TERMODINÂMICA CLÁSSICA

Andrés armando Mendiburu Zevallos

7. RELAÇÕES DE MAXWELL

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

Nessa seção são apresentadas algumas aplicações do procedimento desenvolvido na seção 7.3.

- Nos exemplos são considerados dois tipos de soluções:
  - Solução direta que assume que conhecemos a equação fundamental.
  - Solução que pode ser obtida se c_p, α, κ_T são assumidos conhecidos e se as variações dos parâmetros são pequenas.

COMPRESSÃO ADIABÁTICA

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

COMPRESSÃO ADIABÁTICA

Considera-se um sistema de uma componente, com um número de mols definido, e delimitado por paredes adiabáticas.

A temperatura e pressão iniciais são conhecidas.

O sistema é comprimido quase–estaticamente de forma que a pressão aumenta desde o valor inicial p_i até o valor final p_f.

Desejamos predizer as variações em alguns dos parâmetros do sistema.

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

COMPRESSÃO ADIABÁTICA

- Sendo o processo quase-estático e o sistema adiabático,

- concluímos que o processo será reversível e adiabático, é dizer, isentrópico dado que:

$$\delta Q = TdS = 0$$

- Considera-se particularmente a variação da temperatura.

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

COMPRESSÃO ADIABÁTICA
Equação fundamental conhecida

- Assumindo que a equação fundamental é conhecida, derivando podemos obter as equações de estado:

$$T = T(S, V, N) \qquad\qquad p = p(S, V, N)$$

- Conhecendo Ti e pi podemos determinar Vi e Si.

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

COMPRESSÃO ADIABÁTICA
Equação fundamental conhecida

- Eliminando V entre as duas equações de estado teremos a temperatura em função de S, p e N, logo

- É possível determinar a variação da temperatura.

$$\Delta T = T\left(S, p_f, N\right) - T\left(S, p_i, N\right) \quad (7.37)$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

COMPRESSÃO ADIABÁTICA
Equação fundamental desconhecida

- Assumindo que a equação fundamental é desconhecida, porém,

- as propriedades c_p, α, κ_T são conhecidas:

- Se a variação de pressão fosse pequena, temos

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} dp \quad (7.38)$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

COMPRESSÃO ADIABÁTICA
Equação fundamental desconhecida

- A Eq. (7.38) foi considerada no passo 3 da seção 7.3,

- Lembrando a definição de α, é obtido o seguinte:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \Big/ \left(\frac{N}{T} c_p\right) = \frac{Tv\alpha}{c_p}$$

- Logo,

$$dT = \left(Tv\alpha / c_p\right) dp \quad (7.39)$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N_j} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N_j} \quad (7.29) \qquad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3.67)$$

COMPRESSÃO ADIABÁTICA
Equação fundamental desconhecida

- Também podemos determinar a variação do potencial químico:

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{S,N} dp \quad (7.40)$$

- Aplicando a relação de Gibbs – Duhem:

$$d\mu = -s\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} dp + v\left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_{S,N} dp$$

- A derivada de T em função de p já foi analisada:

$$d\mu = \left(v - \frac{sTv\alpha}{c_p}\right)dp \quad (7.41)$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

Gibbs – Duhem:

$$d\mu = -sdT + vdp$$

COMPRESSÃO ISOTÉRMICA

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

COMPRESSÃO ISOTÉRMICA

Considera-se um sistema de uma componente, com número de mols definido, e temperatura constante.

↓

A temperatura constante e pressão inicial são conhecidas.

↓

O sistema é comprimido quase–estaticamente de forma que a pressão aumenta desde o valor inicial p_i até o valor final p_f.

↓

Desejamos predizer as variações em alguns dos parâmetros do sistema.

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

COMPRESSÃO ISOTÉRMICA
Equação fundamental conhecida

(1)

- As equações de estado podem ser obtidas derivando a equação fundamental.

(2)

- A partir da eliminação apropriada de variáveis entre as equações de estado e a equação fundamental, qualquer parâmetro pode ser expresso em termos de T, p, e N.

(3)

- Logo, a variação desse parâmetro pode ser obtida diretamente.

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

COMPRESSÃO ISOTÉRMICA
Equação fundamental conhecida

- Podemos ainda considerar a quantidade de calor transferida para manter a temperatura constante.

