TERMODINÂMICA CLÁSSICA

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos







A representação em termos da entalpia pode ser apropriada para processos em cilindros adiabáticos, com êmbolos adiabáticos e sujeitos à pressão atmosférica.



Uma interpretação mais evidente da entalpia é como um potencial para o fluxo de calor.

• Consideremos a forma diferencial:

$$dH = TdS + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$$
 (6.28)

6.3. A ENTALPIA: O
PROCESSO DE
JOULE - THOMSON
OU DE
ESTRANGULAMENTO

 Para um sistema em contato com um reservatório de pressão e com paredes impermeáveis:

$$dp = 0$$

$$dH = TdS = \delta Q \quad (6.29)$$

$$dN_{j} = 0$$

O calor entregue para um sistema aparece como um aumento de entalpia quando o processo acontece a pressão e número de mols constantes.

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + ...$$

 Quando o consideramos paredes rígidas e impermeáveis.

$$dV = 0$$

$$dU = TdS = \delta Q \quad (6.30)$$

$$dN_{j} = 0$$

O calor entregue para um sistema aparece como um aumento de energia interna quando o processo acontece a volume e número de mols constantes.

Vamos agora ilustrar o conceito de entalpia como potencial para o fluxo de calor.



Suponha que o sistema deve ser mantido a pressão constante e seu volume irá mudar de Vi para Vf.

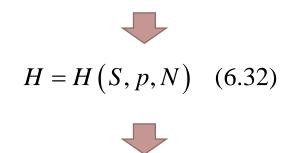


Desejamos determinar o calor absorvido pelo sistema. Dado que a pressão é constante temos:

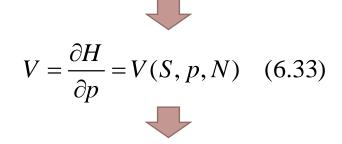


$$Q_{i-f} = \int \delta Q = H_f - H_i \quad (6.31)$$

Se a equação fundamental entálpica fosse conehida:



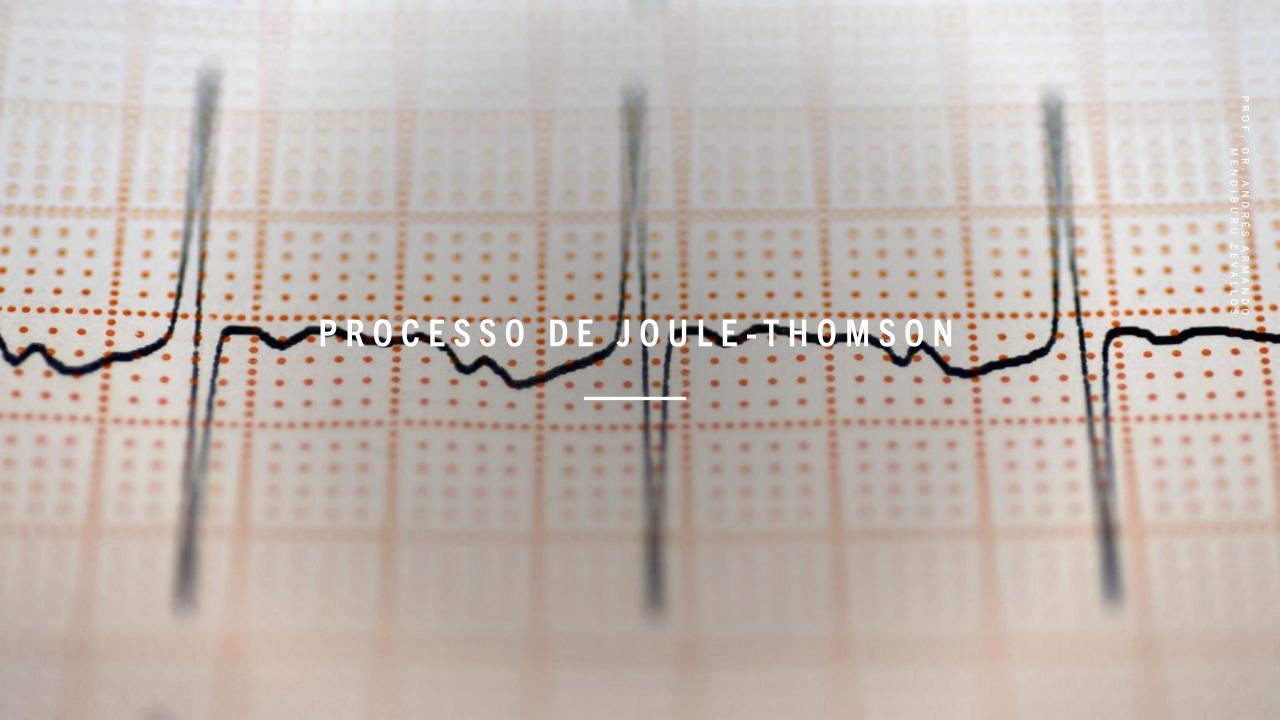
Logo, poderíamos determinar V derivando em função de p:



Podemos ainda eliminar S para termos H em função de V, p e N:



$$Q_{i-f} = H_f(V_f, p, N) - H_i(V_i, p, N) \quad (6.34)$$





Processo Joule — Thomson [processo de estrangulamento]

O processo é aplicado para resfriar e liquificar gases.

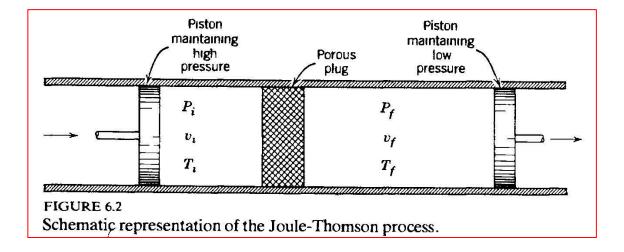
Também é utilizado como uma segunda etapa de refrigeração em processos criogênicos.

A representação na forma de entalpia é muito conveniente no presente caso.

Processo Joule — Thomson [processo de estrangulamento]

 Nesse processo, um gás passa através de uma barreira porosa.

 A passage acontece desde uma região de alta pressão para uma região de baixa pressão.



Processo Joule — Thomson [processo de estrangulamento]

6.3. A ENTALPIA: O
PROCESSO DE
JOULE - THOMSON
OU DE
ESTRANGULAMENTO

 Em processos industriais a barreira porosa pode ser cerámica e a pressão alta é produzida por uma bomba.



Link para o site da empresa

Dependendo das condições o gás pode ser aquecido ou resfriado no processo de estrangulamento.

Abaixo da temperatura de inversão a variação da temperatura do gás é negativa.

A observação de gases reais mostra que para valores dados das pressões inicial e final existe uma temperatura de inversão.

Acima da temperatura de inversão a variação da temperatura do gás é positiva.

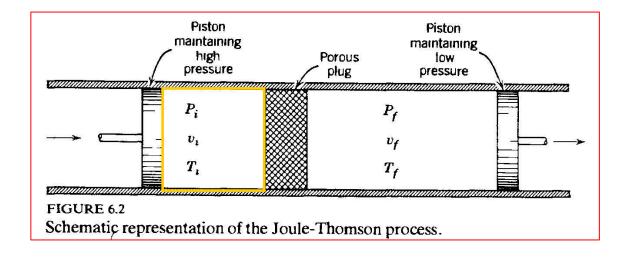
Dado que existe uma temperatura de inversão

Se fosse necessário resfriar um gás utilizando um processo de estrangulamento O gás deverá ser levado a uma temperatura inferior a de inversão.

No processo de Joule — Thomson as entalpias inicial e final são iguais. Demonstração:

 Considera-se 1 mol de gás passando por um processo de estrangulamento.

 Podemos imaginar que inicialmente todo o gás está do lado de alta pressão na Figura 6.2.



