molar). Assim, a pressão exercida pelo gás é principalmente função da massa volúmica e da temperatura do gás. Para uma mistura gasosa, a pressão medida por um sensor, tal como um transdutor, é igual à soma de pressões exercidas pelos componentes individuais da mistura, que se denomina *pressão parcial*. Pode ser demonstrado (ver Capítulo 12) que a pressão parcial de uma mistura gasosa é proporcional ao número de moles (ou fracção molar) desse gás.

O ar atmosférico pode ser visto como uma mistura de ar seco e de vapor de água, sendo a pressão atmosférica a soma da pressão de ar seco  $P_a$  e da de vapor de água, denominada **pressão de vapor**  $P_v$  (Figura 2-28). Isto é,

$$P_{\text{atm}} = P_a + P_v \quad (2-1)$$

A pressão de vapor constitui uma pequena fracção (geralmente menor que 3%) da pressão atmosférica, visto que o ar é composto predominantemente por azoto e oxigénio. Esta fracção é proporcional à quantidade relativa de moléculas de água em relação às restantes que constituem o ar atmosférico. Contudo, o teor de vapor de água tem grande impacto sobre o conforto térmico e em muitos processos como o de secagem.

O ar pode conter somente uma certa quantidade de água. A relação entre a quantidade de água que contém a uma dada temperatura e o máximo possível à mesma temperatura, denomina-se **humidade relativa**  $\phi$ . A humidade relativa varia entre 0 e 100% que corresponde ao **ar saturado** (ar que não consegue reter mais humidade). A pressão de vapor de ar saturado a uma dada tempe-

ratura é igual à pressão de saturação da água à mesma temperatura. Por exemplo, a pressão de vapor de ar saturado a 25° C é de 3,17 kPa.

A quantidade de água no ar é completamente definida pela temperatura e pela humidade relativa, sendo a pressão de vapor relacionada com a humidade relativa através de

$$P_v = \phi P_{\text{sat}} @ T \quad (2-2)$$

em que  $P_{\text{sat}} @ T$  corresponde à pressão de saturação da água à temperatura especificada.

Por exemplo, a pressão de vapor do ar a 25° C e 60% de humidade relativa é de

$$P_v = \phi P_{\text{sat}} @ 25^\circ \text{C} = 0,6 \times (3,17 \text{ kPa}) = 1,90 \text{ kPa}$$

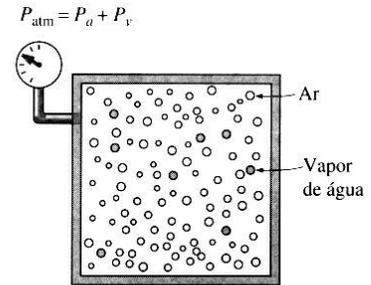
As condições de conforto implicam uma gama de humidade relativa entre 40 a 60%.

Note-se que a quantidade de humidade que o ar pode reter é proporcional à pressão de saturação, que aumenta com a temperatura. Assim, o ar pode reter mais água a temperaturas mais elevadas. Uma descida da temperatura do ar húmido reduz a capacidade de este reter água, que pode resultar na condensação, ficando a água em suspensão sob a forma de pequenas gotículas (nevoeiro) ou em películas líquidas sobre superfícies frias (orvalho). Ambos ocorrem com frequência em locais húmidos, especialmente nas manhãs, devido às temperaturas serem mais baixas. Tanto o nevoeiro como o orvalho desaparecem (evaporam-se), à medida que a temperatura do ar aumenta sob a acção dos raios solares. Em equipamentos electrónicos sensíveis, como câmaras de vídeo, existem avisos para evitar levá-los para locais muito húmidos quando estão frios, sob risco de se condensar água no seu interior.

Sempre que existe um desequilíbrio por excesso de uma dada substância, a natureza encarrega-se de redistribuir os elementos, de forma a restabelecer o equilíbrio. Esta tendência é por vezes referida como *força motriz*, que é o mecanismo que regula qualquer fenómeno natural de transporte, tal como a transferência de calor, escoamentos de fluidos, correntes eléctricas ou transferência de massa. Se a quantidade de uma substância por unidade de volume for definida como *concentração*, pode estabelecer-se que um escoamento é sempre direccionado no sentido da menor concentração, ou seja, da região com maior concentração para a de menor (Figura 2-29). A substância move-se durante a redistribuição, provocando um *processo difusivo*.

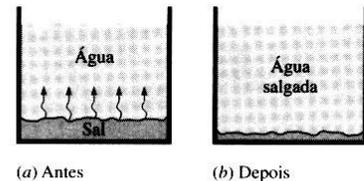
Sabe-se por experiência própria que uma peça de roupa num estendal acaba por secar ou que uma pequena quantidade de água num copo acaba por evaporar-se e que um perfume destapado seca rapidamente. Estes e outros exemplos semelhantes sugerem que existe uma força motriz entre as duas fases de uma substância que obriga a que a massa se transforme numa fase diferente. A magnitude desta força depende das concentrações relativas entre as duas fases. Uma peça de roupa secará rapidamente se o ar estiver seco. De facto, esta não secará se a humidade relativa for de 100%. Neste caso, não se processará a transformação de fase de líquido para vapor, e as duas fases irão permanecer em

### Pressão de vapor e equilíbrio de fase



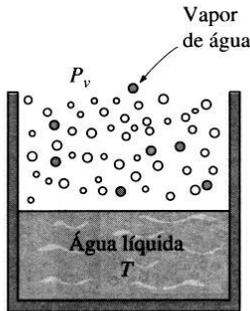
**FIGURA 2-28**

A pressão atmosférica resulta da soma da pressão de ar seco  $P_a$  com a pressão de vapor  $P_v$ .



**FIGURA 2-29**

Sempre que existe uma diferença de concentração de uma quantidade física, a natureza tende a equilibrar ao criar um fluxo da concentração maior para a concentração menor.



**FIGURA 2-30**

Quando exposta à atmosfera, a água encontra-se em equilíbrio de fase com o vapor contido no ar, se a pressão de vapor for igual à pressão de saturação da água.

**equilíbrio de fase.** Para a água líquida exposta à atmosfera, o critério de equilíbrio de fase pode ser expresso como: *a pressão de vapor no ar deve ser igual à pressão de saturação da água à temperatura desta.* Ou seja (Figura 2-30), o critério de equilíbrio de fase para a água exposta ao ar é dado por

$$P_v = P_{\text{sat, água @ } T} \quad (2-3)$$

Assim, se a pressão de vapor no ar for inferior à pressão de saturação da água à temperatura desta, algum líquido será evaporado. Quanto maior for a diferença entre as pressões de vapor e de saturação, maior será a taxa de evaporação. Esta irá ter um efeito de arrefecimento na água, reduzindo a sua temperatura. Isto, por sua vez, irá reduzir a pressão de saturação da água, diminuindo a taxa de evaporação, até que se obtenha um tipo de operação quase estável. Isto explica a razão de a água estar geralmente a uma temperatura inferior à do ambiente, especialmente em climas secos. Também sugere que a taxa de evaporação da água pode ser incrementada pelo aumento da temperatura da água, alterando a pressão de saturação desta.

Note-se que o ar junto à superfície da água irá estar sempre saturado, devido ao contacto directo. Assim, a pressão de vapor na superfície de um lago é igual à pressão de saturação da água à temperatura da superfície desta. Se o ar não estiver saturado, a pressão de vapor irá diminuir até ao valor do ar a uma certa distância da superfície, e a diferença entre estas duas pressões é a força motriz da evaporação da água.

### EXEMPLO 2-1 Descida da temperatura de um lago devido à evaporação

Num dia de Verão, a temperatura do ar sobre um lago é de 25° C. Determine a temperatura da água do lago quando as condições de equilíbrio de fase são estabelecidas entre a água e o vapor no ar, para humidades relativas de 10, 80 e 100% (Figura 2-31).

**Solução** A pressão de saturação da água a 25° C, da Tabela 2-1, é 3,17 kPa. Então, as pressões de vapor a humidades relativas de 10, 80 e 100% são determinadas pela Equação 2-2

$$\text{Humidade relativa} = 10\%: P_{v1} = \phi_1 P_{\text{sat @ } 25^\circ} = 0,1 \times (3,17 \text{ kPa}) = 0,317 \text{ kPa}$$

$$\text{Humidade relativa} = 80\%: P_{v2} = \phi_2 P_{\text{sat @ } 25^\circ} = 0,8 \times (3,17 \text{ kPa}) = 2,536 \text{ kPa}$$

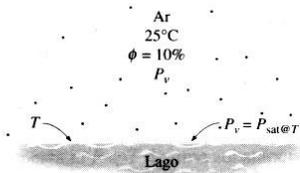
$$\text{Humidade relativa} = 100\%: P_{v3} = \phi_3 P_{\text{sat @ } 25^\circ} = 1,0 \times (3,17 \text{ kPa}) = 3,17 \text{ kPa}$$

As temperaturas de saturação que correspondem a estas pressões são determinadas através da Tabela 2-1 por interpolação:

$$T_1 = -8,0^\circ \text{ C} \quad T_2 = 21,2^\circ \text{ C} \quad T_3 = 25^\circ \text{ C}$$

Assim, no primeiro caso, a água irá congelar, mesmo que o ar à sua volta esteja quente. No último caso, a temperatura da água irá ser a mesma do ar ambiente.

Pode parecer absurdo que o lago congele quando o ar à sua volta está a 25° C. A temperatura da água irá descer para -8° C para o caso limite de não ocorrer transferência de calor para a superfície da água. Na prática, a temperatura irá descer abaixo da do ar, mas não para -8° C, porque (1) é pouco provável que o ar sobre o lago esteja tão



**FIGURA 2-31**

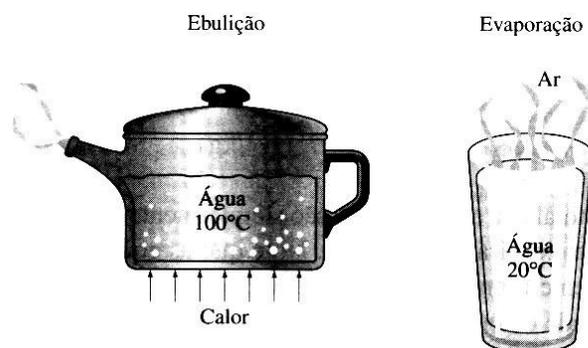
Esquema para o Exemplo 2-1.

seco (humidade relativa de apenas 10%) e (2) à medida que a temperatura da água próxima da superfície desce, existe transferência de calor do ar e das zonas mais profundas do lago que compensam a perda de calor, impedindo uma queda tão grande da temperatura. A temperatura da água irá estabilizar-se, quando o ganho de calor do ar vizinho e da água igualar a perda devida à evaporação. Isto é, quando o *equilíbrio dinâmico* é estabelecido entre transferência de massa e calor, em vez do equilíbrio de fase. É possível efectuar-se esta experiência em casa usando uma pequena quantidade de água dentro de uma panela bem isolada, conseguindo-se congelar a água se o ar estiver muito seco e o ambiente for frio.

A tendência natural de a água se evaporar, de forma a alcançar o equilíbrio de fase com o vapor de água do ar ambiente, é o princípio de funcionamento dos **arrefecedores evaporativos**. Nestes, ar exterior quente e seco é forçado através de um tecido húmido antes de ser introduzido num edifício. Alguma água evapora-se pela absorção de calor do ar, arrefecendo-o. Os arrefecedores evaporativos são vulgarmente utilizados em climas secos, provocando um arrefecimento eficiente. São muito mais económicos do que sistemas de ar condicionado, visto que são mais baratos, e o ventilador consome menos que um compressor.

A ebulição e a evaporação são muitas vezes utilizadas para indicar a *mudança de fase de líquido para vapor*. Embora referindo-se ao mesmo processo físico, existem algumas diferenças. A **evaporação** ocorre na *interface líquido-vapor* quando a pressão de vapor é inferior à pressão de saturação do líquido, a uma dada temperatura. Por exemplo, a água de um lago a 20° C evapora-se para o ar, a 20° C e 60% de humidade relativa, visto que a pressão de saturação da água a esta temperatura é de 2,34 kPa e a pressão de vapor de ar nas condições dadas é de 1,4 kPa. Outros exemplos de evaporação são a secagem de roupa, frutos e vegetais; a evaporação de suor para arrefecer o corpo humano; a rejeição de calor em torres de arrefecimento. Note-se que a evaporação não envolve a formação ou movimento de bolhas (Figura 2-32).

A **ebulição**, por outro lado, ocorre na *interface sólido-líquido* quando o líquido entra em contacto com uma superfície mantida a temperatura  $T_s$ , suficientemente acima da temperatura de saturação do líquido  $T_{sat}$ . Por exemplo,



**FIGURA 2-32**

Um processo de mudança de fase de líquido para vapor denomina-se evaporação, quando ocorre na interface líquido-vapor, ou ebulição, quando ocorre na interface sólido-líquido.

a 1 atm, a água líquida em contacto com uma superfície sólida a 110° C irá ferver, visto que a temperatura de saturação da água àquela pressão é de 100° C. Este processo é caracterizado pelo movimento rápido de *bolhas de vapor* que se formam na interface sólido-líquido, que se libertam e se dirigem para a superfície, quando atingida uma certa dimensão.

## 2-6 ■ TABELAS DE PROPRIEDADES

Para a maioria das substâncias, as relações entre propriedades termodinâmicas são demasiado complexas para poderem ser expressas através de equações simples. Assim, as propriedades são frequentemente apresentadas sob a forma de tabelas. Algumas propriedades termodinâmicas podem ser medidas com facilidade, mas outras têm de ser calculadas usando relações entre estas e propriedades mensuráveis. Os resultados destes cálculos são, então, apresentados em tabelas com um formato conveniente. Na discussão seguinte, as tabelas de vapor irão ser usadas para demonstrar o uso das tabelas de propriedades termodinâmicas, sendo a sua utilização idêntica para outras substâncias.

Para cada substância, as propriedades termodinâmicas são listadas em mais do que uma tabela. De facto, é preparada uma tabela independente para cada região de interesse tal como vapor sobreaquecido, líquido comprimido e vapor saturado. Estas tabelas encontram-se em apêndices em unidades SI e inglesas. Antes de entrar na discussão de tabelas de propriedade irá ser definida uma nova propriedade chamada *entalpia*.

### Entalpia — a propriedade combinada

Através da observação cuidada das tabelas, notam-se duas propriedades novas: a entalpia  $h$  e a entropia  $s$ . Esta última é uma propriedade associada à segunda lei da termodinâmica que só será usada após ser definida no Capítulo 6. Contudo, irá ser introduzido o conceito de entalpia.

Na análise de certos tipos de processos, especialmente os de geração de potência e de refrigeração (Figura 2-33) encontra-se frequentemente a combinação das propriedades  $U + PV$ . Por simplicidade e conveniência, esta combinação é definida como uma propriedade nova, a **entalpia**, a que se atribui o símbolo  $H$ :

$$H = U + PV \text{ (kJ)}$$

ou por unidade de massa:

$$h = u + Pv \text{ (kJ/kg)} \quad (2-4)$$

A entalpia total  $H$  e a específica  $h$  são simplesmente referidas como entalpia, visto que o contexto irá distingui-las. Note que as equações dadas acima são dimensionalmente homogêneas. A unidade do produto pressão-volume pode diferir da unidade de energia interna apenas por um factor (Figura 2-34). Por



**FIGURA 2-33**

A combinação  $u + Pv$  é frequentemente encontrada na análise de volumes de controlo.

exemplo, pode ser facilmente mostrado que  $1 \text{ kPa} \times \text{m}^3 = 1 \text{ kJ}$ . Em algumas tabelas, não é apresentada a energia interna  $u$ , podendo ser determinada por  $u = h - Pv$ .

O uso generalizado da propriedade entalpia é devido ao Prof. Richard Mollier que reconheceu a importância do grupo  $u + Pv$  na análise de turbinas a vapor e na representação das propriedades de vapor sob a forma tabular e gráfica (como na famosa carta de Mollier). Este referiu-se ao grupo  $u + Pv$  como *conteúdo de calor e calor total*. Estes termos não são consistentes com a terminologia moderna da termodinâmica e foram substituídos nos anos 30 pelo termo *entalpia* (da palavra grega *enthalpien*, que quer dizer *aquecer*).

### Estados de líquido e de vapor saturado

As propriedades de líquido e de vapor saturado da água são listadas nas Tabelas A-4 e A-5. Ambas fornecem a mesma informação. A única diferença é que as propriedades da Tabela A-4 são listadas com base na temperatura, enquanto que as da outra são-no com base na pressão. Assim, é mais conveniente utilizar a Tabela A-4, quando é dada a *temperatura*, e a Tabela A-5, quando é dada a *pressão*. O uso da Tabela A-4 é ilustrado na Figura 2-35.

