

Relações de Maxwell e susceptibilidades termodinâmicas

Termodinâmica Química

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 As relações de Maxwell surgem das propriedades de funções de estado.

Ao longo do curso estudamos as propriedades da energia, da entalpia e das energias de Gibbs e de Helmholtz. As variações de cada uma são dadas pelas equações em Eq. (1):

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV + \mu dN \\dH &= TdS + Vdp + \mu dN \\dA &= -SdT - pdV + \mu dN \\dG &= -SdT + Vdp + \mu dN\end{aligned}\tag{1}$$

Todos esses potenciais termodinâmicos são funções de estado, assim, para uma função $f = f(x, y, z)$, temos três derivadas segundas cruzadas definidas por:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right)\tag{2}$$

Assim, no caso da energia interna, sabemos que:

$$\begin{aligned}T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \text{ e} \\-p &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}.\end{aligned}\tag{3}$$

As derivadas cruzadas devem ser iguais. Como ambos os casos mantém N constante, vamos deixá-lo constante:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N}.\tag{4}$$

De forma semelhante, precisamos calcular as demais derivadas cruzadas. Considerando a T e μ :

$$\begin{aligned}T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \text{ e} \\ \mu &= \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V},\end{aligned}\tag{5}$$

que implicam em:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}.\tag{6}$$

Por fim, considerando p e μ :

$$\begin{aligned}\mu &= \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \text{ e} \\-p &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N},\end{aligned}\tag{7}$$

temos que:

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}. \quad (8)$$

As equações (4), (6) e (8) são algumas das relações de Maxwell. O mesmo procedimento pode ser usado para os outros potenciais termodinâmicos que estudamos e destacamos na Eq. (1). A partir da diferencial da entalpia ($dH = TdS + Vdp + \mu dN$):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,N}, \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{p,N}, \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{S,N}. \quad (11)$$

A partir da diferencial da energia de Helmholtz ($dA = -SdT - pdV + \mu dN$):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad (12)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad (13)$$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}. \quad (14)$$

Por último, a partir da diferencial da energia de Gibbs ($dG = -SdT + Vdp + \mu dN$):

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}, \quad (15)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,N}, \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,N}. \quad (17)$$

2 O quadrado termodinâmico

Apesar da facilidade relativa em se obter as relações de Maxwell a partir das diferenciais totais das funções de estado, é possível obtê-las por meio de um diagrama mnemônico chamado **quadrado termodinâmico**. Podemos ver esse diagrama na Fig. (1), que consiste de um quadrado com duas flechas apontando para cima ao longo das diagonais. Os lados são marcados com os quatro potenciais termodinâmicos mais comuns, A , G , H e U , em ordem alfabética e no sentido horário. Cada potencial termodinâmico é cercado por suas variáveis naturais, assim podemos facilmente ver em Fig. (1) que $U = U(S, V, N)$, $H = H(S, p, N)$, $A = A(T, V, N)$ e $G = G(T, p, N)$. A sequência de marcações pode ser memorizada pela seguinte frase em inglês. Os parâmetros termodinâmicos devem ser escritas de cima para baixo, da esquerda para a direita:

Encontrar as relações de Maxwell é relativamente simples com o quadrado termodinâmico, pois lidamos exclusivamente com os seus vértices. Na Fig. (1), temos o diagrama para um sistema cuja composição não varia. Para achar as relações de Maxwell mais importantes, lidaremos somente