No processo de Joule — Thomson as entalpias inicial e final são iguais. Demonstração:

 Para que o pistão consiga passar todo o gás para o lado de baixa pressão temos que realizar trabalho:

$$W_1 = -\int_{V_i}^{0} p_i dV = p_i V_i \quad \Rightarrow \quad \frac{W_1}{N} = p_i V_i$$

 Todo o gás que passar pela barreira porosa realiza trabalho sobre o êmbolo do lado de baixa pressão.

$$W_2 = -\int_0^{V_f} p_f dV = -p_f V_f \quad \Rightarrow \quad \frac{W_2}{N} = -p_f V_f$$

No processo de Joule — Thomson as entalpias inicial e final são iguais.

Demonstração:

A energia interna final será

$$u_f = u_i + \frac{W_1}{N} + \frac{W_2}{N}$$

Substituindo as expressões para os trabalhos realizados,

$$u_f = u_i + p_i v_i - p_f v_f$$
 (6.35)

$$u_f + p_f v_f = u_i + p_i v_i$$
 (6.36)

No processo de Joule — Thomson as entalpias inicial e final são iguais.

Demonstração:

Equivalentemente,

$$h_f = h_i \quad (6.37)$$

- A Eq. (6.37) simplesmente significa que no processo de estrangulamento a entalpia inicial é igual à entalpia final.
- O que podemos dizer sobre a entalpia durante o processo?

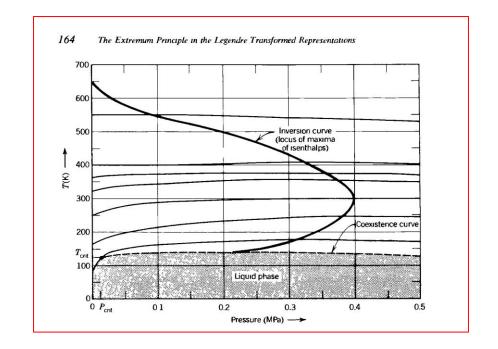
O que podemos dizer sobre a entalpia durante o processo?

6.3. A ENTALPIA: O
PROCESSO DE
JOULE - THOMSON
OU DE
ESTRANGULAMENTO

Não podemos dizer nada sobre a entalpia durante o processo porque os estados intermediários não são estados de equilíbrio. Logo, a entalpia não está definida para eles.

 As curvas isoentalpicas do nitrogênio são mostradas na Figura 6.4.

 A temperatura e pressão iniciais determinam uma curva isoentalpica particular para o processo de estrangulamento.



A temperatura de inversão

 Assume-se que a variação de pressão num processo de estrangulamento é suficientemente pequena,

Logo, podemos utilizar a análise diferencial:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H,N_i} dp \quad (6.38)$$

A temperatura de inversão

• A derivada pode ser expressa em termos de parâmetros mensuráveis (c_p , α , κ_T),

O procedimento será melhor explicado no capítulo 7.

$$dT = -\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,N_j} / \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N_j}\right] dp \quad (6.39)$$

Por simplicidade serão obviados os subscritos Nj

A temperatura de inversão

• Sabemos que quando o número de mols são constantes

$$dH = TdS + Vdp$$

• Logo, podemos substituir na Eq. (6.39), para obter,

$$dT = \frac{-T(\partial S / \partial p)_{T} + V}{T(\partial S / \partial T)_{p}} dp \quad (6.40)$$

Observamos o seguinte

$$T(\partial S / \partial T)_{p} = Nc_{p} \qquad (\partial S / \partial p)_{T} = -(\partial V / \partial T)_{p} = -V\alpha$$

A temperatura de inversão

• Substituindo na Eq. (6.40)

$$dT = \frac{v}{c_p} (T\alpha - 1) dp \quad (6.41)$$

- A Eq. (6.41) é a equação fundamental do efeito Joule Thomson.
- Dado que dp é negativo, o sinal de dT é contrário ao sinal do termo: $(T\alpha 1)$

A temperatura de inversão

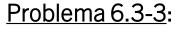
 $(T\alpha-1)$



Se $T_{\alpha} > 1$, um pequeno decréscimo na pressão resfria o gás. A temperatura de inversão é determinada por:



$$T_{inv}\alpha = 1$$
 (6.42)



Demonstrar que para um fluido de Van der Waals:

$$h = -\frac{2a}{v} + RT\left(c + \frac{v}{v - b}\right)$$

Onde h é a entalpia molar.

