### A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas Relações Gerais

Prof. C. Naaktgeboren, PhD



https://github.com/CNThermSci/ApplThermSci Compiled on 2020-12-07 21h08m22s UTC





Prof. C. Naaktgeboren, PhD A.07

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações das Propriedades u, h, s, c<sub>P</sub> e c<sub>V</sub>

Relações para du, dh e ds

#### Relações para a Energia Interna – I

Tomando-se u: u(T, v), tem-se termos em dT e em dv:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T} dv \qquad \neg$$

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

Tomando-se s:s(T,v), tem-se termos em dT e em dv:

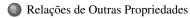
$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T} dv.$$







- Relações para du, dh e ds
- Relações para Calores Específicos



- Relações Isentrópicas k e c
- Coeficientes  $\mu$  na forma  $(\partial T/\partial P)_{\dot{0}}$





Prof. C. Naaktgeboren, PhD A.

A.07.01 - Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações das Propriedades u, h, s, c<sub>P</sub> e c<sub>v</sub> Relações de Outras Propriedades Relações para du, dh e ds Relações para Calores Específic

# Relações para a Energia Interna – II

Tomando du = Tds - Pdv e agrupando termos em dT e em dv:

$$du = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v} dT + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T} - P\right] dv, \quad \text{que \'e}$$

$$du = c_{v} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T} dv.$$





#### Relações para a Energia Interna – III

Igualando os coeficientes de dT e dv:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\nu} = \frac{c_{\nu}}{T},$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - P.$$





rof. C. Naaktgeboren, Ph

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações das Propriedades u, h, s, c<sub>P</sub> e c<sub>V</sub>

Relações para du, dh e ds Relações para Calores Específico

#### Relações para a Energia Interna – V

Assim, a variação de  $\Delta u_{12} = u_2 - u_1$  entre estados  $(T_2, v_2)$  e  $(T_1, v_1)$  é:

$$\Delta u_{12} = u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT + \int_{v_1}^{v_2} \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv.$$





#### Relações para a Energia Interna – IV

Finalmente, pela Equação de Maxwell baseada na energia de Helmholtz, tem-se:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - P,$$
$$= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P.$$

O que conduz a

$$du = c_{v} dT + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v} - P \right] dv.$$



A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações das Propriedades  $u, h, s, c_P$  e  $c_v$ 

Prof. C. Naaktgeboren, PhD

Relações para du, dh e ds Relações para Calores Específic

#### Relações para a Entalpia – I

Tomando-se h:h(T,P), tem-se termos em dT e em dP:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{P} dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T} dP \qquad \rightarrow$$

$$dh = c_{P} dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T} dP$$

Tomando-se s:s(T,P), tem-se termos em dT e em dP:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP.$$





#### Relações para a Entalpia – II

Tomando dh = Tds + vdP e agrupando termos em dT e em dP:

$$dh = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T + v\right] dP, \quad \text{que \'e}$$

$$dh = c_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP.$$





A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações das Propriedades u, h, s, cP e cv

Relações para du, dh e ds

#### Relações para a Entalpia – IV

Finalmente, pela Equação de Maxwell baseada na energia de Gibbs, tem-se:

$$\left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = T \left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T + v,$$

$$= v - T \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T.$$

O que conduz a

$$dh = c_P dT + \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP.$$





#### Relações para a Entalpia – III

Igualando os coeficientes de dT e dP:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{P} = \frac{c_{P}}{T},$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T} = T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_{T} + v.$$





A.07.01 - Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações das Propriedades u, h, s, cp e cv

## Relações para a Entalpia – V

Assim, a variação de  $\Delta h_{12} = h_2 - h_1$  entre estados  $(T_2, P_2)$  e  $(T_1, P_1)$  é:

$$\Delta h_{12} = h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_P dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP.$$





#### Relações para a Entropia – I

Tomando-se s:s(T,v), como na dedução de du e a relação de Maxwell com base na energia de **Helmholtz**, tem-se:

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

e assim:

$$\Delta s_{12} = s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT + \int_{v_1}^{v_2} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv.$$