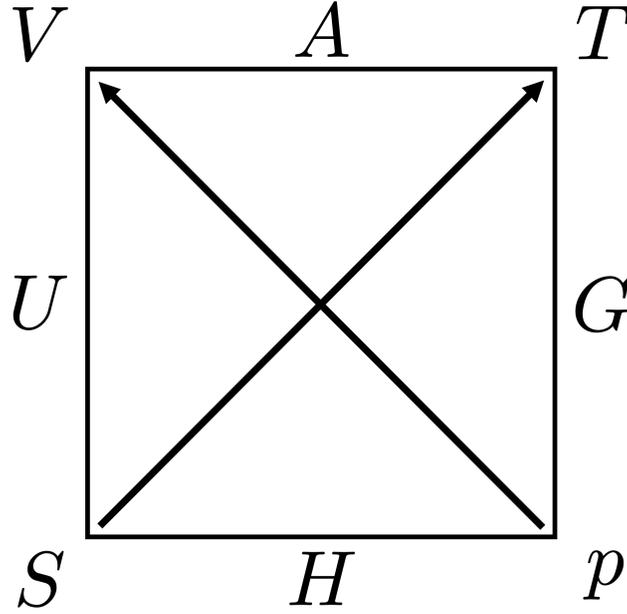


Figura 1: Quadrado termodinâmico para sistema cuja composição não varia. Caso se trate de um sistema de um único componente, todas as variáveis extensivas podem ser interpretadas como suas correspondentes molares.

com os vértices do diagrama. A derivada $(\partial V/\partial S)_p$ envolve três vértices, os dos segundo, terceiro e quarto quadrantes. A seta do diagrama sugere que a derivada deve ser igual a derivada das grandezas dos vértices do primeiro, quarto e terceiro quadrantes, $(\partial T/\partial p)_S$, isto é, sugere a Eq. (9). Observe que ambas as derivadas se referem à representação da entalpia, o lado em comum dos dois casos.

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

Considere, agora, a derivada $(\partial S/\partial p)_T$. Segundo o diagrama, ela deve estar relacionada à $(\partial V/\partial T)_p$. Há um detalhe importante na direção da seta: enquanto uma seta sai de p , a outra chega em T . No diagrama isso implica em um sinal negativo, implicando na relação dada pela Eq. (15).

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

Aplicando o mesmo raciocínio para os demais lados, encontramos as relações dadas pelas Eqs. (4) e (12).

3 Susceptibilidades são mensuráveis e úteis

Derivadas termodinâmicas como as capacidades caloríficas (c_V e c_p), coeficiente de dilatação térmica (α) e o coeficiente de compressibilidade isotérmica (κ_T) são chamadas de susceptibilidades e estão relacionadas a propriedades de equilíbrio do sistema. Essas derivadas são frequentemente associadas às relações de Maxwell. Se quisermos calcular como a entropia de um sistema varia com a pressão:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} dp. \quad (18)$$

A derivada na Eq. (18), de acordo com a Eq. (15) é igual a $-(\partial V/\partial T)_{p,N}$, logo:

$$dS = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} dp = -\alpha V dp \quad (19)$$

Alguns dos problemas, entretanto, exigem algumas derivadas mais sofisticadas. A variação da temperatura de um sistema que se expande livremente ocorre sem calor ou trabalho transferidas ao sistema, ou seja, a energia interna se mantém constante ao longo do processo. Assim:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} dV \quad (20)$$

A derivada em Eq. (20) é especial: ela contém um potencial termodinâmico entre as variáveis mantidas constantes. Para resolvê-la precisamos apelar às regras de diferenciação:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \frac{1}{(\partial Y/\partial X)_Z}, \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \frac{(\partial X/\partial W)_Z}{(\partial Y/\partial W)_Z}, \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\frac{(\partial Z/\partial Y)_X}{(\partial Z/\partial X)_Y}, \quad (23)$$

e a um pequeno algoritmo:

1. Se a derivada contiver quaisquer potenciais, traga-os um a um ao numerador e os elimine usando o quadrado termodinâmico. Exemplo:

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

Lembrando que a diferencial total de U é $dU = TdS - pdV$, temos que:

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

Usando a relação dada pela Eq. (23):

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

Como $dG = -SdT + Vdp$, podemos transformar as derivadas acima em:

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

2. Se a derivada contiver o potencial químico, leve-o ao numerador. De forma semelhante ao item anterior, podemos usar a relação de Gibbs-Duhem, $d\mu = -sdT + vdp$, para eliminar o potencial químico das derivadas. Exemplo:

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

3. Se a derivada contiver a entropia, traga-a ao numerador e a elimine. Se uma das quatro relações de Maxwell mais importantes for igual a essa derivada, faça a substituição devida. Se elas não eliminarem a entropia, use a Eq. (22) para criar derivadas com relação a T . Um dos termos da fração será descrito em função de c_V ou c_p . Exemplo 1:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} &= -\frac{(\partial S/\partial p)_{T,N}}{(\partial S/\partial T)_{p,N}} \\ &= \frac{(\partial V/\partial T)_{p,N}}{(N/T)c_p} = \frac{V\alpha}{(N/T)c_p} \end{aligned}$$

4. Leve o volume para o numerador. A derivada remanescente será função de α e κ_T . Exemplo:

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

5. A capacidade calorífica a volume constante está relacionada à capacidade calorífica a pressão constante.

$$c_V = c_p - \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T}$$

onde v é o volume molar.

Observe que todas essas derivadas podem ser ultimamente descritas como combinação das susceptibilidades do sistema.

4 Exemplo de aplicações simples

4.1 Expansão livre

Considere o processo em que a restrição que mantém um sistema de volume V_i é subitamente relaxada, fazendo o sistema subitamente se expandir para um volume V_f . Se quisermos saber o quanto que a temperatura do gás varia, temos que perceber que na expansão a energia interna não varia e nem a quantidade de matéria:

$$\Delta T = T(U, V_f, N) - T(U, V_i, N). \quad (24)$$

A variação infinitesimal da temperatura é igual a:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{U, N} dV \quad (25)$$

Usando a Eq. (23):

$$dT = - \left[\frac{(\partial U / \partial V)_{T, N}}{(\partial U / \partial T)_{V, N}} \right] dV \quad (26)$$

Sabemos que $(\partial U / \partial T)_{V, N} = C_V = N c_V$, onde c_V é a capacidade calorífica molar, logo:

$$dT = - \left[\frac{(\partial U / \partial V)_{T, N}}{N c_V} \right] dV. \quad (27)$$

A derivada remanescente na Eq. (27) pode ser resolvida lembrando que $dU = Td - pdV$:

$$dT = - \frac{1}{N c_V} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N} - p \right] dV. \quad (28)$$

De acordo com a relação de Maxwell Eq. (12):

$$dT = - \frac{1}{N c_V} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, N} - p \right] dV. \quad (29)$$

Levando o volume ao numerador por meio da Eq. (23):

$$dT = - \frac{1}{N c_V} \left[T \left(\frac{-(\partial V / \partial T)_{p, N}}{(\partial V / \partial p)_{T, N}} \right) - p \right] dV. \quad (30)$$

Como $(\partial V / \partial T)_{p, N} = V \alpha$ e $(\partial V / \partial p)_{T, N} = -V \kappa_T$, a variação infinitesimal de T é igual a:

$$dT = \left[\frac{p}{N c_V} - \frac{T \alpha}{N c_V \kappa_T} \right] dV. \quad (31)$$

4.2 Compressão adiabática

Seja um sistema de um único componente cercado por paredes adiabáticas cuja temperatura e pressão iniciais são conhecidas, T_i e p_i . O sistema é comprimido quase-estaticamente de forma que

a pressão aumente para p_f . Para determinar a temperatura final, devemos lembrar que, como o processo foi quase-estático, a restrição adiabática implica na constância da entropia. Assim:

$$\Delta T = T(S, p_f, N) - T(S, p_i, N) \quad (32)$$

Como a equação fundamental normalmente não é conhecida, temos que pensar em termos da variação infinitesimal:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,N} dp = \frac{Tv\alpha}{c_p} dp \quad (33)$$

4.3 Compressão isotérmica

Considere um sistema mantido a temperatura e composição constantes, ao ser comprimido isotermicamente de uma pressão p_i a p_f . Neste processo, a determinação de como qualquer parâmetro termodinâmico (seja ele uma equação de estado ou equação fundamental) varia depende de mudanças na pressão. Assim, por exemplo:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} dp = -\alpha V dp \quad (34)$$

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_{T,N} dp \\ &= \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \right] dp \\ &= (-T\alpha V + pV\kappa_T) dp \end{aligned} \quad (35)$$