TERMODINÂMICA CLÁSSICA

Prof. Dr. Andrés armando Mendiburu Zevallos

7. RELAÇÕES DE MAXWELL’

7.1. As Relações de Maxwell

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

7.1. As Relações de Maxwell

Na seção 3.9 observamos que algumas quantidades descrevem propriedades físicas importantes:

A compressibilidade isotérmica (κ_T), o coeficiente de expansão térmica (α) e as capacidades caloríficas molares (c_p) e (c_v).

Cada uma delas é essencialmente uma derivada parcial na qual as variáveis podem ser parâmetros extensivos ou intensivos.

7.1. As Relações de Maxwell

- Devemos observar que existem relações entre as derivadas parciais.
- Logo, um número relativamente pequeno delas pode ser considerado como independente.
- Como ilustração de tais relações lembremos as Eqs. (3.70) e (3.71).

$$\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)=\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) \quad (7.1)$$

$$\Downarrow$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N_j}=\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N_j} \quad (7.2)$$

7.1. As Relações de Maxwell

- A relação dada na Eq. (7.2) é o protótipo de toda uma classe de igualdades similares, conhecidas como **Relações de Maxwell**.

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N_j} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N_j} \qquad (7.2)$$

- As relações de Maxwell se devem às igualdades das derivadas parciais mistas da equação fundamental.

7.1. As Relações de Maxwell

Considera-se um potencial termodinâmico qualquer.

Este é expresso em termos das suas (t+1) variáveis naturais.

haverá t(t+1)/2 pares separados de derivadas parciais mistas.

Logo, cada potencial termodinâmico fornece t(t+1)/2 relações de Maxwell.

7.1. As Relações de Maxwell

Para um sistema de duas componentes na representação energética temos:

$$U = U\left(S, V, N_1, N_2\right)$$

O número de parâmetros extensivos é 4. Isto é (t+1)

$$S, V, N_1, N_2$$

O número de derivadas parciais é 4. Isto é (t+1)

$$\frac{\partial U}{\partial S}, \frac{\partial U}{\partial V}, \frac{\partial U}{\partial N_1}, \frac{\partial U}{\partial N_2}$$

Cada parâmetro extensivo gera 3 derivadas parciais mistas, é dizer, 12 no total. Logo, temos t(t+1).

Aproveitando as igualdades entre derivadas parciais mistas, temos 6 independentes. Logo, temos t(t+1)/2 Relações de Maxwell

$$\frac{\partial U}{\partial V \partial S}, \frac{\partial U}{\partial N_1 \partial S}, \frac{\partial U}{\partial N_2 \partial S} \qquad \frac{\partial U}{\partial S \partial V}, \frac{\partial U}{\partial N_1 \partial V}, \frac{\partial U}{\partial N_2 \partial V}$$

$$\frac{\partial U}{\partial S \partial N_1}, \frac{\partial U}{\partial V \partial N_1}, \frac{\partial U}{\partial N_1 \partial N_1} \qquad \frac{\partial U}{\partial S \partial N_2}, \frac{\partial U}{\partial V \partial N_2}, \frac{\partial U}{\partial N_1 \partial N_2}$$

7.1. As Relações de Maxwell

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

Considera-se a equação fundamental energética

$$U = U\left(S, V, N\right) \Rightarrow \frac{\partial U}{\partial X_i}$$

Por simplicidade o sistema tem uma única componente.

As primeiras derivadas parciais são obtidas

$$\frac{\partial U}{\partial S}, \frac{\partial U}{\partial V}, \frac{\partial U}{\partial N} \Rightarrow T, -p, \mu$$

Elas dão origem aos parâmetros intensivos.

As segundas derivadas parciais mistas são obtidas.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} \quad (7.3)$$

Observa-se a igualdade entre as derivadas mistas.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} \quad (7.4)$$

Originam-se relações entre derivadas de parâmetros intensivos.

Assim obtemos as relações de Maxwell para U

$$\frac{\partial^2 U}{\partial N \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N} \Rightarrow -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} \quad (7.5)$$

Essas relações são conhecidas como relações de Maxwell.

