

# Propriedades de uma Substância Pura

Nesta aula, nossa atenção estará voltada para substâncias puras, consideraremos algumas das fases em que uma substância pura pode existir, o número de propriedades independentes que ela pode ter e os métodos de apresentar as propriedades termodinâmicas.

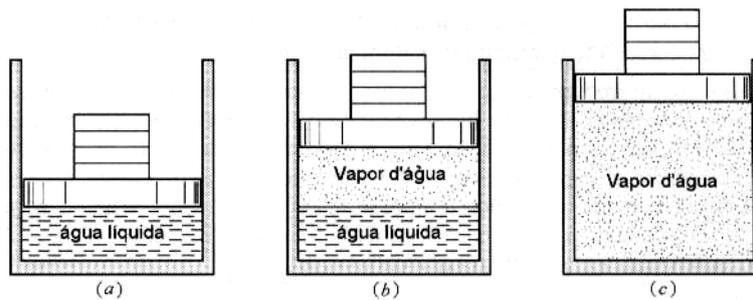
## Substância Pura

Uma substância pura é aquela que tem composição química invariável e homogênea. Pode existir em mais de uma fase, mas a composição química é a mesma em todas as fases. Assim, água líquida, uma mistura de água líquida e vapor d'água ou mistura de gelo e água líquida são todas substâncias puras, pois cada fase tem a mesma composição química. Já uma mistura de ar líquido e gasoso não é uma substância pura, pois a composição da fase líquida é diferente daquela da fase gasosa. Às vezes uma mistura de gases, tal como o ar, é considerada uma substância pura, desde que não haja mudança de fase.

Vamos dar ênfase àquelas substâncias que podem ser chamadas substâncias simples compressíveis. Nestas substâncias os efeitos de superfície, magnéticos e elétricos, não são significativos e podem ser desprezados. Por outro lado, as variações de volume, tais como aquelas associadas à expansão de um gás num cilindro, são muito importantes. Chamaremos de sistema compressível simples àquele que consiste numa substância compressível simples.

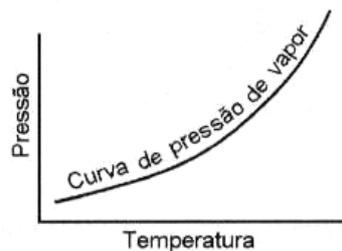
## Equilíbrio de Fases Vapor-Líquida-Sólida numa Substância Pura

Consideremos como sistema a água contida num conjunto êmbolo-cilindro (Fig. 1(a)). Vamos supor que sua massa seja de 1 kg, que o êmbolo e o peso mantenham a pressão de 0,1 MPa no sistema e que a temperatura inicial seja de 20 °C. À medida que é transferido calor à água, a temperatura aumenta consideravelmente, o volume específico aumenta ligeiramente e a pressão permanece constante. Quando a temperatura alcança 99,6 °C, uma transferência adicional de calor implica numa mudança de fase, como indicado na Fig. 1(b). Ou seja, uma parte do líquido torna-se vapor e, durante este processo, a pressão e a temperatura permanecem constantes, mas o volume específico aumenta consideravelmente. Quando a última gota de líquido for vaporizado, uma transferência adicional de calor resulta num aumento da temperatura e do volume específico do vapor, como ilustrado na Fig. 3(c).



**Figura 1.** Mudança da fase líquida para vapor de uma substância pura a pressão constante.

O termo temperatura de saturação designa a temperatura na qual ocorre a vaporização a uma dada pressão, e esta pressão é chamada pressão de saturação para a dada temperatura. Portanto, para a água a  $99,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  a pressão de saturação é de  $0,1\text{ MPa}$ , para a água a  $0,1\text{ MPa}$  a temperatura de saturação é de  $99,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para uma substância pura há uma relação definida entre a pressão de saturação e a temperatura de saturação. A Figura 2 mostra uma curva típica e que é chamada de curva de pressão de vapor.



**Figura 2.** Curva de pressão de vapor para uma substância pura.

Se uma substância existe como líquido a temperatura e pressão de saturação, é chamada líquido saturado. Se a temperatura do líquido é mais baixa do que a temperatura de saturação para a pressão existente, ele é chamado de líquido sub-resfriado (significando que a temperatura é mais baixa do que a temperatura de saturação para a dada pressão) ou líquido comprimido (significando ser a pressão maior do que a pressão de saturação para a dada temperatura). Ambos os termos podem ser utilizados, mas o último será adotado.

