

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Equação de Clapeyron

Prof. C. Naaktgeboren, PhD



<https://github.com/CNThermSci/ApplThermSci>

Compiled on 2020-12-04 01h30m56s UTC

- Relações nas Mudanças de Fase
 - Equação de Clapeyron
 - Equação de Clausius-Clapeyron

Dedução

Considere a **relação de Maxwell** com base na **energia de Helmholtz**:

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

Em uma **mudança de fase** “1”–“2” a T constante, tem-se $P:P_{sat}(T_{sat})$, assim:

$$\left.\frac{dP}{dT}\right|_{sat} = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T.$$

Dedução (cont.)

Escrevendo s e v na saturação em termos do título x :

$$s(T_{sat}, x) = s_1 + xs_{12} \quad \rightarrow \quad (\partial s)_{T=T_{sat}} = s_{12} dx,$$

$$v(T_{sat}, x) = v_1 + xv_{12} \quad \rightarrow \quad (\partial v)_{T=T_{sat}} = v_{12} dx.$$

Tal que:

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{sat} = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \frac{s_{12}}{v_{12}}.$$

Dedução (cont.)

Utilizando a equação de Gibbs da entalpia, com $dP = 0$ no processo:

$$dh = Tds + vdP = Tds \quad \rightarrow$$

$$h_{12} = T_{sat}s_{12}$$

Levando à Equação de Clapeyron:

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{sat} = \frac{h_{12}}{T_{sat}v_{12}}.$$

Aplicação

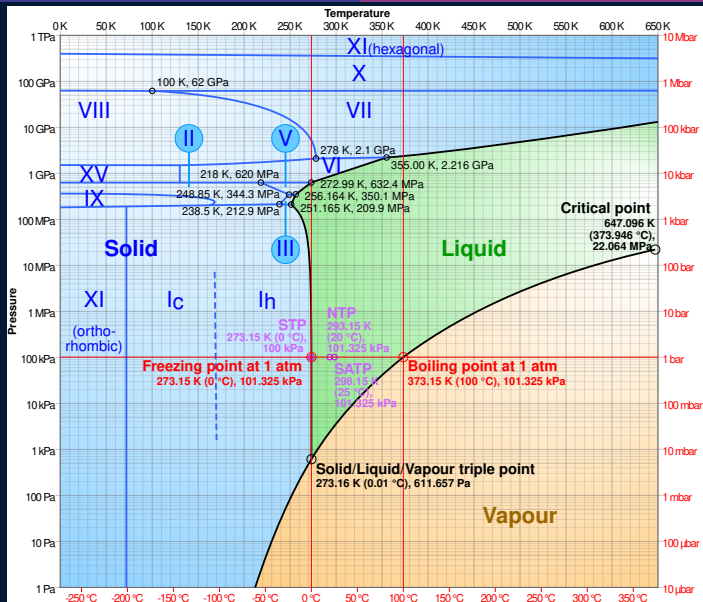
Se “1” for a fase **menos entrópica**, i.e., $s_{12} = s_2 - s_1 > 0$, com

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{sat} = \frac{h_{12}}{T_{sat} v_{12}},$$

então

$$\text{sgn} \left(\left. \frac{dP}{dT} \right|_{sat} \right) = \text{sgn}(v_{12}),$$

porque $h_{12} > 0$ e $T > 0$, com implicações nos **diagramas de fase** de substâncias puras:



Aproximação à Baixas Pressões

Para $v_1 \approx 0$ e vapor saturado como gás ideal, tem-se:

$$\ln \left(\frac{P_{ii}}{P_i} \right)_{sat} \simeq \frac{h_{1v}}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{ii}} \right)_{sat}, \quad (v_1 \approx 0, \text{ gás ideal}).$$

Onde a fase “1” é sól. ou líq. e estados “i” e “ii” são de saturação.

Esta equação, de **Cláusius-Clapeyron**, pode ser usada na determinação da pressão de saturação P_{ii} à partir de um estado de saturação “i” conhecido.

Tópicos de Leitura I



Çengel, Y. A. e Boles, M. A.

Termodinâmica 7ª Edição. Seção 12-3.

AMGH. Porto Alegre. ISBN 978-85-8055-200-3.



Photo by Adolfo Baier from Pexels

www.pexels.com/photo/photo-of-ocean-during-sunset-4618689