O índice  $f$  é usado para denotar as propriedades de líquido saturado, e o índice  $g$  para as de vapor saturado. Estes símbolos são geralmente utilizados em termodinâmica, tendo origem na língua alemã. Um outro índice vulgarmente usado é  $fg$  que denota a diferença dos valores da mesma propriedade de vapor saturado e de líquido saturado. Por exemplo,

$v_f$  = volume específico de líquido saturado

$v_g$  = volume específico de vapor saturado

$v_{fg}$  = diferença entre  $v_g$  e  $v_f$  (ou seja,  $v_{fg} = v_g - v_f$ )

A quantidade  $h_{fg}$  é chamada entalpia de vaporização (ou calor latente de vaporização). Representa a quantidade de energia necessária para vaporizar uma unidade de massa de líquido saturado a uma dada temperatura ou pressão. Este valor decresce, à medida que a temperatura ou pressão aumentam, tornando-se nulo no ponto crítico.

### EXEMPLO 2-2 Determinação da pressão de líquido saturado

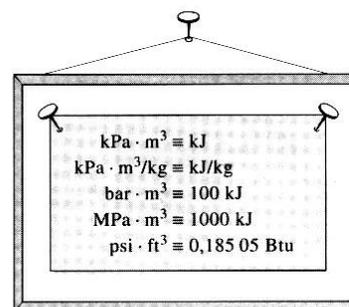
Um reservatório rígido contém 50 kg de água líquida saturada a  $90^\circ \text{C}$ . Determine a pressão no reservatório e o volume deste.

**Solução** O estado de líquido saturado de água é mostrado num diagrama  $T$ - $v$  na Figura 2-36. Visto que existem as condições de saturação no reservatório, a pressão tem de ser igual à pressão de saturação a  $90^\circ \text{C}$ :

$$P = P_{\text{sat @ } 90^\circ \text{C}} = \mathbf{70,14 \text{ kPa}} \text{ (Tabela A-4)}$$

O volume específico de líquido saturado a  $90^\circ \text{C}$  é

$$v = v_f @ 90^\circ \text{C} = 0,001 \text{ 036 m}^3/\text{kg} \text{ (Tabela A-4)}$$



**FIGURA 2-34**

O produto pressão  $\times$  volume apresenta as unidades de energia.

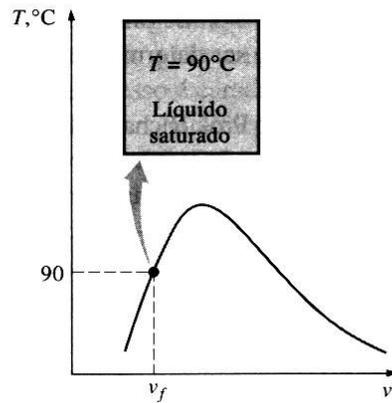
Saturação		Volume específico $\text{m}^3/\text{kg}$	
Temp. ( $^\circ\text{C}$ ) $T$	Pressão (kPa) $P_{\text{sat}}$	Líquido saturado $v_f$	Vapor saturado $v_g$
85	57,83	0,001 033	2,828
90	70,14	0,001 036	2,361
95	84,55	0,001 040	1,982

Diagrama de anotações para a Tabela A-4:

- ↑ Temperatura específica (aponta para a coluna Temp. ( $^\circ\text{C}$ ))
- ↑ Pressão de saturação correspondente (aponta para a coluna Pressão (kPa))
- ↑ Volume específico de líquido saturado (aponta para a coluna Líquido saturado  $v_f$ )
- ↑ Volume específico de vapor saturado (aponta para a coluna Vapor saturado  $v_g$ )

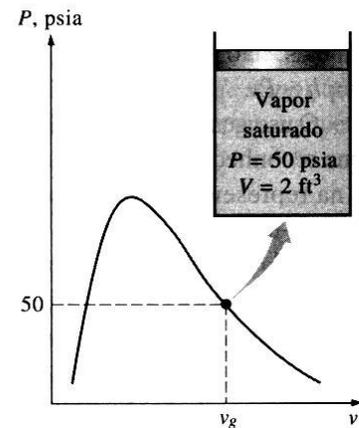
**FIGURA 2-35**

Listagem parcial da Tabela A-4.



**FIGURA 2-36**

Esquema e diagrama  $T$ - $v$  para o Exemplo 2-2.

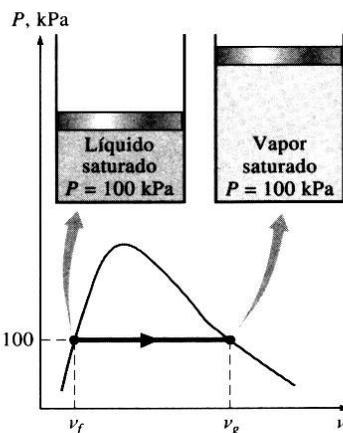


**FIGURA 2-37**

Esquema e diagrama  $P$ - $v$  para o Exemplo 2-3.

Então, o volume total do reservatório é determinado por

$$V = mv = (50 \text{ kg}) (0,001 036 \text{ m}^3/\text{kg}) = \mathbf{0,0518 \text{ m}^3}$$



**FIGURA 2-38**

Esquema e diagrama  $P$ - $v$   
para o Exemplo 2-4.

### EXEMPLO 2-3 Determinação da temperatura de vapor saturado

Um dispositivo cilindro-êmbolo contém  $2 \text{ ft}^3$  de vapor saturado de água à pressão de  $50 \text{ psia}$ . Determine a temperatura e a massa de vapor.

**Solução** O estado de vapor saturado de água é mostrado na Figura 2-38. Visto que o cilindro contém vapor saturado a  $50 \text{ psia}$ , a temperatura no interior tem de ser a de saturação a esta pressão:

$$T = T_{\text{sat @ } 50 \text{ psia}} = \mathbf{281,03^\circ \text{ F}} \text{ (Tabela A-5E)}$$

O volume específico do vapor saturado a  $50 \text{ psia}$  é dado por

$$v = v_{g @ 50 \text{ psia}} = 8,518 \text{ ft}^3/\text{lbm} \text{ (Tabela A-5E)}$$

A massa de vapor no interior do cilindro é dada por

$$m = \frac{V}{v} = \frac{2 \text{ ft}^3}{8,518 \text{ ft}^3/\text{lbm}} = \mathbf{0,235 \text{ lbm}}$$

### EXEMPLO 2-4 Variação de volume e de energia durante a evaporação

Uma massa de  $200 \text{ g}$  de líquido saturado de água é completamente vaporizada à pressão constante de  $100 \text{ kPa}$ . Determine (a) a variação de volume e (b) a quantidade de energia adicionada à água.

**Solução** (a) O processo descrito é ilustrado no diagrama  $P$ - $v$  da Figura 2-38. A variação de volume por unidade de massa do processo de vaporização é  $v_{fg}$ , que é a diferença entre  $v_g$  e  $v_f$ . Estes valores são obtidos da Tabela A-5 à pressão de  $100 \text{ kPa}$ .

Substituindo, tem-se

$$v_{fg} = v_g - v_f = (1,6940 - 0,001043) \text{ m}^3/\text{kg} = 1,6930 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Assim,  $\Delta V = mv_{fg} = (0,2 \text{ kg})(1,6930 \text{ m}^3/\text{kg}) = \mathbf{0,3386 \text{ m}^3}$

Note-se que foram somente considerados os primeiros quatro algarismos decimais de  $v_f$ . Isto porque  $v_g$  tem apenas quatro casas decimais. Tomando  $v_f$  com todos os algarismos queria dizer que seria necessário admitir que  $v_g = 1,694000$ , não sendo necessariamente o caso. Poderia ser que  $v_g = 1,694038$ , visto que este número poderia ser truncado para 1,6940. Todos os algarismos do resultado apresentado (1,6930) são significativos, no entanto, se for utilizado o valor de  $v_f$  tal como está, obter-se-ia  $v_{fg} = 1,692957$ , que implica erroneamente que o resultado seja correcto até à sexta casa decimal.

(b) A quantidade de energia necessária para vaporizar uma unidade de massa de uma substância a uma dada pressão é a entalpia de vaporização que, a 100 kPa, é  $h_{fg} = 2258,0 \text{ kJ/kg}$ . Assim, a quantidade de energia adicionada é

$$mh_{fg} = (0,2 \text{ kg})(2258 \text{ kJ/kg}) = \mathbf{451,6 \text{ kJ}}$$

### Mistura de líquido-vapor saturado

Durante o processo de vaporização, a substância existe em parte como líquido e em parte como vapor. Ou seja, uma mistura de líquido e de vapor saturado (Figura 2-39). Para analisar esta mistura correctamente, é necessário conhecer as proporções das fases de líquido e de vapor. Isto é efectuado pela definição de uma nova propriedade chamada **título x** que representa a relação entre a massa de vapor e a da mistura:

$$x = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{total}}} \quad (2-5)$$

em que  $m_{\text{total}} = m_{\text{líquido}} + m_{\text{vapor}} = m_f + m_g$ .

O título apenas tem significado para *misturas saturadas*. Não faz sentido nenhum para as regiões de líquido comprimido ou de vapor sobreaquecido, sendo o seu valor compreendido entre 0 e 1. O título de um sistema que consiste somente em *líquido saturado* toma o valor de 0 (ou 0%), e o de um que consiste somente em *vapor saturado* toma o valor de 1 (ou 100%). Nas misturas saturadas, o título pode servir como uma das propriedades independentes que definem um estado. Note-se que *as propriedades de líquido saturado são as mesmas, independentemente de este perfazer 100% ou de estar contido numa mistura com vapor saturado*. Durante o processo de vaporização, somente a quantidade de líquido saturado varia e não as suas propriedades. O mesmo pode ser dito do vapor saturado.

Uma mistura saturada pode ser tratada como uma combinação de dois subsistemas: líquido saturado e vapor saturado. Contudo, a quantidade de massa de cada fase é geralmente desconhecida. Assim, é mais conveniente imaginar-se que as duas fases são totalmente misturadas, formando uma mistura de aparência homogénea (Figura 2-40). Então as propriedades desta «mistura» são simplesmente as propriedades médias de uma mistura de líquido e de vapor saturado. Faz-se da maneira a seguir descrita.

Tabelas de propriedades

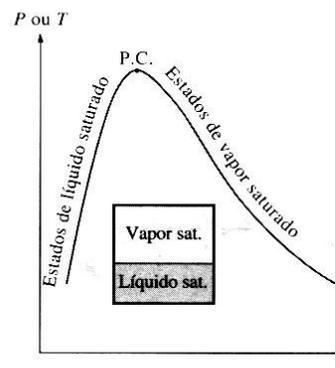


FIGURA 2-39

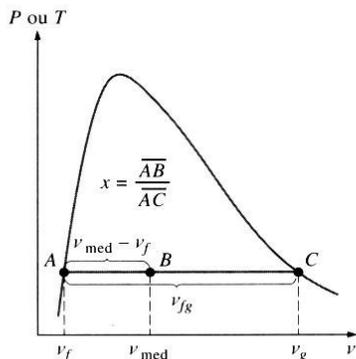
As quantidades relativas das fases de líquido e de vapor de uma mistura saturada são caracterizadas pelo título  $x$ .



FIGURA 2-40

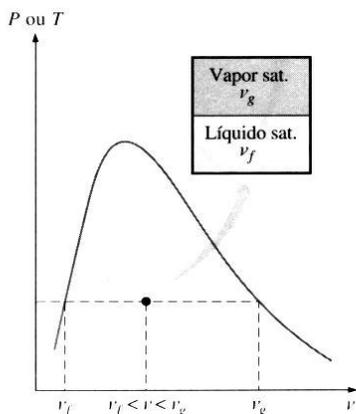
Por conveniência, um sistema bifásico pode ser tratado como uma mistura homogénea.

**CAPÍTULO 2**  
**Propriedades das**  
**substâncias puras**



**FIGURA 2-41**

O título está relacionado com as distâncias horizontais no diagrama  $P$ - $v$  ou  $T$ - $v$ .



**FIGURA 2-42**

O valor de  $v$  de uma mistura de um líquido e de vapor saturado encontra-se entre os valores de  $v_f$  e  $v_g$  à  $T$  ou  $P$  especificadas.

Considere um reservatório que contém uma mistura de líquido e vapor saturado. O volume ocupado pelo líquido saturado é  $V_f$  e o ocupado pelo vapor saturado é  $V_g$ . O volume total  $V$  é a soma destes dois últimos:

$$V = V_f + V_g$$

$$V = mv \rightarrow m_t v_{\text{med}} = m_f v_f + m_g v_g$$

$$m_f = m_t - m_g \rightarrow m_t v_{\text{med}} = (m_t - m_g) v_f + m_g v_g$$

Dividindo por  $m_t$  tem-se

$$v_{\text{med}} = (1 - x)v_f + xv_g$$

visto que  $x = m_g/m_t$ . Esta relação pode ser expressa como

$$v_{\text{med}} = v_f + xv_{fg} \quad (\text{m}^3/\text{kg}) \quad (2-6)$$

em que  $v_{fg} = v_g - v_f$ . Resolvendo para  $x$ , obtém-se

$$x = \frac{v_{\text{med}} - v_f}{v_{fg}} \quad (2-7)$$

Baseando-se nesta equação, o título pode ser relacionado com as distâncias horizontais dos diagramas  $P$ - $v$  ou  $T$ - $v$  (Figura 2-41). A uma dada temperatura ou pressão, o numerador da Equação 2-7 representa a distância entre o estado real e o líquido saturado, e o denominador é o comprimento de toda a linha horizontal que liga os estados de líquido e de vapor saturado. O estado que apresenta uma qualidade de 50% irá estar localizado no meio desta linha horizontal.

A análise dada acima pode ser repetida para a energia interna e a entalpia, com os seguintes resultados:

$$u_{\text{med}} = u_f + xu_{fg} \quad (\text{kJ/kg})$$

$$h_{\text{med}} = h_f + xh_{fg} \quad (\text{kJ/kg})$$

Todos os resultados são do mesmo formato, podendo ser resumidos por uma única equação

$$y_{\text{med}} = y_f + xy_{fg} \quad (2.8)$$

em que  $y$  é  $v$ ,  $u$  ou  $h$ . O índice «med» (de média) geralmente não é empregue, de forma a simplificar. Os valores das propriedades médias das misturas estão sempre entre os valores das propriedades de líquido saturado e de vapor saturado (Figura 2-42). Isto é,

$$y_f \leq y_{\text{med}} \leq y_g$$

Finalmente, todos os estados de mistura saturada estão localizados dentro da linha de saturação, e para analisar estas misturas são necessários apenas os dados de líquido e de vapor saturado (para o caso da água, Tabelas A-4 e A-5).

**EXEMPLO 2-5 A pressão e o volume de uma mistura saturada**

Um reservatório rígido contém 10 kg de água a 90° C. Sabendo que 8 kg estão sob a forma de líquido e o restante na forma de vapor, determine (a) a pressão no reservatório e (b) o volume deste.

**Solução** (a) O estado da mistura líquido-vapor saturado está ilustrado na Figura 2-43. Visto que as duas fases coexistem em equilíbrio, a mistura está saturada, e a pressão é igual à de saturação, à temperatura dada:

$$P = P_{\text{sat @ } 90^\circ\text{C}} = 70,14 \text{ kPa} \quad (\text{Tabela A-4})$$

(b) A  $90^\circ\text{C}$ , os valores de  $v_f$  e  $v_g$  são  $v_f = 0,001\,036 \text{ m}^3/\text{kg}$  e  $v_g = 2,361 \text{ m}^3/\text{kg}$  (Tabela A-4). Uma forma de determinar o volume do reservatório é através do cálculo do volume ocupado por cada fase, sendo o resultado a sua soma:

$$\begin{aligned} V &= V_f + V_g = m_f v_f + m_g v_g \\ &= (8 \text{ kg})(0,001 \text{ m}^3/\text{kg}) + (2 \text{ kg})(2,361 \text{ m}^3/\text{kg}) = 4,73 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Outra forma, consiste em calcular em primeiro lugar o título  $x$ , seguindo-se o volume específico médio  $v$  e finalmente o volume total:

$$\begin{aligned} x &= \frac{m_g}{m_t} = \frac{2 \text{ kg}}{10 \text{ kg}} = 0,2 \\ v &= v_f + x v_{fg} \\ &= 0,001 \text{ m}^3/\text{kg} + (0,2)[(2,361 - 0,001) \text{ m}^3/\text{kg}] \\ &= 0,473 \text{ m}^3/\text{kg} \end{aligned}$$

$$V = mv = (10 \text{ kg})(0,473 \text{ m}^3/\text{kg}) = 4,73 \text{ m}^3$$

O primeiro método aparenta ser mais fácil para este caso, visto que são dadas as massas de cada fase. Contudo, na maioria dos casos, estes valores não estão disponíveis, tomando o segundo método mais conveniente.

### Exemplo 2-6 Propriedades de uma mistura de líquido e vapor saturado

Um reservatório de 80 l contém 4 kg de fluido refrigerante 134a, à pressão de 160 kPa. Determine (a) a temperatura do fluido, (b) o título, (c) a sua entalpia e (d) o volume ocupado pela fase de vapor.