Prof. C. Naaktgeboren, PhD A.07.01

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações das Propriedades  $u, h, s, c_P$  e  $c_v$ Relações de Outras Propriedades

Relações para du, dh e ds Relações para Calores Específicos

#### Relações para Calores Específicos – I

Tomando-se  $(\partial M/\partial y)_x = (\partial N/\partial x)_y$  com dz = M dx + N dy partindo de

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

tem-se:

$$\left(\frac{\partial c_{\nu}}{\partial \nu}\right)_{T} = T \left(\frac{\partial^{2} P}{\partial T^{2}}\right)_{\nu}.$$





#### Relações para a Entropia – II

Tomando-se s:s(T,P), como na dedução de dh e a relação de Maxwell com base na energia de Gibbs, tem-se:

$$ds = \frac{c_P}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP,$$

e assim:

$$\Delta s_{12} = s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_P}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP.$$



Prof. C. Naaktgeboren, PhI

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações das Propriedades u, h, s, c<sub>P</sub> e c<sub>v</sub> Relações de Outras Propriedades

Relações para du, dh e ds Relações para Calores Específico

# Relações para Calores Específicos – II

Analogamente, partindo-se de

 $ds = \frac{c_P}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP,$ 

chega-se a:

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P.$$





#### Relações para Calores Específicos – III

Eliminando-se ds de d[s:s(T,v)] = d[s:s(T,P)], chega-se a:

$$dT = \frac{T(\partial P/\partial T)_{\nu}}{c_P - c_{\nu}} d\nu + \frac{T(\partial \nu/\partial T)_P}{c_P - c_{\nu}} dP;$$

tomando-se d[T:T(v,P)], e equacionando coeficientes de dv OU dP, dá:

$$c_{P} - c_{v} = T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v} = -T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P}^{2} \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T}.$$





A.07.01 - Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações das Propriedades u, h, s, cp e cv

#### Relações para Calores Específicos – V

Então, a diferença de calores específicos pode ser expressa pela relação de Mayer:

$$c_P - c_v = \frac{vT\beta^2}{\kappa_T},$$

pela qual deduz-se:

- $\bigcirc$   $c_P \geqslant c_v$ , por v, T,  $\kappa_T$  e  $\beta^2$  serem positivos;
- $c_P = c_v$  para substâncias incompressíveis, (dv = 0).





#### Relações para Calores Específicos – IV

Sejam a razão de calores específicos,  $\gamma$  e o coeficiente de expansão volumétrica,  $\beta$ :

$$\gamma \equiv \frac{c_P}{c_v}, \quad e \quad \beta \equiv \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P.$$

Sejam a compressibilidade isotérmica,  $\kappa_T$ , e isentrópica,  $\kappa_s$ :

$$\kappa_T \equiv \frac{-1}{\nu} \left( \frac{\partial \nu}{\partial P} \right)_T, \quad \text{e} \quad \kappa_s \equiv \frac{-1}{\nu} \left( \frac{\partial \nu}{\partial P} \right)_s.$$

As propriedades  $(\beta, \kappa_T, \kappa_s)$  são mensuráveis à partir de  $(P, T, \nu)$  e suas variações.





A.07.01 - Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações das Propriedades u, h, s, cP e cv

# Relações para Calores Específicos – VI

Com as novas definições feitas nesta seção, é possível escrever:

$$du = c_v dT + (T\beta/\kappa_T - P) dv,$$

$$dh = c_P dT + v(1 - T\beta) dP,$$

$$ds = (c_v/T) dT + (\beta/\kappa_T) dv, \qquad e$$

$$ds = (c_P/T) dT - v\beta dP.$$





#### Expoente de Expansão Isentrópica – I

Para  $Pv^k = \text{const.}$  em processo isentrópico,  $P \in v$  devem seguir:

$$0 = \frac{dP}{P} + k \frac{dv}{v}.$$

Tomando-se s: s(P, v), para processo isentrópicos, ds = 0, tem-se:

$$ds = 0 = \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_{v} dP + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{P} dv = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{s} dP + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{s} dv,$$





of. C. Naaktgeboren, PhD A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações das Propriedades u, h, s, c<sub>P</sub> e c