Quando uma substância existe parte líquida e parte vapor, na temperatura de saturação seu título é definido como a relação entre a massa de vapor e a massa total. Assim, na Fig. 1(b) se a massa de vapor for  $0,15\text{ kg}$  e a massa de líquido  $0,85\text{ kg}$ , o título será  $0,15$  ou  $15\%$ . O título pode ser considerado como uma propriedade intensiva e tem símbolo  $x$ . O título só tem significado quando a substância está num estado saturado, isto é, na pressão e temperatura de saturação.

Se uma substância existe como vapor a temperatura de saturação, ela é chamada vapor saturado. Quando o vapor está a uma temperatura maior que a temperatura de saturação, é chamado vapor superaquecido. A pressão e a temperatura do vapor superaquecido são propriedades independentes.

Vamos considerar novamente a Figura 1 e vamos traçar a linha de pressão constante no diagrama temperatura-pressão da Fig. 3. Essa linha representa os estados através dos quais a água passa quando é aquecida a partir do estado inicial de 0,1 MPa e 20°C. O ponto *A* representa o estado inicial, *B* o estado de líquido saturado (99,6 °C) e a linha *AB* o processo no qual o líquido é aquecido desde a temperatura inicial até a de saturação. O ponto *C* é referente ao estado de vapor saturado e a linha *BC* representa o processo à temperatura constante no qual ocorre a mudança da fase líquida para o vapor. A linha *CD* representa o processo no qual o vapor é superaquecido a pressão constante. A temperatura e o volume aumentam durante esse último processo.

Se fizermos agora o processo ocorrer a pressão constante de 1 MPa e com a temperatura do estado inicial igual a 20 °C. O ponto *E* representa o estado inicial, com o volume específico ligeiramente menor do que aquele a 0,1 MPa e 20 °C. A vaporização agora começa com 179,9 °C (ponto *F*). O ponto *G* representa o estado de vapor saturado e a linha *GH* o processo, a pressão constante, no qual o vapor é superaquecido.

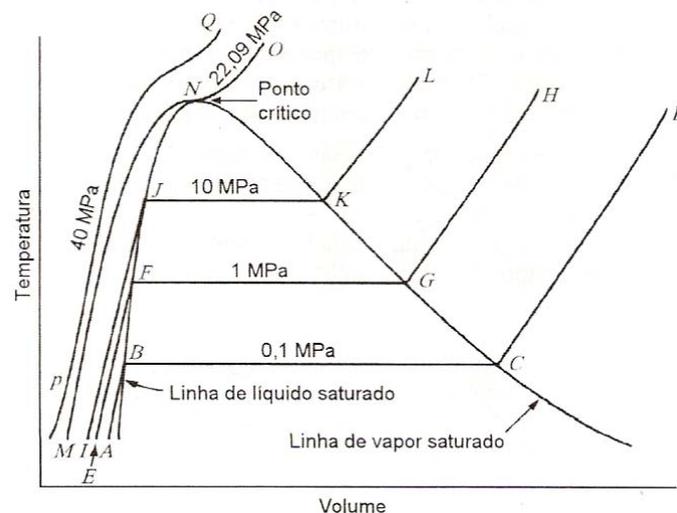
O mesmo processo, para uma pressão constante de 10 MPa, é representado pela linha *IJKL*, sendo a temperatura de saturação igual a 311,1 °C.

Se a pressão do mesmo processo for alterada para 22,09 MPa, representado pelo linha *MNO*, podemos verificar, entretanto, que não existe um processo de vaporização à temperatura constante. *N* é um ponto de inflexão com inclinação nula e é chamado de ponto crítico. Neste ponto os estados de líquido saturado e vapor saturado são idênticos. A temperatura, pressão e volume específico do ponto crítico são chamados temperatura crítica, pressão crítica e volume crítico.

Um processo a pressão constante, numa pressão maior do que a crítica, é representado pela linha *PQ*. Se a água a 40 MPa e 20 °C for aquecida num processo a pressão constante, dentro de um cilindro, como na Fig. 1, nunca haverá duas fases presentes e o estado mostrado na Fig. 1(b) nunca existirá. Haverá uma variação contínua da massa específica e haverá sempre uma só fase presente, ou seja, nunca teremos fase líquida e vapor de uma substância coexistindo em equilíbrio. Na Figura 3 a linha *NJFB* representa a linha do líquido saturado e a linha *NKGC* a do vapor saturado.