- Podemos obter o calor transferido, expressando a entropia como função de T, p e N:

$$\Delta Q = T\Delta S$$

$$\Delta Q = T\left[S\left(T, p_f, N\right) - S\left(T, p_i, N\right)\right] \quad (7.46)$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N_j} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N_j} \quad (7.29)$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3.67)$$

COMPRESSÃO ISOTÉRMICA
Equação fundamental desconhecida

- Consideram-se pequenas variações de pressão.

- Temos a seguinte expressão para a variação da entropia:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} dp \quad (7.42)$$

- Aplicando a relação de Maxwell dada na Eq. (7.29) e a Eq. (3.67):

$$dS = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} dp = -\alpha V dp \quad (7.43)$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_k dN_k \quad (7.24)$$

COMPRESSÃO ISOTÉRMICA
Equação fundamental desconhecida

- Consideram-se pequenas variações de pressão.
- Temos a seguinte expressão para a variação da energia interna:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,N} dp \quad (7.44)$$

- Aplicando a Eq. (7.24),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,N} = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N_j} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N_j} \quad (7.29)$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3.67)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (3.68)$$

COMPRESSÃO ISOTÉRMICA
Equação fundamental desconhecida

- Logo, da relação de Maxwell dada na Eq. (7.29)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,N} = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}$$

- Das Eqs. (3.67) e (3.68):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,N} = -TV\alpha + pV\kappa_T$$

- Substituindo na Eq. (7.44):

$$dU = \left(-TV\alpha + pV\kappa_T\right)dp \quad (7.45)$$

Equações similares são obtidas para outros parâmetros

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

COMPRESSÃO ISOTÉRMICA
Equação fundamental desconhecida

- Podemos ainda considerar a quantidade de calor transferida para manter a temperatura constante.

- A partir da Eq. (7.43) temos:

$$\delta Q = TdS = -T\alpha V dp \quad (7.47)$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

COMPRESSÃO ISOTÉRMICA
Equação fundamental desconhecida

- Finalmente consideremos o caso em que a variação de pressão é considerável.

- Como não conhecemos a equação fundamental, podemos obter o calor transferido integrando a Eq. (7.47).

$$\Delta Q = -T \int_{p_i}^{p_f} \alpha V dp \quad (7.48)$$

- As soluções dadas nas Eqs. (7.46) e (7.48) são equivalentes.

EXPANSÃO LIVRE

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

EXPANSÃO LIVRE

Nesse processo, as restrições que mantêm o volume do sistema igual a Vi são relaxadas subitamente.

O sistema passa por um processo de expansão livre até o volume Vf.

A energia interna total do sistema é constante durante o processo. Não há trabalho nem calor sendo transferidos.

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

EXPANSÃO LIVRE

Se o sistema fosse um gás, o processo poderia ser realizado confinando o gás num compartimento de um cilindro e fazendo vácuo em outro compartimento.

Logo, a remoção da divisória entre ambos compartimentos leva à expansão livre do gás.

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

EXPANSÃO LIVRE
Equação fundamental conhecida

- A partir da equação fundamental obtêm-se as equações de estado.
- Os parâmetros cujas variações estão sendo procuradas são expressos em termos de U, V e N.
- Para a variação da temperatura temos:

$$\Delta T = T\left(U, V_f, N\right) - T\left(U, V_i, N\right) \quad (7.49)$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

EXPANSÃO LIVRE
Equação fundamental desconhecida

- Se a variação de volume for infinitesimal, podemos escrever:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} dV \quad (7.50)$$

- Aplicando a Eq. (7.35),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} = -\frac{\left(\partial U / \partial V\right)_{T,N}}{\left(\partial U / \partial T\right)_{V,N}} \quad (a)$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

EXPANSÃO LIVRE
Equação fundamental desconhecida

- Trabalharemos as derivadas de U em função de V e T por separado.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$$

- Trabalhar dessa forma levará a uma expressão para dT.