**Solução** (a) O estado da mistura líquido-vapor saturado está ilustrado na Figura 2-44. Desconhece-se se o fluido está na região de líquido comprimido, vapor sobreaquecido ou de saturação. Isto pode ser determinado pela comparação de uma propriedade adequada com os dados de líquido e de vapor saturado. Com base na informação dada, pode-se determinar o volume específico:

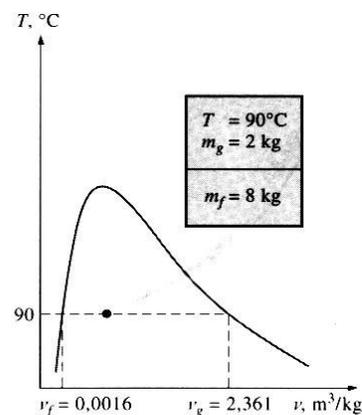
$$v = \frac{V}{m} = \frac{0,080 \text{ m}^3}{4 \text{ kg}} = 0,02 \text{ m}^3/\text{kg}$$

A 160 kPa, tem-se

$$\begin{aligned} v_f &= 0,000\,743\,5 \text{ m}^3/\text{kg} \quad (\text{Tabela A-12}) \\ v_g &= 0,1229 \text{ m}^3/\text{kg} \end{aligned}$$

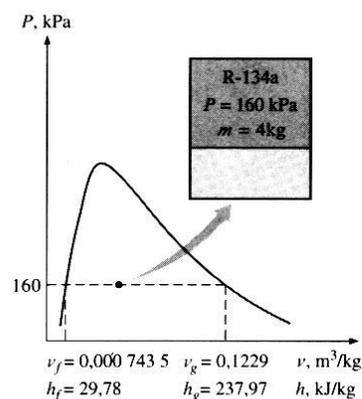
Obviamente que  $v_f < v < v_g$  e, portanto, o fluido refrigerante está na região de mistura saturada. Assim, a temperatura tem de ser a de saturação à pressão especificada

$$T = T_{\text{sat @ } 160 \text{ kPa}} = -15,62^\circ\text{C}$$



**FIGURA 2-43**

Esquema e diagrama  $T$ - $v$  para o Exemplo 2-5.



**FIGURA 2-44**

Esquema e diagrama  $P$ - $v$  para o Exemplo 2-6.

(b) O título pode ser determinado da Equação 2-7:

$$x = \frac{v - v_f}{v_{fg}} = \frac{0,02 - 0,0007}{0,1229 - 0,0007} = 0,158$$

(c) A 160 kPa obtém-se da Tabela A-12  $h_f = 29,78$  kJ/kg e  $h_{fg} = 208,18$  kJ/kg. Então:

$$h = h_f + xh_{fg} \\ = 29,78 \text{ kJ/kg} + (0,158)(208,18 \text{ kJ/kg}) = 62,7 \text{ kJ/kg}$$

(d) A massa de vapor pode ser determinada por

$$m_g = xm_t = (0,158)(4 \text{ kg}) = 0,632 \text{ kg}$$

e o volume ocupado pela fase de vapor é

$$V_g = m_g v_g = (0,632 \text{ kg})(0,1229 \text{ m}^3/\text{kg}) = 0,0777 \text{ m}^3 \text{ (ou } 77,7 \text{ l)}$$

O restante volume é ocupado pelo líquido (2,3 l).

As tabelas de propriedade também estão disponíveis para misturas saturadas de sólido-vapor.

As propriedades de misturas saturadas de gelo-vapor de água, por exemplo, estão listadas na Tabela A-8. As misturas saturadas de sólido-vapor são tratadas da mesma forma que as misturas de líquido-vapor.

### Vapor sobreaquecido

Na região à direita da linha de vapor saturado, a substância existe como vapor sobreaquecido. Visto que a região sobreaquecida é uma região monofásica (somente fase de vapor), a temperatura e a pressão deixam de ser propriedades dependentes e podem ser convenientemente usadas nas tabelas como as duas propriedades independentes. O formato das tabelas de vapor sobreaquecido está ilustrado na Figura 2-45.

Nestas tabelas, as propriedades estão listadas em função da temperatura para pressões seleccionadas, iniciando-se com os dados de vapor saturado. A temperatura de saturação é apresentada entre parênteses seguido do valor da pressão.

O vapor sobreaquecido é caracterizado por

Baixas pressões ( $P < P_{\text{sat}}$  a uma dada  $T$ )

Altas temperaturas ( $T > T_{\text{sat}}$  a uma dada  $P$ )

Volumes específicos elevados ( $v > v_g$  a uma dada  $T$  ou  $P$ )

Energias internas elevadas ( $u > u_g$  a uma dada  $T$  ou  $P$ )

Entalpias elevadas ( $h > h_g$  a uma dada  $T$  ou  $P$ )

$T$ °C	$v$ m <sup>3</sup> /kg	$u$ kJ/kg	$h$ kJ/kg
$P = 0,1 \text{ MPa (99,63}^\circ\text{C)}$			
Sat.	1,6940	2506,1	2675,5
100	1,6958	2506,7	2676,2
150	1,9364	2582,8	2776,4
⋮	⋮	⋮	⋮
1300	7,260	4683,5	5409,5
$P = 0,5 \text{ MPa (151,86}^\circ\text{C)}$			
Sat.	0,3749	2561,2	2748,7
200	0,4249	2642,9	2855,4
250	0,4744	2723,5	2960,7

**FIGURA 2-45**

Listagem parcial da Tabela A-6.

### EXEMPLO 2-7 Determinação da energia interna de vapor sobreaquecido

Determine a energia interna da água a 20 psia e 400° F.

**Solução** A 20 psia, a temperatura de saturação é de 227,96° F. Sendo  $T > T_{\text{sat}}$ , a água encontra-se na região de vapor sobreaquecido. Então, a energia interna é determinada através das tabelas de vapor sobreaquecido (Tabela A-6E), resultando

$$u = 1145,1 \text{ Btu/lbm}$$

à temperatura e pressão dadas.

### EXEMPLO 2-8 Determinação da temperatura de vapor sobreaquecido

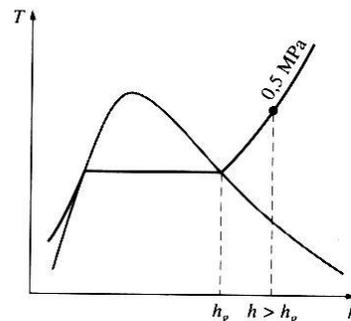
Determine a temperatura da água para as condições de  $P = 0,5 \text{ MPa}$  e  $h = 2890 \text{ kJ/kg}$ .

**Solução** A 0,5 MPa, a entalpia do vapor saturado é de  $h_g = 2748,7 \text{ kJ/kg}$ . Como  $h > h_g$  (Figura 2-46), tem-se novamente vapor sobreaquecido. Na Tabela A-6, a 0,5 MPa lê-se

$T$ (°C)	$h$ (kJ/kg)
200	2855,4
250	2960,7

Obviamente, a temperatura está compreendida entre 200 e 250° C. Por interpolação linear, obtém-se

$$T = 216,4^\circ \text{ C}$$



**FIGURA 2-46**

À pressão especificada, vapor sobreaquecido tem  $h$  maior que vapor saturado (Exemplo 2-8).

### Líquido comprimido

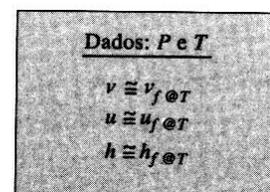
Na literatura específica não existem muitos dados para líquido comprimido, e a Tabela A-7 é a única deste tipo apresentada neste texto. O formato desta tabela é em tudo semelhante à de vapor sobreaquecido. Isto deve-se à falta de dados acerca do líquido comprimido e à relativa independência das propriedades em relação à pressão. A variação de propriedades do líquido comprimido com a pressão é muito ligeira. Um aumento da pressão de 100 vezes traduz-se num variação inferior a 1% nas propriedades, sendo a mais afectada a entalpia.

Na ausência de dados, *trata-se o líquido comprimido como o líquido saturado à temperatura dada* (Figura 2-47). Isto deve-se ao facto de as propriedades do líquido comprimido serem mais dependentes da temperatura que da pressão. Assim,

$$y \cong y_f @ T$$

para líquidos comprimidos em que  $y$  é  $v$ ,  $u$  ou  $h$ . Destas três propriedades, a que é mais sensível às variações de pressão é a entalpia,  $h$ . Embora esta aproximação resulte num erro irrisório em  $v$  e  $u$ , o erro em  $h$  pode chegar a níveis indesejáveis. Contudo, este erro a pressões muito elevadas pode ser significativamente reduzido através da seguinte expressão:

$$h \cong h_f @ T + v_f (P - P_{\text{sat}})$$



**FIGURA 2-47**

Um líquido comprimido pode ser tratado como líquido saturado à mesma temperatura.

em vez de se tomar como  $h_f$ . Aqui  $P_{\text{sat}}$  representa a pressão de saturação à temperatura dada.

Em geral, o líquido comprimido é caracterizado por

Pressões elevadas ( $P > P_{\text{sat}}$  a uma dada  $T$ )

Temperaturas baixas ( $T < T_{\text{sat}}$  a uma dada  $P$ )

Volumes específicos baixos ( $v < v_f$  a uma dada  $T$  ou  $P$ )

Energias internas baixas ( $u < u_f$  a uma dada  $T$  ou  $P$ )

Entalpias baixas ( $h < h_f$  a uma dada  $T$  ou  $P$ )

Mas estes efeitos não são tão pronunciados como para o vapor sobreaquecido.

### EXEMPLO 2-9 Tratamento do líquido comprimido como líquido saturado

Determine a energia interna da água como líquido comprimido a  $80^\circ\text{C}$  e  $5\text{ MPa}$ , utilizando (a) dados da tabela de líquido comprimido e (b) da tabela de líquido saturado. Qual o erro envolvido no segundo caso?

**Solução** A  $80^\circ\text{C}$ , a pressão de saturação da água é de  $47,39\text{ kPa}$  e, como  $5\text{ MPa} > P_{\text{sat}}$ , tem-se obviamente líquido comprimido, como mostra a Figura 2-48.

(a) Da tabela de líquido comprimido (Tabela A-7):

$$\left. \begin{array}{l} P = 5\text{ MPa} \\ T = 80^\circ\text{C} \end{array} \right\} u = 333,72\text{ kJ/kg}$$

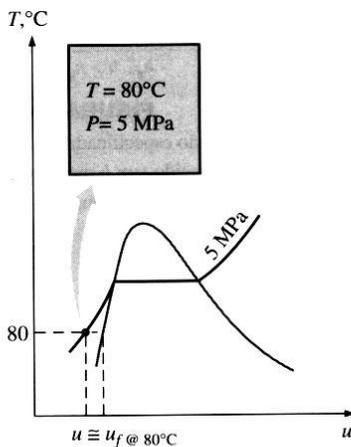
(b) Da tabela de líquido saturado (Tabela A-4):

$$u \cong u_f @ 80^\circ\text{C} = 334,86\text{ kJ/kg}$$

O erro envolvido é dado por

$$\frac{334,86 - 333,72}{333,72} \times 100 = 0,34\%$$

sendo menor que 1%.



**FIGURA 2-48**

Esquema e diagrama  $T-u$  para o Exemplo 2-9.

### Estado e valores de referência

Os valores de  $u$ ,  $h$  e  $s$  não podem ser medidos directamente, tendo de ser calculados através de propriedades mensuráveis utilizando as relações entre propriedades termodinâmicas desenvolvidas no Capítulo 11. Contudo, essas relações indicam as *variações* e não os valores das propriedades dos estados especificados. Assim, é necessário escolher um *estado de referência* conveniente e atribuir o valor de *zero* a uma ou mais propriedades nesse estado. Para a água, o estado de líquido saturado a  $0,01^\circ\text{C}$  é tomado como o de referência, e a energia interna e a entropia tomam o valor de zero. Para o fluido frigorigénio-134a, o estado de líquido saturado a  $-40^\circ\text{C}$  é tomado como o de referência e a entalpia e a entropia tomam o valor de zero. Note que algumas propriedades podem ter valores negativos como resultado do estado de referência escolhido.

Deve-se mencionar que por vezes diversas tabelas listam valores diferentes para algumas propriedades no mesmo estado, como resultado da utilização de um estado de referência diferente. Contudo, em termodinâmica está-se interessado nas variações das propriedades e a escolha do estado de referência não tem consequência nos cálculos, desde que se utilizem valores de um único conjunto consistente de tabelas ou cartas.

### EXEMPLO 2-10 Utilização de tabelas de vapor para a determinação de propriedades

Determine as propriedades em falta e as descrições de fase da seguinte tabela para a água:

	$T$ (°C)	$P$ (kPa)	$u$ (kJ/kg)	$x$	Descrição de fase
(a)		200		0,6	
(b)	125		1600		
(c)		1000	2950		
(d)	75	500			
(e)		850		0,0	

**Solução** (a) O título dado é  $x = 0,6$ , o que implica que 60% da massa está na fase de vapor, e os restantes 40% na de líquido. Assim, tem-se uma mistura de líquido e vapor saturado à pressão de 200 kPa. Então, a temperatura tem de ser a de saturação para a pressão dada:

$$T = T_{\text{sat}} @ 200 \text{ kPa} = 120,23^\circ \text{ C} \quad (\text{Tabela A-5})$$

A 200 kPa, tem-se da Tabela A-5 que  $u_f = 504,49 \text{ kJ/kg}$  e  $u_{fg} = 2025,0 \text{ kJ/kg}$ . A energia interna média da mistura é determinada através da Equação 2-8 como

$$\begin{aligned} u &= u_f + xu_{fg} \\ &= 504,49 \text{ kJ/kg} + (0,6)(2025,0 \text{ kJ/kg}) \\ &= 1719,49 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

(b) Desta vez, são dadas a temperatura e a energia interna, mas não se sabe qual a tabela a consultar, pois não existe nenhuma indicação que nos diga se o estado se encontra em mistura saturada, líquido comprimido ou vapor sobreaquecido. Para determinar a região consulta-se primeiro a tabela de saturação (Tabela A-4), retirando os valores de  $u_f$  e  $u_g$  à temperatura dada. A  $125^\circ \text{ C}$  tem-se que  $u_f = 524,74 \text{ kJ/kg}$  e  $u_g = 2534,6 \text{ kJ/kg}$ . Em seguida é comparado o valor de  $u$  com estes dois últimos, tendo em conta que

se	$u < u_f$	tem-se líquido comprimido
se	$u_f \leq u \leq u_g$	tem-se mistura saturada
se	$u > u_g$	tem-se vapor sobreaquecido

Neste caso, o valor dado de  $u$  é de  $1600 \text{ kJ/kg}$ , que se encontra entre os valores de  $u_f$  e  $u_g$  a  $125^\circ \text{ C}$ . Assim, tem-se uma mistura de líquido e de vapor saturado. Então, a pressão tem de ser a de saturação, à temperatura dada:

$$P = P_{\text{sat}} @ 125^\circ \text{ C} = 232,1 \text{ kPa} \quad (\text{Tabela A-4})$$

O título é determinado por

$$x = \frac{u - u_f}{u_{fg}} = \frac{1600 - 524,74}{2009,9} = 0,535$$

O critério empregue para determinar a existência de líquido comprimido, mistura saturada ou vapor sobreaquecido pode também ser usado quando a entalpia  $h$  ou volume específico  $v$  são dados em vez da energia interna  $u$  ou, quando é dada a pressão, em vez da temperatura.

(c) Este é um caso similar ao da alínea anterior, com exceção do facto de ser dada a pressão em vez da temperatura. Com base no raciocínio anterior, leem-se os valores de  $u_f$  e  $u_g$  à pressão especificada. Para 1 MPa têm-se  $u_f = 761,68$  kJ/kg e  $u_g = 2583,6$  kJ/kg. O valor especificado de  $u$  é de 2950 kJ/kg, sendo superior ao de  $u_g$ . Assim, tem-se vapor sobreaquecido, e a temperatura deste estado é determinada por interpolação dos valores da tabela de vapor sobreaquecido:

$$T = 395,6^\circ \text{C} \quad (\text{Tabela A-6})$$

Neste caso, não se preenche a coluna do título, pois este não tem significado para esta região.

(d) Para este caso são dadas a pressão e a temperatura, mas no entanto não se sabe qual a tabela a consultar. Para determinar a região, consulta-se a tabela de saturação (Tabela A-5) e obtém-se a temperatura de saturação para a pressão dada. A 500 kPa,  $T_{\text{sat}} = 151,86^\circ \text{C}$ . Em seguida compara-se este valor com o valor dado, tendo em conta o seguinte:

se	$T < T_{\text{sat}} @ P \text{ dado}$	tem-se líquido comprimido
se	$T = T_{\text{sat}} @ P \text{ dado}$	tem-se mistura saturada
se	$T > T_{\text{sat}} @ P \text{ dado}$	tem-se vapor sobreaquecido

O valor dado de  $T$  é de  $75^\circ \text{C}$ , inferior a  $T_{\text{sat}}$  para a pressão dada. Assim, tem-se líquido comprimido (Figura 2-49), e normalmente a energia interna seria determinada através da tabela correspondente. Mas neste caso, a pressão dada é muito inferior ao menor valor que figura na tabela de líquido comprimido (5 MPa), justificando a consulta da tabela de líquido saturado à temperatura dada (e não pressão):

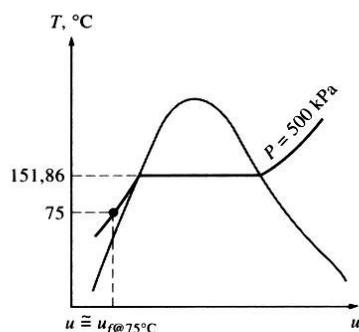
$$u \cong u_f @ 75^\circ \text{C} = 313,90 \text{ kJ/kg} \quad (\text{Tabela A-4})$$

Novamente, não se preenche a coluna do título, pois este também não tem significado para líquido comprimido.