7.1. As Relações de Maxwell

- As relações de Maxwell para um sistema de uma componente, e para os diferentes potenciais termodinâmicos, são dadas nas Eqs. (7.3) a (7.23):

U	S,V	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}$	(7.3)
$dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN$	S,N	$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}$	(7.4)
	V,N	$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}$	(7.5)
$U[T] \equiv F$	T,V	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$	(7.6)
$dF = -S\,dT - P\,dV + \mu\,dN$	T,N	$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}$	(7.7)
	V,N	$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$	(7.8)
$U[P] \equiv H$	S,P	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}$	(7.9)
$dH = T\,dS + V\,dP + \mu\,dN$	S,N	$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N}$	(7.10)
	P,N	$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N}$	(7.11)
$U[\mu]$	S,V	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\mu} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,\mu}$	(7.12)
$dU[\mu] = T\,dS - P\,dV - N\,d\mu$	S,μ	$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{V,\mu}$	(7.13)
	V,μ	$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{S,\mu}$	(7.14)

7.1. As Relações de Maxwell

- As relações de Maxwell para um sistema de uma componente, e para os diferentes potenciais termodinâmicos, são dadas nas Eqs. (7.3) a (7.23):

$U[T,P] \equiv G$	T,P	$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$	(7.15)
$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu\,dN$	T,N	$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N}$	(7.16)
	P,N	$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N}$	(7.17)
$U[T,\mu]$	T,V	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu}$	(7.18)
$dU[T,\mu] = -S\,dT - P\,dV$ $-N\,d\mu$	T,μ	$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}$	(7.19)
	V,μ	$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu}$	(7.20)
$U[P,\mu]$	S,P	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,\mu} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,\mu}$	(7.21)
$dU[P,\mu] = T\,dS + V\,dP + N\,d\mu$	S,μ	$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{P,\mu}$	(7.22)
	P,μ	$\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{S,\mu}$	(7.23)

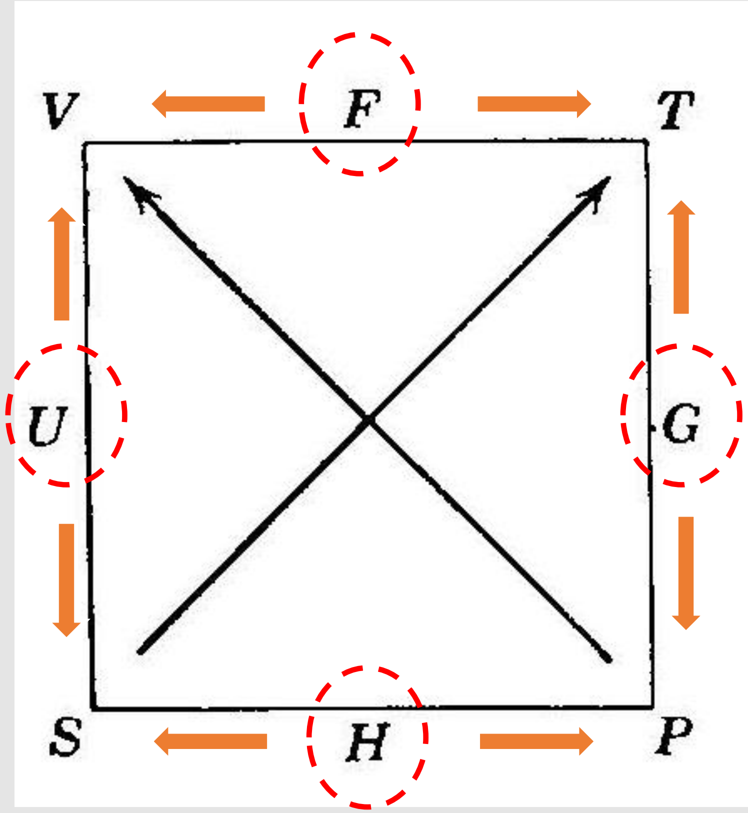
7.2. Um Diagrama Mnemônico Termodinâmico

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

7.2. Um Diagrama Mnemônico Termodinâmico

- O digrama apresentado na Figura 7.1 consiste num quadrado com setas apontando para os vértices.

Os lados estão sinalizados com os quatro potenciais termodinâmicos mais comuns: F, G, H, U.



Cada potencial está flanqueado por duas das suas variáveis naturais.

