A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações Diferenciais Parciais e de Maxwell

Prof. C. Naaktgeboren, PhD

Compiled on 2020-12-02 22h26m44s UTC

Diferencial Total

Seja $z : z(x, y)$, com x e y contínuos e diferenciáveis, então:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) dy,$$

As derivadas parciais são efetuadas mantendo as **demais variáveis constantes**:
A notação abaixo — como em c_p e c_v, por exemplo — **explicita** esta condição:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy.$$

Relação de Derivadas Parciais Cruzadas

Escrevendo-se $dz = M dx + N dy$, com

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad \text{e} \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x, \quad \rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}\right), \quad \rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y.$$

Ferramentas Matemáticas em Processos Dedutivos

As ferramentas matemáticas em processos dedutivos incluem:

- Expansão / Contração
- Reciprocidade
- Regra Cíclica

Ferramentas Dedutivas

Expansão / Contração:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial \square}\right)_z \left(\frac{\partial \square}{\partial y}\right)_z .$$

Reciprocidade:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{(\partial y/\partial x)_z} .$$

Regra Cíclica:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 .$$

Novas Propriedades

Seja a a energia específica de Helmholtz, definida como:

$$a \equiv u - Ts .$$

Seja ainda g a energia específica de Gibbs, definida como:

$$g \equiv h - Ts .$$

Equações de Gibbs

O conjunto completo de equações de Gibbs é:

$$du = +Tds - Pdv ,$$

$$dh = +Tds + vdP ,$$

$$da = -sdT - Pdv ,$$

$$dg = -sdT + vdP .$$

Com todas as equações no formato:

$$dz = Mdx + Ndy \quad \rightharpoondown \quad M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad \text{e} \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x .$$

Relações Básicas

Assim:

$$T = +\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v \quad \text{e} \quad P = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s \qquad (\text{de } u)$$

$$T = +\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P \quad \text{e} \quad v = +\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s \qquad (\text{de } h)$$

$$s = -\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v \quad \text{e} \quad P = -\left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T \qquad (\text{de } a)$$

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P \quad \text{e} \quad v = +\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T \qquad (\text{de } g)$$

Relações de Maxwell

As relações de Maxwell advém das derivadas segundas cruzadas:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v = \frac{\partial^2 u}{\partial s \, \partial v}, \qquad (\text{de } u)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = +\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P = \frac{\partial^2 h}{\partial s \, \partial P}, \qquad (\text{de } h)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = +\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial^2 a}{\partial T \, \partial v}, \qquad (\text{de } a)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial^2 g}{\partial T \, \partial P}, \qquad (\text{de } g).$$

Relações de Propriedades

Nas relações aqui derivadas:

- Baseiam-se no postulado de estado (substâncias puras);
- Nehuma hipótese foi feita quanto à natureza/fase da substância;
- Portanto são válidas em geral para substâncias puras!

Tópicos de Leitura I

- Çengel, Y. A. e Boles, M. A.
  Termodinâmica 7ª Edição. Seções 12-1 a 12-2.
  AMGH. Porto Alegre. ISBN 978-85-8055-200-3.
- Naaktgeboren, C.
  Thermodynamic Properties Relations (Handout). Seções 2 a 3.
  Disponibilizado no AVA.