A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Equação de Clapeyron

Prof. C. Naaktgeboren, PhD

https://github.com/CNThermSci/ApplThermSci

Compiled on 2020-12-04 01h31m12s UTC

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**:

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

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

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

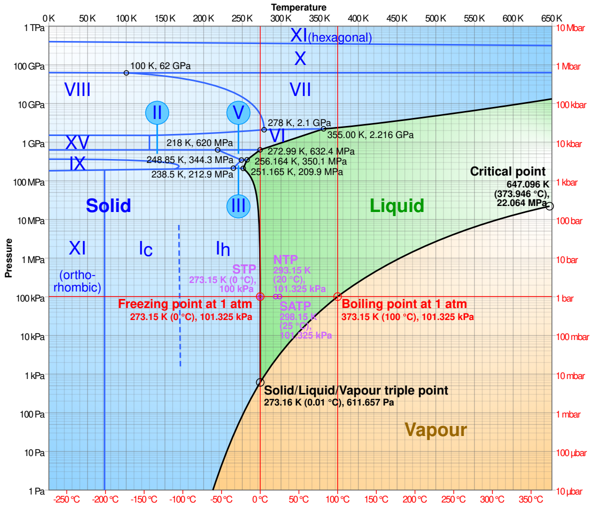
Se "1" for a fase **menos entrópica**, i.e., $s_{12} = s_2 - s1 > 0$, com

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

então

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

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:

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

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.