

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

Funções Características e Variáveis Reduzidas

Prof. C. Naaktgeboren, PhD



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

Compiled on 2020-12-08 20h42m25s UTC



Prof. C. Naaktgeboren, PhD

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

1 Funções Características

- Possíveis Funções
- Funções Adotadas em Modelagem

2 Variáveis Reduzidas



Prof. C. Naaktgeboren, PhD

A.07.01 – Relações de Propriedades Termodinâmicas

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:

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



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:

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

Funções Características vs. Equações de Estado (EoS)

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

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

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.