(e) O título dado é de  $x = 0,0$ , implicando que se está perante líquido saturado à pressão de 850 kPa. Então, a temperatura deve ser a de saturação para a pressão dada, e a energia interna deve ser o valor de líquido saturado:

$$T = T_{\text{sat}} @ 850 \text{ kPa} = 172,96^\circ \text{C} \quad (\text{Tabela A-5})$$

$$u = u_f @ 850 \text{ kPa} = 731,27 \text{ kJ/kg} \quad (\text{Tabela A-5})$$



**FIGURA 2-49**

A uma dada  $P$  e  $T$ , a substância pura existe como líquido comprimido se  $T < T_{\text{sat}} @ P$ .

## 2-7 ■ A EQUAÇÃO DE ESTADO DE GASES PERFEITOS

Uma forma de expor dados de propriedades para substâncias puras é listar os valores das propriedades para diversos estados. As tabelas de propriedades contêm informação exacta, mas são muito grandes e vulneráveis a erros tipográficos. Uma aproximação mais prática e desejável seria possuir relações simples entre as propriedades mais generalizadas e exactas.

Qualquer equação que relacione a pressão, a temperatura e o volume específico de uma substância é denominada **equação de estado**. As relações de propriedades que envolvem outras propriedades de uma substância em estados de equilíbrio também são referidas como equações de estado. A mais simples e conhecida para substâncias na fase gasosa é a equação de estado de um gás perfeito. Esta prevê o comportamento  $P$ - $v$ - $T$  de um gás, com grande precisão, no interior de uma região seleccionada.

As palavras *gás* e *vapor* são muitas vezes usadas como sinónimos. A fase de vapor de uma substância é chamada *gás* quando estiver acima da temperatura crítica. A palavra *vapor* implica geralmente que o gás não esteja longe do estado de condensação. Em 1662, o inglês Robert Boyle observou, durante as suas experiências com uma câmara de vácuo, que a pressão nos gases é inversamente proporcional ao seu volume. Em 1802, J. Charles e J. Gay-Lussac, ambos franceses, determinaram experimentalmente que, a baixas pressões, o volume de um gás é proporcional à sua temperatura. Isto é,

$$P = R \left( \frac{T}{v} \right)$$

ou

$$Pv = RT \quad (2-9)$$

em que a constante de proporcionalidade  $R$  é chamada a **constante de gás**. A Equação 2-9 é chamada *equação de estado de um gás perfeito*, ou simplesmente **equação de um gás perfeito**, e um gás que obedeça a esta equação denomina-se **gás perfeito**. Nesta equação,  $P$  representa a pressão absoluta,  $T$  a temperatura absoluta e  $v$  o volume específico.

A constante  $R$  é diferente para cada gás (Figura 2-50), sendo determinada por

$$R = \frac{R_u}{M} \quad [\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \text{ ou } \text{kPa} \cdot \text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{K})] \quad (2-10)$$

em que  $R_u$  é a **constante universal dos gases**, e  $M$  é a massa molar (também chamada *peso molecular*). A constante  $R_u$  é a mesma para todas as substâncias, sendo o seu valor de

$$R_u = \begin{cases} 8,314 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K}) \\ 8,314 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{K}) \\ 0,08314 \text{ bar} \cdot \text{m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{K}) \\ 1,968 \text{ Btu}/(\text{lbmol} \cdot \text{R}) \\ 10,73 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/(\text{lbmol} \cdot \text{R}) \\ 1545 \text{ ft} \cdot \text{lbf}/(\text{lbmol} \cdot \text{R}) \end{cases} \quad (2-11)$$

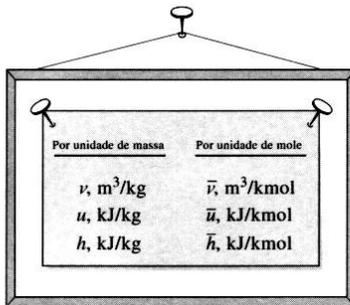
A equação de estado de gases perfeitos

Substância	$R$ , kJ/(kg · K)
Ar	0,2870
Hélio	2,0769
Árgon	0,2081
Azoto	0,2968

**FIGURA 2-50**

Diferentes substâncias apresentam diferentes constantes de gás.

**CAPÍTULO 2**  
**Propriedades das**  
**substâncias puras**



Por unidade de massa	Por unidade de mole
$v, \text{ m}^3/\text{kg}$	$\bar{v}, \text{ m}^3/\text{kmol}$
$u, \text{ kJ/kg}$	$\bar{u}, \text{ kJ/kmol}$
$h, \text{ kJ/kg}$	$\bar{h}, \text{ kJ/kmol}$

**FIGURA 2-51**

As propriedades por unidade de mole são denotadas por barra.

A **massa molar**  $M$  pode ser definida como a *massa de um mole* (também chamada *grama-mole*, abreviado por g/mol) de uma substância em gramas ou a *massa de um kmol* (também chamado *quilograma-mole*, abreviado por kg/mol) em quilogramas. Em unidades inglesas, representa a massa de 1 lbmol (1 libra-mole = 0,4536 kmol) em lbm (1 libra-massa = 0,4536 kg). Note-se que a massa molar de uma substância tem o mesmo valor numérico em ambos os sistemas de unidades, devido à forma como foi definida. Quando se diz que a massa do azoto é 28, significa que a massa de 1 kmol de azoto é de 28 kg ou que a massa de 1 lbmol é de 28 lbm. Isto é,  $M = 28 \text{ kg/kmol} = 28 \text{ lbm/lbmol}$ . A massa do sistema é igual ao produto da sua massa molar  $M$  e o número de moles  $N$ :

$$m = MN \text{ (kg)} \quad (2-12)$$

Os valores de  $R$  e  $M$  são apresentados na Tabela A-1 para diversas substâncias.

A equação dos gases perfeitos pode ser escrita de diversas formas:

$$V = mv \rightarrow PV = mRT \quad (2-13)$$

$$mR = (MN)R = NR_u \rightarrow PV = NR_u T \quad (2-14)$$

$$V = N\bar{v} \rightarrow P\bar{v} = R_u T \quad (2-15)$$

em que  $v$  é o volume específico molar, ou seja, o volume por unidade de mole (em  $\text{m}^3/\text{kmol}$  ou  $\text{ft}^3/\text{lbmol}$ ). Ao longo deste texto, a *barra* acima da propriedade denota valores numa base molar (Figura 2-51).

Escrevendo a Equação 2-13 duas vezes para uma massa fixa e simplificando, podem relacionar-se as propriedades de um gás perfeito em dois estados diferentes, através de

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (2-16)$$

Um gás perfeito é uma substância *imaginária* que obedece à equação  $Pv = RT$  (Figura 2-52). Foi observado experimentalmente que a equação acima representada é muito próxima do comportamento  $P$ - $v$ - $T$  de gases reais a baixas massas volúmicas. A baixas pressões e altas temperaturas, a massa volúmica decresce, e o gás comporta-se nestas condições como perfeito.

Na região de interesse prático, muitos gases familiares tal como o ar, o azoto, o oxigénio, o hidrogénio, o hélio, o argón, o néon, o cripton e até gases mais pesados, tal como o dióxido de carbono, podem ser tratados como gases perfeitos com um erro desprezável (geralmente inferior a 1%). Gases mais densos, como vapor de água em centrais térmicas e vapor de fluido frigorigénio em frigoríficos, não devem ser tratados como gases perfeitos, devendo utilizar-se as tabelas de propriedades.



**FIGURA 2-52**

A equação de gases perfeitos não é aplicável a gases reais, portanto esta expressão deve ser utilizada com cuidado.

**EXEMPLO 2-11 Determinação da massa de um gás perfeito**

Determine a massa do ar contido num recinto cujas dimensões são  $4\text{ m} \times 5\text{ m} \times 6\text{ m}$  a  $100\text{ kPa}$  e  $25^\circ\text{ C}$ .

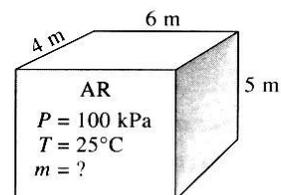
**Solução** O esboço do recinto é apresentado na Figura 2-53. O ar nas condições especificadas pode ser tratado como um gás perfeito. Da Tabela A-1, tem-se  $R = 0,287\text{ kPa} \cdot \text{m}^3/(\text{kg} \times \text{K})$ . A temperatura absoluta é  $T = 25^\circ\text{ C} + 273 = 298\text{ K}$  e o volume do recinto é

$$V = (4\text{m})(5\text{m})(6\text{m}) = 120\text{ m}^3$$

substituindo estes valores na Equação 2-13 determina-se a massa

$$m = \frac{PV}{RT} = \frac{(100\text{ kPa})(120\text{ m}^3)}{[0,287\text{ kPa} \cdot \text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{K})](298\text{ K})} = 140,3\text{ kg}$$

**Factor de compressibilidade**



**FIGURA 2-53**

Esquema para o Exemplo 2-11.

**Será o vapor de água um gás perfeito?**

Esta não é uma pergunta fácil. O erro envolvido em tratar o vapor de água como gás perfeito é calculado e traçado na Figura 2-54. Desta depreende-se que, abaixo de  $10\text{ kPa}$ , pode tratar-se o vapor de água como um gás perfeito, independentemente da sua temperatura, com um erro desprezável (inferior a  $0,1\%$ ). A pressões elevadas, esta suposição produz erros inaceitáveis, particularmente na vizinhança do ponto crítico e na linha de vapor saturado (mais de  $100\%$ ). Assim, em aplicações de ar condicionado, o vapor de água contido no ar pode ser tratado como um gás perfeito, com um erro quase nulo, visto que a pressão de vapor de água é muito baixa. Contudo, em centrais de vapor, as pressões são geralmente muito elevadas, não se podendo aplicar as relações de gases perfeitos.

**2-8 ■ FACTOR DE COMPRESSIBILIDADE — a medida do desvio de comportamento de gás perfeito**

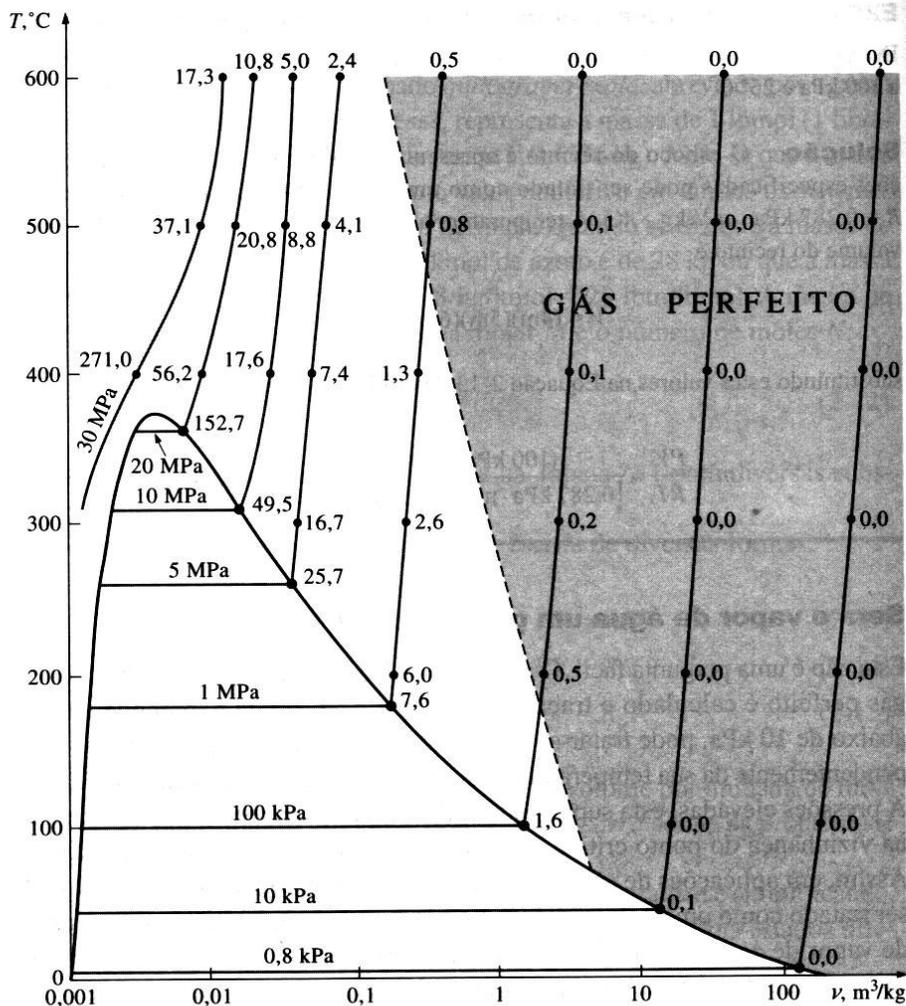
A equação dos gases perfeitos é muito simples e conveniente. Mas como ilustra a Figura 2-54 existe um desvio de comportamento significativo nos estados próximos da região de saturação e do ponto crítico. Este desvio a uma dada pressão e temperatura, pode ser tido em conta pela introdução de um factor de correcção chamado **factor de compressibilidade Z**, sendo definido por

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (2-17)$$

ou

$$Pv = ZRT \quad (2-18)$$

**CAPÍTULO 2**  
**Propriedades das**  
**substâncias puras**



**FIGURA 2-54**

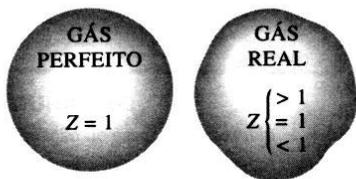
Percentagem de erro  
 $(|v_{\text{tabela}} - v_{\text{ideal}}| / v_{\text{tabela}}) \times 100$   
 envolvida devido a considerar-se o vapor  
 de água como um gás perfeito  
 e a região onde o vapor de água pode  
 ser considerado como um gás perfeito,  
 com um erro percentual inferior  
 à unidade.

Pode também ser expresso por

$$Z = \frac{v_{\text{real}}}{v_{\text{ideal}}} \quad (2-19)$$

em que  $v_{\text{ideal}} = RT/P$ . Obviamente que, para gases perfeitos,  $Z = 1$ . Para gases reais,  $Z$  pode ser maior ou menor que a unidade (Figura 2-55). Quanto mais distante estiver da unidade, mais o gás se desvia do comportamento de gás perfeito.

Já foi mencionado que os gases seguem a equação dos gases perfeitos a baixas pressões e altas temperaturas, no entanto, é necessário definir estes valores. O ar (ou azoto) pode ser tratado como um gás perfeito a  $-100^{\circ}\text{C}$  e à pressão atmosférica, com erro inferior a 1%. Isto porque o azoto está muito acima da temperatura crítica ( $-147^{\circ}\text{C}$ ) e longe da região de saturação. Mas a



**FIGURA 2-55**

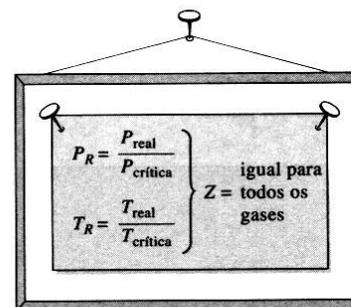
O factor de compressibilidade é igual à unidade, para gases perfeitos.

esta temperatura e pressão, a maior parte das substâncias existirá na fase sólida. Assim, a pressão e a temperatura de uma substância é alta ou baixa em relação à sua temperatura ou pressão crítica.

