

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações Gerais

Prof. C. Naaktgeboren, PhD



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

Compiled on 2020-12-07 21h19m04s UTC



1 Relações das Propriedades u, h, s, c_p e c_v

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

2 Relações de Outras Propriedades

- Relações Isentrópicas — k e c
- Coeficientes μ na forma $(\partial T / \partial P)_\phi$



Relações para a Energia Interna – I

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

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

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

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 a Energia Interna – II

Tomando $du = Tds - Pd v$ e agrupando termos em dT e em dv :

$$du = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - P \right] dv, \quad \text{que é}$$

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



Relações para a Energia Interna – III

Igualando os coeficientes de dT e dv :

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

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

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

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

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 Entalpia – I

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

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \quad \rightarrow$$

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

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 :

$$dh = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T + v \right] dP, \quad \text{que é}$$

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

Relações para a Entalpia – III

Igualando os coeficientes de dT e dP :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \frac{c_P}{T},$$

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

Relações para a Entalpia – IV

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T &= T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T + v, \\ &= v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P. \end{aligned}$$

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 – 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:

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

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:

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

Relações para Calores Específicos – I

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

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

tem-se:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v.$$

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:

$$dT = \frac{T(\partial P/\partial T)_v}{c_P - c_V} dv + \frac{T(\partial v/\partial T)_P}{c_P - c_V} dP;$$

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

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

Relações para Calores Específicos – IV

Sejam a *razão de calores específicos*, γ e o *coeficiente de expansão volumétrica*, β :

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

Sejam a *compressibilidade isotérmica*, κ_T , e *isentrópica*, κ_s :

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

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

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:

- $c_P \geq c_V$, por v, T, κ_T e β^2 serem positivos;
- $c_P - c_V \rightarrow 0$ à medida em que $T \rightarrow 0$;
- $c_P = c_V$ para substâncias incompressíveis, ($dv = 0$).

Relações para Calores Específicos – VI

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

$$du = c_V dT + (T\beta/\kappa_T - P) dv, \quad \text{e}$$

$$dh = c_P dT + v(1 - T\beta) dP, \quad \text{e}$$

$$ds = (c_V/T) dT + (\beta/\kappa_T) dv, \quad \text{e}$$

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

Expoente de Expansão Isentrópica – I

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

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

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

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

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, $k \neq \gamma$.

Expoente de Expansão Isentrópica – III

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

$$k = \frac{v}{P} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v}{\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_P = \frac{vT\beta}{P\kappa_T c_v} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_P.$$

Velocidade Adiabática do Som – I

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

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

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

$$\frac{c^2}{1000} = -v^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s = -\gamma^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T.$$

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

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

O coeficiente de Joule-Thomson, μ_{JT} , ou μ_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;
- Para $\mu_{JT} = 0$ não observa-se **variação de temperatura** no escoamento restrito.

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

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

$$\mu_{JT} = \frac{v(T\beta - 1)}{c_p} \quad \rightarrow$$

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

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).

Coeficiente de Expansão Isentrópica ($\phi \equiv s$)

O coeficiente de expansão isentrópica, μ_s é definido como:

$$\mu_s \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s.$$

Fazendo $ds = 0$, com $ds = (c_p/T) dT - v\beta dP$, deduz-se:

$$\mu_s = \frac{vT\beta}{c_p}.$$

Por inspeção, $\mu_s > 0$ sempre que $\beta > 0$, o que é *quase sempre* o caso.
Assim, expansões isentrópicas *quase sempre* reduzem a temperatura!



Tópicos de Leitura – I



Çengel, Y. A. e Boles, M. A.
Termodinâmica 7ª Edição. Seções 12-4 a 12-5.
AMGH. Porto Alegre. ISBN 978-85-8055-200-3.



Naaktgeboren, C.
Thermodynamic Properties Relations (Handout). Seções 5 e 6.
Disponibilizado no AVA.

