

Introdução

O presente trabalho possui como intuito definir as 4 relações de Maxwell assim como as 4 identidades apresentadas no livro Termodinâmica escrito por Mário José de Oliveira. Para chegarmos ao objetivo, dividimos o mesmo em duas partes. A primeira visa apresentarmos as 4 relações de Maxwell, já a segunda, 4 identidades de interesse para a termodinâmica.

Como abordagem ao tema, escolhemos trabalhar passo a passo para podermos definir cada equação de interesse. Para isso, não nos prendemos somente ao capítulo 5 do livro base, mas buscamos informações em outras bibliografias, assim como outros temas de interesse no mesmo livro para o desenvolvimento das equações.

Iniciamos a discussão definindo a equação fundamental da entropia partindo do Postulado III apresentado no livro Thermodynamics and an introduction to thermostatistics – Callen, Herbert B. Após definirmos essa equação, foi possível encontrarmos o potencial U e seu diferencial. A partir desse potencial, determinamos outros 3 potenciais de interesse para as relações de Maxwell. Com esses 4 potenciais definidos foi possível definirmos as relações de Maxwell finalizando a primeira etapa do trabalho.

Para a segunda parte, introduzimos variáveis aleatórias afim de determinarmos 4 identidades matemáticas que nos auxiliarão em problemas da termodinâmica.

Achamos importante introduzir alguns conceitos matemáticos utilizados na elaboração das equações afim de não somente jogá-las sem mostrar de onde cada uma vem.

Por fim, salientamos que não nos preocupamos com as aplicações que esse tema traz, nos preocupando somente com o desenvolvimento da teoria e a apresentação das 8 equações.

Representação de entropia

Partindo das já conhecidas equações fundamentais, queremos explorar algumas propriedades matemáticas.

Segundo o Postulado III, as equações fundamentais possuem a propriedade de homogeneidade de primeira ordem, isso é:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$

por diferenciação em relação a λ , passamos a ter:

$$\frac{\partial S}{\partial(\lambda U)} \frac{\partial(\lambda U)}{\partial \lambda} + \frac{\partial S}{\partial(\lambda V)} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \frac{\partial S}{\partial(\lambda N)} \frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda}$$

Como estamos derivando nossa equação fundamental S , mas S depende de λU , λV e λN , é necessário usar a regra da cadeia para a diferenciação da nossa equação. Outro ponto que precisa ser esclarecido aqui é que estamos considerando que somente um tipo de molécula está contido em nosso sistema termodinâmico, caso contrário, o número de partículas (N_i), com i representando cada tipo de molécula, também deveriam aparecer no argumento de S , e da mesma forma, derivado em relação a λ .

Como U , V e N não dependem de λ , passamos a ter a seguinte relação:

$$\frac{\partial S}{\partial(\lambda U)} U + \frac{\partial S}{\partial(\lambda V)} V + \frac{\partial S}{\partial(\lambda N)} N$$

Reparem que, voltando na ideia anterior, se tivermos mais de uma “espécie” em nosso sistema, passaríamos a ter a seguinte expressão:

$$\frac{\partial S}{\partial(\lambda U)} U + \frac{\partial S}{\partial(\lambda V)} V + \frac{\partial S}{\partial(\lambda N_1)} N_1 + \frac{\partial S}{\partial(\lambda N_2)} N_2 + \dots + \frac{\partial S}{\partial(\lambda N_r)} N_r$$

que nada mais é:

$$\frac{\partial S}{\partial(\lambda U)} U + \frac{\partial S}{\partial(\lambda V)} V + \sum_{i=1}^r \frac{\partial S}{\partial(\lambda N_i)} N_i$$

Essa equação deve valer para qualquer que seja o valor de λ , sendo assim, fazendo $\lambda = 1$ passamos a ter:

$$S(U, V, N) = \frac{\partial S}{\partial U} U + \frac{\partial S}{\partial V} V + \frac{\partial S}{\partial N} N$$

Vamos considerar que a nossa equação fundamental S (entropia) não esteja variando com o número de partículas da molécula contida em nosso sistema, sendo assim, temos:

$$\frac{\partial S}{\partial N} = 0$$

Isso implica que a nossa equação fundamental agora depende apenas de U (energia interna) e V (volume contido no sistema), tratando agora N (número de partículas) constante.