7.2. Um Diagrama Mnemônico Termodinâmico

- As diferenciais dos principais potenciais termodinâmicos são as seguintes:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_k dN_k \quad (7.24)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_k dN_k \quad (7.25)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_k dN_k \quad (7.26)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_k dN_k \quad (7.27)$$

7.2. Um Diagrama Mnemônico Termodinâmico

- Do quadrado mnemônico obtemos as seguintes relações de Maxwell, onde os números de mols são constantes:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,N_j} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N_j} \qquad (7.28)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N_j} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N_j} \qquad (7.29)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N_j} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N_j} \qquad (7.30)$$

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N_j} = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N_j} \qquad (7.31)$$

7.2. Um Diagrama Mnemônico Termodinâmico

Problema 7.2-3:

Demonstrar que a relação $\alpha = 1/T$ implica que o c_p é independente da pressão. É dizer,

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = 0$$

- 5 minutos para realizar os passos iniciais deste problema.

7.2. Um Diagrama Mnemônico Termodinâmico

- **Problema 7.2-3 - Solução**

- Devemos lembrar que a expressão $\alpha = 1/T$ é obtida para um gás perfeito.

- Então, pela definição do c_p da Eq. (3.69):

$$c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \quad (3.69)$$

- Derivando em função de p, com T constante

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = T\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p\right]_T \quad (a)$$

7.2. Um Diagrama Mnemônico Termodinâmico

Problema 7.2-3 - Solução:

- Por ser ds uma diferencial exata, a ordem da segunda derivada mista pode ser invertida.

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T\right]_p \quad (b)$$

- Temos a seguinte relação Maxwell, dada na Eq. (7.29)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (7.29)$$

Com número de mols constante

7.2. Um Diagrama Mnemônico Termodinâmico

Problema 7.2-3:

- Aplicando a relação Maxwell, dada na Eq. (7.29), na nossa equação (b) para o c_p, temos

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \quad (c)$$

- Sendo o fluido um gás perfeito v = RT / p

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left[\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left(\frac{RT}{p}\right)\right]_p = 0$$

O que significa isto no escopo dos gases perfeitos?

7.3. Um Procedimento para a Redução de Derivadas em Sistemas de Uma Componente

7.3. Um Procedimento para a Redução de Derivadas em Sistemas de Uma Componente

Frequentemente, nas aplicações da termodinâmica a situação experimental envolve o cálculo de uma derivada parcial.

Por exemplo, um processo em que desejamos manter constante o volume quando a pressão aumenta levemente.

Precisamos analisar a variação da temperatura necessária para manter tais condições:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V,N} dp \qquad (7.32)$$

7.3. Um Procedimento para a Redução de Derivadas em Sistemas de Uma Componente

Consequentemente estamos interessados na avaliação da derivada:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V,N}$$

Essas derivadas geralmente envolvem número de mols constantes e parâmetros extensivos e intensivos.

De todas elas, somente três são independentes. Então, qualquer derivada pode ser expressa em termos de três derivadas básicas:

Capacidade calorífica molar a pressão constante.

$$c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \qquad (3.69)$$

Coeficiente de expansão térmica a pressão constante.

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \qquad (3.67)$$

Coeficiente de compressibilidade isotérmica.

$$\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \qquad (3.68)$$

7.3. Um Procedimento para a Redução de Derivadas em Sistemas de Uma Componente

Convencionalmente, podemos relacionar c_p, α e κ_T com as seguintes segundas derivadas do potencial de Gibbs:

Lembremos as Eqs. (5.50) e (5.51) que fornecem as derivadas de G em função de T e p

Para número de mols constantes essas são as únicas derivadas independentes.

Capacidade calorífica molar a pressão constante.

$$c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \Rightarrow c_p = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left[-\frac{\partial g}{\partial T}\right]\right)_p = -T\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}$$

Coeficiente de expansão térmica a pressão constante.

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\partial g}{\partial p}\right]\right)_p = \frac{1}{v}\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p}$$

Coeficiente de compressibilidade isotérmica.

$$\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \Rightarrow \kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{\partial g}{\partial p}\right]\right)_T = -\frac{1}{v}\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}$$

7.3. Um Procedimento para a Redução de Derivadas em Sistemas de Uma Componente

- O procedimento para redução de derivadas será apresentado em 5 passos.

- Porém, antes disso lembremos das seguintes relações apresentadas no apêndice do livro de Callen.