Consideremos uma outra experiência com o conjunto êmbolo-cilindro. Vamos supor que o cilindro contenha 1 kg de gelo à  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e 100 kPa. Quando é transferido calor ao gelo, a pressão permanece constante, o volume específico aumenta ligeiramente e a temperatura cresce até atingir  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ponto no qual o gelo se funde enquanto a temperatura permanece constante. Nesse estado o gelo é chamado sólido saturado. Para a maioria das substâncias o volume específico cresce durante o processo de fusão, mas para a água o volume específico do líquido é menor que o volume específico do sólido. Quando o gelo se fundir totalmente qualquer transferência de calor adicional causa um aumento na temperatura do líquido.

Se a pressão inicial no gelo a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 0,260 kPa, uma transferência de calor ao gelo resulta primeiramente num aumento da temperatura até  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Neste ponto, entretanto, o gelo passa diretamente da fase sólida para a de vapor, num processo conhecido como sublimação. Qualquer transferência de calor adicional implica no superaquecimento do vapor.

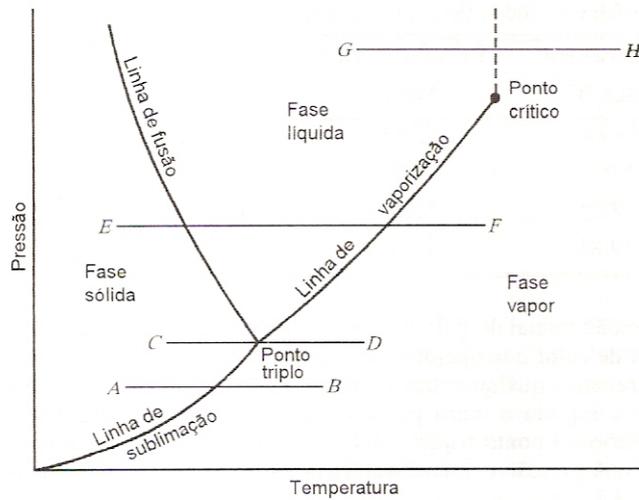


**Figura 3.** Diagrama temperatura-volume para a água, mostrando as fases líquida e vapor.

Finalmente, consideremos uma pressão inicial do gelo de 0,6113 kPa e uma temperatura de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Como resultado da transferência de calor a temperatura cresce até  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ao atingir esse ponto (denominado ponto triplo), entretanto, qualquer transferência adicional de calor poderá resultar numa parte do gelo passando a líquido e outra passando a vapor, pois neste ponto é possível termos as três fases em equilíbrio. O ponto triplo é definido como o estado no qual as três fases podem coexistir em equilíbrio.

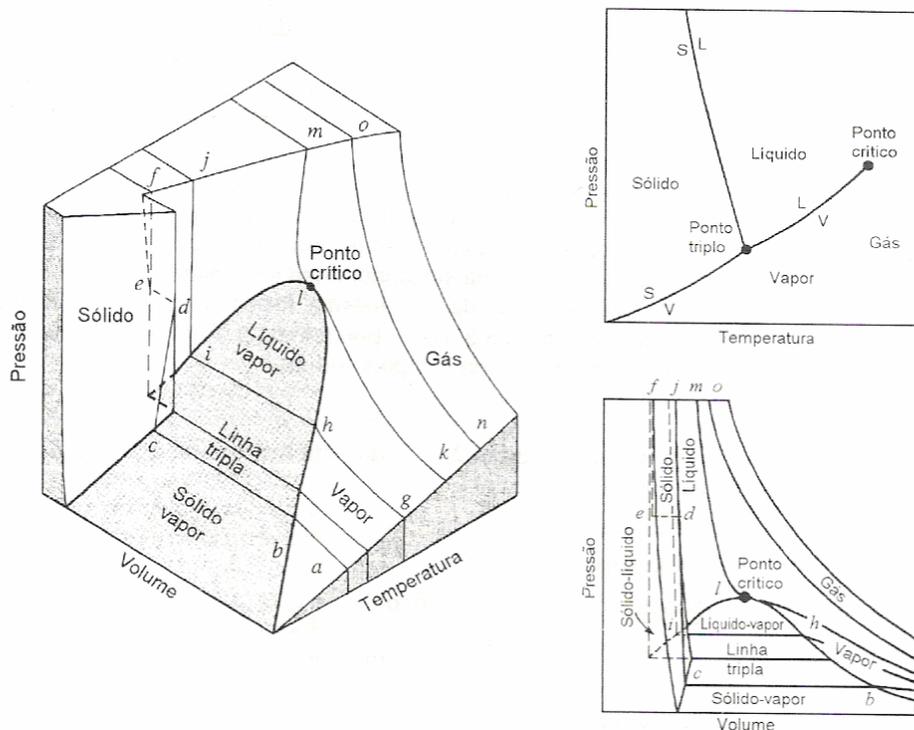
Para um melhor entendimento sobre esse assunto, vamos observar o diagrama da Fig. 4, que mostra como as fases sólida, líquida e vapor podem coexistir em equilíbrio. Ao longo da linha de sublimação, as fases sólida e vapor estão em equilíbrio, ao longo da linha de fusão as fases sólida e líquida estão em equilíbrio e ao longo da linha de vaporização estão em equilíbrio as fases líquida e vapor. O único ponto no qual todas as três fases podem existir em

