

## 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 20h24m22s 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 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:

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

## 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:

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

## Funções Características vs. Equações de Estado (EoS)

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

## Tópicos de Leitura



Naaktgeboren, C.

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

Disponibilizado no AVA.