

DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E DE TRANSPORTE DA ÁGUA

Marcelo Antônio Veloso
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear CDTN-CNEN/MG
Caixa Postal 1941 Cidade Universitária Pampulha
30161-970 Belo Horizonte Minas Gerais

RESUMO

Este trabalho descreve a função ACQUA, uma rotina escrita na linguagem Fortran 77 para micro-computador, que se destina ao cálculo de propriedades termodinâmicas da água nas faixas de pressão e de temperatura de interesse industrial. As propriedades - pressão, temperatura, volume específico, entropia, entalpia, calor específico, viscosidade, condutividade térmica e tensão superficial - são determinadas com formulações reconhecidas pela IAPS. A função ACQUA reproduz valores apresentados nas tabelas de vapor de uso corrente e poderia ser útil àqueles que lidam com simulações analíticas que requerem o conhecimento das propriedades da água.

INTRODUÇÃO

Duas formulações para a determinação das propriedades termodinâmicas da água leve têm sido reconhecidas e recomendadas pela Associação Internacional para as Propriedades do Vapor (*International Association for the Properties of Steam - IAPS*). IAPS é uma organização internacional sem fins lucrativos, com mais de 65 anos de existência, cujos objetivos são formular e padronizar dados e coordenar novas pesquisas sobre a água, vapor e soluções aquosas, tendo em vista a aplicação científica e industrial. Uma visão geral do atual estágio de conhecimento sobre as propriedades termodinâmicas da água é dada nos trabalhos apresentados na 11ª Conferência Internacional sobre Propriedades do Vapor, realizada em Praga em 1989. Esses trabalhos foram reunidos e publicados por Pichal e Sifner (1990).

A primeira das formulações, denominada Formulação de 1967 do IFC (*International Formulation Committee*) para Uso Industrial, utilizada na geração das bem-conhecidas tabelas de vapor 1967 *ASME Steam Tables* (Meyer et al. 1968) e *Properties of Water and Steam in SI-Units* (Schmidt 1981), constitui ainda hoje a base de inúmeros programas de computador usados em simulações termo-hidrodinâmicas da engenharia industrial. A segunda formulação, referida como Formulação de 1984 da IAPS para as Propriedades da Substância Água Comum para Uso Científico e Industrial, publicada por Haar et al. (1984), sintetiza os resultados das mais recentes investigações acerca das propriedades da água.

A formulação de 1967 compreende várias subformulações aplicáveis a sub-regiões delimitadas por intervalos definidos de pressão e temperatura. As variáveis independentes das subformulações são o par pressão e temperatura e o par volume específico e temperatura. Nas sub-regiões de interesse industrial, a formulação é expressa por relações que descrevem as funções de Gibbs do líquido e do vapor, de modo que as propriedades são determinadas em termos da pressão e da temperatura, que são as variáveis termodinâmicas independentes comumente encontradas em problemas da termo-fluidodinâmica. A formulação inclui uma relação para a linha de saturação.

A formulação de 1984 é expressa por uma única função de Helmholtz que descreve as propriedades em termos da densidade (ou volume específico) e da temperatura. A função tem um número relativamente reduzido de coeficientes, é contínua em todas as suas derivadas e se aplica ao intervalo de pressão de 0 a 30.000 bar e ao intervalo de temperatura de 260 a 2.500 K.

A determinação das propriedades em função da pressão e da temperatura com a formulação de 1984 requer a utilização de algoritmos iterativos que podem consumir substancial tempo de processamento, o que é indesejável quando se visa o uso desses algoritmos dentro de outros procedimentos iterativos ou

quando se deseja avaliar o desempenho de unidades térmicas em tempo real. Spencer e McClintock (1990) mostram que o tempo de execução dispendido na determinação, em computador de grande porte, da entalpia, entropia e pressão em função do volume específico e temperatura com formulação de 1984 é cerca de 1,6 vezes o tempo requerido na determinação da entalpia, entropia e volume específico em função da pressão e temperatura com a formulação de 1967.

