

Termodinâmica

Aula 15 – Potenciais termodinâmicos e relações de Maxwell

Prof. Diego J. Raposo

Universidade de Pernambuco, Escola Politécnica de Pernambuco (UPE-POLI)

Semestre 2025.1

Potenciais termodinâmicos

- ▶ Funções termodinâmicas como U ou S são muito importantes por possuírem:
 - ▶ **Aplicabilidade:** independem do processo sendo realizado (apenas dos estados inicial e final);
 - ▶ **Generalidade:** descrevem as propriedades termodinâmicas de uma coleção qualquer de entidades de natureza arbitrária (contanto que a condição de equilíbrio e outras definições e propriedades matemáticas sejam atendidas);
 - ▶ **Preditibilidade:** com o apoio de dados experimentais como C_x e os demais coeficientes (α e β , por exemplo), permitem inferir se mudar de um estado de equilíbrio para o outro gera ou requer energia.
- ▶ No entanto, embora muito úteis em sistemas isolados, elas são **difíceis de se trabalhar diretamente em sistemas fechados e abertos**, pois a 1a. e 2a. leis ($dU = 0$ e $dS > 0$) são válidas para esses sistemas apenas (naturalmente que sistema + vizinhança ainda as obedecem);

- ▶ Por outro lado, as equações fundamentais para U e S (a mesma equação, na verdade), que são dadas em termos de forças e deslocamentos, possuem algumas variáveis constantes e outras que desejamos variar. Na formulação da energia, por exemplo:

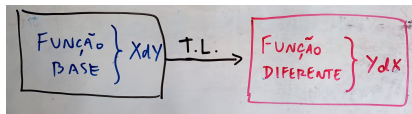
$$dU = TdS - pdV$$

- ▶ Nessa equação a energia é expressa em termos de variações em S e em V . Chamamos essas de **variáveis naturais** de U , e por isso tipicamente usa-se a identidade $U = U(S, V)$. Neste caso, T e p são constantes¹, mas e se desejarmos variar uma ou outra propriedade?
- ▶ Vimos que a **equação de Gibbs-Duhem** troca variações em uma propriedade extensiva (como em TdS) por variações em uma propriedade intensiva (como em SdT), mas se faz isso para **todos os pares conjugados**. E se desejarmos mudar uma, ou duas, dessas variáveis apenas?

¹Pares como $\{S, T\}$ e $\{p, V\}$ são chamados de **pares conjugados**. Quando a função depende de um, o outro é constante.

Transformadas de Legendre

- ▶ A resposta são as transformadas de Legendre. Podemos aplicá-las em uma função termodinâmica e obter outra em que a inversão intensivo $\cdot d(\text{extensivo})$ para extensivo $\cdot d(\text{intensivo})$ (ou vice-versa) ocorre em um ou mais pares específicos;



- ▶ Por exemplo, considerando os pares $\{S, T\}$ e $\{p, V\}$ teríamos quatro funções possíveis:

$$Z(S, V), Z'(T, V), Z''(S, p), Z'''(T, p)$$

- ▶ Naturalmente que $Z = U$. As transformadas de Legendre indicam quais são Z' , Z'' e Z''' em uma das formulações.

T.L. na formulação da energia

- ▶ Na **formulação da energia** parte-se de $U(S, V)$ para obter outras funções. Já na entropia parte-se de $S(U, V)$, gerando outras funções (de Massieu). Seguiremos o primeiro caminho para **substâncias simples** apenas². Iniciamos por:

$$U(S, V), Z'(T, V), Z''(S, p), Z'''(T, p)$$

- ▶ Para aplicar a transformação basta considerar que para qualquer par $\{X, Y\}$, temos que:

$$d(XY) = XdY + YdX$$

- ▶ E usar essa propriedade para produzir uma função com variável natural trocada.

²Para outras usa-se o par $\{\mu, N\}$, etc.

- ▶ Se desejarmos usar $U(S, V)$ para obter uma função $Z'(T, V)$ (com a entropia, ao invés da temperatura, constante), basta subtrair o termo $d(TS)$ do dU como definição de $Z'(T, V)$ ³:

$$dZ'(T, V) \equiv dU(S, V) - d(TS) = dU(S, V) - SdT - TdS$$

$$dZ'(T, V) = \cancel{TdS} - pdV - SdT - \cancel{TdS}$$

$$dA(T, V) = -SdT - pdV \quad (1)$$

- ▶ A função $Z' = A$ é chamada função ou **energia de Helmholtz**. Ela é uma das duas funções que podem ser obtidas diretamente de medidas das variáveis de estado, sem depender de funções de estado (no caso, S). Atualizando nossa sequência:

$$U(S, V), A(T, V), Z''(S, p), Z'''(T, p)$$

³Somar ou subtrair é permitido, de modo a cancelar os termos desejados.