Assumindo que esse fluído passa por uma barreira porosa e se expande desde v_i até v_f , sendo $v_f > v_i$.



Problema 6.3-3:

Determinar a temperatura final T_f em termos da temperatura inicial T_i e dos dados conhecidos.

Avaliar a variação de temperatura se o gás é CO_2 , a temperatura média é 0° C, a pressão média 10^7 Pa, e a variação de pressão é 10^6 Pa.

A capacidade calorífica do CO_2 é cp=29,5 J/mol.K. Realizar os cálculos somente até a primeira ordem de b/v e a/RTv.

Para o fi

6.3. A ENTALPIA: 0
PROCESSO DE
JOULE — THOMSON
OU DE
ESTRANGULAMENTO

Problema 6.3-3:

Para o fluído de van der Waals temos as Eqs. (3.41) e (3.49), essa última pode ser escrita isolando u

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

$$u = cRT - \frac{a}{v}$$

Sabemos que h = u+pv, logo

$$h = cRT - \frac{a}{v} + \frac{RTv}{v - b} - \frac{a}{v}$$

Rearranjando,

$$h = RT\left(c + \frac{v}{v - b}\right) - \frac{2a}{v}$$



Problema 6.3-3:

Da Eq. (6.37) sabemos que hf=hi, então

$$RT_f\left(c + \frac{v_f}{v_f - b}\right) - \frac{2a}{v_f} = RT_i\left(c + \frac{v_i}{v_i - b}\right) - \frac{2a}{v_i}$$

Conhecendo os coeficientes do gás, a, b e c e conhecendo vf, vi e Ti, podemos calcular Tf

$$T_f = \left(c + \frac{v_f}{v_f - b}\right)^{-1} \left[2a\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_i}\right) + RT_i\left(c + \frac{v_i}{v_i - b}\right)\right]$$



Problema 6.3-3:

Para determinar a variação de temperatura escrevemos a Eq. (6.41) em termos de diferenças finitas

$$\Delta T = \frac{v}{c_p} (T\alpha - 1) \Delta p \quad (6.41)$$

Do exemplo 2 sabemos que

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left[\frac{1}{1 - \varepsilon_1} - 2(1 - \varepsilon_1) \varepsilon_2 \right]^{-1}$$

onde,

$$\varepsilon_1 = \frac{b}{v} \qquad \qquad \varepsilon_2 = \frac{a}{RTv}$$

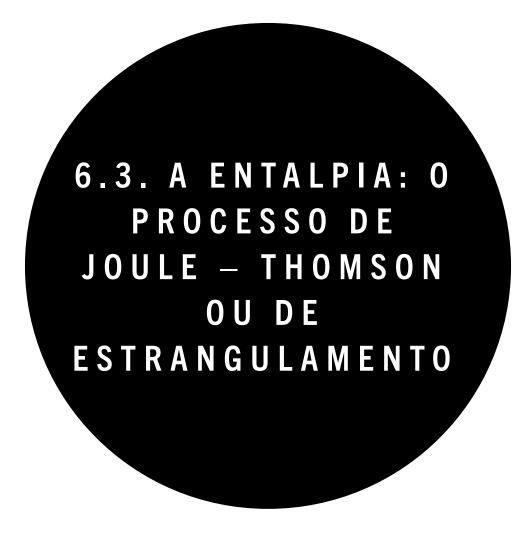
Problema 6.3-3:

Do exemplo 2 sabemos também que, para a equação de estado de Van der Walls, o coeficiente de expansão térmica é dado por:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{Tv}{v - b} - \frac{2a(v - b)}{Rv^2} \right]^{-1}$$

Vamos aplicar esta equação para comparar.

