

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Funções Características e Variáveis Reduzidas

Prof. C. Naaktgeboren, PhD



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

Compiled on 2020-12-08 20h42m23s UTC

1 Funções Características

- Possíveis Funções
- Funções Adotadas em Modelagem

2 Variáveis Reduzidas

Funções Características

- Cada **função de Gibbs** estabelece a relação entre três diferenciais;
- As tríades: (du, ds, dv) ; (dh, ds, dP) ; (da, dT, dv) e (dg, dT, dP) .
- Se **qualquer uma** das funções for conhecida para uma **substância pura**, i.e.,
- Se $f(u, s, v) = 0$, ou $f(h, s, P) = 0$, ou $f(a, T, v) = 0$, ou $f(g, T, P) = 0$ o for;
- então **todas** as propriedades termodinâmicas¹ da substância podem ser obtidas!
- Tais funções são conhecidas por **funções características** da substância.
- Equivalem a: $u:u(s, v)$, $h:h(s, P)$, $a:a(T, v)$, ou a $g:g(T, P)$.

Funções Características

Exemplo: Suponha $u: u(s, v)$ seja conhecida para uma substância, então:

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

Funções Características

Exemplo: Suponha $u: u(s, v)$ seja conhecida para uma substância, então:

$$\begin{aligned} P(s, v) &= - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s, & \text{e} & \quad T(s, v) = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v, & \text{e} \\ h(s, v) &= u(s, v) + P(s, v)v, & \rightarrow & \quad h(s, v) = u - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s v, & \text{e} \end{aligned}$$

Funções Características

Exemplo: Suponha $u: u(s, v)$ seja conhecida para uma substância, então:

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

$$h(s, v) = u(s, v) + P(s, v)v, \quad \rightarrow \quad h(s, v) = u - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s v, \quad \text{e}$$

$$a(s, v) = u(s, v) - T(s, v)s, \quad \rightarrow \quad a(s, v) = u - \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v s, \quad \text{e}$$

Funções Características

Exemplo: Suponha $u: u(s, v)$ seja conhecida para uma substância, então:

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

$$h(s, v) = u(s, v) + P(s, v)v, \quad \rightarrow \quad h(s, v) = u - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s v, \quad \text{e}$$

$$a(s, v) = u(s, v) - T(s, v)s, \quad \rightarrow \quad a(s, v) = u - \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v s, \quad \text{e}$$

$$g(s, v) = h(s, v) - T(s, v)s, \quad \rightarrow \quad g(s, v) = u - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s v - \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v s.$$



Modelagem Termodinâmica de Substâncias

- Substâncias puras tem suas propriedades termodinâmicas **modeladas** via energia de Helmholtz, $a:a(T, v)$.
- Aparentemente, a escolha de $a:a(T, v)$ se deve à entropia *não* ser parâmetro de entrada, como em $u:u(s, v)$ ou $h:h(s, P)$;

Modelagem Termodinâmica de Substâncias

- Substâncias puras tem suas propriedades termodinâmicas **modeladas** via energia de **Helmholtz**, $a:a(T, v)$.
- Aparentemente, a escolha de $a:a(T, v)$ se deve à entropia *não* ser parâmetro de entrada, como em $u:u(s, v)$ ou $h:h(s, P)$;
- Ainda, para $g:g(T, P)$, o par (T, P) nem sempre é **independente** em **substâncias puras**: considere as mudanças de fase.

Modelagem Termodinâmica de Substâncias

- Substâncias puras tem suas propriedades termodinâmicas **modeladas** via energia de Helmholtz, $a:a(T, v)$.
- Aparentemente, a escolha de $a:a(T, v)$ se deve à entropia *não* ser parâmetro de entrada, como em $u:u(s, v)$ ou $h:h(s, P)$;
- Ainda, para $g:g(T, P)$, o par (T, P) nem sempre é **independente** em **substâncias puras**: considere as mudanças de fase.
- Por outro lado, a formulação $a:a(T, v)$ baseia-se em duas das variáveis PvT , de **fácil medição**, que **sempre** são independentes.

