A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Equação da Clapeyron

Prof. C. Naaktgeboren, PhD

https://github.com/CNThermSci/ApplThermSci

Compiled on 2020-12-03 20h53m38s UTC

1. Equação de Clapeyron
   - Dedução
   - Aplicação

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

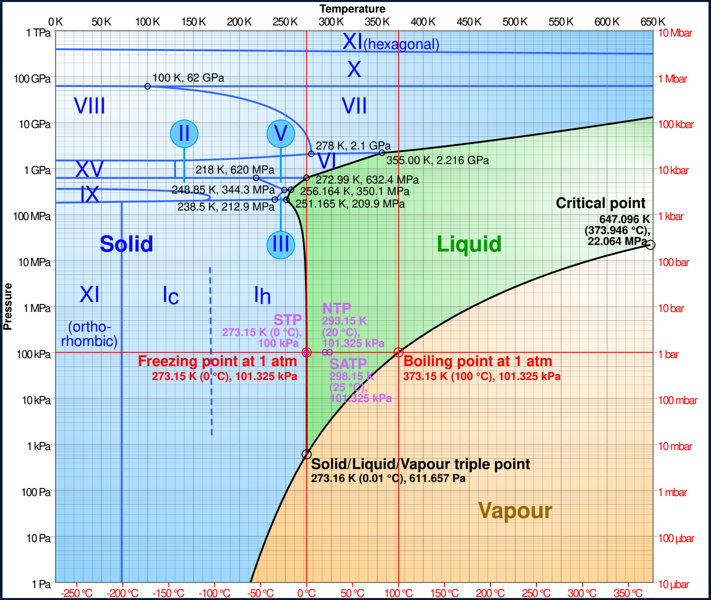
Se "1" for a fase menos entrópica, i.e., $s_{12} = s_2 - s1 > 0$, com

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

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:


Temperature
0 K
50 K
100 K
150 K
200 K
250 K
300 K
350 K
400 K
450 K
500 K
550 K
600 K
650 K
Pressure
1 TPa
100 GPa
10 GPa
1 GPa
100 MPa
10 MPa
1 MPa
100 kPa
10 kPa
1 kPa
100 Pa
10 Pa
1 Pa
10 Mbar
1 Mbar
100 kbar
10 kbar
1 kbar
100 bar
10 bar
1 bar
100 mbar
10 mbar
1 mbar
100 µbar
10 µbar
-250 °C
-200 °C
-150 °C
-100 °C
-50 °C
0 °C
50 °C
100 °C
150 °C
200 °C
250 °C
300 °C
350 °C
XI (hexagonal)
X
VII
VIII
100 K, 62 GPa
II
V
278 K, 2.1 GPa
VI
355.00 K, 2.216 GPa
XV
218 K, 620 MPa
272.99 K, 632.4 MPa
IX
248.85 K, 344.3 MPa
256.164 K, 350.1 MPa
238.5 K, 212.9 MPa
251.165 K, 209.9 MPa
Critical point
647.096 K
(373.946 °C),
22.064 MPa
Solid
III
Liquid
XI
(ortho-
rhombic)
Ic
Ih
STP
273.15 K (0 °C),
100 kPa
NTP
293.15 K
(20 °C),
101.325 kPa
Freezing point at 1 atm
273.15 K (0 °C), 101.325 kPa
SATP
298.15 K
(25 °C),
101.325 kPa
Boiling point at 1 atm
373.15 K (100 °C), 101.325 kPa
Solid/Liquid/Vapour triple point
273.16 K (0.01 °C), 611.657 Pa
Vapour

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.

Photo by Adolfo Baier from Pexels
www.pexels.com/photo/photo-of-ocean-during-sunset-4618689/