Compatibilizar simplicidade, precisão e tolerável tempo de processamento não é uma tarefa simples quando se propõe a desenvolver rotinas computacionais para o cálculo de propriedades termodinâmicas. A alternativa que geralmente se adota é a utilização de formulações simplificadas, mesmo que isso venha acarretar perdas previsíveis na precisão dos resultados e restrições nos intervalos de aplicação das formulações. Por estas razões, a formulação de 1967 continua sendo utilizada e se mantém reconhecida pela IAPS como uma teoria aceitável à aplicação industrial.

A função ACQUA, escrita na linguagem Fortran 77 para microcomputadores do tipo IBM-PC, destina-se ao cálculo de propriedades termodinâmicas da água nos estados líquido e de vapor, nas faixas de pressão e de temperatura de interesse de várias áreas da engenharia industrial.

As propriedades calculadas pela função ACQUA incluem a pressão, temperatura, volume específico, entropia específica, entalpia específica, calor específico isobárico, viscosidade dinâmica, condutividade térmica e tensão superficial. Estas propriedades podem ser determinadas em função dos seguintes pares de variáveis independentes: (pressão, temperatura), (pressão, volume específico), (pressão, entropia específica), (pressão, entalpia específica), (temperatura, volume específico), (temperatura, entropia específica) e (temperatura, entalpia específica). As propriedades saturadas são calculadas em função da pressão ou da temperatura de saturação.

O volume específico, entropia específica, entalpia específica e calor específico isobárico são determinados com a formulação de 1967 do IFC. A viscosidade dinâmica, condutividade térmica e tensão superficial são obtidas de relações reconhecidas pela IAPS.

FORMULAÇÃO DE 1967 DO IFC

Na formulação preparada pelo IFC, as relações que descrevem as propriedades termodinâmicas da água são aplicáveis à região delimitada pela faixa de temperatura de 0,01°C a 800°C e pela faixa de pressão da pressão zero a 1000 bar. Esta região é dividida em seis sub-regiões, como ilustra o diagrama p-t da Figura 1. As sub-regiões 1 e 4 correspondem ao estado líquido, e as sub-regiões 2 e 3 correspondem ao estado de vapor. As sub-regiões 5 e 6 referem-se aos estados conjugados de saturação, nos quais as fases líquida e de vapor coexistem em equilíbrio. A função $p_x(t)$, chamada de função K,

representa a linha de saturação; e a função $p_L(t)$, denominada função L, descreve o contorno entre as sub-regiões 2 e 3. Deve-se notar que o gráfico mostrado na figura está fora do escala.

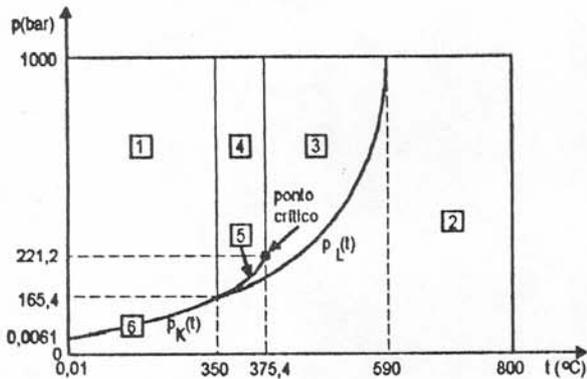


Figura 1: Sub-regiões do IFC

As relações termodinâmicas propostas pelo IFC para as sub-regiões 1 e 2 têm a pressão e a temperatura como variáveis independentes. Nas sub-regiões 3 e 4 as variáveis independentes são o volume específico e a temperatura. Esta mudança na forma do relacionamento entre as variáveis termodinâmicas, associada à descontinuidade nos contornos das sub-regiões e à complexidade das equações que descrevem as propriedades, dificulta sobremaneira o desenvolvimento de uma rotina computacional simples capaz de prever as propriedades termodinâmicas nas várias sub-regiões. Por razões computacionais, portanto, somente as sub-regiões 1, 2 e 6 encontram-se programadas na função ACQUA. Assim, a função é aplicável aos seguintes intervalos de pressão e de temperatura:

Sub-região 1 (líquido)

$$p_s \leq p \leq 1000 \text{ bar e } 0,01^\circ\text{C} \leq t \leq 350^\circ\text{C}$$

Sub-região 2 (vapor)

$$0,006112 \text{ bar} \leq p \leq p_{\max} \text{ e } 0,01^\circ\text{C} \leq t \leq 800^\circ\text{C}$$

onde p_{\max} é igual ao mínimo de $(p_s, p_L, 1000 \text{ bar})$, $p_s = p_K(t)$ é a pressão de vapor correspondente à temperatura t , e p_L é a pressão ao longo da linha de contorno entre as sub-regiões 2 e 3. Os limites inferiores de pressão e de temperatura referem-se aos valores destas variáveis no ponto triplice.

Em razão da limitação de espaço, as relações utilizadas no desenvolvimento da função ACQUA não são apresentadas neste trabalho. As equações que descrevem as propriedades termodinâmicas conforme a formulação de 1967 do IFC podem ser encontradas em apêndices nas tabelas de vapor preparadas por Meyer et al. (1968) e Schmidt (1981). As equações usadas na determinação da viscosidade dinâmica, condutividade térmica e tensão superficial são descritas por Schmidt (1981) e em publicações oficiais da IAPS (1975, 1976 e 1977).

PROCEDIMENTO NUMÉRICO

A formulação de 1967 do IFC para as sub-regiões 1 e 2 expressa as propriedades termodinâmicas – volume específico, entropia específica e entalpia específica – em função da pressão e da temperatura. Portanto, considerando-se a pressão e a temperatura como variáveis independentes, os valores das propriedades mencionadas são obtidos por substituição direta. Por outro lado, se a pressão juntamente com o volume específico, entropia específica ou entalpia específica constituem o par de variáveis independentes, a obtenção do valor da temperatura requer a utilização de método numérico iterativo. Similarmente, um procedimento iterativo é também necessário para se obter o valor da pressão quando a temperatura juntamente com o volume específico, entropia específica ou entalpia específica constituem o par de variáveis independentes.

Considerando-se a pressão p e a variável termodinâmica x (volume específico, entropia específica ou entalpia específica) como um par de variáveis independentes, a determinação da temperatura requer a solução de

$$F(t) = x - f(p, t) = 0,$$

onde $f(p, t)$ é a relação funcional da variável x . Analogamente, quando se tem t e x como variáveis independentes, a pressão é obtida de

$$F(p) = x - f(p, t) = 0.$$

Na função ACQUA, o cálculo de t ou p nestas equações é efetuado com o método iterativo de Brent (1971) para determinação de raízes de equações, implementado com um esquema de interpolação hiperbólica. As tolerância de convergência da pressão e da temperatura foram fixadas como 10^{-5} bar e 10^{-50} °C, respectivamente. Seguindo a determinação iterativa da pressão ou da temperatura, o cálculo das propriedades desconhecidas é feito por substituição do par (p, t) nas equações correspondentes às propriedades.

A avaliação das propriedades ao longo da linha de saturação (sub-região 6) requer a especificação de apenas uma variável independente, qual seja, a pressão ou a temperatura. A função K, representada na Figura 1, expressa a pressão de saturação, p_s , em função da temperatura de saturação, t_s . A pressão de saturação correspondente a uma dada temperatura pode ser obtida por substituição direta do valor da temperatura na função K. O método iterativo de Newton-Raphson aplicado à função K é usado para se determinar a temperatura de saturação correspondente a uma dada pressão. Nesse procedimento iterativo, a temperatura de saturação é calculada com uma tolerância de 10^{-100} °C. Por fim, substituindo-se o par (p_s, t_s) nas equações para as sub-regiões 1 e 2, obtêm-se as propriedades do líquido e do vapor na linha de saturação.