Os gases têm um comportamento diferente a uma dada temperatura e pressão, mas apresentam o mesmo comportamento às mesmas temperaturas e pressões normalizadas com base no ponto crítico. Esta normalização é efectuada por

$$P_R = \frac{P}{P_{cr}} \quad \text{e} \quad T_R = \frac{T}{T_{cr}} \quad (2-20)$$

em que  $P_R$  é a **pressão reduzida**, e  $T_R$  a **temperatura reduzida**. Para a mesma pressão e temperatura reduzidas, o factor  $Z$  é idêntico para todos os gases (Figura 2-56). A isto chama-se princípio dos **estados correspondentes**. Na Figura 2-57 são apresentados valores de  $Z$  determinados experimentalmente traçados em função de  $P_R$  e  $T_R$  para diversos gases. Os gases aparentam obedecer razoavelmente bem ao princípio dos estados correspondentes. Pelo ajuste



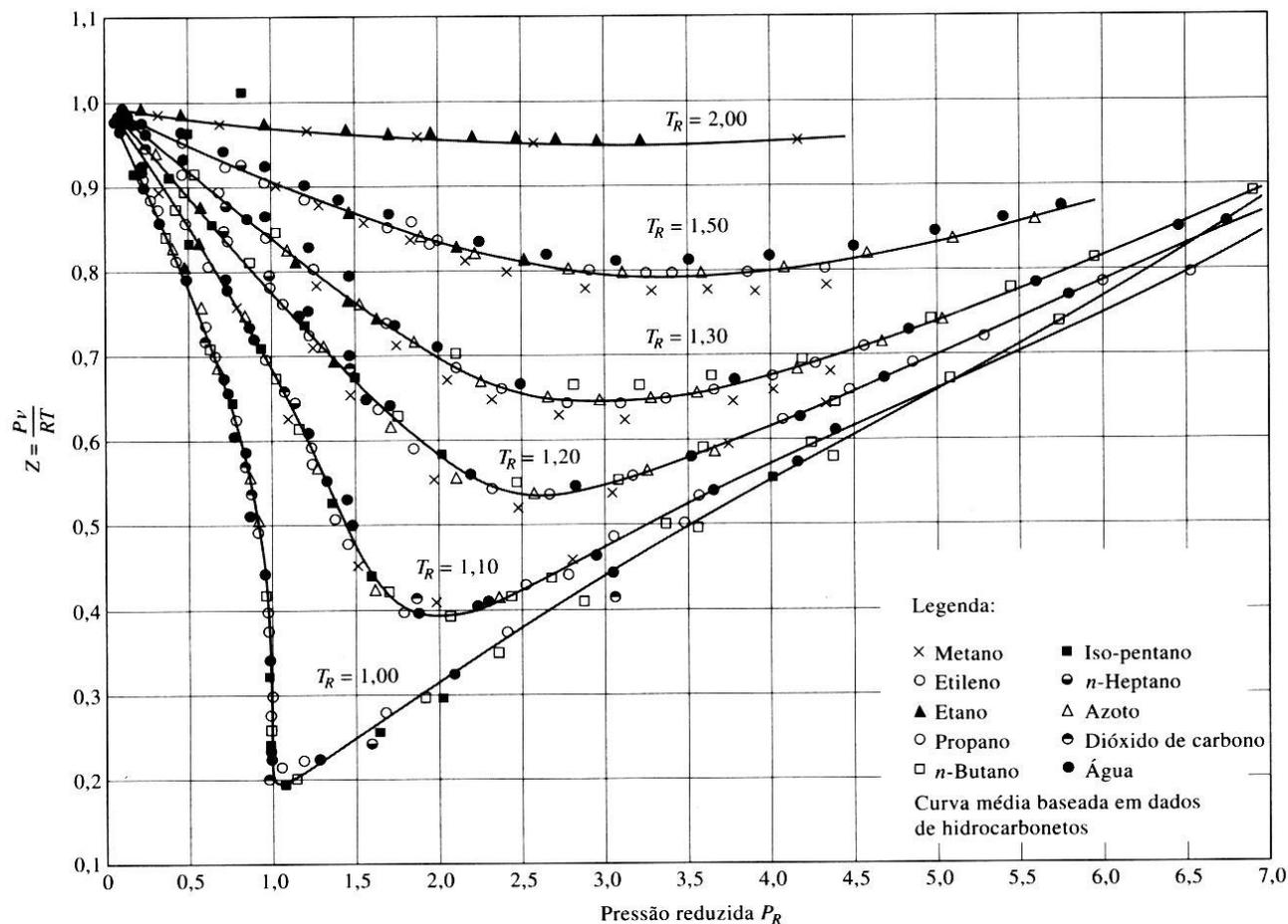
**FIGURA 2-56**

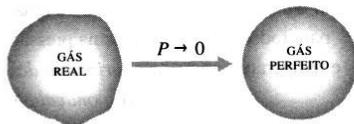
O factor de compressibilidade é igual para todos os gases, à mesma pressão e temperatura reduzidas (*princípio dos estados correspondentes*).

**FIGURA 2-57**

Comparação entre os factores  $Z$  para diversos gases.

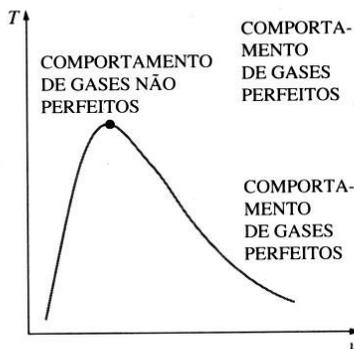
[Fonte: Gour-Jen Su, «Modified Law of Corresponding States», *Ind. Eng. Chem.* (ed. internacional) 38 (1946), p. 803.]





**FIGURA 2-58**

A pressões muito baixas, o comportamento de todos os gases aproxima-se ao de um gás perfeito (independentemente da temperatura).



**FIGURA 2-59**

Os gases desviam-se do comportamento de gases perfeitos na vizinhança do ponto crítico.

gráfico dos dados obtém-se a **carta de compressibilidade generalizada**, podendo ser usada para todos os gases. Esta carta é apresentada em apêndice em três partes separadas (Figuras A-29a, b e c), cada uma para gamas de pressões reduzidas diferentes. O uso desta carta requer o conhecimento dos dados do ponto crítico, e os resultados obtidos têm precisão na ordem de algumas unidades percentuais.

As seguintes observações podem ser feitas a partir da carta:

1. A pressões muito baixas ( $P_R \ll 1$ ), os gases comportam-se como perfeitos, independentemente da temperatura (Figura 2-58).
2. A temperaturas elevadas ( $T_R > 2$ ), pode-se assumir o comportamento de gás perfeito, independentemente da pressão (excepto quando  $P_R \gg 1$ ).
3. O desvio do comportamento de um gás perfeito é maior na vizinhança do ponto crítico (Figura 2-59).

**EXEMPLO 2-12 Utilização da carta generalizada para determinar o volume específico**

Determine o volume específico do fluido refrigerante 134a a 1 MPa e 50° C, utilizando (a) a equação dos gases perfeitos e (b) a carta generalizada de compressibilidade. Compare os valores obtidos com o valor real de 0,02171 m<sup>3</sup>/kg e determine o erro envolvido em cada caso.

**Solução** A constante de gases, a pressão crítica e a temperatura crítica do fluido refrigerante-134a são determinadas pela Tabela A-1:

$$R = 0,0815 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$P_{cr} = 4,067 \text{ MPa}$$

$$T_{cr} = 374,3 \text{ K}$$

(a) Assumindo que o fluido refrigerante 134a é um gás perfeito, o volume específico é dado pela equação seguinte:

$$v = \frac{RT}{P} = \frac{[0,0815 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{K})](323 \text{ K})}{1000 \text{ kPa}} = 0,02632 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Assim, o erro devido à suposição feita acima é de  $(0,02632 - 0,02171) / 0,02171 = 0,212$  ou 21,2%.

(b) Para determinar o factor de correcção  $Z$  da carta de compressibilidade, primeiro é necessário calcular a pressão e a temperatura reduzidas:

$$\left. \begin{aligned} P_R &= \frac{P}{P_{cr}} = \frac{1 \text{ MPa}}{4,067 \text{ MPa}} = 0,246 \\ T_R &= \frac{T}{T_{cr}} = \frac{323 \text{ K}}{374,3 \text{ K}} = 0,863 \end{aligned} \right\} Z = 0,84$$

$$\text{Assim, } v = Zv_{ideal} = (0,84)(0,02632 \text{ m}^3/\text{kg}) = 0,02211 \text{ m}^3/\text{kg}$$

O erro neste resultado é inferior a 2%. Assim, na ausência de dados tabelados exactos, pode-se usar a carta generalizada de compressibilidade, com confiança.

Quando  $P$  e  $v$  ou  $T$  e  $v$  são dados em vez de  $P$  e  $T$ , a carta de compressibilidade pode ainda ser usada para determinar a terceira propriedade, mas iria envolver um processo moroso de tentativa e erro. Assim, é necessário definir mais uma propriedade reduzida que se denomina **volume específico pseudo-reduzido**  $v_R$ , como

$$v_R = \frac{v_{\text{real}}}{RT_{\text{cr}}/P_{\text{cr}}} \quad (2-21)$$

Note que  $v_R$  é definido de uma forma diferente que  $P_R$  e  $T_R$ . Este está relacionado com  $T_{\text{cr}}$  e  $P_{\text{cr}}$  em vez de  $v_{\text{cr}}$ . As linhas de  $v_R$  constantes também figuram nas cartas de compressibilidade, permitindo a determinação de  $T$  ou  $P$  sem ter de recorrer a iterações (Figura 2-60).

### EXEMPLO 2-13 Utilização das cartas generalizadas para determinar a pressão

Determine a pressão de vapor de água a  $600^\circ\text{F}$  e  $0,514\text{ ft}^3/\text{lbm}$ , usando (a) as tabelas de vapor, (b) a equação de gases perfeitos e (c) a carta de compressibilidade generalizada.

**Solução** Um esboço do sistema é apresentado na Figura 2-61. A constante de gases, a pressão crítica e a temperatura crítica de vapor são retirados da Tabela A-1E:

$$\begin{aligned} R &= 0,5956 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/(\text{lbm} \cdot \text{R}) \\ P_{\text{cr}} &= 3204 \text{ psia} \\ T_{\text{cr}} &= 1165,3 \text{ R} \end{aligned}$$

(a) A pressão de vapor no estado especificado é determinada da tabela A-6E:

$$\left. \begin{aligned} v &= 0,514 \text{ ft}^3/\text{lbm} \\ T &= 600^\circ\text{F} \end{aligned} \right\} P = \mathbf{1000 \text{ psia}}$$

Isto é um valor calculado experimentalmente, sendo o mais correcto.

(b) Assumindo que se trata de um gás perfeito, a pressão de vapor é determinada através da seguinte expressão:

$$P = \frac{RT}{v} = \frac{[0,5956 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/(\text{lbm} \cdot \text{R})](1060 \text{ R})}{0,514 \text{ ft}^3/\text{lbm}} = \mathbf{1228,3 \text{ psia}}$$

Assim, tratando o vapor como um gás perfeito, resultaria num erro de  $(1228,3 - 1000)/1000 = 0,228$ , ou 22,8%.

(c) Para determinar o factor de correcção  $Z$  da carta de compressibilidade (Figura A-29), é necessário calcular primeiro o volume específico pseudo-reduzido e a temperatura reduzida:

$$\left. \begin{aligned} v_R &= \frac{v_{\text{real}}}{RT_{\text{cr}}/P_{\text{cr}}} = \frac{(0,514 \text{ ft}^3/\text{lbm})(3204 \text{ psia})}{[0,5956 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/(\text{lbm} \cdot \text{R})](1165,3 \text{ R})} = 2,373 \\ T_R &= \frac{T}{T_{\text{cr}}} = \frac{1060 \text{ R}}{1165,3 \text{ R}} = 0,91 \end{aligned} \right\} P_R = 0,33$$

$$\text{Assim, } P = P_R P_{\text{cr}} = (0,33)(3204 \text{ psia}) = \mathbf{1057,3 \text{ psia}}$$

Factor de compressibilidade

$$\left. \begin{aligned} P_R &= \frac{P}{P_{\text{cr}}} \\ v_R &= \frac{v}{RT_{\text{cr}}/P_{\text{cr}}} \end{aligned} \right\} Z = \dots \quad (\text{Fig. A-30})$$

FIGURA 2-60

O factor de compressibilidade pode ser determinado a partir do conhecimento de  $P_R$  e  $v_R$ .

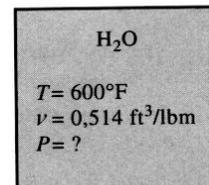


FIGURA 2-61

Esquema para o Exemplo 2-13.

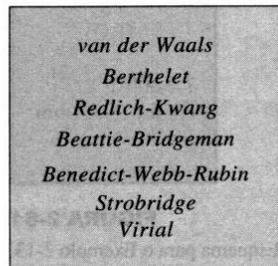
**CAPÍTULO 2**  
**Propriedades das**  
**substâncias puras**

	<i>P</i> , psia
Exacto	1000,0
Carta Z	1057,3
Gás perfeito	1228,3

(do Exemplo 2-12)

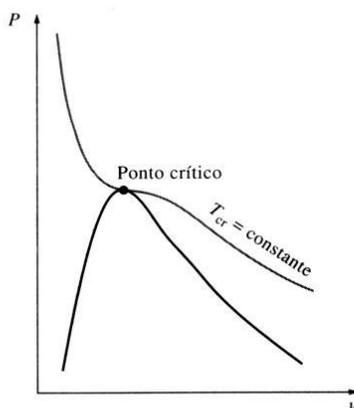
**FIGURA 2-62**

Os resultados obtidos pela utilização da carta de compressibilidade apresentam um erro de alguns pontos percentuais em relação aos obtidos experimentalmente.



**FIGURA 2-63**

Ao longo dos tempos foram propostas diversas equações de estado.



**FIGURA 2-64**

A isotérmica crítica de uma substância pura apresenta uma inflexão no estado crítico.

Através do uso da carta de compressibilidade, reduziu-se o erro de 22,8 para 5,7%, sendo aceitável na maior parte das aplicações em engenharia (Figura 2-62). Uma carta maior iria sem dúvida ter melhor resolução reduzindo os erros de leitura. Note-se que não foi necessário determinar  $Z$  neste problema, visto que se leu  $P_R$  directamente.

## 2-9 ■ OUTRAS EQUAÇÕES DE ESTADO

A equação dos gases perfeitos é muito simples, mas de aplicação limitada. É desejável possuir equações de estado que representem correctamente o comportamento  $P$ - $v$ - $T$  numa região maior, sem limitações. Obviamente que tais equações são mais complicadas. Com este objectivo, foram propostas diversas equações (Figura 2-63), mas serão apenas discutidas três: a de *van der Waals*, devido a ser uma das primeiras, a equação de estado, a de *Beattie-Bridgeman*, pois é das mais conhecidas e razoavelmente exacta, e a de *Benedict-Webb-Rubin*, devido a ser uma das mais recentes e exacta.

### Equação de estado de van der Waals

A equação de estado de van der Waals foi proposta em 1873 e contém duas constantes que são determinadas com base no comportamento de uma substância no ponto crítico, sendo dada por

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (2-22)$$

van der Waals quis melhorar a equação dos gases perfeitos ao incluir dois efeitos não considerados até então: as forças de atracção intermolecular e o volume ocupado pelas próprias moléculas. O termo  $a/v^2$  tem em conta o primeiro factor, e  $b$ , o segundo. Num recinto sujeito à pressão e à temperatura atmosféricas, o volume realmente ocupado pelas moléculas de ar é de apenas um milésimo do volume total. À medida que a pressão aumenta, este volume aumenta também significativamente. van der Waals propôs uma correcção ao substituir  $v$ , na equação dos gases perfeitos, por  $v - b$ , em que  $b$  representa o volume ocupado pelas moléculas, por unidade de massa.

A determinação das duas constantes é baseada na observação da isotérmica crítica de um diagrama  $P$ - $v$ . Esta apresenta uma inflexão horizontal no ponto crítico (Figura 2-64). Assim, as primeiras e segundas derivadas de  $P$  em ordem a  $v$ , no ponto crítico, são nulas. Isto é:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_{cr}=\text{const}} = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_{cr}=\text{const}} = 0 \quad (2-23)$$

Calculando os diferenciais e eliminando  $v_{cr}$ , as constantes  $a$  e  $b$  são:

$$a = \frac{27R^2T_{cr}^2}{64P_{cr}} \quad e \quad b = \frac{RT_{cr}}{8P_{cr}} \quad (2-24)$$

As constantes  $a$  e  $b$  podem ser determinadas, para qualquer substância, apenas pela análise dos dados do ponto crítico (Tabela A-1).

A precisão da equação de estado de van der Waals é por vezes inadequada, mas pode ser melhorada pelo uso dos valores de  $a$  e  $b$  baseados no comportamento real de um gás, numa região mais vasta, em vez de num único ponto. Apesar destas limitações, esta equação de estado tem significado histórico, pois foi uma das primeiras tentativas de modelar o comportamento de gases reais. Esta equação também pode ser expressa por unidade de mole, substituindo  $v$  na Equação 2-22 por  $\bar{v}$  e  $R$  nas Equações 2-22 e 2-24 por  $R_u$ .

### Equação de estado de Beattie-Bridgeman

Esta equação foi proposta em 1928 e é baseada em cinco constantes determinadas experimentalmente. Foi proposta na seguinte forma:

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v}^2} \left( 1 - \frac{c}{\bar{v} T^3} \right) (\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2} \quad (2-25)$$

em que 
$$A = A_0 \left( 1 - \frac{a}{\bar{v}} \right) \quad e \quad B = B_0 \left( 1 - \frac{b}{\bar{v}} \right) \quad (2-26)$$

As constantes dadas acima figuram na Tabela A-29a para diversas substâncias. Esta equação é conhecida por ser razoavelmente precisa para massas volúmicas até cerca de  $0,8 \rho_{cr}$ , em que  $\rho_{cr}$  representa a massa volúmica da substância no ponto crítico.

