

## A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

## Equação de Clapeyron

Prof. C. Naaktgeboren, PhD


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

Compiled on 2020-12-04 19h50m46s UTC



Prof. C. Naaktgeboren, PhD

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

## 1 Relações nas Mudanças de Fase

- Equação de Clapeyron
- Equação de Clausius-Clapeyron



Prof. C. Naaktgeboren, PhD

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

## 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:

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



Prof. C. Naaktgeboren, PhD

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

## Dedução (cont.)

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

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

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

Tal que:

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



Prof. C. Naaktgeboren, PhD

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

## 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

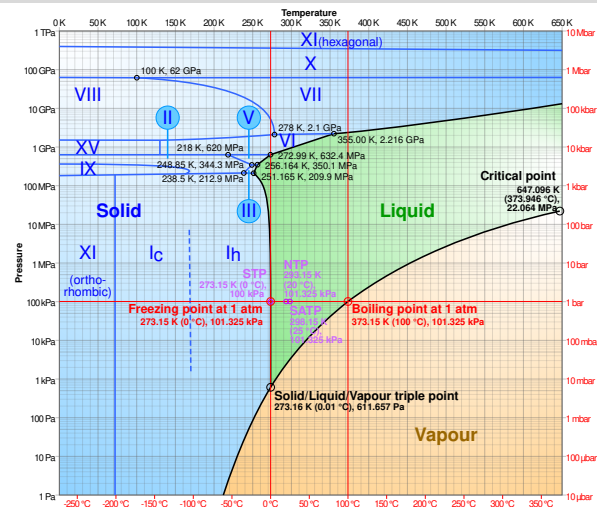
Se “1” for a fase menos entrópica, i.e.,  $s_{12} = s_2 - s_1 > 0$ , com

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

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.



Naaktgeboren, C.

*Thermodynamic Properties Relations (Handout)*. Seção 4.

Disponibilizado no AVA.