A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas Relações Gerais

Prof. C. Naaktgeboren, PhD



https://github.com/CNThermSci/ApplThermSci Compiled on 2020-12-05 02h18m07s UTC



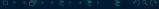


- Relações das Propriedades u, h, s, c_P e c_v
 - Relações para du, dh e ds
 - Relações para Calores Específicos

- 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:

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

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

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 a Energia Interna – II

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

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

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





Relações para a Energia Interna – III

Igualando os coeficientes de dT e dv:

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

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





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:

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

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

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:

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

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

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

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 – 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 = 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 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:

$$c_p - c_v = T \left(rac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left(rac{\partial P}{\partial T} \right)_v = -T \left(rac{\partial v}{\partial T} \right)_P^2 \left(rac{\partial P}{\partial v} \right)_T.$$





Relações para Calores Específicos – IV

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

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

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

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

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:

- $c_p \ge c_v$, por v, T, $\kappa_T \in \beta^2$ serem positivos;
- $c_p c_v \rightarrow 0$ à medida em que $T \rightarrow 0$;
- $c_p = c_v$ para substâncias incompressíveis, (dv = 0).





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.:

$$k = rac{v}{P} rac{\left(rac{\partial P}{\partial T}
ight)_v}{\left(rac{\partial s}{\partial T}
ight)_v} \left(rac{\partial s}{\partial v}
ight)_P = rac{vTeta}{P\kappa_T c_v} \left(rac{\partial s}{\partial v}
ight)_P.$$







Velocidade Adiabática do Som – I

Seja c a vlertelocidade 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 $\rho \equiv 1/v$, 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





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





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.