Podemos então reescrever nossa equação da seguinte forma:

$$S(U, V) = \frac{\partial S}{\partial U} U + \frac{\partial S}{\partial V} V$$

Essas derivadas parciais são chamadas de parâmetros intensivos e são definidas da seguinte forma:

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} ; \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T} ; \frac{\partial S}{\partial N_j} = - \frac{\mu_j}{T}$$

essa última a título de informação para o nosso caso, que estamos tratando N constante.

T - Temperatura;
p - Pressão;
 μ - Potencial químico;

Logo, se substituirmos os parâmetros intensivos pelas definições descritas acima, teremos a seguinte equação:

$$S(U, V) = \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V$$

E na forma diferencial:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

Essa última equação nos mostra que dS é um diferencial exato.

Diferencial Exato

Devido ao aparecimento do termo diferencial exato referindo-se ao diferencial da entropia encontrado anteriormente, passamos a definir:

Seja o seguinte diferencial:

$$a(x, y)dx + b(x, y)dy$$

Chamamos essa diferencial de exata em um domínio D, se existe uma função escalar do tipo $F = F(x, y)$ definida em D. Logo, se aplicarmos a derivada em F, teremos:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$$

Fazendo $\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y = a$ e $\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x = b$, passamos a ter:

$$dF = adx + bdy$$

Dizemos que nesse caso (a,b) é um campo vetorial conservativo.

Para exemplificar a ideia de campo vetorial conservativo, podemos pensar em 2 pontos no espaço. Se o trabalho realizado para sair de um ponto e chegar ao outro depender do caminho, podemos dizer que o campo ao qual estamos submetidos é conservativo.

Relações de Maxwell

Partindo do diferencial exato encontrado anteriormente, podemos multiplicar por T ambos os lados da equação e por fim isolar dU. Temos:

$$dU = TdS - pdV$$

Essa equação nos mostra que é natural pensarmos em U como sendo dependente de S e V, além de N que determinamos ser constante para reduzir os cálculos. Havíamos definido μ/T como sendo a taxa de variação da entropia (S) com o número de partículas (N). Sendo assim, a relação completa da energia interna para um sistema que possui apenas uma substância, lembrando que se houvessem mais de uma substância deveríamos analisar a variação da energia interna para cada N das substâncias presentes em nosso sistema, ficará:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

Essa equação é chamada de Equação de Euler, e nos mostra que a variação da energia interna depende da variação da entropia, volume e número de partículas. A mesma é o diferencial do potencial termodinâmico U.

Além disso, se isolarmos dS novamente, voltamos a equação encontrada anteriormente, isso nos mostra que S(U) é inversa de U(S).

Agora queremos, partindo do potencial U, encontrarmos os potenciais F, H e G. Temos que nossa energia interna está em função de (S, V, N), utilizando a

transformada de Legendre passaremos a ter a energia livre de Helmholtz, que será um novo potencial termodinâmico $F(T, V, N)$, ou seja, queremos fazer a seguinte mudança:

$$U(S, V, N) \rightarrow F(T, V, N)$$

Após a transformada de Legendre ser aplicada, nosso novo diferencial do potencial termodinâmico F ficará da seguinte forma:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

Queremos agora determinar o potencial termodinâmico denominado entalpia (H). Nesse caso será feita uma mudança de variável utilizando a transformada de Legendre novamente. Ela nos dará o potencial da seguinte forma:

$$U(S, V, N) \rightarrow H(S, p, N)$$

Logo, nosso diferencial do potencial termodinâmico H ficará da seguinte forma:

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

Para definirmos o último potencial termodinâmico de interesse, partiremos da energia livre de Helmholtz que é o potencial $F(T, V, N)$, e aplicando a transformada de Legendre, vamos obter a energia livre de Gibbs, ou seja:

$$F(T, V, N) \rightarrow G(T, p, N)$$

Passando a ter o seguinte diferencial do potencial G :

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

Para obtermos esses 3 novos potenciais, energia livre de Helmholtz, entalpia e energia livre de Gibbs, foi necessário partirmos do potencial que nos dá a energia

interna do sistema. Ao aplicar a transformada de Legendre em $U(S)$, passamos a obter $F(T)$, e em $U(V)$ encontramos $H(p)$. Por fim, para encontrarmos $G(p)$, foi necessário aplicarmos a transformada de Legendre em $F(V)$.

Juntando esses 4 diferenciais dos potenciais U , F , H , G encontrados, temos:

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

Ou então, voltando a considerar que não haja variação do número de partículas N em nosso sistema, temos:

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV \\dF &= -SdT - pdV \\dH &= TdS + Vdp \\dG &= -SdT + Vdp\end{aligned}$$

Conhecendo esses potenciais, e sabendo que são diferenciais exatos, passamos a ter as seguintes relações:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\end{aligned}$$

Essas relações são conhecidas como *RELAÇÕES DE MAXWELL*.

Um exemplo da utilidade dessas relações é imaginarmos uma equação de estado $p(T,V)$, ou seja, pressão dependendo da temperatura e do volume contido em nosso sistema. Se olharmos para a segunda relação obtida, podemos concluir que a

variação da entropia com o volume à temperatura constante é igual a variação da pressão com a temperatura à volume constante. Sendo assim, podemos concluir certos aspectos de um determinado sistema termodinâmico apenas conhecendo as relações de Maxwell.

Transformada de Legendre

Seja uma função $y = y(x_0, x_1, x_2, \dots, x_n)$, diferenciável em cada uma de suas variáveis independentes. Quando aplicamos a transformada de Legendre nessa função, obtemos uma nova função $\Psi = \Psi(P_0, P_1, P_2, \dots, P_n)$, com $P_i = \frac{\partial y(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_i}$.

Podemos ver, que a transformada de Legendre muda uma função que a princípio dependia de x_i e agora passou a depender de P_i (A volta também é verdadeira). Essa nova função, demos o nome de Ψ .

$$y(x_1, x_2, \dots, x_3) \leftrightarrow \Psi(P_1, P_2, \dots, P_3)$$

Precisamos de duas informações para a construção da transformada de Legendre. A primeira é a inclinação da reta tangente sobre uma curva $y(x)$ (Para facilitar, estamos considerando agora que y dependa somente de uma variável independente), essa reta tangencia a curva em um ponto (x, y) . A segunda, é o ponto sobre o eixo y que essa reta tangente corta. Chamaremos esse ponto de Ψ .

Da definição de inclinação de uma reta, temos:

$$P = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y - \Psi}{x - 0}$$

ficando:

$$\Psi = y - Px$$

Definindo a transformada de Legendre a partir dessa última equação, temos:

$$\Psi(P) = \min_x \{y(x) - Px\}$$

Ou

$$\Psi(P) = \max_x \{Px - y(x)\}$$

Agora que construímos a transformada de Legendre, precisamos entender o que ela significa. Fixado um valor P , variamos x até encontrar o mínimo da expressão (para a primeira definição da transformada de Legendre). Encontrar esse mínimo quer dizer encontrar a menor diferença entre $y(x)$ e Px .

Para exemplificar a transformada de Legendre, voltamos a termodinâmica para usarmos a transformação do potencial $U(S)$. Queremos que nossa função não dependa mais da variável independente S , mas passe a depender da variável independente T , logo queremos fazer a seguinte transformação:

$$U(S) \rightarrow F(T)$$

A nossa nova função chamamos de F , e nesse caso, não terá mais a dependência de S , mas sim de T a partir de agora.

