A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações Diferenciais Parciais e de Maxwell

Prof. C. Naaktgeboren, PhD



https://github.com/CNThermSci/ApplThermSc: Compiled on 2020-12-02 22h26m44s UTC





Prof. C. Naaktgeboren, PhD

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações Diferenciais Parciais Relações Básicas e de Maxwell Função de Duas Variáveis Independentes

Ferramentas Dedutiva

Diferencial Total

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

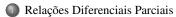
$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) dy,$$

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:

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







- Função de Duas Variáveis Independentes
- Ferramentas Dedutivas



- Relações Básicas
- Relações de Maxwell





Prof. C. Naaktgeboren, PhD A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações Diferenciais Parciais

Função de Duas Variáveis Independentes

Relação de Derivadas Parciais Cruzadas

Escrevendo-se dz = Mdx + Ndy, com

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

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

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





Ferramentas Matemáticas em Processos Dedutivos

As ferramentas matemáticas em processos dedutivos incluem:

- Expansão / Contração
- Reciprocidade
- Regra Cíclica





Prof. C. Naaktgeboren, PhD

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações Diferenciais Parciais Relações Básicas e de Maxwell Relações Básicas

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:

$$g \equiv h - Ts$$
.





Ferramentas Dedutivas

Expansão / Contração:

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

Reciprocidade:

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

Regra Cíclica:

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





Prof. C. Naaktgeboren, PhD

Relações Diferenciais Parciais

A.07.01 - Relações de Propriedades Termodinâmicas

Relações Diferenciais Parciais Relações Básicas e de Maxwell Relações Básicas

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:

$$dz = Mdx + Ndy$$
 $M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y}$ $N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x}$





Relações de Maxwell

Relações Básicas

Assim:

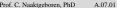
$$T = +\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{u}$$
 e $P = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{s}$ (de u)

$$T = +\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_{P}$$
 e $v = +\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{S}$ (de h

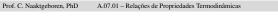
$$s = -\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{v}$$
 e $P = -\left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_{T}$ (de a)

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









Relações Básicas e de Maxwell

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!



Relações de Maxwell

As relações de Maxwell advém das derivadas segundas cruzadas:

Relações Básicas e de Maxwell

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

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

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

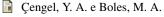
$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P}, \quad (\text{de } g).$$



A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas Prof. C. Naaktgeboren, PhD

Relações Diferenciais Parciais Relações Básicas e de Maxwell

Tópicos de Leitura I



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.



