

# Termodinâmica e Transferência de Calor 2022/2023

Aula nº7: Potenciais Termodinâmicos

José M. Castanheira  
Departamento de Física, Universidade de Aveiro

9 de novembro de 2022

Para encontrar relações entre algumas grandezas (variáveis) termodinâmicas é útil considerar o seguinte teorema:

*Teorema:* Sejam  $M(x, y)$  e  $N(x, y)$  duas funções com derivadas parciais  $\partial M/\partial x$  e  $\partial N/\partial y$  contínuas, então a expressão

$$dF = Mdx + Ndy \quad (1)$$

representará uma diferencial exacta se e só se

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y . \quad (2)$$

Para encontrar relações entre algumas grandezas (variáveis) termodinâmicas é útil considerar o seguinte teorema:

*Teorema:* Sejam  $M(x, y)$  e  $N(x, y)$  duas funções com derivadas parciais  $\partial M/\partial x$  e  $\partial N/\partial y$  contínuas, então a expressão

$$dF = Mdx + Ndy \quad (1)$$

representará uma diferencial exacta se e só se

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \quad (2)$$

Outras duas relações importantes são as seguintes: Considere 3 variáveis,  $x$ ,  $y$  e  $z$ , sendo apenas duas delas independentes, i.e, qualquer uma delas pode se considerada uma função das outras duas. Pode-se demonstrar que

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -1. \quad (3)$$

Nas aulas anteriores referimos muitas vezes a entalpia, uma função de estado relacionada com a energia interna e definida por  $H = U + pV$ . Agora introduzimos duas novas funções de estado também relacionadas com a energias interna e com dimensões de energia:

Nas aulas anteriores referimos muitas vezes a entalpia, uma função de estado relacionada com a energia interna e definida por  $H = U + pV$ . Agora introduzimos duas novas funções de estado também relacionadas com a energias interna e com dimensões de energia:

a [função de Helmholtz](#)

$$\Psi = U - TS \quad (4)$$

Nas aulas anteriores referimos muitas vezes a entalpia, uma função de estado relacionada com a energia interna e definida por  $H = U + pV$ . Agora introduzimos duas novas funções de estado também relacionadas com a energias interna e com dimensões de energia:

a **função de Helmholtz**

$$\Psi = U - TS \quad (4)$$

e a **função de Gibbs**

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (5)$$

Nas aulas anteriores referimos muitas vezes a entalpia, uma função de estado relacionada com a energia interna e definida por  $H = U + pV$ . Agora introduzimos duas novas funções de estado também relacionadas com a energias interna e com dimensões de energia:

a função de Helmholtz

$$\Psi = U - TS \quad (4)$$

e a função de Gibbs

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (5)$$

As funções estado  $U$ ,  $H$ ,  $\Psi$  e  $G$  são muitas vezes referidas como os **potenciais termodinâmicos**.

Utilizando as equações  $T ds$

$$u = T ds - p dv \quad \text{e} \quad dh = T ds + v dp \quad (6)$$



Utilizando as equações  $T \, ds$

$$u = T \, ds - p \, dv \quad \text{e} \quad dh = T \, ds + v \, dp \quad (6)$$

pode-se demonstrar que

$$d\psi = -p \, dv - s \, dT \quad \text{e} \quad dg = v \, dp - s \, dT. \quad (7)$$

Utilizando as equações  $T ds$

$$u = T ds - p dv \quad \text{e} \quad dh = T ds + v dp \quad (6)$$

pode-se demonstrar que

$$d\psi = -p dv - s dT \quad \text{e} \quad dg = v dp - s dT. \quad (7)$$

Os sistemas compressíveis simples têm apenas duas variáveis independentes. Assim, poderemos considerar as funções  $u(s, v)$ ,  $h(s, p)$ ,  $\psi(v, T)$  e  $g(T, p)$ . Recorrendo às igualdades (2) e (3) e às diferenciais (6) e (7), obtêm-se as seguintes relações