DESCRIÇÃO DA FUNÇÃO ACQUA

A função ACQUA é definida pelo comando Fortran

FUNCTION ACQUA(IV, V1, V2, Q, LO, IERROR)

onde IV, V1, V2 e LO são argumentos de entrada; Q e IERROR são argumentos de saída. De forma resumida, estes argumentos têm os seguintes significados:

- IV – Índice das propriedades.
- V1, V2 – Variáveis independentes.
- Q – Vetor das propriedades, de dimensão Q(9).
- LO – Unidade lógica do arquivo de saída.
- IERROR – Indicador de erros na função.

O argumento inteiro IV é constituído de três dígitos sob a forma IJK: IV = IJK (positivo) para o líquido e IV = -IJK (negativo) para o vapor. Os dígitos I, J e K são definidos a seguir:

- I – Índice de identificação da primeira variável independente.
 - = 1, V1 é pressão.
 - = 2, V1 é temperatura.
- J – Índice de identificação da segunda variável independente. O dígito J não pode ser igual ao dígito I.
 - = 0, as propriedades são calculadas na linha de saturação como função de V1. Neste caso, a variável V2 não é utilizada e pode ser feita igual a zero.
 - = 1, V2 é pressão.
 - = 2, V2 é temperatura.
 - = 3, V2 é volume específico.
 - = 4, V2 é entropia específica.
 - = 5, V2 é entalpia específica.

K - Índice de identificação das propriedades a serem calculadas. Excetuando-se $J = K = 0$, o dígito K não pode ser igual aos dígitos I e J.

- = 0, se todas as propriedades serão calculadas. As variáveis de entrada V1 e V2 e as propriedades calculadas retornam armazenadas no vetor Q.
- = 1, retorna a pressão como valor da função.
- = 2, retorna a temperatura como valor da função.
- = 3, retorna volume específico como valor da função.
- = 4, retorna entropia como valor da função.
- = 5, retorna entalpia como valor da função.
- = 6, retorna calor específico como valor da função.
- = 7, retorna viscosidade como valor da função.
- = 8, retorna condutividade térmica como valor da função.
- = 9, retorna tensão superficial como valor da função.

À saída, as variáveis de entrada V1 e V2 e as propriedades calculadas são armazenadas no vetor Q de acordo com a seqüência apresentada a seguir, onde se inclui a definição das unidades das propriedades à entrada e à saída da função:

- Q(1) = pressão, bar
- Q(2) = temperatura, °C
- Q(3) = volume específico, m³/kg
- Q(4) = entropia específica, J/kg.K
- Q(5) = entalpia específica, J/kg
- Q(6) = calor específico isobárico, J/kg.K
- Q(7) = viscosidade dinâmica, kg/m.s
- Q(8) = condutividade térmica, W/m.K
- Q(9) = tensão superficial, N/m

O argumento inteiro LO é o número da unidade lógica associada ao arquivo de saída especificado pelo usuário através do comando OPEN. À saída, esse arquivo poderá conter mensagens acerca de anormalidades ocorridas na função.

O argumento inteiro IERROR retornará com um dos seguintes valores:

- IERROR = 0, se nenhuma anormalidade foi detectada.
- IERROR = 1, índice de propriedades IV é inválido.
- IERROR = 2, pressão fora da faixa de validade.
- IERROR = 3, temperatura fora da faixa de validade.
- IERROR = 4, falha nos procedimentos iterativos.

O valor de uma propriedade é atribuído ao nome simbólico ACQUA somente se $K \neq 0$. Neste caso, ACQUA recebe o mesmo valor atribuído a Q(K), ou seja, $ACQUA = Q(K)$.

Se a função é referenciada, por exemplo, sob a forma

$$X = ACQUA(I,P,T,PROP,L,IER),$$

os valores inicialmente atribuídos aos nome simbólicos I, P, T e L (que correspondem respectivamente aos argumento IV, V1, V2 e LO) não são alterados durante a execução da função. O mesmo não acontece com os valores atribuídos aos nome simbólicos PROP e IER, correspondentes aos argumentos Q e IERROR.

