

Termodinâmica Avançada

Aula 08

O Diagrama de Fases: Ponto Triplo e Ponto Crítico

James Moraes de Almeida



O enigma: o sólido que virou líquido



Uma célula fechada, com gelo seco dentro

A célula fechada, e o que o manômetro lê

- A célula está fechada: nada entra e nada sai. O que muda é a pressão, e ela não é livre — com duas fases presentes a pressão é a da linha de coexistência:

A célula fechada, e o que o manômetro lê

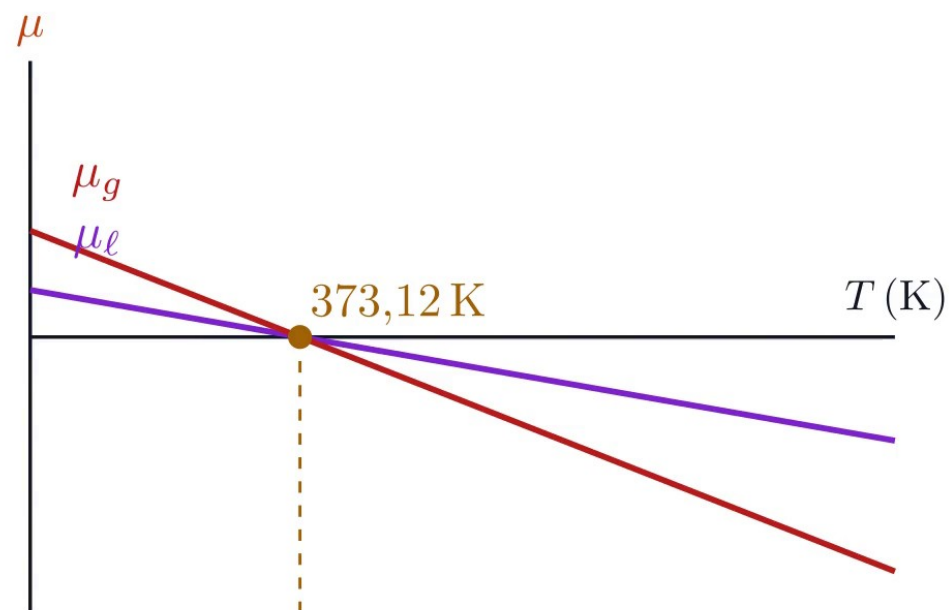
- A célula está fechada: nada entra e nada sai. O que muda é a pressão, e ela não é livre — com duas fases presentes a pressão é a da linha de coexistência:
 - $p = p_{\text{sat}}(T)$

A célula fechada, e o que o manômetro lê

- A célula está fechada: nada entra e nada sai. O que muda é a pressão, e ela não é livre — com duas fases presentes a pressão é a da linha de coexistência:
 - $p = p_{\text{sat}}(T)$
 - É por isso que o manômetro do vídeo é um termômetro.

O diagrama de fases I: como ele se constrói

O potencial químico cai com a temperatura



Gibbs–Duhem molar, da Aula 07:

$$d\mu = -s dT + v dp. \text{ A } p \text{ fixa,}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

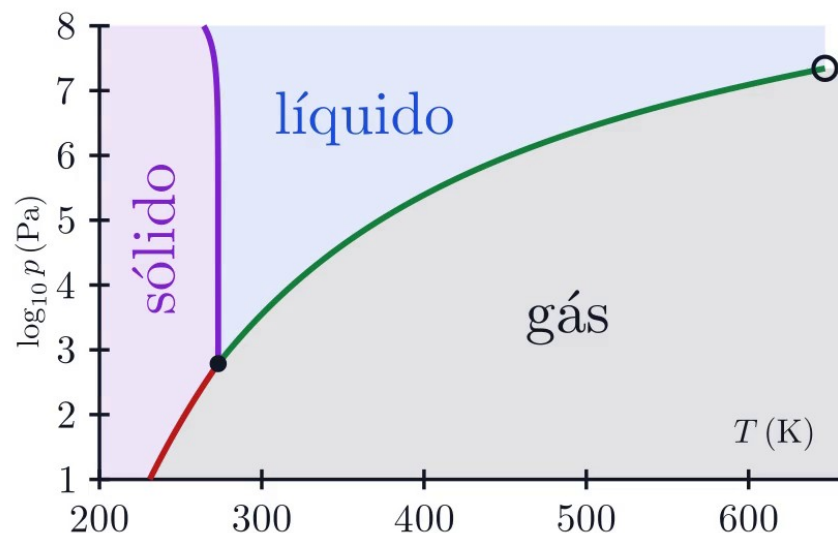
$s_g > s_\ell$

A fase estável é a de menor potencial químico; o cruzamento é a única temperatura em que as duas coexistem. As duas inclinações são entropias medidas:

$$196,38 - 86,85 = 109,53 \text{ contra}$$
$$\ell_e/T = 108,96 \text{ J/(mol K).}$$

O diagrama de fases II: como ele se lê

De onde este vídeo parte



A água, no plano da temperatura e da pressão. Cada par de fases em equilíbrio fornece uma curva, e a inclinação de cada curva é a de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell}{T \Delta v}$$

Este vídeo lê o diagrama.

Lendo o diagrama de fases

- Três regiões, três curvas, um ponto triplo e um ponto crítico. A topologia da água e do CO_2 é a MESMA.

Lendo o diagrama de fases

- Três regiões, três curvas, um ponto triplo e um ponto crítico. A topologia da água e do CO_2 é a MESMA.
- A única diferença que importa é onde 1 atm cai em relação ao ponto triplo:

Lendo o diagrama de fases

- Três regiões, três curvas, um ponto triplo e um ponto crítico. A topologia da água e do CO_2 é a MESMA.
- A única diferença que importa é onde 1 atm cai em relação ao ponto triplo:
 - água — $p_t = 611,7 \text{ Pa} = 0,006 \text{ atm}$. 1 atm está 166 vezes ACIMA: há líquido, e o gelo funde a 0°C .

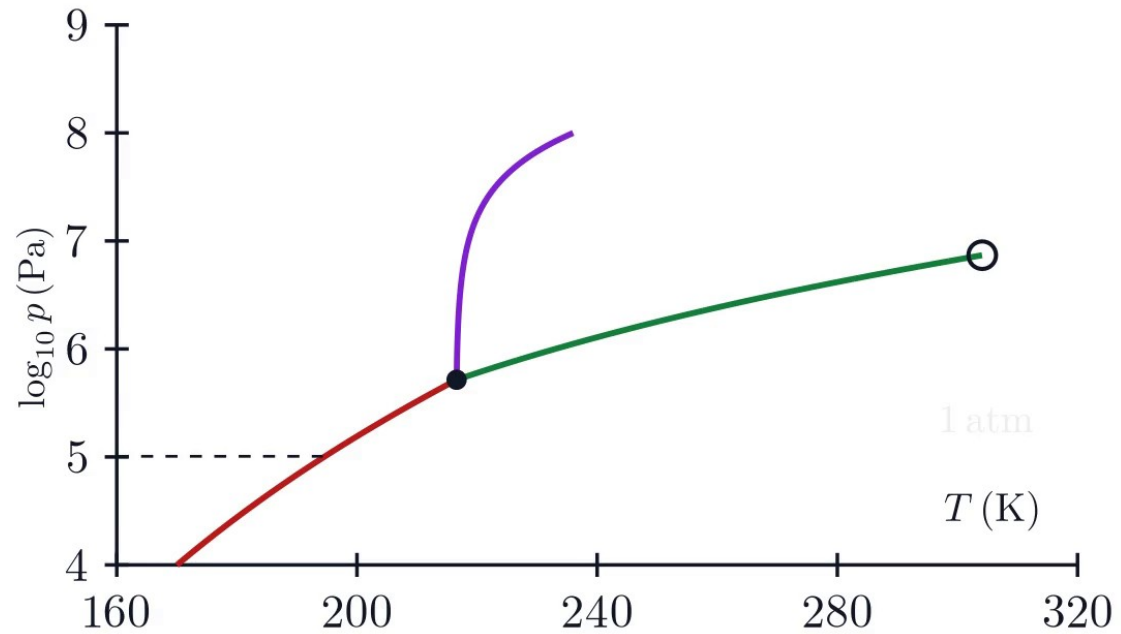
Lendo o diagrama de fases

- Três regiões, três curvas, um ponto triplo e um ponto crítico. A topologia da água e do CO_2 é a MESMA.
- A única diferença que importa é onde 1 atm cai em relação ao ponto triplo:
 - água — $p_t = 611,7 \text{ Pa} = 0,006 \text{ atm}$. 1 atm está 166 vezes ACIMA: há líquido, e o gelo funde a 0°C .
 - CO_2 — $p_t = 518,0 \text{ kPa} = 5,11 \text{ atm}$. 1 atm está ABAIXO: não há líquido nenhum, e o sólido sublima a $-78,5^\circ\text{C}$.

