

Relações Termodinâmicas

Primeira parte

Introdução

- Introdução de relações termodinâmicas
 - Avaliar propriedades como u , h , s a partir de propriedades mensuráveis facilmente (T , P , m , v)
- Relações termodinâmicas:
 - Equações de estado
 - Tabelas termodinâmicas
- Compreensão de como são montadas tabelas termodinâmicas
- Obtenção de Eqs. de Estado quando nos afastamos da hipótese de gás perfeito

Relações P-v-T e Equações de Estado

- Para conhecermos u , h e s , é possível se conhecermos as relações P-v-T da substância
- As relações p-v-T podem ser expressas de 3 formas
 - Tabelas
 - Gráficos
 - Eqs. de Estado

Equações de Estado

- Quando nos afastamos de um gás perfeito, normalmente utilizamos um Fator de Compressibilidade Z

$$Z = p\bar{v}/RT.$$

- Z pode ser determinado a partir de P_r - v_r - T_r e uso de tabelas
- $Z=1$ para gás perfeito
- Podemos também tentar encontrar uma expressão analítica para Z

- Por exemplo: expansão em série de potências em v

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{\bar{v}} + \frac{C(T)}{\bar{v}^2} + \frac{D(T)}{\bar{v}^3} + \dots$$

- Onde os coeficientes são calculados a partir de modelos descrevendo as forças de interação entre as moléculas

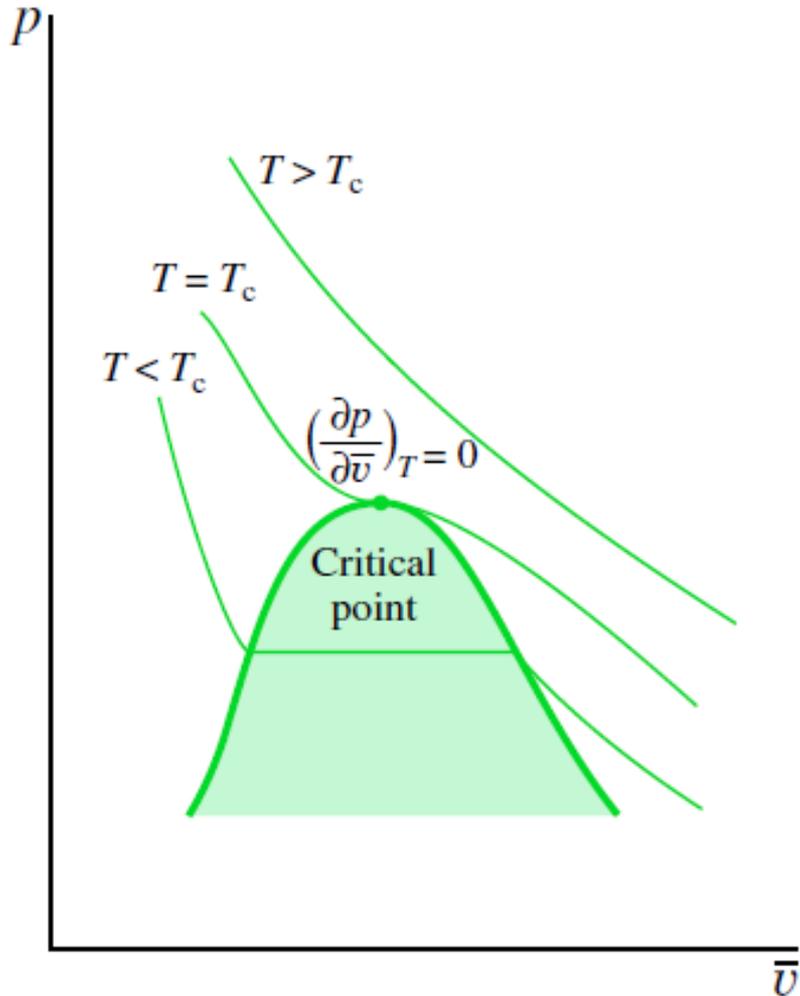
Exemplo: Equação de Van der Waals

- Van der Waals:
 - Levou em consideração volume ocupado por cada molécula e forças de atração entre moléculas

$$P = \frac{\overline{RT}}{\overline{v} - b} - \frac{a}{\overline{v}^2}$$

- Se $a=b=0$, lei dos gases perfeitos
- As ctes 'a' e 'b' devem ser determinadas:
 - Fazendo ajustes com dados P-v-T
 - Estes ajustes devem ser feitos para cada região de interesse
 - Podem ser feitos apenas para o ponto crítico
 - Perdemos precisão, mas a equação fica simples

Equação de Van der Waals



Pto. Crítico => Pto. de inflexão

=> Derivadas nulas (1ª e 2ª)

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{v}^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \bar{v}}\right)_T = 0$$

Equação de Van der Waals

Para o pto. crítico

$$p_c = \frac{\bar{R}T_c}{\bar{v}_c - b} - \frac{a}{\bar{v}_c^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{v}}\right)_T = -\frac{\bar{R}T_c}{(\bar{v}_c - b)^2} + \frac{2a}{\bar{v}_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{v}^2}\right)_T = \frac{2\bar{R}T_c}{(\bar{v}_c - b)^3} - \frac{6a}{\bar{v}_c^4} = 0$$