A seguir, como ilustração, são apresentados três exemplos de chamadas à função ACQUA.

Exemplo 1

$$H = ACQUA(125, 100.0, 200.0, Q, 6, IERROR)$$

Determina-se a entalpia específica da água no estado líquido à pressão de 100,0 bar e à temperatura de 200,0°C. A entalpia específica, em J/kg, retorna como valor da função. À saída, as variáveis Q(1), Q(2) e Q(5) conterão os valores da pressão, da temperatura e da entalpia específica, respectivamente. A unidade lógica nº 6 está associada ao arquivo de saída. O argumento IERROR retornará certamente igual a zero, indicando que o cálculo foi realizado com sucesso.

Exemplo 2

$$X = ACQUA(-240, 500.0, 6284.3, Q, 6, IERROR)$$

São calculadas as propriedades do vapor à temperatura de 500,0°C e entropia específica de 6284,3 J/kg.K. O estado de vapor é indicado pelo sinal menos. As propriedades retornam

armazenadas no vetor Q conforme a seqüência descrita anteriormente nesta seção. Neste exemplo, como $K = 0$, o valor atribuído ao nome simbólico ACQUA é irrelevante.

Exemplo 3

$$CPF = ACQUA(206, 100.0, 0.0, Q, 6, IERROR)$$

Calcula-se o calor específico isobárico no estado de líquido saturado correspondente à temperatura de 100,0°C. O calor específico retorna como valor da função e também armazenado em Q(6).

LIMITAÇÕES DA FUNÇÃO ACQUA

Além das restrições impostas pelos intervalos de validade das equações que descrevem as propriedades termodinâmicas da água, a função ACQUA apresenta três outras limitações relacionadas às opções IV = 13K, IV = 24K e IV = 25K.

Limitação da opção IV = 13K

Esta opção permite a determinação das propriedades do líquido em função da pressão e do volume específico. A temperatura t , necessária à constituição do par (p,t) , a partir do qual as demais propriedades são calculadas, é obtida como solução da equação transcendente $F(t) = v - v(p,t) = 0$. Para cada par (p,v) , esta equação apresenta duas raízes na faixa de temperatura da sub-região 1, estando a primeira raiz no intervalo $0^\circ\text{C} < t < 5^\circ\text{C}$. Para assegurar que $F(t)$ tenha uma única raiz, este intervalo é descartado na função ACQUA. Portanto, em se utilizando esta opção, as temperaturas previstas por ACQUA estarão no intervalo $5^\circ\text{C} \leq t \leq 350^\circ\text{C}$.

Limitação da opção IV = 24K

Com esta opção, a função ACQUA calcula as propriedades do líquido em função da temperatura e da entropia específica. Sendo dados t e s , a pressão pode ser obtida resolvendo-se a equação transcendente $F(p) = s - s(p,t) = 0$, que poderá ter duas raízes se a temperatura estiver compreendida entre 0°C e $4,687^\circ\text{C}$. Para se evitar a duplicidade de raízes, o intervalo de temperatura nesta opção foi estabelecido como $4,687^\circ\text{C} \leq t \leq 350^\circ\text{C}$. A especificação de temperaturas fora deste intervalo causará a interrupção dos cálculos e uma mensagem de erro constará no arquivo de saída.

Limitação da opção IV = 25K

Esta opção permite calcular as propriedades do líquido em função da temperatura e da entalpia específica. A pressão é obtida como solução da equação $F(p) = h - h(p,t)$. Esta equação, dependendo do valor da entalpia específica, pode ter uma ou duas raízes no intervalo $247,759^\circ\text{C} \leq t \leq 335,322^\circ\text{C}$. No caso da existência de duas raízes distintas para um dado par (t,h) , a função determina somente a pressão compreendida entre a pressão de saturação à temperatura t , $p_s(t)$, e a pressão, $p(t)$, dada pela expressão

$$p(t) = p_c (420340,0296 b^7 + 485114,8955 b^6 + 243112,1890 b^5 + 69185,81749 b^4 + 12165,46517 b^3 + 1330,986803 b^2 + 111,0930995 b + 8,360862988),$$

