

## A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

### Relações Gerais

Prof. C. Naaktgeboren, PhD



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

Compiled on 2020-12-07 21h08m22s UTC



Prof. C. Naaktgeboren, PhD

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

- 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  $\mu$  na forma  $(\partial T / \partial P)_\phi$



Prof. C. Naaktgeboren, PhD

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

## 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  $dv$ :

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv.$$



Prof. C. Naaktgeboren, PhD

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

## Relações para a Energia Interna – II

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

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

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



Prof. C. Naaktgeboren, PhD

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

## 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*,  $\gamma$  e o *coeficiente de expansão volumétrica*,  $\beta$ :

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

Sejam a *compressibilidade isotérmica*,  $\kappa_T$ , e *isentrópica*,  $\kappa_s$ :

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

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



## 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,  $\mu_{JT}$ , ou  $\mu_h$  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 ( $\phi \equiv s$ ) – 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.