equilíbrio é o ponto triplo. A linha de vaporização termina no ponto crítico porque não existe uma distinção clara entre a fase líquida e a de vapor acima deste ponto.

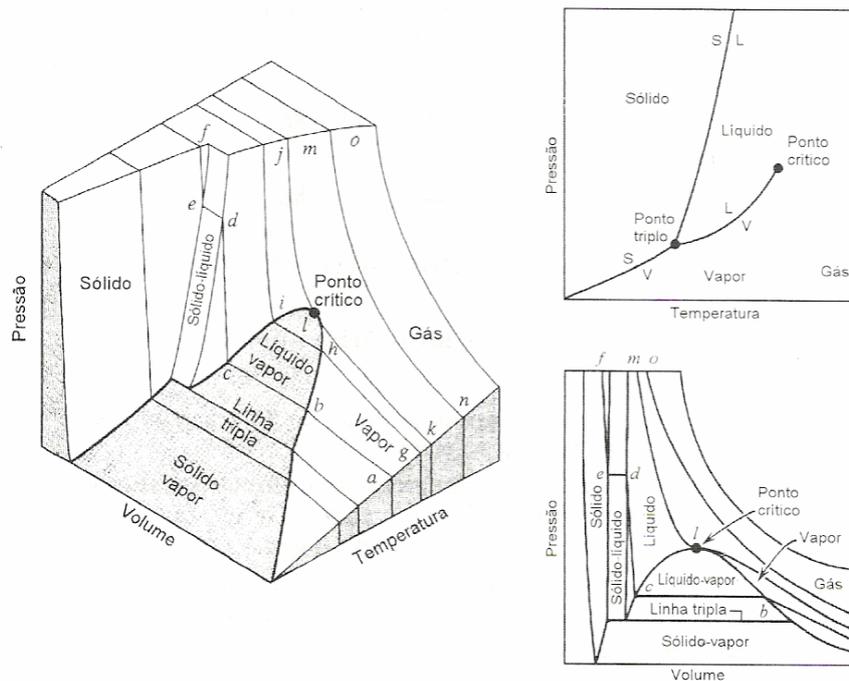


**Figura 4.** Diagrama pressão-temperatura para uma substância de comportamento semelhante ao da água.

Podemos resumir bem a matéria discutida nesta seção, considerando uma superfície pressão-volume específico-temperatura. Duas dessas superfícies são mostradas nas Figs. 5 e 6. A Figura 5 mostra o comportamento de uma substância, como a água, na qual o volume específico aumenta com a solidificação, e a Fig. 6 mostra o comportamento para uma substância na qual o volume específico diminui com a solidificação.



**Figura 5.** Superfície pressão-volume específica-temperatura para uma substância que se expande na solidificação.



**Figura 6.** Superfície pressão-volume específico-temperatura para uma substância que se contrai na solidificação.

Embora tenhamos feito esses comentários com referência específica à água (somente pela nossa familiaridade com ela), todas as substâncias puras exibem o mesmo comportamento geral. Entretanto, a temperatura do ponto triplo e a temperatura crítica varia bastante de uma substância para outra. Devemos salientar que uma substância pura pode existir em diferentes fases sólidas. A mudança de uma fase sólida para outra é chamada transformação alotrópica. É evidente que uma substância pura pode apresentar diversos pontos triplos, mas somente um envolvendo sólido, líquido e vapor em equilíbrio.

### Propriedades Independentes de uma Substância Pura

O estado de uma substância pura simples compressível é definido por duas propriedades independentes. Isso significa que, se por exemplo, o volume específico e a temperatura do vapor superaquecido forem especificada, o estado do vapor estará determinado.

