

# 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 20h37m40s UTC

## 1

- 

2

# 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 termodinâmicas<sup>1</sup> 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  $g^* = a^*$ .

# 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](https://www.pexels.com/photo/body-of-water-during-golden-hour-189349)