- Três regiões, três curvas, um ponto triplo e um ponto crítico. A topologia da água e do CO_2 é a MESMA.
- A única diferença que importa é onde 1 atm cai em relação ao ponto triplo:
 - água — $p_t = 611,7 \text{ Pa} = 0,006 \text{ atm}$. 1 atm está 166 vezes ACIMA: há líquido, e o gelo funde a 0°C .
 - CO_2 — $p_t = 518,0 \text{ kPa} = 5,11 \text{ atm}$. 1 atm está ABAIXO: não há líquido nenhum, e o sólido sublima a $-78,5^\circ\text{C}$.
 - Acima do ponto crítico (647 K e 22,06 MPa na água; 304 K e 7,38 MPa no CO_2) não há mais duas fases para separar — é o que a Aula 05 construiu.

O enigma resolvido: o percurso da célula

O percurso da célula, no plano p - T



O ponto triplo e o ponto crítico, em número

- O percurso da célula no plano $p \times T$: sobe a linha de sublimação, chega ao ponto triplo, segue a linha de vaporização e termina no ponto crítico.

O ponto triplo e o ponto crítico, em número

- O percurso da célula no plano $p \times T$: sobe a linha de sublimação, chega ao ponto triplo, segue a linha de vaporização e termina no ponto crítico.
 - ponto triplo do CO_2 — $T_t = 216,592 \text{ K} = -56,56 \text{ °C}$, $p_t = 5,1795 \text{ bar} = 5,112 \text{ atm}$. 1 atm está ABAIXO: fechar a válvula é o que tornou o líquido possível, e o sólido teve de subir 21,91 K antes de haver líquido.

O ponto triplo e o ponto crítico, em número

- O percurso da célula no plano $p \times T$: sobe a linha de sublimação, chega ao ponto triplo, segue a linha de vaporização e termina no ponto crítico.
 - ponto triplo do CO_2 — $T_t = 216,592 \text{ K} = -56,56 \text{ °C}$, $p_t = 5,1795 \text{ bar} = 5,112 \text{ atm}$. 1 atm está ABAIXO: fechar a válvula é o que tornou o líquido possível, e o sólido teve de subir 21,91 K antes de haver líquido.
 - o manômetro como termômetro — a agulha passou a marca de 1000 psi = 68,95 bar, e essa marca vale $T = 301,17 \text{ K} = 28,02 \text{ °C}$ na curva de coexistência: é o PISO da temperatura de dentro, sem termômetro nenhum em cena.

O ponto triplo e o ponto crítico, em número

- O percurso da célula no plano $p \times T$: sobe a linha de sublimação, chega ao ponto triplo, segue a linha de vaporização e termina no ponto crítico.
 - ponto triplo do CO_2 — $T_t = 216,592 \text{ K} = -56,56 \text{ °C}$, $p_t = 5,1795 \text{ bar} = 5,112 \text{ atm}$. 1 atm está ABAIXO: fechar a válvula é o que tornou o líquido possível, e o sólido teve de subir 21,91 K antes de haver líquido.
 - o manômetro como termômetro — a agulha passou a marca de 1000 psi = 68,95 bar, e essa marca vale $T = 301,17 \text{ K} = 28,02 \text{ °C}$ na curva de coexistência: é o PISO da temperatura de dentro, sem termômetro nenhum em cena.
 - ponto crítico do CO_2 — $p_c = 73,773 \text{ bar} = 1070,0 \text{ psi}$ e $T_c = 304,128 \text{ K} = 30,98 \text{ °C}$. A marca de 1000 psi fica 2,96 K ABAIXO do ponto crítico e a agulha está acima dela: a célula estava a menos de 3 K do crítico, e o menisco ainda estava lá — como tinha de estar.