Basic relations:

from  $u = u(s, v)$ 

$$T = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \quad (11.24)$$

$$-p = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s \quad (11.25)$$

from  $h = h(s, p)$ 

$$T = \left( \frac{\partial h}{\partial s} \right)_p \quad (11.26)$$

$$v = \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_s \quad (11.27)$$

from  $\psi = \psi(v, T)$ 

$$-p = \left( \frac{\partial \psi}{\partial v} \right)_T \quad (11.28)$$

$$-s = \left( \frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_v \quad (11.29)$$

from  $g = g(T, p)$ 

$$v = \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T \quad (11.30)$$

$$-s = \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p \quad (11.31)$$

Maxwell relations:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left( \frac{\partial p}{\partial s} \right)_v \quad (11.32)$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \quad (11.34)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left( \frac{\partial v}{\partial s} \right)_p \quad (11.33)$$

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \quad (11.35)$$

Additional relations:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = \left( \frac{\partial h}{\partial s} \right)_p \quad \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = \left( \frac{\partial \psi}{\partial v} \right)_T \quad (11.36)$$

$$\left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_s = \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T \quad \left( \frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p$$

Vamos ilustrar a utilidade das relações de Maxwell na derivação da equação de Clausius-Clapeyron.

Vamos ilustrar a utilidade das relações de Maxwell na derivação da equação de Clausius-Clapeyron.

Comparando equação  $d\psi = -p dv - s dT$  com a equação (1), vemos que  $-p$  e  $-s$  desempenham o papel de  $M$  e  $N$  em (2), respectivamente. Portanto,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (8)$$

Vamos ilustrar a utilidade das relações de Maxwell na derivação da equação de Clausius-Clapeyron.

Comparando equação  $d\psi = -p dv - s dT$  com a equação (1), vemos que  $-p$  e  $-s$  desempenham o papel de  $M$  e  $N$  em (2), respectivamente. Portanto,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (8)$$

Num diagrama  $v - T$  e na área correspondente a equilíbrio de fases, a pressão não depende do volume específico,  $v$ , e

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}}. \quad (9)$$

Vamos ilustrar a utilidade das relações de Maxwell na derivação da equação de Clausius-Clapeyron.

Comparando equação  $d\psi = -p dv - s dT$  com a equação (1), vemos que  $-p$  e  $-s$  desempenham o papel de  $M$  e  $N$  em (2), respectivamente. Portanto,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (8)$$

Num diagrama  $v - T$  e na área correspondente a equilíbrio de fases, a pressão não depende do volume específico,  $v$ , e

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}}. \quad (9)$$

Substituindo na equação (8) e integrando-a entre a fase de líquido saturado e a fase de vapor saturado, obtém-se

$$s_g - s_f = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}} (v_g - v_f). \quad (10)$$

Finalmente, fazendo

$$s_g - s_f = \frac{h_g - h_f}{T}, \quad (11)$$

obtém-se a equação de Clapeyron

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{h_g - h_f}{T(v_g - v_f)}. \quad (12)$$



Finalmente, fazendo

$$s_g - s_f = \frac{h_g - h_f}{T}, \quad (11)$$

obtém-se a [equação de Clapeyron](#)

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{h_g - h_f}{T(v_g - v_f)}. \quad (12)$$

Podemos escrever uma equações similares a esta para a fusão e para a sublimação.

Finalmente, fazendo

$$s_g - s_f = \frac{h_g - h_f}{T}, \quad (11)$$

obtém-se a [equação de Clapeyron](#)

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{h_g - h_f}{T(v_g - v_f)}. \quad (12)$$

Podemos escrever uma equações similares a esta para a fusão e para a sublimação.

Se  $v_f \ll v_g$  e a pressão for suficientemente baixa para o volume específico do vapor seja dado pela equação de estado de um gás ideal  $v_g = RT/p$ , a equação (12) toma a forma

$$\left( \frac{d \ln p}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{h_g - h_f}{RT^2}. \quad (13)$$

Finalmente, fazendo

$$s_g - s_f = \frac{h_g - h_f}{T}, \quad (11)$$

obtém-se a [equação de Clapeyron](#)

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{h_g - h_f}{T(v_g - v_f)}. \quad (12)$$

Podemos escrever uma equações similares a esta para a fusão e para a sublimação.

Se  $v_f \ll v_g$  e a pressão for suficientemente baixa para o volume específico do vapor seja dado pela equação de estado de um gás ideal  $v_g = RT/p$ , a equação (12) toma a forma

$$\left( \frac{d \ln p}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{h_g - h_f}{RT^2}. \quad (13)$$

Esta é a [equação de Clausius-Clapeyron](#).