Para entender o significado do termo propriedade independente, considere os estados de líquido saturado e vapor saturado de uma substância pura. Esses dois estados têm a mesma pressão e a mesma temperatura, mas são definitivamente diferentes. Portanto, no estado de saturação, a pressão e a temperatura não são propriedades independentes. Duas propriedades independentes, tais como pressão e volume específico, ou pressão e título, são requeridas para especificar um estado de saturação de uma substância pura.

O estado do ar, que é uma mistura de gases de composição definida, é determinado pela especificação de duas propriedades, desde que permaneça na fase gasosa. Por este motivo ele pode ser tratado como uma substância pura.

### **Equações de Estado para Fase Vapor de uma Substância Compressível Simples**

O comportamento  $p$ - $v$ - $T$  dos gases a baixa massa específica foi estabelecido a partir de observações experimentais e é dado, com boa precisão, pela seguinte equação de estado:

$$p\bar{v} = \bar{R}T, \quad (1)$$

onde,  $\bar{R} = 8,31 \text{ kN.m/kmol.K} = 8,3145 \text{ kJ/kmol.K}$  é a constante universal dos gases.

Dividindo ambos os lados da Eq. (1) por  $M$ , peso molecular, obtemos a equação de estado na base mássica,

$$pv = RT, \quad (2)$$

sendo que

$$R = \frac{\bar{R}}{M}, \quad (3)$$

$R$  é a constante para um gás particular. Utilizando as Eqs. (1) e (3) podemos escrever a equação de estado em termos do volume total.

$$pV = n\bar{R}T, \quad (4)$$

$$pV = mRT, \quad (5)$$

onde,  $n \equiv m/M$ .

Note, também, que a Eq. (5) pode ser escrita na forma

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}. \quad (6)$$

Portanto, os gases à baixa massa específica seguem com boa aproximação as conhecidas leis de *Boyle & Charles*, os quais basearam suas afirmações em observações experimentais.

A equação de estado dada pela Eq. (1) (ou (2)) é chamada equação de estado dos gases perfeitos. Quando a massa específica apresenta valores muito baixos, todos os gases e vapores têm comportamento próximo daqueles dos gases perfeitos. Nestas condições podemos utilizar

a equação de estado dos gases perfeitos para avaliar o comportamento  $p$ - $v$ - $T$  destes gases e vapores. A utilização dessa equação é bastante apropriada nos cálculos termodinâmicos, devido a sua simplicidade.

Em situações onde a massa específica apresenta valores maiores, o comportamento  $p$ - $v$ - $T$  pode desviar-se substancialmente do previsto pela equação dos gases perfeitos e então, o conceito de fator de compressibilidade  $Z$  é introduzido, pela seguinte definição:

$$Z = \frac{p\bar{v}}{RT}, \quad (7)$$

ou

$$p\bar{v} = ZRT. \quad (8)$$

Note que, para um gás perfeito,  $Z = 1$  e que o afastamento de  $Z$  em relação à unidade é uma medida do desvio de comportamento do gás real em relação ao previsto pela equação de estado dos gases perfeitos.

### **Tabelas de Propriedades Termodinâmicas**

Existem tabelas de propriedades termodinâmicas para muitas substâncias e, em geral, todas elas são apresentadas da mesma forma. Vamos concentrar nossa atenção às tabelas de vapor d'água. Uma vez entendida essas tabelas, as outras tabelas termodinâmicas podem ser utilizadas imediatamente.

As tabelas de vapor, na verdade, são compostas por quatro tabelas separadas. Cada uma destas está relacionada com uma região diferente e referente a uma certa faixa de valores de  $T$  e  $p$  (um estado) a tabela também valores de quatro outras propriedades termodinâmicas, ou seja:  $v$ ,  $u$ ,  $h$  e  $s$ .

A principal dificuldade para o usuário iniciante das tabelas termodinâmicas é que qualquer estado termodinâmico pode ser especificado por qualquer par de propriedades ( $p$ ,  $T$ ,  $v$ ,  $u$ ,  $h$  e  $s$ ) independentes. Então, o objetivo é a determinação das quatro propriedades restantes a partir das duas independentes fornecidas. Se as propriedades fornecidas não são a temperatura e a pressão, pode não ser óbvia a escolha da tabela onde se encontra o estado fornecido.

Além do problema de se obter a tabela termodinâmica adequada, existe um outro problema que é o da interpolação. Esta é necessária quando uma ou duas propriedades termodinâmicas dadas não são exatamente iguais aos valores que constam na tabela.