Modelagem via energia específica de Helmholtz

Se $a: a(T, v)$ é uma função conhecida para uma substância, então:

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

Modelagem via energia específica de Helmholtz

Se $a: a(T, v)$ é uma função conhecida para uma substância, então:

$$P(T, v) = - \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T \quad (\text{EoS})! \quad \text{e} \quad s(T, v) = - \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v, \quad \text{e}$$
$$u(T, v) = a(T, v) + Ts(T, v), \quad \rightarrow \quad u(T, v) = a - T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v, \quad \text{e}$$

Modelagem via energia específica de Helmholtz

Se $a: a(T, v)$ é uma função conhecida para uma substância, então:

$$\begin{aligned} P(T, v) &= - \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T \quad (\text{EoS})! & \text{e} & \quad s(T, v) = - \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v, & \text{e} \\ u(T, v) &= a(T, v) + Ts(T, v), & \rightarrow & \quad u(T, v) = a - T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v, & \text{e} \\ h(T, v) &= u(T, v) + vP(T, v), & \rightarrow & \quad h(T, v) = a - T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v - v \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T, & \text{e} \end{aligned}$$

Modelagem via energia específica de Helmholtz

Se $a: a(T, v)$ é uma função conhecida para uma substância, então:

$$\begin{aligned} P(T, v) &= - \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T \quad (\text{EoS})! & \text{e} & \quad s(T, v) = - \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v, & \text{e} \\ u(T, v) &= a(T, v) + Ts(T, v), & \rightarrow & \quad u(T, v) = a - T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v, & \text{e} \\ h(T, v) &= u(T, v) + vP(T, v), & \rightarrow & \quad h(T, v) = a - T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v - v \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T, & \text{e} \\ g(T, v) &= h(T, v) - Ts(T, v), & \rightarrow & \quad g(T, v) = a - v \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T. \end{aligned}$$

Funções Características vs. Equações de Estado (EoS)

- A equação de estado, $P:P(T, v)$ vem de $-(\partial a/\partial v)_T$;

Funções Características vs. Equações de Estado (EoS)

- A equação de estado, $P:P(T, v)$ vem de $-(\partial a/\partial v)_T$;
- \rightarrow a **função característica** contém **mais informações** do que a **equação de estado**!

Funções Características vs. Equações de Estado (EoS)

- A equação de estado, $P:P(T,v)$ vem de $-(\partial a/\partial v)_T$;
- \rightarrow a **função característica** contém **mais informações** do que a **equação de estado**!
- A entropia, $s:s(T,v)$ está ‘imbutida’ em $a:a(T,v)$, via $-(\partial a/\partial T)_v$;

Funções Características vs. Equações de Estado (EoS)

- A equação de estado, $P:P(T, v)$ vem de $-(\partial a/\partial v)_T$;
- \rightarrow a **função característica** contém **mais informações** do que a **equação de estado**!
- A entropia, $s:s(T, v)$ está ‘imbutida’ em $a:a(T, v)$, via $-(\partial a/\partial T)_v$;
- \rightarrow a **função característica** reúne o **comportamento** $P - v - T$ e o **entrópico/calórico**!

Variáveis Reduzidas I

Em **ciências térmicas** é muito comum trabalhar com quantidades **adimensionais**.

Em **termodinâmica**, tais quantidades são também conhecidas como **reduzidas**.

Tais são frequentemente obtidas **dividindo** quantidades pela sua **escala**:

$$\begin{array}{lll} P^* \equiv P_{cr}, & T^* \equiv T_{cr}, & v^* \equiv v_{cr}, \\ s^* \equiv RZ_{cr}, & u^* \equiv T^* s^*, & a^* \equiv u^*. \end{array}$$

Visto que $s^* \equiv RZ_{cr}$, tem-se $T^* s^* = P^* v^*$, e assim $u^* = h^*$ e $g^* = a^*$.

Variáveis Reduzidas II

Sejam as novas variáveis reduzidas:

$$P_r \equiv P/P^* \quad T_r \equiv T/T^* \quad v_r \equiv v/v^*, \quad (1)$$

$$s_r \equiv s/s^* \quad u_r \equiv u/u^* \quad a_r \equiv a/a^*. \quad (2)$$

Derivadas também podem ser adimensionalizadas:

$$\partial P = P^* \partial P_r, \quad \text{and} \quad \partial T = T^* \partial T_r \quad \rightarrow \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{P^*}{T^*} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T_r} \right)_{v_r} = \frac{P_{cr}}{T_{cr}} \left(\frac{\partial P_r}{\partial T_r} \right)_{v_r}, \quad (4)$$

since a process with constant v is also a process with constant v_r .

Tópicos de Leitura



Naaktgeboren, C.

Thermodynamic Properties Relations (Handout). Seções 7 e 8.

Disponibilizado no AVA.



Photo by Sebastian Voortman from Pexels

www.pexels.com/photo/body-of-water-during-golden-hour-189349