TABELAS E DIAGRAMAS TERMODINÂMICOS

Pressão de vapor

Pressão de vapor é a pressão de equilíbrio entre as fases líquida e gasosa de uma mesma substância. O termo *vapor* deve ser usado para um gás abaixo da temperatura crítica, ou seja, para um gás que pode ser condensado por compressão.

A pressão de vapor é função da temperatura, podendo ser representada pela relação:

$$\log P^{sat} = a.\frac{1}{T} + b$$

Essa relação é linear em trechos razoáveis de temperatura. Entretanto, para intervalos maiores de temperatura, a relação apresenta curvatura.

Existem várias relações empíricas entre a pressão de vapor e a temperatura, sendo a mais conhecida a Equação de Antoine:

$$\log P^{sat} = A - \frac{B}{C + T}$$

As constantes *A, B* e *C* são as chamadas constantes de Antoine e encontram-se tabeladas na literatura para diversas substâncias químicas.

Considerando a vaporização de uma substância a pressão constante, a passagem do estado líquido para o estado vapor ocorre na mesma temperatura até a total mudança do estado. O processo de condensação é o inverso da vaporização.

Outra expressão matemática que relaciona dados de pressão de vapor e temperatura de saturação é a Equação de Clapeyron.

$$\log \frac{P_1}{P_2} = \frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Na equação, os pares de dados (P_1,T_1) e (P_2,T_2) referem-se a duas condições de saturação distintas, λ é o calor latente de vaporização e R é a constante universal dos gases. Quando a temperatura varia em uma pequena faixa, é possível considerar o calor latente de vaporização constante e a equação de Clapeyron pode ser aplicada para o cálculo da pressão de vapor em uma nova temperatura a partir de uma condição inicial conhecida.

Apesar de apresentarem valores satisfatórios para muitos casos, essas equações devem ser utilizadas apenas quando não se dispõe de dados experimentais. Um exemplo de gráfico apresentando dados experimentais de pressão de vapor de várias substâncias é o **Diagrama de COX**.

Superaquecimento, subresfriamento e qualidade

Um vapor que esteja a uma temperatura superior à sua temperatura crítica é definido como gás. Portanto, a distinção entre um vapor e um gás é bastante arbitrária; por essa razão, tais termos se confundem. Por exemplo, o dióxido de carbono (CO_2) na temperatura ambiente está abaixo de sua temperatura crítica; portanto, deveria ser denominado vapor, mas é comumente chamado de gás.

Um vapor que exista em uma condição tal que a sua pressão é igual à pressão de saturação é denominado vapor saturado. Denomina-se a temperatura na qual o vapor fica saturado de temperatura de saturação ou ponto de orvalho. Se esse vapor está misturado com outras substâncias, ele está saturado quando sua pressão parcial é igual à pressão de saturação.

Um vapor cuja pressão parcial é inferior à sua pressão de vapor de equilíbrio é denominado vapor superaquecido. A diferença entre a temperatura em que o vapor está e a sua temperatura de saturação é denominada “grau de superaquecimento”.

Se tivermos um vapor saturado e ele for resfriado ou comprimido, ocorrerá condensação e obter-se-á um vapor denominado vapor úmido. Se o vapor está em movimentação turbulenta, o líquido condensado permanece em suspensão na forma de pequenas gotas no meio vapor e será carregado por ele. A quantidade de líquido que o vapor carrega é definido pelo termo *qualidade* ou *título* do vapor.

Qualidade ou *título* de um vapor úmido é a fração em massa de vapor que existe na massa total da mistura formada pelo vapor mais o líquido arrastado. Toda mistura líquido-vapor em equilíbrio é saturada. Portanto, se dissermos que um vapor úmido tem qualidade de 90%, isso significa que o vapor contém 90% de sua massa total na forma de vapor e 10% na forma de líquido.