O ponto triplo e o ponto crítico, em número

- O percurso da célula no plano $p \times T$: sobe a linha de sublimação, chega ao ponto triplo, segue a linha de vaporização e termina no ponto crítico.
 - ponto triplo do CO_2 — $T_t = 216,592 \text{ K} = -56,56 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_t = 5,1795 \text{ bar} = 5,112 \text{ atm}$. 1 atm está ABAIXO: fechar a válvula é o que tornou o líquido possível, e o sólido teve de subir 21,91 K antes de haver líquido.
 - o manômetro como termômetro — a agulha passou a marca de 1000 psi = 68,95 bar, e essa marca vale $T = 301,17 \text{ K} = 28,02 \text{ }^\circ\text{C}$ na curva de coexistência: é o PISO da temperatura de dentro, sem termômetro nenhum em cena.
 - ponto crítico do CO_2 — $p_c = 73,773 \text{ bar} = 1070,0 \text{ psi}$ e $T_c = 304,128 \text{ K} = 30,98 \text{ }^\circ\text{C}$. A marca de 1000 psi fica 2,96 K ABAIXO do ponto crítico e a agulha está acima dela: a célula estava a menos de 3 K do crítico, e o menisco ainda estava lá — como tinha de estar.
 - Célula fechada: a última interface chega ao ponto crítico exatamente se a densidade média de enchimento for $467,6 \text{ kg/m}^3$; fora disso ela desaparece alguns kelvin antes, pelo topo ou pelo fundo. A previsão é uma FAIXA, e está dita em cena.

- Acima de 30,98 °C e de 73,773 bar o CO₂ é uma fase fluida única. São condições modestas para um ciclo industrial, e é por isso que ele é usado como fluido de trabalho.

- Acima de 30,98 °C e de 73,773 bar o CO₂ é uma fase fluida única. São condições modestas para um ciclo industrial, e é por isso que ele é usado como fluido de trabalho.
- A figura e os números de projeto (300 MW nas duas turbinas, razão de tamanho de 1:10) são da fonte citada, não desta aula: aqui está medido o ponto crítico, não o rendimento do ciclo.

- As três curvas de coexistência da água e do CO_2 , traçadas das correlações de referência, e o percurso do enigma sobre elas.

- As três curvas de coexistência da água e do CO_2 , traçadas das correlações de referência, e o percurso do enigma sobre elas.
 - (a) Trace $\log_{10} p$ contra T para as duas substâncias, com ponto triplo e ponto crítico marcados.

- As três curvas de coexistência da água e do CO_2 , traçadas das correlações de referência, e o percurso do enigma sobre elas.
 - (a) Trace $\log_{10} p$ contra T para as duas substâncias, com ponto triplo e ponto crítico marcados.
 - (b) Desenhe a isóbara de 1 atm e leia as travessias. Esperado: água a 273,15 K e 373,12 K; CO_2 com uma só, em 194,69 K.

- As três curvas de coexistência da água e do CO_2 , traçadas das correlações de referência, e o percurso do enigma sobre elas.
 - (a) Trace $\log_{10} p$ contra T para as duas substâncias, com ponto triplo e ponto crítico marcados.
 - (b) Desenhe a isóbara de 1 atm e leia as travessias. Esperado: água a 273,15 K e 373,12 K; CO_2 com uma só, em 194,69 K.
 - (c) Sobre a curva do CO_2 , ache a temperatura que corresponde a 1000 psi. Resposta: 28,02 °C — é a marca por onde a agulha do enigma passou, a caminho do ponto crítico.

- As três curvas de coexistência da água e do CO_2 , traçadas das correlações de referência, e o percurso do enigma sobre elas.
 - (a) Trace $\log_{10} p$ contra T para as duas substâncias, com ponto triplo e ponto crítico marcados.
 - (b) Desenhe a isóbara de 1 atm e leia as travessias. Esperado: água a 273,15 K e 373,12 K; CO_2 com uma só, em 194,69 K.
 - (c) Sobre a curva do CO_2 , ache a temperatura que corresponde a 1000 psi. Resposta: 28,02 °C — é a marca por onde a agulha do enigma passou, a caminho do ponto crítico.
- Onde os diagramas de DUAS substâncias entram é a Aula 09, de misturas.

OBRIGADO

James Moraes de Almeida
james.almeida@ilum.cnpem.br

ilum.cnpem.br