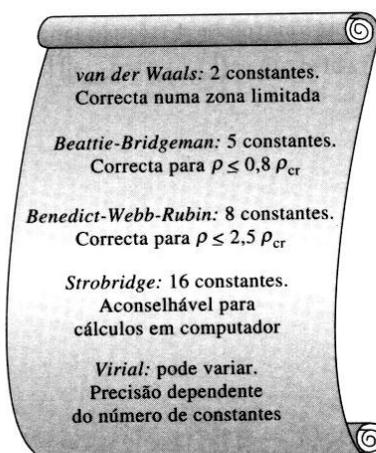
### Equação de estado de Benedict-Webb-Rubin

Benedict, Webb e Rubin estenderam a equação de Beattie-Bridgeman em 1940, aumentando o número de constantes para oito, tomando a seguinte forma:

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v}} + \left( B_0 R_u T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{b R_u T - a}{\bar{v}^3} + \frac{a\alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left( 1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) e^{-\gamma/\bar{v}^2} \quad (2-27)$$

Os valores das constantes que surgem nesta equação são dados na Tabela A-29b. Esta equação pode ser aplicada em substâncias com massas volúmicas até cerca de  $2,5 \rho_{cr}$ . Em 1962, Strobridge estendeu ainda mais esta equação, aumentando o número de constantes para 16 (Figura 2-65).

Outras equações  
de estado



**FIGURA 2-65**

As equações de estado complexas representam melhor o comportamento dos gases ao longo de uma região maior.

### Equação virial de estado

A equação de estado de uma substância pode também ser expressa como uma série com a seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{a(T)}{v^2} + \frac{b(T)}{v^3} + \frac{c(T)}{v^4} + \frac{d(T)}{v^5} + \dots \quad (2-28)$$

Esta e outras equações similares são chamadas *equações viriais de estado*, e os coeficientes  $a(T)$ ,  $b(T)$ ,  $c(T)$  e sucessivamente são funções da temperatura que se chamam *coeficientes viriais*. Estes podem ser determinados experimentalmente ou calculados através da mecânica estatística. Obviamente, à medida que a pressão se aproxima de zero, todos os coeficientes viriais irão desaparecer, e a equação reduz-se a uma equação dos gases perfeitos. O comportamento  $P$ - $v$ - $T$  de uma substância pode ser correctamente representado através da equação virial de estado numa região mais vasta pela incorporação de um número suficiente de termos. Todas as equações de estado discutidas acima só podem ser aplicadas à fase gasosa, não podendo ser usadas para líquidos ou misturas de líquido e vapor.

As equações complexas representam o comportamento  $P$ - $v$ - $T$  razoavelmente bem, sendo muito indicadas para aplicações de computação digital. Contudo, para cálculo manual, sugere-se ao leitor que utilize as tabelas de propriedades ou equações de estado mais simples, por conveniência. Isto é particularmente indicado para os cálculos de volume específico, visto que todas as equações acima são expressas em função de  $v$ , requerendo uma abordagem de tentativa e erro. A precisão das equações de van der Waals, Beattie-Bridgeman e Benedict-Webb-Rubin está ilustrada na Figura 2-66, de onde se depreende que a última é a mais precisa.

#### EXEMPLO 2-14 Diferentes métodos para determinar a pressão de um gás

Determine a pressão de azoto a  $T = 175 \text{ K}$  e  $v = 0,00375 \text{ m}^3/\text{kg}$  com base em (a) equação de gás perfeito, (b) equação de van der Waals, (c) equação de Beattie-Bridgeman e (d) equação de Benedict-Webb-Rubin. Compare os valores obtidos com o valor determinado experimentalmente de  $10\,000 \text{ kPa}$ .

**Solução** (a) Pela utilização da equação dos gases perfeitos a pressão é de

$$P = \frac{RT}{v} = \frac{[0,279 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{K})](175 \text{ K})}{0,00375 \text{ m}^3/\text{kg}} = 13\,860 \text{ kPa}$$

representando um erro de 38,6%.

(b) As constantes de van der Waals para o azoto são determinadas através da Equação 2-24, sendo

$$\begin{aligned} a &= 0,175 \text{ m}^6 \cdot \text{kPa}/\text{kg}^2 \\ b &= 0,00138 \text{ m}^3/\text{kg} \end{aligned}$$

Da Equação 2-22

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} = 9465 \text{ kPa}$$

que apresenta um erro de 5,4%.

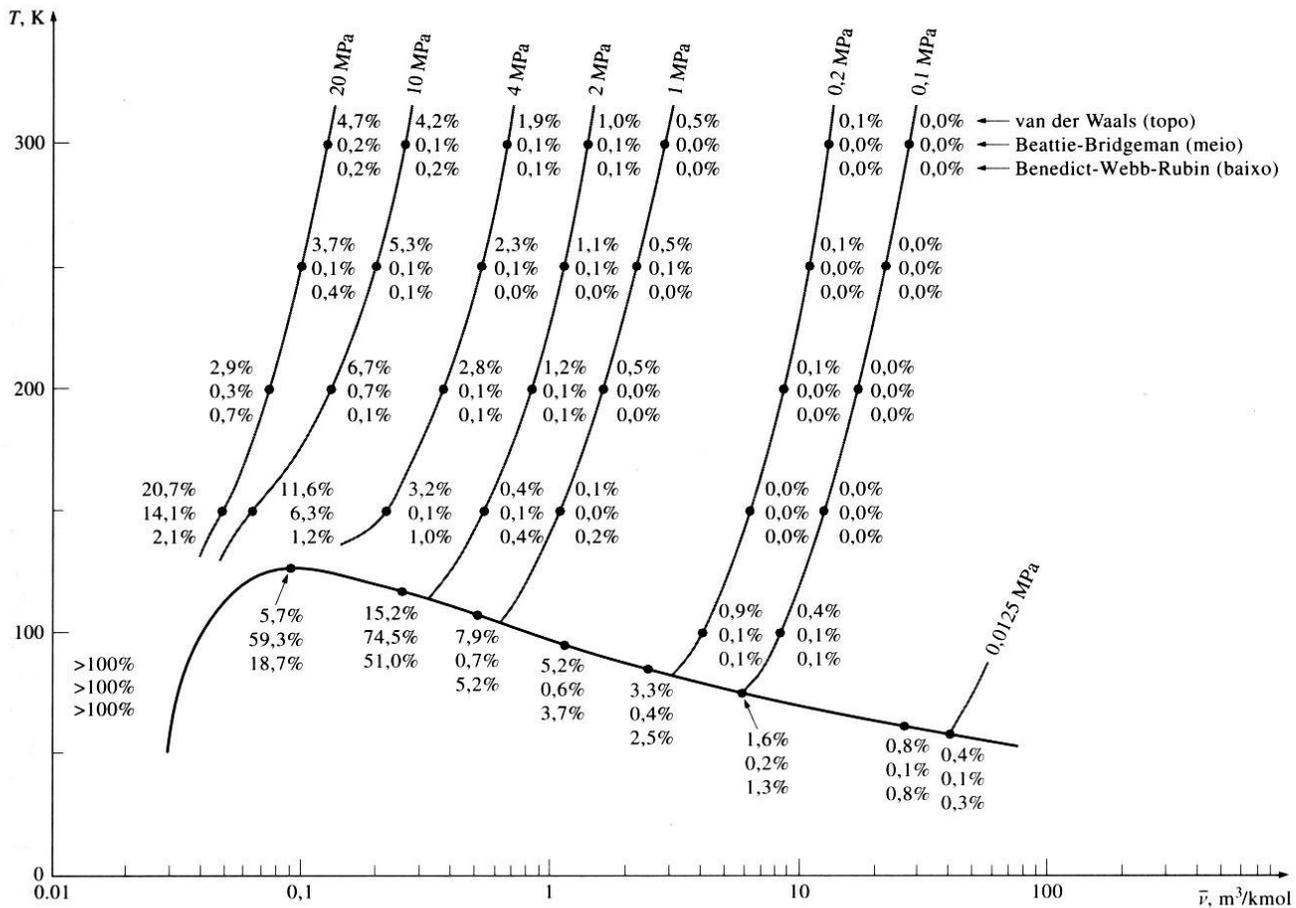


FIGURA 2-66

Percentagem de erro envolvida nas diversas equações de estado para o azoto

$$(\% \text{ erro}) = \left[ \frac{(v_{\text{tabela}} - v_{\text{equação}})}{v_{\text{tabela}}} \right] \times 100.$$

(c) As constantes da equação de Beattie-Bridgeman são retiradas da Tabela A-29a

$$A = 102,29$$

$$B = 0,05378$$

$$c = 4,2 \times 10^4$$

Também  $\bar{v} = Mv = (28,013 \text{ kg/mol})(0,00375 \text{ m}^3/\text{kg}) = 0,10505 \text{ m}^3/\text{kmol}$ . Substituindo estes valores na Equação 2-25, obtém-se

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v}^2} \left( 1 - \frac{c}{\bar{v} T^3} \right) (\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2} = 10110 \text{ kPa}$$

que apresenta um erro de 1,1%.

(d) As constantes da equação de Benedict-Webb-Rubin são determinadas da Tabela A-29a

$$\begin{array}{ll} a = 2,54 & A_0 = 106,73 \\ b = 0,002\,328 & B_0 = 0,040\,74 \\ c = 7,379 \times 10^4 & C_0 = 8,164 \times 10^5 \\ \alpha = 1,272 \times 10^{-4} & \gamma = 0,0053 \end{array}$$

Substituindo estes valores na Equação 2-27 tem-se

$$\begin{aligned} P &= \frac{R_u T}{\bar{v}} + \left( B_0 R_u T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{b R_u T - a}{\bar{v}^3} + \frac{a \alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left( 1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) e^{-\gamma/\bar{v}^2} \\ &= 10\,009 \text{ kPa} \end{aligned}$$

apresentando um erro de apenas 0,09%. Conclui-se, então, que esta a equação de Benedict-Webb-Rubin é a mais precisa.

## 2-10 ■ SUMÁRIO

Uma substância que apresente uma composição química constante ao longo de toda a sua massa denomina-se *substância pura*. Esta existe sob diferentes fases, dependendo do nível energético. Na fase líquida, a substância que não esteja prestes a vaporizar-se é chamada *líquido comprimido* ou *subarrefecido*. Na fase gasosa, uma substância que não esteja prestes a condensar-se denomina-se *vapor sobreaquecido*. Durante o processo de mudança de fase, a temperatura e a pressão de um substância pura são propriedades dependentes. A uma dada pressão, a substância muda de fase, a uma temperatura constante, chamada *temperatura de saturação*. De forma idêntica, a uma dada temperatura, a pressão à qual se verifica a mudança de fase chama-se *pressão de saturação*. Durante o processo de ebulição, ambas as fases de líquido e de vapor coexistem em equilíbrio, sendo denominadas *líquido saturado* e *vapor saturado*.

Numa mistura saturada de líquido e de vapor, a fração de massa de vapor é denominada *título*, sendo definida por

$$x = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{total}}}$$

O título varia entre 0 (líquido saturado) e 1 (vapor saturado). Esta propriedade não tem qualquer significado para as regiões de líquido comprimido ou de vapor sobreaquecido. Na região de mistura saturada, o valor médio de qualquer propriedade intensiva  $y$  pode ser determinado por

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

em que  $f$  representa o líquido saturado, e  $g$ , o vapor saturado.

Na ausência de dados para líquido comprimido, uma aproximação válida consiste em tratar este como líquido saturado à *temperatura dada*, ou seja,

$$y \cong y_{f@T}$$

em que  $y$  representa  $v$ ,  $u$  ou  $h$ .

O estado em que não existe uma vaporização distinta denomina-se *ponto crítico*. A pressões supercríticas, uma substância expande-se, gradualmente e de maneira uniforme, da fase líquida para a de vapor. Todas as três fases de uma substância coexistem em equilíbrio ao longo da *linha tripla*, caracterizada pela temperatura e pela pressão da linha tripla. As diversas propriedades de algumas substâncias puras são listadas em apêndice. Como se pode depreender destas tabelas, o líquido comprimido apresenta valores mais baixos de  $v$ ,  $u$  e  $h$  do que o líquido saturado à mesma  $T$  ou  $P$ . De forma idêntica, o vapor sobreaquecido tem valores mais altos de  $v$ ,  $u$  e  $h$  do que o vapor saturado à mesma  $T$  ou  $P$ .

Qualquer relação entre pressão, temperatura e volume específico de uma substância é denominada *equação de estado*. A mais simples conhecida é a *equação de estado de gases perfeitos*, dada por

$$Pv = RT$$

em que  $R$  é a constante de gases. Esta equação deve ser empregue com cuidado, pois um gás perfeito é uma substância fictícia. Os gases reais exibem um comportamento semelhante ao de um gás perfeito a pressões relativamente baixas e temperaturas elevadas.

O desvio de comportamento pode ser correctamente determinado através do *factor de compressibilidade*  $Z$ , definido por

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad \text{ou} \quad Z = \frac{v_{\text{real}}}{v_{\text{ideal}}}$$

O factor  $Z$  é aproximadamente igual para todos os gases à mesma temperatura reduzida ou pressão reduzida, definidas por

$$T_R = \frac{T}{T_{\text{cr}}} \quad \text{e} \quad P_R = \frac{P}{P_{\text{cr}}}$$

em que  $P_{\text{cr}}$  e  $T_{\text{cr}}$  representam a pressão crítica e a temperatura crítica, respectivamente. Este princípio é conhecido pelo *princípio de estados correspondentes*. Quando se desconhece  $P$  ou  $T$ , podem ser determinados através da carta de compressibilidade com auxílio do volume específico pseudo-reduzido, definido por

$$v_R = \frac{v_{\text{real}}}{RT_{\text{cr}}/P_{\text{cr}}}$$

O comportamento  $P$ - $v$ - $T$  das substâncias pode ser representado de uma forma mais precisa através de equações de estado mais complexas. As três mais conhecidas são

$$\text{van der Waals:} \quad \left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

$$\text{em que} \quad a = \frac{27 R^2 T_{\text{cr}}^2}{64 P_{\text{cr}}} \quad \text{e} \quad b = \frac{RT_{\text{cr}}}{8P_{\text{cr}}}$$

$$\text{Beattie-Bridgeman:} \quad P = \frac{R_u T}{\bar{v}^2} \left( 1 - \frac{c}{\bar{v} T^3} \right) (\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2}$$

$$\text{em que} \quad A = A_0 \left( 1 - \frac{a}{\bar{v}} \right) \quad \text{e} \quad B = B_0 \left( 1 - \frac{b}{\bar{v}} \right)$$

*Benedict-Webb-Rubin:*

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v}} + \left( B_0 R_u T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{b R_u T - a}{\bar{v}^3} + \frac{a \alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left( 1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) e^{-\gamma/\bar{v}^2}$$

As constantes das equações de Beattie-Bridgeman e de Benedict-Webb-Rubin são dadas na Tabela A-29 para diversas substâncias.

## REFERÊNCIAS E SUGESTÕES DE LEITURA

1. A. Bejan. *Advanced Engineering Thermodynamics*. New York: John Wiley & Sons, 1988.
2. M.D. Burghardt. *Engineering Thermodynamics with Applications*. New York: Harper and Row, 1986.
3. J. R. Howell and R. O. Buckius. *Fundamentals Engineering Thermodynamics*. New York: McGraw-Hill, 1987.
4. J.B. Jones and G. A. Hawkins. *Engineering Thermodynamics*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.
5. G.J. Van Wylen and R. E. Sonntag. *Fundamentals of Classical Thermodynamics*. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.
6. K. Wark. *Thermodynamics*. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1988.

## EXERCÍCIOS

**Substâncias puras, processos de mudança de fase, diagramas de fase**

- 2-1C\* A água em gelo é uma substância pura? Porquê?
- 2-2C Qual a diferença entre líquido saturado e líquido comprimido?
- 2-3C Qual a diferença entre vapor saturado e vapor sobreaquecido?
- 2-4C Existe alguma diferença entre as propriedades do vapor saturado a uma dada temperatura e do vapor contido numa mistura saturada à mesma temperatura?
- 2-5C Existe alguma diferença entre as propriedades do líquido saturado a uma dada temperatura e do líquido contido numa mistura saturada à mesma temperatura?

\* Os estudantes devem responder a todas as perguntas conceptuais marcadas com «C».

**2-6C** É verdade que a água ferve a temperaturas mais altas a pressões mais altas? Justifique.

**2-7C** Se a pressão de uma substância for aumentada durante um processo de ebulição, a temperatura irá aumentar ou manter-se constante? Porquê?

**2-8C** Porque é que a temperatura e a pressão são propriedades dependentes na região de mistura saturada?

**2-9C** Qual a diferença entre o ponto crítico e ponto triplo?

**2-10C** É possível ter vapor de água a  $-10^{\circ}\text{C}$ ?

**2-11C** Um indivíduo está a cozinhar a sua refeição numa panela que está (a) destapada, (b) tapada com uma tampa leve e (c) tapada com uma tampa pesada. Qual a situação que demora menos tempo a cozinhar? Porquê?

**2-12C** Qual a diferença entre um processo de ebulição a pressões supercríticas e um a pressões subcríticas?

### Tabelas de propriedades

**2-13C** Qual o tipo de panela com um dado volume que irá ferver a uma temperatura mais alta: uma estreita e alta ou larga e baixa? Porquê?

**2-14C** As panelas com tampas de perfeito encaixe por vezes ficam presas após serem retiradas do lume, sendo muito difícil abrir a tampa quando a panela arrefece. Explique porque é que isto acontece e o que faria para retirar a tampa.