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_k dN_k \qquad (7.24)$$

EXPANSÃO LIVRE
Equação fundamental desconhecida

- Considera-se a derivada de U em função de V, com T e N constantes :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}$$

- Utilizando a Eq. (7.24), escrevemos a derivada de U em termos de derivadas de S e V:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} - p\underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_{T,N}}_{=1} \qquad (b)$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N_j} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N_j} \qquad (7.30)$$

EXPANSÃO LIVRE
Equação fundamental desconhecida

- Trabalhamos com a derivada de S na Eq. (b),

- Utilizando as Eqs. (7.30), (7.35), (3.67) e (3.68):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{\left(\partial V/\partial T\right)_{p,N}}{\left(\partial V/\partial p\right)_{T,N}} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \qquad (c)$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

EXPANSÃO LIVRE
Equação fundamental desconhecida

- Substituindo a Eq. (c) na Eq. (b), obtemos a expressão para a derivada de U em função de V, com T e N constantes:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$\Downarrow$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{\alpha T}{\kappa_T} - p \quad (d)$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_k dN_k \qquad (7.24)$$

$$c_v = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \qquad (3.74)$$

EXPANSÃO LIVRE
Equação fundamental desconhecida

- Trabalhamos agora com a derivada de U em função de T, com V e N constantes.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$$

- Utilizando as Eqs. (7.24) e (3.74).

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} - p\underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{V,N}}_{=0} = Nc_v \qquad (e)$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

EXPANSÃO LIVRE
Equação fundamental desconhecida

- Logo, verifica-se que a derivada de U em função de T, com V e N constantes, é dada pela por:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = Nc_v \qquad (e)$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

- Finalmente, substituímos (d) e (e) em (a) e logo na Eq. (7.50):

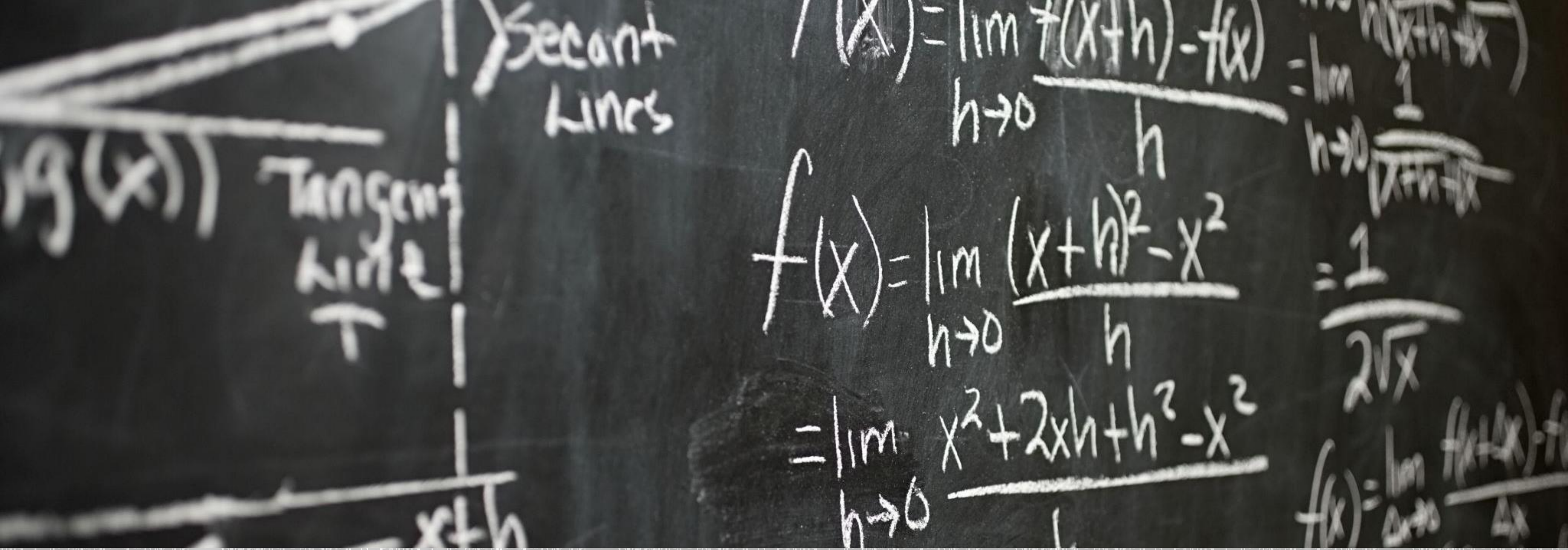
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{\alpha T}{\kappa_T} - p \quad (d)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} = -\frac{\left(\partial U / \partial V\right)_{T,N}}{\left(\partial U / \partial T\right)_{V,N}} \quad (a)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = Nc_v \quad (e)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} dV \quad (7.50)$$

$$dT = \left(\frac{p}{Nc_v} - \frac{T\alpha}{Nc_v\kappa_T}\right) dV \quad (7.51)$$



EXEMPLOS

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

PROBLEMA 7.4-7

Demonstrar que

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

E avaliar essa quantidade para um fluído de Van der Waals.