- Podemos partir novamente de $U(S, V)$ e trocar desta vez V por p . Adicionando $d(pV)$:

$$dZ''(S, p) \equiv dU(S, V) + d(pV) = dU(S, V) + pdV + Vdp$$

$$dZ''(S, p) = TdS - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp$$

$$dH(S, p) = TdS + Vdp \quad (2)$$

- $Z'' = H$ é nossa conhecida **entalpia**. Então:

$$U(S, V), A(T, V), H(S, p), Z'''(T, p)$$

- Para obter a função restante podemos usar a entalpia, visando cancelar o termo TdS e trocá-lo pelo termo SdT . Fazendo isso:

$$dZ'''(T, p) \equiv dH(S, p) - d(TS) = dH(S, p) - SdT - TdS$$

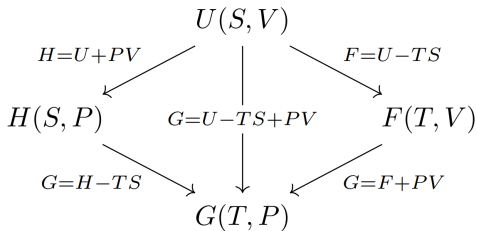
$$dZ'''(T, p) = \cancel{TdS} + Vdp - SdT - \cancel{TdS}$$

$$dG(T, p) = -SdT + Vdp \quad (3)$$

- Sendo $Z''' = G$ popularmente conhecida como função ou **energia de Gibbs**.

$$U(S, V), A(T, V), H(S, p), G(T, p)$$

- Observe que existem diferentes rotas para obter as funções. Poderíamos partir de U , por exemplo, e obter G através de duas transformadas de Legendre ao mesmo tempo.



- ▶ Assim como U , A , H e G são potenciais termodinâmicos (veremos a razão da denominação depois), elas são por vezes chamadas de **as quatro funções fundamentais da termodinâmica**. Na verdade, são quatro maneiras diferentes de expressar a equação fundamental original (dU);
- ▶ Da mesma forma que podemos usar as formas diferenciais dessas funções, podemos usar a forma integral. Por exemplo, G equivale a $A + pV$;
- ▶ Lembrando que as equações foram deduzidas para sistemas onde $dN = 0$. Mas a generalização para casos onde $dN \neq 0$ é simples: basta usar a forma $dU = TdS - pdV + \mu dN$ como ponto de partida das transformadas.

Função	Símbolos e variáveis naturais	Forma integral	Expressão diferencial
Energia interna	$U(S, V)$		$dU = TdS - pdV$
Energia de Helmholtz	$A(T, V)$	$A = U - TS$	$dA = -SdT - pdV$
Entalpia	$H(S, p)$	$H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$
Energia de Gibbs	$G(T, p)$	$G = H - TS$	$dG = -SdT + Vdp$

Relações de Maxwell

- ▶ Desses quatro potenciais termodinâmicos também podemos obter as famosas e muito importantes relações de Maxwell. Elas se baseiam simplesmente na lei de Schwarz (ou condição de Euler para diferenciais exatas, como vimos).

$$df = \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}_M dx + \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}_N dy$$

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

- ▶ Por exemplo, considere a equação fundamental:

$$dU = TdS - pdV$$

- ▶ Dela, associando x com S , y com V , T com M e $-p$ com N , podemos deduzir que:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (4)$$

- Analogamente, para cada uma das 3 funções podemos obter uma relação de Maxwell:

$$dA = -SdT - pdV \longrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

$$dH = TdS + Vdp \longrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (6)$$

$$dG = -SdT + Vdp \longrightarrow - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7)$$

Símbolos	Expressão diferencial	Relação de Maxwell
U	$dU = TdS - pdV$	a : $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$
A	$dA = -SdT - pdV$	b : $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$
H	$dH = TdS + Vdp$	c : $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$
G	$dG = -SdT + Vdp$	d : $- \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

- Também podemos relacionar variações nos potenciais termodinâmicos entre si pelas diferenciais totais. Por exemplo, considere dU e dH :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = TdS - pdV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp = TdS + Vdp$$

- É fácil notar que:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad (8)$$

- Aplicando-se o mesmo para as outras variáveis (S , p e V), adquire-se mais três equações:

$$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad (9)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (10)$$

$$-S = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (11)$$

- As relações de Maxwell são essenciais para a obtenção de propriedades termodinâmicas porque elas ajudam a conectar funções de estado à funções auxiliares.