**2-15C** Sabe-se que o ar quente sobe num ambiente frio. Considere agora uma mistura quente de ar e de gasolina no topo de uma lata aberta com gasolina. Acha que esta mistura gasosa irá subir num ambiente frio?

**2-16C** Em 1775, o Dr. William Cullen produziu gelo na Escócia pela extracção do ar de um reservatório de água. Explique como funciona este dispositivo e discuta como tornar este processo mais eficiente.

**2-17C** A quantidade de calor absorvida pela ebulição de 1 kg de água líquida saturada a  $100^{\circ}\text{C}$  tem de ser igual à quantidade de calor libertada pela condensação de 1 kg de vapor saturado a  $100^{\circ}\text{C}$ ?

**2-18C** O ponto de referência seleccionado para as propriedades de uma substância tem algum efeito na análise termodinâmica? Porquê?

**2-19C** Qual o significado físico de  $h_{fg}$ ? Poderá este ser obtido pelo conhecimento de  $h_f$  e  $h_g$ ? Como?

**2-20C** É verdade que é necessário mais energia para vaporizar 1 kg de água líquida saturada a  $100^{\circ}\text{C}$  do que a  $120^{\circ}\text{C}$ ?

**2-21C** O que é o título? Este tem algum significado na região de vapor sobre-aquecido?

**2-22C** Qual o processo que requer mais energia: vaporização completa de 1 kg de água líquida saturada à pressão de 1 atm ou a vaporização completa de 1 kg de água líquida saturada à pressão de 8 atm?

**2-23C**  $h_{fg}$  varia com a pressão? Como?

**2-24C** Pode o título ser expresso como a relação entre o volume ocupado pela fase de vapor e o volume total?

**2-25C** Na ausência de tabelas de líquido comprimido, como se determina o volume específico de líquido comprimido a uma dada  $T$  e  $P$ ?

**2-26** Complete a seguinte tabela para a água:

$T$ (°C)	$P$ (kPa)	$v$ (m <sup>3</sup> /kg)	Fase descrita
50		4,16	
	200		Vapor saturado
250	400		
110	600		

**2-27** Complete a seguinte tabela para a água:

$T$ (°F)	$P$ (psia)	$h$ (Btu/lbm)	Fase descrita
250		851	
	20		Líquido saturado
500	120		
400	400		

**2-28** Complete o preenchimento da seguinte tabela para a água:

$T$ (°C)	$P$ (kPa)	$h$ (kJ/kg)	$x$	Fase descrita
	325		0,4	
160		1682		
	950		0,0	
80	500			
	800	3161,7		

**2-29** Complete a seguinte tabela para o fluido frigorigénio-134a:

$T$ (°C)	$P$ (kPa)	$v$ (m <sup>3</sup> /kg)	Fase descrita
-12	600		
20		0,022	
	320		Vapor saturado
100	600		

2-30 Complete a seguinte tabela para o fluido refrigerante-134a:

$T$ (°C)	$P$ (kPa)	$u$ (kJ/kg)	Fase descrita
30		120	
-8			Líquido saturado
	400	300	
8	600		

2-31E\* Complete a seguinte tabela para o fluido refrigerante-134a:

$T$ (°F)	$P$ (psia)	$h$ (Btu/lbm)	$x$	Fase descrita
	70	64		
20			0,7	
10	70			
	180	128,77		
110			1,0	

2-32 Complete a seguinte tabela para a água:

$T$ (°C)	$P$ (kPa)	$v$ (m <sup>3</sup> /kg)	Fase descrita
125		0,53	
	1000		Líquido saturado
25	750		
500		0,130	

2-33 Complete a seguinte tabela para a água:

$T$ (°C)	$P$ (kPa)	$u$ (kJ/kg)	Fase descrita
	325	2452	
170			Vapor saturado
190	2000		
	4000	3040	

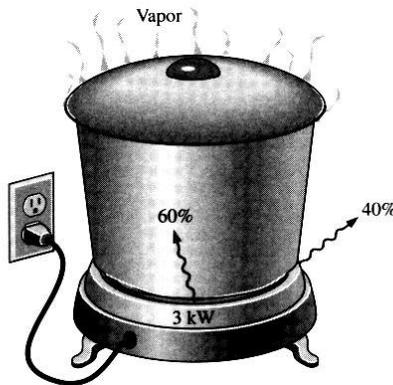
2-34E A temperatura numa panela de pressão ao nível do mar é de 250° F. Determine a pressão absoluta no interior da panela em psia e atm. Mudaria a sua resposta se a panela estivesse a uma altitude superior?

2-35E A pressão atmosférica num local é geralmente especificada em condições padrão, alterando-se com as condições meteorológicas. Frequentemente, os meteorologistas indicam uma queda de pressão atmosférica quando há mau tempo e um aumento para dias de sol. Se a diferença de pressão entre duas condições extremas for de 0,3 in de mercúrio, determine a variação das temperaturas de ebulição da água com a alteração do tempo.

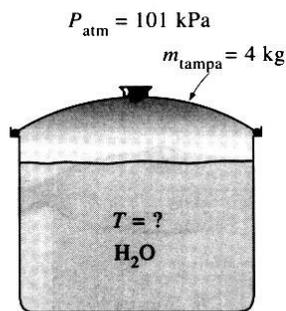


FIGURA P2-34E

\* A notação «E» designa unidades inglesas (English).



**FIGURA P2-37**



**FIGURA P2-44**

**2-36** Cozinha-se com uma panela de 30 cm de diâmetro, tapada com uma tampa ajustada. Deixa-se arrefecer à temperatura ambiente de 20° C. A massa total da panela é de 8 kg. Tenta-se abrir a tampa levantando-a. Assumindo que não houve infiltração de ar durante o arrefecimento, determine se a tampa irá abrir ou se a panela irá ser levantada conjuntamente.

**2-37** Ferve-se água ao nível do mar numa panela de aço inoxidável com 30 cm de diâmetro colocada num disco eléctrico de 3 kW. Se 60% do calor gerado pelo disco for transferido para a água, determine a taxa de evaporação desta.

**2-38** Repita o Exercício 2-37 para uma localização com 1500 m de altitude, onde a pressão atmosférica é de 84,5 kPa, sendo a temperatura de ebulição da água de 95° C.

**2-39** Ferve-se água à pressão de 1 atm numa panela de aço inoxidável com 20 cm de diâmetro interno, num fogão eléctrico. Observa-se que o nível da água desce 10 cm em 30 min. Determine a taxa de transferência de calor para a panela.

**2-40** Repita o Exercício 2-39 para um local com 2000 m de altitude, onde a pressão atmosférica padrão é de 79,5 kPa.

**2-41** Vapor saturado sai de uma turbina a 30° C, condensando-se no exterior de um tubo com 4 cm de diâmetro exterior e 20 m de comprimento, a uma taxa de 45 kg/h. Determine a taxa de transferência de calor do vapor para a água de arrefecimento no interior do tubo.

**2-42** A pressão atmosférica média em Denver (altitude = 1610 m) é de 83,4 kPa. Determine a que temperatura a água contida numa panela destapada irá ferver nesta cidade. *Solução:* 94,4° C.

**2-43** Água contida numa panela com 5 cm de profundidade ferve a 98° C. Qual a temperatura a que a água irá ferver numa panela com 40 cm de profundidade? Assuma que ambas estão cheias.

**2-44** Uma panela com um diâmetro interior de 20 cm é cheia de água e tapada com uma tampa de 4 kg. Se a pressão atmosférica local for de 101 kPa, determine a temperatura a que a água começará a ferver. *Solução:* 100,2° C.

**2-45** Água é aquecida num dispositivo cilindro-êmbolo vertical. O êmbolo tem uma massa de 20 kg e uma área de 100 cm<sup>2</sup>. Se a pressão atmosférica local for de 100 kPa, determine a que temperatura a água começará a ferver.

**2-46** Um reservatório rígido com um volume de 2,5 m<sup>3</sup> contém 5 kg de uma mistura de líquido e de vapor saturado de água a 75° C. A água é aquecida lentamente. Determine a temperatura a que o líquido no interior é completamente vaporizado. Mostre também o processo num diagrama *T-v* com as respectivas linhas de saturação. *Solução:* 140,7° C.

**2-47** Um reservatório rígido contém 2 kg de fluido frigorígeno-134a a 900 kPa e 80° C. Determine o volume do reservatório e a energia interna total.

*Solução:* 0,0572 m<sup>3</sup>; 577,7 kJ.

**2-48E** Um reservatório rígido com  $5 \text{ ft}^3$  contém  $5 \text{ lbm}$  de água a  $20 \text{ psia}$ . Determine (a) a temperatura, (b) a entalpia total e (c) a massa de cada fase da água.

**2-49** Um reservatório com  $0,5 \text{ m}^3$  contém  $10 \text{ kg}$  de fluido frigorígeno 134a a  $-20^\circ \text{ C}$ . Determine (a) a pressão, (b) a energia interna total e (c) o volume ocupado pela fase líquida.

*Solução:* (a)  $132,99 \text{ kPa}$ ; (b)  $889,5 \text{ kJ}$ ; (c)  $0,00487 \text{ m}^3$ .

**2-50** Um dispositivo cilindro-êmbolo contém  $0,1 \text{ m}^3$  de água líquida e  $0,9 \text{ m}^3$  de vapor de água em equilíbrio a  $800 \text{ kPa}$ . Transfere-se calor a pressão constante até que a temperatura atinja  $350^\circ \text{ C}$ .

- Qual a temperatura inicial da água?
- Determine a massa total da água.
- Calcule o volume final.
- Mostre o processo num diagrama  $P$ - $v$  com as respectivas linhas de saturação.

**2-51E** Vapor de água sobreaquecido a  $180 \text{ psia}$  e  $500^\circ \text{ F}$  é arrefecido a volume constante até à temperatura de  $250^\circ \text{ F}$ . Determine para o estado final (a) a pressão, (b) o título e (c) a entalpia. Mostre também o processo num diagrama  $T$ - $v$  com as respectivas linhas de saturação.

*Solução:* (a)  $29,82 \text{ psia}$ ; (b)  $0,219$ ; (c)  $425,7 \text{ Btu/lbm}$ .

**2-52** Um dispositivo cilindro-êmbolo contém inicialmente  $50 \text{ l}$  de água líquida a  $25^\circ \text{ C}$  e  $300 \text{ kPa}$ . Adiciona-se calor a pressão constante até que o líquido é totalmente vaporizado.

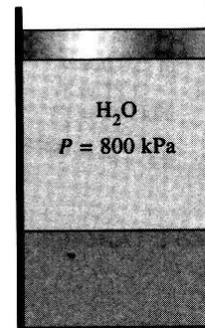
- Determine a massa da água.
- Determine a temperatura final.
- Determine a variação da entalpia total.
- Mostre o processo num diagrama  $T$ - $v$  com as respectivas linhas de saturação.

*Solução:* (a)  $49,85 \text{ kg}$ ; (b)  $133,55^\circ \text{ C}$ ; (c)  $130,627 \text{ kJ}$ .

**2-53** Um reservatório rígido de  $0,5 \text{ m}^3$  contém uma mistura de líquido e de vapor saturado de água a  $100^\circ \text{ C}$ . A água é aquecida até atingir o ponto crítico. Determine a massa de água líquida e o volume ocupado pelo líquido no estado inicial. *Solução:*  $158,28 \text{ kg}$ ;  $0,165 \text{ m}^3$ .

**2-54** Determine o volume específico, a energia interna e a entalpia de líquido comprimido de água a  $100^\circ \text{ C}$  e  $15 \text{ MPa}$ , tratando-a como líquido saturado. Compare estes valores com os obtidos das tabelas de líquido comprimido.

**2-55E** Um reservatório rígido de  $15 \text{ ft}^3$  contém uma mistura saturada de fluido frigorígeno-134a a  $30 \text{ psia}$ . Se o líquido saturado ocupar  $10\%$  do volume, determine o título e a massa total do gás no reservatório.



**FIGURA P2-50**

**2-56** Um dispositivo cilindro-êmbolo contém 0,8 kg de vapor a  $300^\circ\text{C}$  e 1 MPa. O vapor é arrefecido a uma pressão constante, até que metade da massa se condense.

- (a) Mostre o processo num diagrama  $T$ - $v$ .
- (b) Determine a temperatura final.
- (c) Determine a variação de volume.

**2-57** Um reservatório rígido contém vapor de água a  $300^\circ\text{C}$  a uma pressão desconhecida. Quando o reservatório é arrefecido até  $180^\circ\text{C}$ , o vapor inicia a condensação. Determine a pressão inicial do reservatório.

*Solução:* 1,325 MPa.

### Pressão de vapor e equilíbrio de fase

**2-58** Considere um copo com água num recinto a  $20^\circ\text{C}$  e 60% de humidade relativa. Se a temperatura da água é de  $15^\circ\text{C}$ , determine a pressão de vapor (a) na superfície livre da água e (b) num local do quarto longe do copo.

**2-59** Numa praia, durante um dia quente de Verão em que a temperatura é de  $30^\circ\text{C}$ , alguém afirma que a pressão de vapor no ar é de 5,2 kPa. Esta afirmação é válida?

**2-60** Num certo dia, a temperatura e a humidade relativa do ar sobre uma piscina grande são de  $20^\circ\text{C}$  e 40% respectivamente. Determine a temperatura da água da piscina quando se estabelecem as condições de equilíbrio de fase entre a água e o vapor do ar.

**2-61** Considere dois recintos idênticos, mas sendo um mantido a  $30^\circ\text{C}$  e 40% de humidade relativa, enquanto o outro é mantido a  $20^\circ\text{C}$  e 70% de humidade relativa. Sabendo que a quantidade de água é proporcional à pressão de vapor, indique qual o recinto que contém mais água.

**2-62E** Uma garrafa de termos tem água até meio e é deixada aberta ao ar atmosférico a  $70^\circ\text{F}$  e 35% de humidade relativa. Sabendo que a transferência de calor da água para as paredes da garrafa e na superfície livre é desprezável, determine a temperatura da água quando se atinge o equilíbrio de fase.

**2-63** Durante um dia quente de Verão quando o ar está a  $35^\circ\text{C}$  e 70% de humidade relativa, compra-se uma lata de uma bebida supostamente «fresca». O vendedor afirma que a temperatura da bebida está abaixo de  $10^\circ\text{C}$ , no entanto, a bebida não aparenta estar fresca e não se nota nenhuma condensação a formar-se na lata. Estará o vendedor a dizer a verdade?

### Gás perfeito

**2-64** Os gases propano e metano são vulgarmente utilizados para aquecimento, e uma fuga destes, mesmo por períodos curtos, pode causar uma situação de perigo. Qual deles apresenta um maior risco de incêndio? Justifique.

**2-65C** Quais as condições em que se pode tratar um gás real como um gás perfeito?

2-66C Qual a diferença entre  $R$  e  $R_u$ ? Qual a relação entre eles?

2-67C Qual a diferença entre massa e massa molar? Qual a relação entre elas?

2-68 Um balão esférico com 6 m de diâmetro está cheio de hélio a  $20^\circ\text{C}$  e 200 kPa. Determine o número de moles e a massa do hélio.

*Solução:* 9,28 kmol; 37,15 kg.

2-69 A pressão num pneu de um automóvel depende da temperatura do ar contido. Quando esta é de  $25^\circ\text{C}$ , lê-se no manómetro 210 kPa. Se o volume do pneu for de  $0,025\text{ m}^3$ , determine o aumento da pressão quando a temperatura do ar atingir  $50^\circ\text{C}$ . Determine também a quantidade de ar que tem de ser libertada, de forma a repor o valor original da pressão a esta temperatura. Admita que a pressão atmosférica é de 100 kPa.

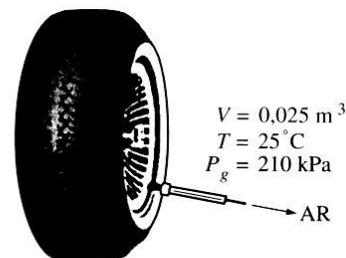


FIGURA P2-69

2-70E Um pneu de automóvel com um volume de  $0,53\text{ ft}^3$  contém ar a  $90^\circ\text{F}$  e 20 psig. Determine a quantidade de ar que deve ser introduzida, de forma a atingir o valor recomendado de pressão de 30 psig. Admita que a pressão atmosférica é de 14,6 psia e que a temperatura e o volume permanecem constantes.

*Solução:* 0,0260 lbm.

2-71 Um reservatório de oxigénio com  $1,2\text{ m}^3$  está a 500 kPa. Determine a quantidade de oxigénio no reservatório se a temperatura for de  $24^\circ\text{C}$  e a pressão atmosférica de 97 kPa.

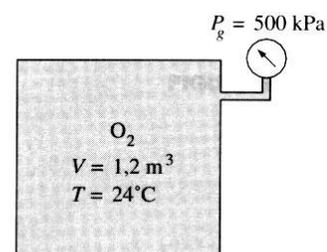


FIGURA P2-71

2-72E Um reservatório rígido contém 20 lbm de ar a 20 psia e  $70^\circ\text{F}$ . Adiciona-se mais ar, até que a pressão e a temperatura aumentem para 35 psia e  $90^\circ\text{F}$ , respectivamente. Determine a quantidade de ar adicionada.