$$\alpha = \left[\frac{\frac{m^3.K}{mol}}{\frac{m^3}{mol}} - \frac{\frac{Pa.m^6}{mol^2}}{\frac{m^3}{mol}} \frac{m^3}{mol}\right]^{-1} = K^{-1}$$



Vamos utilizar a Tabela 3.1

TABLE 3.1 Van der Waals Constants and Molar Heat Capacities of Common Gases"

Gas	a (Pa-m ⁶)	$b\left(10^{-6}m^3\right)$	c
He	0.00346	23.7	1.5
Ne	0.0215	17.1	1.5
H_2	0.0248	26.6	2.5
A	0.132	30.2	1.5
N_2	0.136	38.5	2.5
O_2	0.138	32.6	2.5
CO	0.151	39.9	2.5
CO_2	0.401	42.7	3.5
N_2O	0.384	44.2	3.5
H_2O	0.544	30.5	3.1
Cl_2	0.659	56.3	2.8
SO ₂	0.680	56.4	3.5

^a Adapted from Paul S Epstein, Textbook of Thermodynamics, Wiley, New York, 1937.

$$a = 0,401 \frac{Pa.m^6}{mol^2}$$
 $b = 42,7 \times 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$



Calculando o volume específico (precisamos de calculadora):

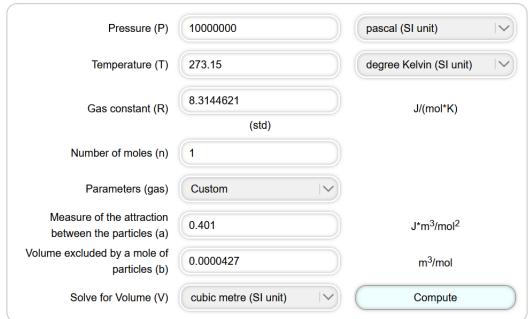
$$10^7 = \frac{8,3144 \times 273,15}{v - 42,7 \times 10^{-6}} - \frac{0,401}{v^2}$$

$$v = 63,38 \times 10^{-6} \ m^3 / mol$$

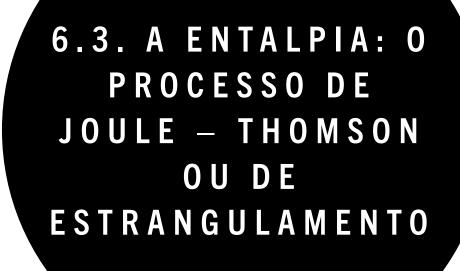
Estaremos na ordem de grandeza correta?

Comparação com o valor do "van der Waals calculator"

Input values and select units



Result: V = 6.3378020519256E-5 cubic metre (SI unit) Step-by-step solution: P = 10000000 Pa T = 273.15 K R = 8.3144621 J/(mol*K) n = 1 a = 0.401 J*m³/mol² b = 4.27E-5 m³/mol Computing volume using the selected equation. V = 6.3378020519256E-5 m³



Calculamos os outros parâmetros:

$$\varepsilon_1 = \frac{42,7 \times 10^{-6}}{63,38 \times 10^{-6}} = 0,673$$

$$\varepsilon_2 = \frac{0,401}{8,3144 \times 273,15 \times 63,38 \times 10^{-6}} = 2,786$$

Calculando a

$$\alpha = \frac{1}{273,15} \left[\frac{1}{1 - 0,673} - 2(1 - 0,673) \times 2,786 \right]^{-1}$$

$$\alpha = 2,961 \times 10^{-3} \ K^{-1}$$

Calculando o coeficiente de expansão térmica pela expressão completa, derivada da EOS de Van der Walls:

$$\frac{Tv}{v-b} = \frac{273,15 \times 63,38}{63,38-42,7} \left(\frac{10^{-6}}{10^{-6}}\right) = 837,14928$$

$$\frac{Tv}{v-b} = \frac{273,15 \times 63,38}{63,38-42,7} \left(\frac{10^{-6}}{10^{-6}}\right) = 837,14928$$

$$\frac{2a(v-b)}{Rv^2} = \frac{2 \times 0,401 \times (63,38-42,7)}{8.3144 \times (63,38)^2} \left(\frac{10^{-6}}{10^{-12}}\right) = 496,58033$$



$$\alpha = [837,14928 - 496,58033]^{-1} = 2.937 \times 10^{-3} \ K^{-1}$$

Vamos verificar a ordem de grandeza do coeficiente de expansão térmica a pressão constante:

6.3. A ENTALPIA: O PROCESSO DE JOULE — THOMSON OU DE ESTRANGULAMENTO





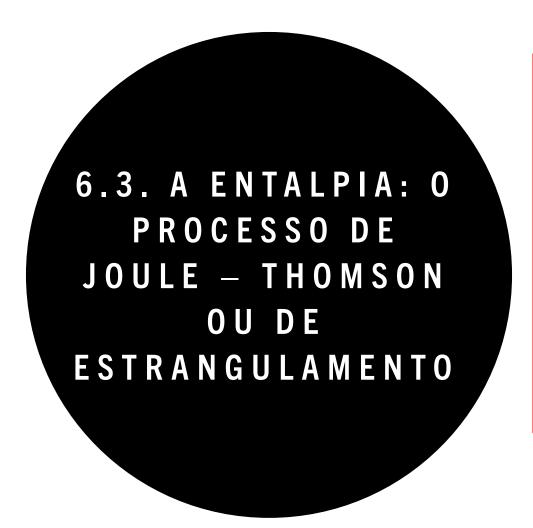
Thermal Expansion of Hydrogen and Carbon Dioxide under Constant Pressure

Author(s): Theodore William Richards and Kenneth Lamartine Mark

Source: Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences, Jun., 1905, Vol. 41, No. 6 (Jun., 1905), pp. 117-140

Published by: American Academy of Arts & Sciences

http://www.jstor.com/stable/20022051



A tabela de resultados do artigo citado apresenta os seguintes valores:

No.	Р.	p.	t°.	a_p .
		mm.	°C.	
1	761.5	-0.983	32.376	0.0037277
2	44	-0.984	82.376	0.0037276
3	. 66	-0.974	32.376	0.0037282
4	€1	-0.971	32.372	0.0037288
5	и	-0.971	32.372	0.0037288

Nosso valor de 0,002961 está na ordem de grandeza.



Substituindo na Eq. (6.41)

$$\Delta T = \frac{v}{c_p} (T\alpha - 1) \Delta p$$

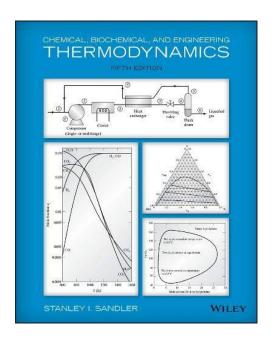
$$\Delta T = \frac{v}{c_p} (T\alpha - 1) \Delta p$$

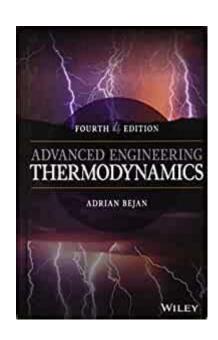
$$\Delta T = \frac{63,38 \times 10^{-6}}{29,5} (273,15 \times 2,961 \times 10^{-3} - 1) \times (-10^6)$$

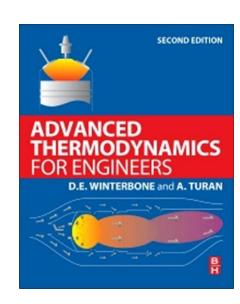
$$\Delta T = -\frac{63,38}{29.5} \left(273,15 \times 2,961 \times 10^{-3} - 1 \right) = 0,41 \ K$$

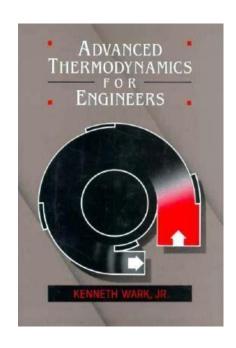
Estaremos certos? Como podemos verificar?