I) Podemos inverter as variáveis na derivada, trocando numerador por denominador:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = 1 \Big/ \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z \qquad (7.33)$$

II) Podemos inserir uma nova variável e derivar com respeito dela:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Z \Big/ \left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_Z \qquad (7.34)$$

III) Podemos fazer que a variável constante se torne em uma variável a ser derivada:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \Big/ \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \qquad (7.35)$$

7.3. Um Procedimento para a Redução de Derivadas em Sistemas de Uma Componente

- **Passo 1. Se a derivada contém algum potencial, levar eles um a um para o numerador e eliminá-los [Eq.(7.24) a (7.27)]**

- Exemplo: Reduzir a derivada $(\partial p / \partial U)_{G,N}$

- Aplicamos a Eq. (7.33) e logo a Eq. (7.24):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_{G,N} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{G,N}\right]^{-1} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_{G,N} = \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{G,N} - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{G,N}\right]^{-1}$$

- Agora utilizamos a Eq. (7.35)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_{G,N} = \left[-T\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{S,N} \Big/ \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{p,N} + p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{V,N} \Big/ \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{p,N}\right]^{-1}$$

As Equações necessárias:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = 1 \Big/ \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z \qquad (7.33)$$

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_k dN_k \qquad (7.24)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \Big/ \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \qquad (7.35)$$

7.3. Um Procedimento para a Redução de Derivadas em Sistemas de Uma Componente

- **Passo 1. Se a derivada contém algum potencial, levar eles um a um para o numerador e eliminá-los [Eq.(7.24) a (7.27)]**

- Da Eq. (7.26) temos:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_{G,N} = \left[-T \frac{-S\left(\partial T / \partial p\right)_{S,N} + V}{-S\left(\partial T / \partial S\right)_{p,N}} + p \frac{-S\left(\partial T / \partial p\right)_{V,N} + V}{-S\left(\partial T / \partial V\right)_{p,N}} \right]^{-1}$$

- As expressões remanescentes não contêm nenhum potencial.

- Porém, ainda devemos trabalhar com as derivadas.

As Equações necessárias:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_k dN_k \qquad (7.26)$$

$$\Downarrow$$

$$-T\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{S,N} \Big/ \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{p,N} + p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{V,N} \Big/ \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{p,N}$$

- **Passo 2. Se a derivada contém o potencial químico, levar ele ao numerador e eliminá-lo utilizando a relação de Gibbs – Duhem: dμ=-sdT+vdp**

- Exemplo: Reduzir a derivada $\left(\partial\mu/\partial V\right)_{S,N}$

- Aplicando a relação de Gibbs – Duhem:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{S,N} = -s\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} + v\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N}$$

- Dessa forma o potencial químico foi substituído na derivada.

As Equações necessárias:

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (3.16)$$

7.3. Um Procedimento para a Redução de Derivadas em Sistemas de Uma Componente

- **Passo 3. Se a derivada contém a entropia, levá-la ao numerador. Verificar se alguma das quatro relações de Maxwell pode eliminar a entropia. Se isso não for possível, utilizar a Eq. (7.34) com W=T.**

- Exemplo: considerar $(\partial T / \partial p)_{S,N}$

- Aplicando a Eq. (7.35), logo a Eq. (7.29) e a Eq. (3.69)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \Big/ \left(\frac{N}{T} c_p\right)$$

- Agora a derivada somente depende de V, p, T e N.

As Equações necessárias:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \Big/ \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \quad (7.35)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N_j} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N_j} \quad (7.29)$$

$$c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (3.69)$$

7.3. Um Procedimento para a Redução de Derivadas em Sistemas de Uma Componente

- **Passo 3. Se a derivada contém a entropia, levá-la ao numerador. Verificar se alguma das quatro relações de Maxwell pode eliminar a entropia. Se isso não for possível, utilizar a Eq. (7.34) com W=T.**

- Exemplo: considerar $\left(\partial S/\partial V\right)_{p,N}$

- Aplicando a Eq. (7.28), levamos ela a outra forma, porém, S ainda aparece:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{S,N}$$

- Portanto, seguimos outro caminho, aplicamos a Eq. (7.34) com W=T.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{p,N} = \frac{\left(\partial S/\partial T\right)_{p,N}}{\left(\partial V/\partial T\right)_{p,N}} = \frac{\left(N/T\right)c_p}{\left(\partial V/\partial T\right)_{p,N}}$$