Relações de Maxwell	
a : $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$	e : $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$
b : $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$	f : $-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$
c : $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$	g : $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$
d : $-\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$	h : $-S = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$

Relações de Maxwell: energia interna

- ▶ Sabemos que $U(T, V)$ pode ser expressa na forma da seguinte diferencial total⁴:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \pi_T dV$$

- ▶ Devemos ser capazes de expressar π_T em termos de propriedades que podemos medir. Isso pode ser feito primeiro relacionando U com A na forma integrada:

$$A = U - TS \Rightarrow U = A + TS$$

- ▶ Então posterior derivação parcial:

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left[\frac{\partial(A + TS)}{\partial V} \right]_T = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

⁴Variáveis naturais são as que surgem da transformada de Legendre de uma função base, mas a nova função pode depender de outras, desde que haja consistência na troca de pares conjugados. Aqui trocamos S por T , por exemplo.

- ▶ Seguida da aplicação das relações **b** e **g**:

$$\pi_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -p + \frac{T\alpha}{\beta}$$

- ▶ Essa foi a relação que apresentamos previamente sem demonstração. Podemos usá-la para expressar dU somente em termos de variáveis experimentais:

$$dU = C_V dT + \pi_T dV = C_V dT + \left[\frac{T\alpha}{\beta} - p \right] dV$$

- ▶ Também podemos usar a dedução anterior para obter uma equação de estado para p : uma que dependa apenas de funções de estado como U ou S . Fazemos isso simplesmente rearranjando a equação e substituindo **f**:

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

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

Relações de Maxwell: entalpia

- ▶ Similarmente, podemos expressar a entalpia $H(p, T)$ (note que também expressamos em termos de variáveis de estado, não de funções de estado, trocando S por T) como:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

- ▶ Em procedimento análogo, usamos uma função que depende apenas de variáveis de estado naturalmente, neste caso G , para intermediar a relação entre a variação da entalpia com p e T :

$$G = H - TS \Rightarrow H = G + TS$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left[\frac{\partial (G + TS)}{\partial p} \right]_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

- ▶ Empregando as equações **d** e **g**:

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

- ▶ Como sabemos, a derivada do volume com T a pressão constante é αV , logo:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\alpha V = V(1 - \alpha T)$$

- ▶ Portanto a entalpia em termos de variáveis medidas diretamente via experimento é tal que:

$$dH = C_p dT + V(1 - \alpha T) dp$$

- ▶ Podemos também obter uma equação termodinâmica de estado para V em termos das variações de propriedades termodinâmicas (usando $H = G + TS$ e a relação **g**):

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

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

Relações de Maxwell: entropia

- ▶ A entropia, em termos de x (p ou V) e da temperatura, pode ser escrita na forma diferencial como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x dT + \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T dx = \frac{C_x}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T dx$$

- ▶ Onde usamos:

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \frac{C_x dT}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = \frac{C_x}{T}$$

- ▶ Aplicando as relações de Maxwell quando $x = V$ (**b**) ou $x = p$ (**d**) temos:

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -V\alpha \Rightarrow dS = \frac{C_p dT}{T} - V\alpha dp$$

Referências adicionais

- ▶ B.L. Beegle et. al, Legendre Transforms and Their Application in Thermodynamics, AIChE Journal, 20(6), 1974;
- ▶ R.A. Alberty, Use of Legendre Transforms in Chemical Thermodynamics, Pure Appl. Chem., 73(8), 2001;
- ▶ R.K.P. Zia et al., Making sense of the Legendre transform, Am. J. Phys., 77(7), 2009;
- ▶ A. Saggion et al., Thermodynamics: Fundamental Principles and Applications, Springer, 2019;
- ▶ Gilbert W. Castellan - Physical Chemistry, 3a Edição, 1983.