Relações Isentrópicas — k e c Coeficientes  $\mu$  na forma  $(\partial T/\partial P)_{\phi}$ 

#### Expoente de Expansão Isentrópica - III

Segue uma expressão para k empregando processos a (v, P)-const.:

$$k = \frac{v}{P} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v}}{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v}} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{P} = \frac{vT\beta}{P\kappa_{T}c_{v}} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{P}.$$





# Relações das Propriedades $u, h, s, c_P$ e $c_v$ Relações de Outras Propriedades

#### Expoente de Expansão Isentrópica - II

Tornando o coeficiente de dP unitário, a definição apropriada de k é:

$$k \equiv \frac{-v}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{s}.$$

Usando as relações cíclica, de reciprocidade e todas as 4 de Maxwell, chega-se em:

$$k = \frac{-v}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \frac{c_P}{c_v},$$

mostrando que em geral,  $k \neq \gamma$ .





f. C. Naaktgeboren, PhD A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações das Propriedades u, h, s, c<sub>P</sub> e c Relações de Outras Propriedade Relações Isentrópicas — k e c Coeficientes  $\mu$  na forma  $(\partial T/\partial F)$ 

#### Velocidade Adiabática do Som – I

Seja  $\mathfrak c$  a velocidade adiabática do som na substância, em m/s. É possível mostrar que:

$$\frac{\mathfrak{c}^2}{1000} \equiv \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T,$$

onde  $\rho \equiv 1/\nu$ , tal que:

$$\frac{\mathfrak{c}^2}{1000} = -v^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{s} = -\gamma v^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T}.$$

O fator de 1000 advém da conversão  $1 \text{ kJ/kg} = 1000 \text{ m}^2/\text{s}^2$ .





# Coefficiente de Joule-Thomson ( $\phi \equiv h$ ) – I

O coeficiente de Joule-Thomson,  $\mu_{JT}$ , ou  $\mu_h$  é definido como:

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h$$
 .

Escoamento permanente, adiabático por restrições são processos isentálpicos; assim:

- Para  $\mu_{JT} > 0$  observa-se efeito de refrigeração no escoamento restrito;
- Para  $\mu_{JT} < 0$  observa-se aumento de temperatura no escoamento restrito;
- ullet Para  $\mu_{JT}=0$  não observa-se variação de temperatura no escoamento restrito.





Prof. C. Naaktgeboren, PhD A.07

A.07.01 - Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações das Propriedades u, h, s, c<sub>P</sub> e c<sub>V</sub>

Relações Isentrópicas — k e c Coeficientes u na forma  $(\partial T/\partial P)$ .

# Coefficiente de Expansão Isentrópica ( $\phi \equiv s$ ) – I





Relações das Propriedades  $u, h, s, c_P \in c_V$ Relações de Outras Propriedades

Relações Isentrópicas — k e c Coeficientes  $\mu$  na forma  $(\partial T/\partial P)_{\phi}$ 

#### Coefficiente de Joule-Thomson ( $\phi \equiv h$ ) – II

Fazendo dh = 0, com  $dh = c_P dT + v(1 - T\beta) dP$ , deduz-se:

$$\mu_{JT} = \frac{v(T\beta - 1)}{c_P} \qquad -$$

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_P} \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right].$$

Por inspeção,  $\mu_{JT} \leq 0$  sempre que  $T\beta \leq 1$ , donde advém a *possibilidade* de aumento ou estabilidade de temperatura no escoamento restrito (e não apenas a refrigeração).





rof, C. Naaktgeboren, PhD

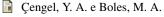
A.07.01 - Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações das Propriedades u, h, s, c<sub>P</sub> e c<sub>v</sub>

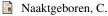
Relações de Outras Propriedades

Relações Isentrópicas — k e c Coeficientes  $\mu$  na forma  $(\partial T/\partial P$ 

## Tópicos de Leitura – I



*Termodinâmica* 7ª *Edição*. **Seções** 12-4 a 12-5. AMGH. Porto Alegre. ISBN 978-85-8055-200-3.



*Thermodynamic Properties Relations (Handout).* **Seções 5 e 6.** Disponibilizado no AVA.