A solução deste sistema fornece:

$$a = \frac{27}{64} \frac{\bar{R}^2 T_c^2}{p_c}$$

$$b = \frac{\bar{R}T_c}{8p_c}$$

$$\bar{v}_c = \frac{3}{8} \frac{\bar{R}T_c}{p_c}$$

Equação de Van der Waals

A eq. de Van der Waals pode ser escrita na forma:

$$Z = p\bar{v}/\bar{R}T$$

Neste caso:

$$Z = \frac{v'_R}{v'_R - 1/8} - \frac{27/64}{T_R v'_R}$$

Onde:

$$v'_R = p_c \bar{v} / \bar{R} T_c$$

Ou ainda:

$$Z^3 - \left(\frac{p_R}{8T_R} + 1 \right) Z^2 + \left(\frac{27p_R}{64T_R^2} \right) Z - \frac{27p_R^2}{512T_R^3} = 0$$

$$T_R = T/T_c$$

$$P_R = P/P_c$$

Outro exemplo: Equação de Redlich-Kwong

- De natureza empírica
 - Não fez argumentação sobre forças inter-moleculares
 - Mais precisa que Eq. de Van der Waals

$$P = \frac{\bar{R}T}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}(\bar{v} + b)T^{1/2}}$$

- E, seguindo mesmo procedimento anterior:

$$a = a' \frac{\bar{R}^2 T_c^{5/2}}{P_c}$$

$$b = b' \frac{\bar{R}T_c}{P_c}$$

$$a' = 0.42748$$

$$b' = 0.08664$$

$$Z = \frac{v'_R}{v'_R - b'} - \frac{a'}{(v'_R + b')T_R^{3/2}}$$

Derivação de Relações Termodinâmicas

- OBS: derivada total e relação entre derivadas parciais
 - Para $z = z(x,y)$:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

- E, para $z \in C^2$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

- Teorema de Schwartz

Derivação de Relações Termodinâmicas

- Eqs. Tds
$$du = T ds - p dv$$
$$dh = T ds + v dp$$

- Função de Helmholtz
$$\psi = u - Ts$$

- Função de Gibbs
$$g = h - Ts$$

- Das funções e eqs. anteriores, obtém-se

$$d\psi = -p dv - s dT$$

$$dg = v dp - s dT$$

Derivação de Relações Termodinâmicas

$$u = u(s, v)$$
$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v$$
$$-p = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s$$

$$h = h(s, p)$$
$$T = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p$$
$$v = \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s$$

$$\psi(v, T)$$
$$-p = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v} \right)_T$$
$$-s = \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_v$$

$$g(T, p)$$
$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T$$
$$-s = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p$$

Derivação de Relações Termodinâmicas

Ainda, de du , dh , $d\Psi$ e dg , é possível obter as Relações de Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$$

Derivação de Relações Termodinâmicas

Finalmente, como T, P, v e s aparecem em pares de equações mostradas anteriormente, podemos obter:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p$$

Basic relations:

from $u = u(s, v)$

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \quad (11.24)$$

$$-p = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s \quad (11.25)$$

from $\psi = \psi(v, T)$

$$-p = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v} \right)_T \quad (11.28)$$

$$-s = \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_v \quad (11.29)$$

from $h = h(s, p)$

$$T = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p \quad (11.26)$$

$$v = \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s \quad (11.27)$$

from $g = g(T, p)$

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T \quad (11.30)$$

$$-s = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p \quad (11.31)$$

Maxwell relations:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v \quad (11.32)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p \quad (11.33)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \quad (11.34)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \quad (11.35)$$

Additional relations:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p$$

(11.36)

Variação com mudança de fase

Para variação líq. Saturado para vapor saturado a $T = \text{cte}$

$$dh = T ds \quad \Rightarrow \quad s_g - s_f = \frac{h_g - h_f}{T}$$

$$h = u + pv \quad \Rightarrow \quad u_g - u_f = h_g - h_f - p(v_g - v_f)$$

Pois $P = \text{cte}$ se $T = \text{cte}$ na mudança de fase

Equação de Clapeyron: derivação utiliza relação de Maxwell abaixo

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}}$$

Pois P depende apenas de T na mudança de fase

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}}$$

Variação com mudança de fase

$$s_g - s_f = \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} (v_g - v_f)$$

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{h_g - h_f}{T(v_g - v_f)}$$

Equação de Clapeyron

Se $v_f \ll v_g$ e v_g for aproximado por gás ideal:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{h_g - h_f}{RT^2/p}$$

$$\left(\frac{d \ln p}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{h_g - h_f}{RT^2}$$

Equação de Clausius -Clapeyron

Sem mudança de fase

$$s = s(T, v) \quad ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$$

Com Maxwell

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

$$u = u(T, v) \quad du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

com $c_v = (\partial u / \partial T)_v$

$$du = c_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

Inserindo em $du = T ds - p dv$

$$\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] dv = \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v - c_v \right] dT$$

Sem mudança de fase

E como v e T podem variar de forma independente

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

OBS: podemos agora provar que para **gás perfeito, $u=u(T)$** .

Para gás perfeito: $p = RT/v \Rightarrow (\partial p/\partial T)_v = R/v$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = T\left(\frac{R}{v}\right) - p = p - p = 0$$

Sem mudança de fase

Podemos ainda obter 2 equações adicionais:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

$$\downarrow$$
$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T}$$

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

$$du = c_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

$$\downarrow$$
$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$$

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv$$

Sem mudança de fase

$$s = s(T, p) \quad ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp$$

Com Maxwell

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

$$h = h(T, p) \quad dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp$$

com $c_p = (\partial h / \partial T)_p$

$$dh = c_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp$$

Inserindo em $dh = T ds + v dp$

$$\left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp = \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p - c_p \right] dT$$

Sem mudança de fase

E como P e T podem variar de forma independente

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

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Sem mudança de fase

Podemos ainda obter 2 equações adicionais:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$



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

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

$$dh = c_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp$$



$$\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp$$