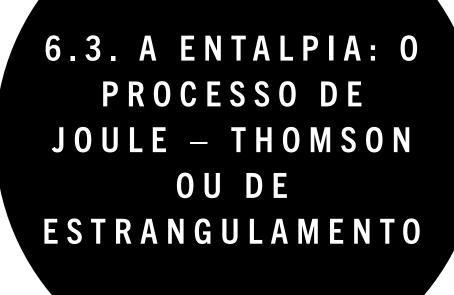
Procuramos em outros livros de texto, como: Sandler (2020), Bejan (2016), Wark (1995), Winterbone & Turan (2015)











Nesses livros de texto, define-se o Coeficiente de Joule – Thomson:

$$\lambda_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{v}{c_p} (T\alpha - 1)$$

Realizando as contas com os nossos valores numéricos,

$$\lambda_{JT} = \frac{63,38 \times 10^{-6}}{29,5} \left(273,15 \times 2,961 \times 10^{-3} - 1 \right) = -4,108 \times 10^{-7} \quad \frac{K}{Pa}$$

$$\lambda_{JT} = \frac{63,38}{29,5} (273,15 \times 2,961 \times 10^{-3} - 1) = -0,4 \frac{K}{MPa}$$

No livro de Winterbone & Turan (2015)

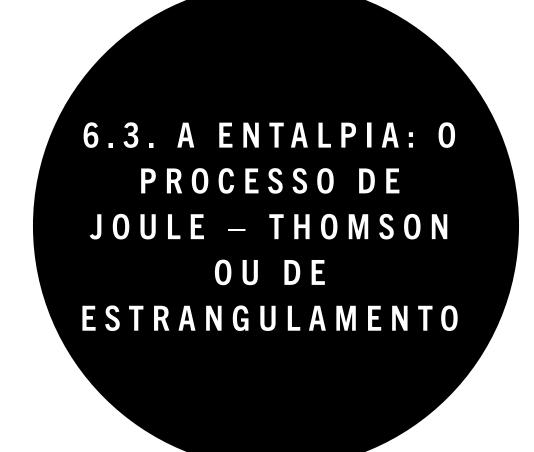
Define-se o Coeficiente de Joule — Thomson para um fluído de van der Waals pela seguinte relação:

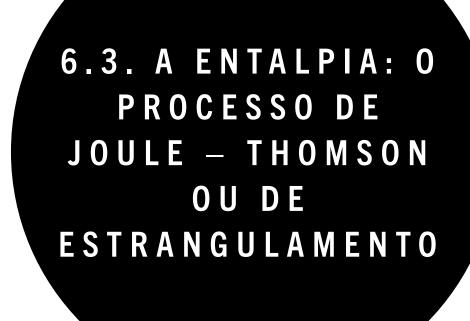
$$\lambda_{JT} = \frac{1}{c_p} \left[\frac{RT}{\left(p + a/v^2\right) - \left(v - b\right)\left(2a/v^3\right)} - v \right]$$

Realizando os cálculos,

$$p + \frac{a}{v^2} = 10^7 + \frac{0,401}{\left(63,38 \times 10^{-6}\right)^2} = 109825134,2$$

$$(v-b)\left(\frac{2a}{v^3}\right) = (63,38-42,7)\frac{2\times0,401\times10^{-6}}{\left(63,38\times10^{-6}\right)^3} = 65143066,46$$





Finalmente,

$$\lambda_{JT} = \frac{1}{29.5} \left[\frac{8,3144 \times 273,15}{109825134,2 - 65143066,46} - 63,38 \times 10^{-6} \right]$$

$$\lambda_{JT} = -4,26 \times 10^{-7} \frac{K}{Pa}$$

$$\lambda_{JT} = -0,426 \frac{K}{MPa}$$



Discutir o exemplo 2 do item 6.3 e o problema 6.3-2



Exemplo dado no Item 6.4 para o Potencial de Gibbs aplicado nas reações químicas





Estudar a compilação de dados empíricos Item 6.6