As Equações necessárias:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,N_j} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N_j} \qquad (7.28)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_{Z} = \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_{Z} \Big/ \left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_{Z} \qquad (7.34)$$

7.3. Um Procedimento para a Redução de Derivadas em Sistemas de Uma Componente

- **Passo 4. Levar o volume ao numerador. As derivadas remanescentes serão expressas em termos de α e κ_T**

- Exemplo: considerar $(\partial T / \partial p)_{V,N}$

- Utilizando a Eq. (7.35) e pelas Eqs. (3.67) e (3.68)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} \Bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = \frac{\kappa_T}{\alpha}$$

- Portanto, conseguimos inserir as propriedades α e κ_T

As Equações necessárias:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \Bigg/ \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \qquad (7.35)$$

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (3.67)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad (3.68)$$

7.3. Um Procedimento para a Redução de Derivadas em Sistemas de Uma Componente

- **Passo 5. A derivada original foi expressa em termos de quatro variáveis c_v, c_p, α e κ_T. A capacidade calorífica a volume constante é eliminado pela seguinte expressão:**

- A expressão dada na Eq. (7.36) foi apresentada no capítulo 3 como Eq. (3.75).

$$c_v = c_p - \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T} \quad (7.36)$$

- Portanto, conseguimos reduzir a três o número de derivadas básicas.

As Equações necessárias:

*Será deduzida como tarefa para os grupos.

7.3. Um Procedimento para a Redução de Derivadas em Sistemas de Uma Componente

Problema 7.3-1:

- Deduzir as seguintes equações, onde N é constante, e que são geralmente conhecidas na Termodinâmica como a primeira e segunda equação TdS, respectivamente.

- Primeira Equação TdS:

$$TdS = Nc_v dT + \left(T\alpha / \kappa_T\right) dV$$

- Segunda Equação TdS:

$$TdS = Nc_p dT - TV\alpha dp$$

7.3. Um Procedimento para a Redução de Derivadas em Sistemas de Uma Componente

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

Problema 7.3-1:

- Primeira Equação TdS:

$$TdS = Nc_v dT + \left(T\alpha / \kappa_T\right) dV$$

- Para deduzir esta expressão, assumimos S=(T,V),

- O diferencial será:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

- Pela Eq. (3.74) temos que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{N}{T} c_v$$

Temos então uma das derivadas parciais de S em termos da propriedade cv, N e T.

7.3. Um Procedimento para a Redução de Derivadas em Sistemas de Uma Componente

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N_j} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N_j} \qquad (7.30)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \Big/ \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \qquad (7.35)$$

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (3.67)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad (3.68)$$

Problema 7.3-1:

- Pela Eq. (7.30) temos a seguinte relação

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

- Aplicando a Eq. (7.35), e logo as Eq. (3.67) e (3.68)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

Temos então a outra derivadas parcial de S em termos das propriedades α e κ_T.

- Substituindo e rearranjando,

$$dS = \left(\frac{N}{T}c_v\right)dT + \left(\frac{\alpha}{\kappa_T}\right)dV \Rightarrow TdS = Nc_v dT + \frac{T\alpha}{\kappa_T}dV$$

7.3. Um Procedimento para a Redução de Derivadas em Sistemas de Uma Componente

Problema 7.3-1:

- Segunda Equação TdS:

$$TdS = Nc_p dT - TV\alpha dp$$

- Para deduzir esta expressão assumimos S=S(T,p).

- O diferencial será:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

- Pela Eq. (3.69),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{N}{T} c_p$$

Temos então uma das derivadas parciais de S em termos da propriedade cp, N e T.

7.3. Um Procedimento para a Redução de Derivadas em Sistemas de Uma Componente

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N_j} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N_j} \qquad (7.29)$$

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (3.67)$$

- <u>Problema 7.3-1:</u>

- Aplicando a Eq. (7.29) e logo a Eq. (3.67)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -V\alpha$$

Temos então a outra derivada parcial de S em termos das propriedades α e V.

- Substituindo e rearranjando,

$$dS = \left(\frac{N}{T}c_p\right)dT - V\alpha dp \Rightarrow TdS = Nc_p dT - TV\alpha dp$$

TAREFAS PARA OS GRUPOS

Resolver os problemas 7.3-2 e 7.3-3

Elaborar um formulário com as relações que julguem mais relevantes para o capítulo 7