Exemplos de diagramas termodinâmicos

Diagrama Pressão *versus* Entalpia (PH)

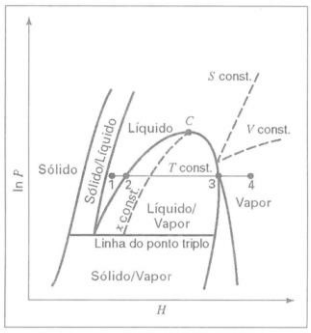

Figura 6.2 Diagrama *PH*.

Figura 1 – Diagrama PH genérico. Fonte: Smith & Van Ness, 2007.

Diagrama Temperatura *versus* Entropia (TS)

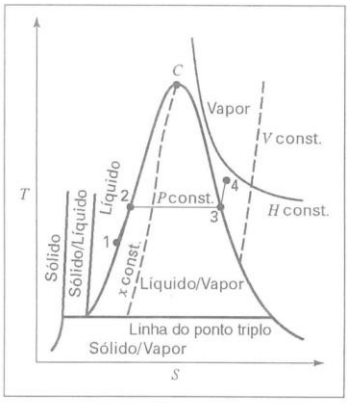

Figura 6.3 Diagrama *TS*.

Figura 2 – Diagrama TS genérico. Fonte: Smith & Van Ness, 2007.

Diagrama Entalpia *versus* Entropia (HS)

Comentado [TC1]: A fonte da Figura 4 está incompleta. É necessário completá-la.

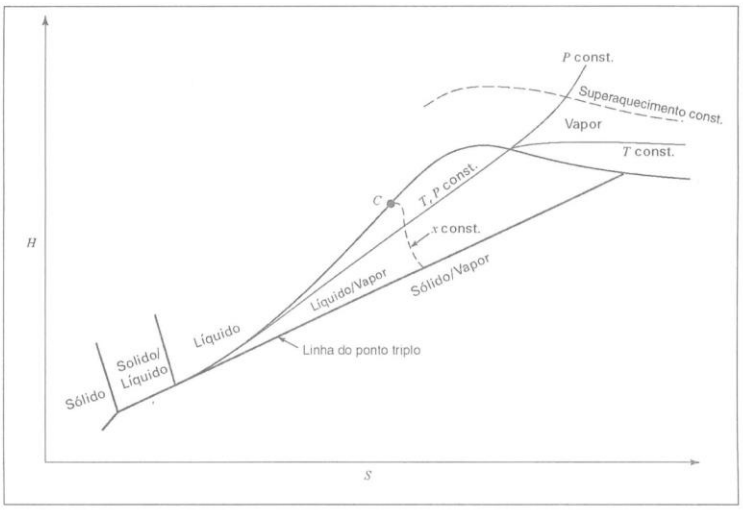

Figura 3 – Diagrama HS genérico. Fonte: Smith & Van Ness, 2007.

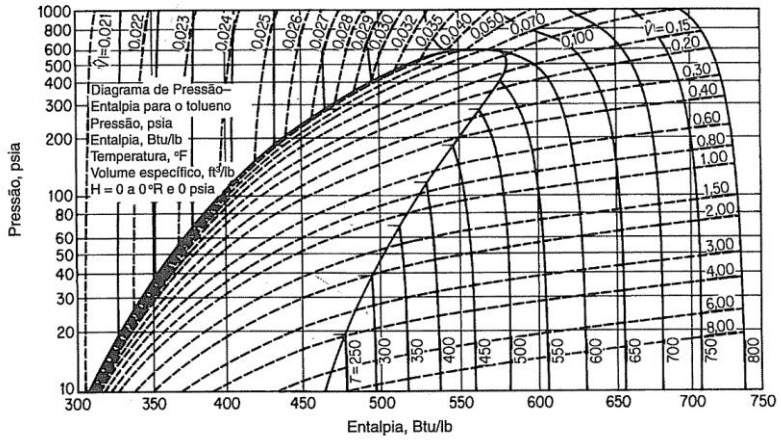

Figura J.1 Gráfico de pressão — entalpia para o tolueno.

Figura 4 – Exemplo de diagrama PH para o tolueno. Fonte: Perry,