onde $b = \ln(T/T_c)$, e p_c e T_c são a pressão e a temperatura do ponto crítico, respectivamente. As pressões $p_s(t)$ e $p(t)$ encontram-se representadas graficamente na Figura 2. O polinômio acima relaciona os pares (p,t) para os quais a entalpia $h(p,t=\text{const.})$ é mínima, ou seja, $(\partial h/\partial p)_t = 0$. Se a pressão calculada pela função ACQUA é maior que pressão dada pelo polinômio, então $F(p) = 0$ tem uma única raiz no intervalo $247,759^\circ\text{C} \leq t \leq 335,322^\circ\text{C}$. Recomenda-se muito cuidado na utilização desta opção no intervalo de temperatura mencionado. A função não emite qualquer mensagem de advertência acerca da existência da segunda raiz.

CONCLUSÕES

A função ACQUA fundamenta-se nas relações aplicáveis às sub-regiões 1, 2 e 6 propostas pelo IFC. Conseqüentemente, a função reproduz os valores das propriedades da água para estas sub-regiões descritos nas tabelas de uso corrente, como "1967 ASME Steam Tables" e "Properties of Water and Steam in SI-Units", elaboradas à luz da formulação de 1967 do IFC.

Não obstante limitada às sub-regiões mencionadas, a função ACQUA cobre - em termos de faixas de pressão e de temperatura, e de combinações de variáveis independentes - uma ampla variedade de problemas das áreas da engenharia industrial, nas quais se faz necessária a determinação das propriedades termodinâmicas da água.

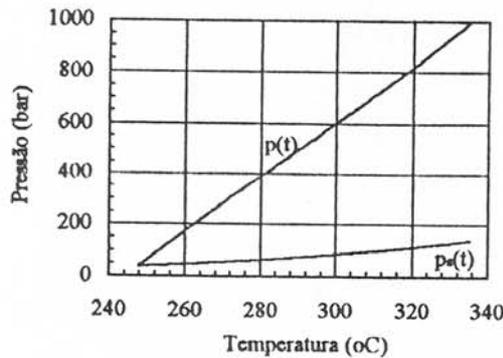


Figura 2: Pressões $p_s(t)$ e $p(t)$

REFERÊNCIAS

- Brent, R.P., "An Algorithm with Guaranteed Convergence for Finding a Zero of a Function", The Computer Journal, Vol. 14, No.4, pp. 422-425, 1971.
- Haar, L. et al., "NBS/NRC Steam Tables", Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1984.

- International Association for the Properties of Steam (IAPS), "Release on Dynamic Viscosity of Water Substance", National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1975.
- International Association for the Properties of Steam (IAPS), "Release on Surface Tension of Water Substance", National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1976.
- International Association for the Properties of Steam (IAPS), "Release on Thermal Conductivity of Water Substance", National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1977.
- Meyer, C.A. et al., "1967 ASME Steam Tables", The American Society of Mechanical Engineering, New York, 1968.
- Pichal M. e Sifner, O., "Properties of Water and Steam", Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1990.
- Schmidt, E., "Properties of Water and Steam in SI-Units", Springer-Verlag, München, 1981.
- Spencer, R.C. e McClintock, R.B., "Steam Properties Formulations in Industrial Calculations", In: Pichal M. e Sifner, O., "Properties of Water and Steam", Hemisphere Publishing Corporation, New York, pp. 263-270, 1990.

ABSTRACT

This work describes the ACQUA function, a computing routine written in Fortran 77 language for Personal Computer, which is designed to calculate thermophysical properties of water and steam in the pressure and temperature ranges of industrial interest. The properties - pressure, temperature, specific volume, entropy, enthalpy, isobaric specific heat, dynamic viscosity, thermal conductivity and surface tension - are determined with formulations recognized by the International Association for the Properties of Steam. The ACQUA function reproduces property values presented in steam tables of worldwide use and should be useful to those who deal with analytical simulations that require the knowledge of water properties.