As tabelas computadorizadas não apresentam os problemas descritos anteriormente, mas devemos aprender o significado, o método de construção das tabelas e as limitações destas, devido à grande possibilidade de existir situações onde será necessário a utilização de tabelas impressas.

Apresentaremos, com mais facilidade, a tabela de vapor d'água contida no Apêndice B do livro-fonte, a Tab. B.1. Esta tabela não é completa, é baseada em curvas que foram ajustadas de modo a reproduzir o comportamento da água. Nós concentraremos nossa atenção sobre as propriedades  $T$ ,  $p$  e  $v$ , uma vez que já as discutimos anteriormente, mas devemos notar que existem outras três,  $u$ ,  $h$  e  $s$  que serão apresentadas mais tarde. Nesta tabela, as separações das fases, em função de  $T$  e  $p$ , são descritas pelas relações mostradas na Fig. 4. A região de vapor superaquecido na Fig. 4 é descrita na Tab. B.1.3. e a do líquido comprimido pela Tab. B.1.4. O Apêndice não contém uma tabela referente à região de sólido comprimido. As regiões do líquido saturado e do vapor saturado, como podem ser vistas na diagrama  $T,v$  (Fig. 3 e a linha de vaporização na Fig. 4), foram representadas de dois modos: A Tab. B.1.1 foi montada de acordo com os valores crescentes de  $T$  e a Tab. B.1.2 foi montada de acordo com a ordem crescente de  $p$ . Lembre que  $T$  e  $p$  são propriedades dependentes da região difásica. Analogamente, a região de saturação sólido-vapor é representada, utilizando a ordem crescente de  $T$ , pela Tab. B.1.5, mas o Apêndice não contém a tabela referente à região de saturação sólido-líquido (veja Fig. 4).

Na Tabela B.1.1, a primeira coluna, após a da temperatura, fornece a pressão de saturação correspondente em kPa ou MPa. As duas colunas seguintes fornecem o volume específico em  $m^3/kg$ . A primeira delas indica o volume específico do líquido saturado,  $v_l$ , a segunda fornece o volume específico do vapor saturado,  $v_v$ . A diferença entre estas duas quantidades,  $v_v - v_l$ , representa o aumento do volume específico quando o estado passa de líquido saturado ao de vapor saturado, e é designada por  $v_{lv}$ .

O volume específico de uma substância, que tem um dado título, pode ser determinado utilizando a definição de título,  $x$ ,

$$x = \frac{m_{vapor}}{m_{total}} = \frac{m_{vapor}}{m_{vapor} + m_{líquido}}, \quad (9)$$

quando a substância está no estado de saturação.

Consideremos uma massa,  $m$ , tendo título  $x$ . O volume é a soma do volume do líquido e o volume do vapor.

$$V = V_{\text{líquido}} + V_{\text{vapor}} \quad (10)$$

Em termos de massa, a Eq. (10) pode ser escrita na forma

$$mv = m_{\text{líquido}}v_l + m_{\text{vapor}}v_v \quad (11)$$

Dividindo pela massa total e introduzindo o título  $x$ ,

$$v = (1 - x)v_l + x v_v. \quad (12)$$

Utilizando a definição

$$v_{lv} = v_v - v_l \quad (13)$$

a Eq. (12) pode ser representada ainda como

$$v = v_l + x v_{lv} \quad (14)$$

Na Tabela B.1.2, a primeira coluna, após a da pressão, fornece a temperatura de saturação para cada pressão. As colunas seguintes fornecem o volume específico de maneira análoga a da Tab. B.1.1. Quando necessário,  $v_{lv}$  pode ser imediatamente determinado, subtraindo-se  $v_l$  de  $v_v$ .

A Tabela B.1.3 fornece as propriedades do vapor superaquecido. Na região do vapor superaquecido a pressão e a temperatura são propriedades independentes e, portanto, para cada pressão é fornecido um grande número de temperaturas, e para cada temperatura são tabeladas quatro propriedades termodinâmicas, das quais a primeira é o volume específico.

Já a Tabela B.1.4 fornece as propriedades do líquido comprimido.

A Tabela B.1.5, fornece as propriedades do sólido e vapor saturados, em equilíbrio. A primeira coluna fornece a temperatura e a segunda, a pressão de saturação correspondente. Naturalmente, todas essas pressões são menores que a pressão do ponto triplo. As duas colunas seguintes dão os volumes específicos, respectivamente, do sólido saturado e do vapor saturado.

### Fonte:

Wylen, G.V., Sonntag, R. & Borgnakke, C., 2004. *Fundamentos da Termodinâmica*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 6ª Edição.