Como podemos começar a resolver este problema?

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

PROBLEMA 7.4-7

Pela Eq. (3.74) podemos expressar cv como uma derivada parcial de S.

Logo, aplicando a igualdade das derivadas segundas mistas:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v\right]_T = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T\right]_v$$

Pela Eq. (7.30) temos que

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

Finalmente,

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

PROBLEMA 7.4-7

Agora aplicamos a relação prévia ao fluído de van der Waals.

A equação de estado é a seguinte:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Derivando uma vez com respeito de T

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$$

Derivando novamente com respeito de T

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0 \Rightarrow T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

PROBLEMA 7.4-8

Demonstrar que

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -Tv\left[\alpha^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p\right]$$

Avaliar essa quantidade para um sistema que têm a seguinte equação de estado.

$$p\left(v + \frac{A}{T^2}\right) = RT$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

PROBLEMA 7.4-8

Aplicamos a definição de cp dada na Eq. (3.69). Logo, aplicamos a igualdade das segundas derivadas parciais mistas.

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = T\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p\right]_T = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T\right]_p \quad (a)$$

Utilizando a Eq. (7.29),

$$T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T\right]_p = -T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]_p \quad (b)$$

Da Eq. (3.67) sabemos que,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = v\alpha \quad (c)$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

PROBLEMA 7.4-8

Observamos que derivando a Eq. (c) e aplicando a Eq. (3.67),

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]_p = \alpha\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p = v\alpha^2 + v\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p \qquad (d)$$

Substituindo (d) e (b) em (a) e rearranjando,

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -Tv\left[\alpha^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p\right] \qquad (I)$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

PROBLEMA 7.4-8

Agora vamos a determinar a Eq. (I) para o sistema cuja equação de estado é:

$$p\left(v+\frac{A}{T^2}\right)=RT$$

Isolando v

$$v=\frac{RT}{p}-\frac{A}{T^2}$$

Podemos fazer,

$$v=\frac{RT^3-Ap}{pT^2} \qquad \frac{1}{v}=\frac{pT^2}{RT^3-Ap}$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

PROBLEMA 7.4-8

Derivamos v em função de T com p constante

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{2A}{T^3} = \frac{RT^3 + 2Ap}{pT^3}$$

Determinamos α.

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{pT^2}{RT^3 - Ap} \times \frac{RT^3 + 2Ap}{pT^3}$$

Rearranjando temos,

$$\alpha = \frac{1}{T}\left(1 + \frac{3Ap}{RT^3 - Ap}\right) \qquad \alpha^2 = \frac{1}{T^2}\frac{\left(RT^3 + 2Ap\right)^2}{\left(RT^3 - Ap\right)^2}$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

PROBLEMA 7.4-8

Derivamos α em função de T com p constante

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T^2}\left(1+\frac{3Ap}{RT^3-Ap}\right)-\frac{9ApRT}{\left(RT^3-Ap\right)^2}$$

Mostramos alguns passos intermediários.

$$-Tv\alpha^2 = -\frac{1}{pT^3}\frac{\left(RT^3+2Ap\right)^2}{RT^3-Ap}$$

$$-Tv\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p = \frac{RT^2+2Ap}{pT^3}+\frac{1}{pT^3}\frac{9ApRT^3}{RT^3-Ap}$$

7.4. ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

PROBLEMA 7.4-8

Substituindo na Eq. (I)

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{pT^3}\left[\frac{\left(RT^3+2AP\right)^2 - 9ApRT - \left(RT^3-Ap\right)\left(RT^3+2Ap\right)}{RT^3-Ap}\right]$$

Simplificando os termos,

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \frac{6A}{T^3}$$

TAREFA PARA OS GRUPOS

- Refazer ambos os exemplos dados na seção 7.4 do livro

- Resolver os problemas 7.4-3 e 7.4-5.