Usando a ideia montada, vimos que $\Psi = y - Px$. Sabendo que:

$$\Psi = F$$

$$y = U$$

$$P = T$$

$$x = S$$

Partimos então da seguinte equação:

$$F(T) = U(S) - TS$$

Derivando essa expressão obtida vamos obter a seguinte diferencial:

$$dF = dU - TdS - SdT$$

Não vamos restringir F e U apenas a variável independente T aqui, vamos voltar com a variável V (que não sofreu mudança) para obtermos o diferencial dF .

Sendo assim, substituindo o diferencial dU que já conhecemos, passamos a ter:

$$dF = TdS - pdV - TdS - SdT$$

Ficando:

$$dF = -SdT - pdV$$

Esse sendo um dos diferenciais dos potenciais mostrados acima denominado energia livre de Helmholtz.

Para encontrarmos os outros 2 diferenciais o processo a ser seguido é o mesmo, lembrando apenas que o último diferencial que encontramos, energia livre de Gibbs, é encontrado aplicando a transformada de Legendre na energia livre de Helmholtz.

Identities

Agora queremos definir 4 identidades que ainda não foram definidas. Para isso, vamos considerar cinco variáveis genéricas X , Y , Z , U e W , além disso, essas variáveis possuem relações entre si da seguinte forma: $X(Y,Z)$, $Y(U,W)$ e $Z(U,W)$. Logo, temos a seguinte dependência $X = X(Y(U,W), Z(U,W))$. Queremos agora derivar a nossa variável X em relação a U (mantendo W constante), sendo assim, é necessário usarmos a regra da cadeia e passamos a ter:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial U}\right)_W = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial U}\right)_W + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial U}\right)_W$$

Sendo assim definimos as 4 identidades. São elas:

1. Seja $U = Y$, temos:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_W = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Y}\right)_W + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_W$$

ficando:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_W = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_W$$

2. Seja $W = Z$, temos:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial U}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial U}\right)_Z + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial U}\right)_Z$$

ficando:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial U}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial U}\right)_Z$$

3. Seja $W = X$ e $U = Y$, temos:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial U}\right)_X = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Y}\right)_X + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X$$

ficando:

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

4. Seja $U = X$ e $W = Z$, temos:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial X}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Z$$

ficando:

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z = \frac{1}{\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z}$$

Questão proposta:

Mostre que a relação $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ é verdadeira para um gás monoatômico, para isso encontre as derivadas acima das relações de Maxwell.

Dados:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \text{ Identidade Termodinâmica.}$$

$$pV = NkT \text{ Equação de Estado Mecânica.}$$

$$U = \frac{3}{2}NkT \text{ Equação de Estado Térmica.}$$

Solução:

Primeiramente iremos encontrar as derivadas correspondentes à relação de Maxwell citada na questão.

De acordo com a Identidade $dU = TdS - pdV$ e sabendo que em $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ S é constante, vale dizer que

$$dU = -pdV$$

$$dU = \frac{3}{2}NkdT$$

$$\frac{3}{2}NkdT = -pdV$$

$$\frac{\partial T}{\partial V} = -\frac{p}{3/2 Nk} \quad (1.1)$$

Encontrando $\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$

$$U = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}pV$$

Sabendo que V é fixo,

$$dU = \frac{3}{2}Vdp$$

$$dU = TdS$$

$$\frac{3}{2}Vdp = TdS$$

$$\frac{\partial p}{\partial S} = \frac{T}{3/2 V} \quad (1.2)$$

Tendo em vista que,

$$pV = NkT$$

$$\frac{T}{V} = \frac{p}{Nk}$$

Substituindo $\frac{T}{V}$ na equação 1.2

$$\frac{\partial p}{\partial S} = \frac{p}{3/2 NK} \quad (1.3)$$

Logo, (1.1) é o negativo da (1.3) e com isso provamos que a relação é verdadeira.