*Solução:* 13,73 lbm.

2-73 Um reservatório rígido de 800 l contém 10 kg de ar a  $25^\circ\text{C}$ . Determine a pressão manométrica sabendo que a pressão atmosférica é de 97 kPa.

2-74 Um reservatório de  $1\text{ m}^3$  contendo ar a  $25^\circ\text{C}$  e 500 kPa está ligado, através de uma válvula, a outro contendo 5 kg de ar a  $35^\circ\text{C}$  e 200 kPa. Abre-se a válvula e deixa-se o sistema total atingir o equilíbrio térmico com a vizinhança que está a  $20^\circ\text{C}$ . Determine o volume do segundo reservatório e a pressão final de equilíbrio. *Solução:* 280,1 kPa.

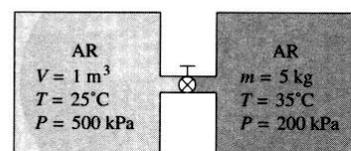


FIGURA P2-74

### Factor de compressibilidade

2-75C Qual o significado físico do factor de compressibilidade  $Z$ ?

2-76C Qual é o princípio dos estados correspondentes?

2-77C Como se definem a pressão reduzida e a temperatura reduzida?

2-78 Determine o volume específico de vapor de água sobreaquecido a 10 MPa e  $400^\circ\text{C}$ , utilizando (a) a equação de gases perfeitos, (b) a carta de compressibilidade generalizada e (c) as tabelas de vapor. Determine também o erro envolvido nos dois primeiros casos.

*Solução:* (a)  $0,031\ 06\text{ m}^3/\text{kg}$ ; 17,6%; (b)  $0,026\ 09\text{ m}^3/\text{kg}$ ; 1,2%; (c)  $0,026\ 41\text{ m}^3/\text{kg}$ .

**2-79** Determine o volume específico de vapor de fluido refrigerante-134a a 1,4 MPa e 140° C, utilizando (a) a equação de gases perfeitos, (b) a carta de compressibilidade generalizada e (c) tabelas. Determine também o erro envolvido nos dois primeiros casos.

**2-80** Determine o volume específico de azoto gasoso a 10 MPa e 150 K, utilizando (a) a equação de gases perfeitos, (b) a carta de compressibilidade generalizada. Compare estes resultados com o valor experimental de 0,002 388 m<sup>3</sup>/kg e determine também o erro envolvido em cada caso.

*Solução:* (a) 0,004 452 m<sup>3</sup>/kg; 86,4%; (b) 0,002 404 m<sup>3</sup>/kg; 0,7%.

**2-81** Determine o volume específico de vapor sobreaquecido a 1,6 MPa e 225° C, utilizando (a) a equação de gases perfeitos, (b) a carta de compressibilidade generalizada e (c) as tabelas de vapor. Determine também o erro envolvido nos dois primeiros casos.

**2-82E** O fluido refrigerante-134a a 400 psia tem um volume específico de 0,1386 ft<sup>3</sup>/lbm. Determine a temperatura do fluido refrigerante através de (a) a equação de gases perfeitos, (b) a carta de compressibilidade generalizada e (c) tabelas.

**2-83** Um reservatório de 0,01677 m<sup>3</sup> contém 1 kg de fluido refrigerante-134a a 110° C. Determine a pressão através de (a) a equação de gases perfeitos, (b) a carta de compressibilidade generalizada e (c) tabelas.

*Solução:* (a) 1,861 MPa; (b) 1,586 MPa; (c) 1,6 MPa.

**2-84** Alguém afirma que oxigénio gasoso a 160 K e 3 MPa pode ser tratado como um gás perfeito, com um erro inferior a 10%. Isto é verdade?

**2-85** Qual a percentagem do erro envolvida em tratar dióxido de carbono a 3 MPa e 10° C como um gás perfeito? *Solução:* 25%.

**2-86** Qual a percentagem do erro envolvida em tratar dióxido de carbono a 5 MPa e 350 K como um gás perfeito?

### Outras equações de estado

**2-87C** Qual o significado físico das duas constantes que figuram na equação de estado de van der Waals? Como são determinadas?

**2-88** Um reservatório de 3,27 m<sup>3</sup> contém 100 kg de azoto a 225 K. Determine a pressão do reservatório (a) a equação dos gases perfeitos, (b) a equação de van der Waals e (c) a equação de Beattie-Bridgeman. Compare os resultados com o valor real de 2000 kPa.

**2-89** Um reservatório de 1 m<sup>3</sup> contém 2,841 kg de vapor a 0,6 MPa. Determine a temperatura de vapor usando (a) a equação dos gases perfeitos, (b) a equação de van der Waals e (c) as tabelas de vapor.

*Solução:* (a) 457,6 K; (b) 465,9 K; (c) 473 K.

**2-90E** Fluido frigorígeno-134a a 100 psia tem um volume específico de 0,5388 ft<sup>3</sup>/lbm. Determine a temperatura do fluido frigorígeno através de (a) a equação dos gases perfeitos, (b) a equação de van der Waals e (c) tabela.

**2-91** Azoto a 150 K tem um volume específico de 0,041884 m<sup>3</sup>/kg. Determine a pressão do azoto através de (a) a equação dos gases perfeitos, (b) a equação de Beattie-Bridgeman. Compare os resultados com o valor real 1000 kPa. *Solução:* (a) 1063 kPa; (b) 1000,4 kPa.

### Exercícios de revisão

**2-92** Uma sala de fumadores permite acomodar 15 pessoas. Os requisitos de ar fresco mínimo para este tipo de salas é de 30 l/s por pessoa (ASHRAE, *Standard 62*, 1989). Determine o caudal de ar novo necessário e o diâmetro da conduta, sabendo que a velocidade do ar não deve exceder 8 m/s.

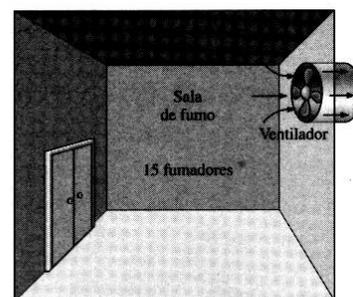
**2-93** Os requisitos mínimos de ar fresco para edifícios residenciais é de 0,35 renovações por hora (ASHRAE, *Standard 62*, 1989). Isto é, 35% contido na residência deve ser renovado, em cada hora, com ar novo exterior. Determine o caudal de ar em l/min para cumprir estes requisitos numa residência de 200 m<sup>2</sup> e 2,7 m de altura. Determine também o diâmetro da conduta, sabendo que a velocidade do ar não deve exceder 6 m/s.

**2-94** Antes de uma viagem mede-se, com um manómetro, a pressão dos pneus de um automóvel que é de 200 kPa. No fim da viagem a pressão é de 220 kPa num local onde a pressão atmosférica é de 90 kPa. Assumindo que o volume do pneu permanece constante em 0,022 m<sup>3</sup>, determine o aumento percentual da temperatura do ar do pneu.

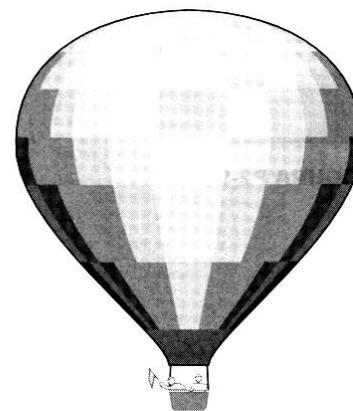
**2-95** Embora existam balões desde 1783, quando o primeiro voou em França, ocorreu em 1960 um grande avanço no desenho de balões modernos com o aparecimento do balão de ar quente, feito de tecido leve de *nylon* e aquecido por propano. Ao contrário dos balões cheios com hélio, os de ar quente estão abertos para atmosfera. Assim, a pressão no interior é sempre igual à pressão atmosférica local, não existindo o perigo de rotura.

Os balões de ar quente têm diâmetros entre 15 e 25 m. O ar no seu interior é aquecido através de um queimador de propano localizado no topo da gôndola. As chamas do queimador penetram no balão, aquecendo o ar e aumentando a temperatura no topo deste entre 65° C e mais de 120° C. A temperatura é mantida nos níveis desejados pela ligação periódica do queimador. A força de flutuação é proporcional à massa volúmica do ar frio exterior e ao volume do balão, podendo ser expressa pela seguinte

$$F_f = \rho_{\text{ar frio}} g V_{\text{balão}}$$



**FIGURA P2-92**



**FIGURA P2-95**

Balão de ar quente.

em que  $g$  é a aceleração da gravidade. Quando a resistência do ar é desprezável, a força de flutuação é contrariada por (1) o peso de ar quente do balão, (2) o peso da gôndola cordas e *nylon* e (3) a carga que este transporta. O operador pode controlar a altura e o movimento vertical através da ligação do queimador ou pela libertação de algum ar quente que é substituído por ar frio. O movimento no sentido horizontal é ditado pelos ventos.

Considere um balão de ar quente de 20 m de diâmetro e uma gôndola com uma tara de 80 kg. Este balão permanece imóvel no ar num local, onde a pressão e temperatura atmosféricas são de 90 kPa e 15° C respectivamente, transportando 3 pessoas com 65 kg cada. Determine a temperatura média do ar no balão. Qual seria a resposta, se a temperatura exterior fosse de 30° C?

**2-96** Considere um balão de ar quente de 18 m de diâmetro e uma gôndola com uma tara de 120 kg, transportando duas pessoas com 70 kg cada. O ar do balão é aquecido por queimadores de propano e encontra-se num local onde a pressão e temperatura atmosférica são de 93 kPa e 12° C respectivamente. Determine a temperatura média do ar do balão, quando este inicia a sua subida. Qual seria a resposta, se a temperatura exterior fosse de 25° C?

**2-97E** Água numa panela de pressão ferve a 250° F. Qual a pressão absoluta em psia?

**2-98** Um reservatório rígido de 0,07 m<sup>3</sup> contém 1 kg de vapor de fluido frigorígeno 134a a 400 kPa. Deixa-se arrefecer o reservatório. Determine a pressão quando o fluido frigorígeno inicia a condensação. Mostre o processo num diagrama  $P$ - $v$  e as respectivas linhas de saturação.

**2-99** Um reservatório rígido de 4 l contém 2 kg de uma mistura de água em líquido e vapor saturados a 50° C. Deixa-se arrefecer lentamente até que exista uma só fase. No estado final, a água estará na fase líquida ou de vapor? Qual seria a sua resposta se o volume do reservatório fosse aumentado para 400 l?

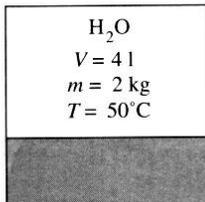
**2-100** Uma massa de 10 kg de fluido frigorígeno-134a sobreaquecido a 0,8 MPa e 40° C é arrefecida a pressão constante até se transformar em líquido comprimido a 20° C.

- Mostre o processo num diagrama  $T$ - $v$  com as respectivas linhas de saturação.
- Determine a variação do volume.
- Determine a variação da energia interna total.

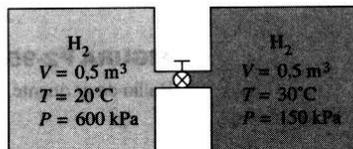
*Solução:* (b) -0,261 m<sup>3</sup>; (c) -1753 kJ.

**2-101** Um reservatório rígido de 0,5 m<sup>3</sup> contendo hidrogénio a 20° C e 600 kPa, está ligado através de uma válvula a outro de 0,5 m<sup>3</sup>, contendo hidrogénio a 30° C e 150 kPa. Abre-se a válvula e deixa-se o sistema atingir o equilíbrio térmico com a vizinhança que está a 15° C. Determine a pressão final.

**2-102** Um reservatório de 20 m<sup>3</sup> contém azoto a 25° C e 800 kPa. Liberta-se algum azoto até que a pressão desça até 600 kPa. Sabendo que a temperatura é de 20° C, determine a quantidade de azoto libertada. *Solução:* 42,9 kg.



**FIGURA P2-99**

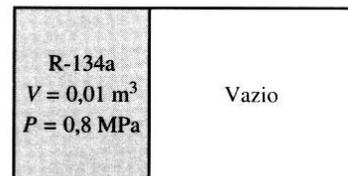


**FIGURA P2-101**

**2-103** Vapor a  $400^\circ\text{C}$  tem um volume específico de  $0,02\text{ m}^3/\text{kg}$ . Determine a pressão baseando-se na (a) equação dos gases perfeitos, (b) carta de compressibilidade generalizada e (c) as tabelas de vapor.

*Solução:* (a) 15 529 kPa; (b) 12 591 kPa; (c) 12 500 kPa.

**2-104** Um reservatório cujo volume é desconhecido é dividido em duas partes através de uma divisória. Um dos lados contém  $0,1\text{ m}^3$  de fluido refrigerante R-134a, que está em líquido saturado a  $0,8\text{ MPa}$ , enquanto que o outro lado se encontra vazio. Retira-se o separador, e o fluido refrigerante preenche todo o reservatório. Sabendo que o estado final é de  $25^\circ\text{C}$  e  $200\text{ kPa}$ , determine o volume do reservatório.



**FIGURA P2-104**

**2-105** Considere um reservatório contendo inicialmente  $5\text{ l}$  de propano líquido à temperatura ambiente de  $20^\circ\text{C}$ . Sabendo que surgiu uma fenda no tubo de ligação provocando uma fuga, determine a temperatura do propano quando a pressão desce para  $1\text{ atm}$ . Calcule a quantidade total de transferência de calor necessária para vaporizar todo o propano.

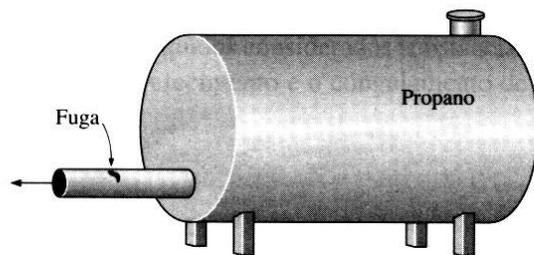
**2-106** Repita o Exercício 2-105 para isobutano.

### Exercícios de computação, projecto e trabalhos

**2-107** Escreva um programa de computador para expressar  $T_{\text{sat}} = f(P_{\text{sat}})$  para vapor como uma função polinomial de grau cinco, em que a pressão apareça em kPa e a temperatura em  $^\circ\text{C}$ . Use os dados da Tabela A-4. Qual a precisão desta equação?

**2-108** Afirma-se que os frutos e os vegetais são arrefecidos em  $6^\circ\text{C}$  por cada ponto percentual de perda de peso sob a forma de água durante o arrefecimento por vácuo. Através de cálculos demonstre se esta afirmação é razoável.

**2-109** Escreva um programa de computador para determinar o volume específico de uma substância a uma dada temperatura e pressão, utilizando a equação Beattie-Bridgeman. Verifique o seu programa, calculando o volume específico do fluido refrigerante R-134a em dez estados diferentes, comparando-os com os valores tabelados.



**FIGURA P2-105**

**2-110** Normalmente, um sólido absorve calor durante a fusão, mas existe uma exceção a temperaturas próximas do zero absoluto. Descubra qual é este sólido e explique este facto.

**2-111** Ao longo da história, foram propostas numerosas equações de estado. Descreva duas equações que não foram apresentadas neste capítulo, pormenorizadamente e discuta a precisão e a aplicabilidade de cada uma.

**2-112** Sabe-se que à pressão atmosférica, a água congela a  $0^{\circ}\text{C}$ . A mistura de água líquida e gelo a  $0^{\circ}\text{C}$  encontra-se em equilíbrio estável, visto que não pode sofrer nenhuma transformação quando isolada da sua vizinhança. Contudo, quando a água é livre de impurezas e as superfícies interiores do recipiente são lisas, a temperatura pode ser baixada para  $-2^{\circ}\text{C}$  ou até mais, sem qualquer formação de gelo. Mas nesse estado, qualquer distúrbio pode abruptamente iniciar a formação de gelo, estabilizando a temperatura a  $0^{\circ}\text{C}$ . A água a  $-2^{\circ}\text{C}$  apresenta-se num *estado metaestável*. Descrevaos estados metaestáveis e discuta as diferenças para os estados de equilíbrio estáveis.

**2-113** Utilizando um termómetro, meça a temperatura de ebulição da água e calcule a pressão de saturação correspondente. Com base nesta informação, estime a altitude da sua localidade e compare com o valor real.

#### Exercícios de computação

**2-114** Repita o Exercício 2-26 utilizando o programa incluído.

**2-115E** Repita o Exercício 2-27E utilizando o programa incluído.

**2-116** Repita o Exercício 2-28 utilizando o programa incluído.

**2-117** Repita o Exercício 2-29 utilizando o programa incluído.

**2-118** Repita o Exercício 2-30 utilizando o programa incluído.

**2-119E** Repita o Exercício 2-31E utilizando o programa incluído.

**2-120** Repita o Exercício 2-32 utilizando o programa incluído.

**2-121** Repita o Exercício 2-33 utilizando o programa incluído.