Termodinâmica

Relações de Maxwell

- Adler Ferreira Moreira
- André Lima Pupo Nogueira
- Bruno Nascimento
- Gabriel Luiz Silva
- Gabriel Siqueira Machado
- João Pedro Dutra

- 7.1 – As relações de Maxwell
- 7.2 – Diagrama mnemônico da termodinâmica
- 7.3 – Redução de derivadas em sistemas com um único componente

7.1 – As relações de Maxwell

- Uma grande quantidade de parâmetros intensivos e extensivos leva a muitas possibilidades de derivadas.

- Um pequeno número dessas derivadas pode ser considerado independentes.

- Todas as outras relações podem ser expressas em função das derivadas independentes.

O teorema de Schwarz é valido para qualquer sistema termodinâmico.

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y\,\partial x}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S\, \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V\, \partial S}$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, N_1, N_2, \ldots} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, N_1, N_2, \ldots}$$

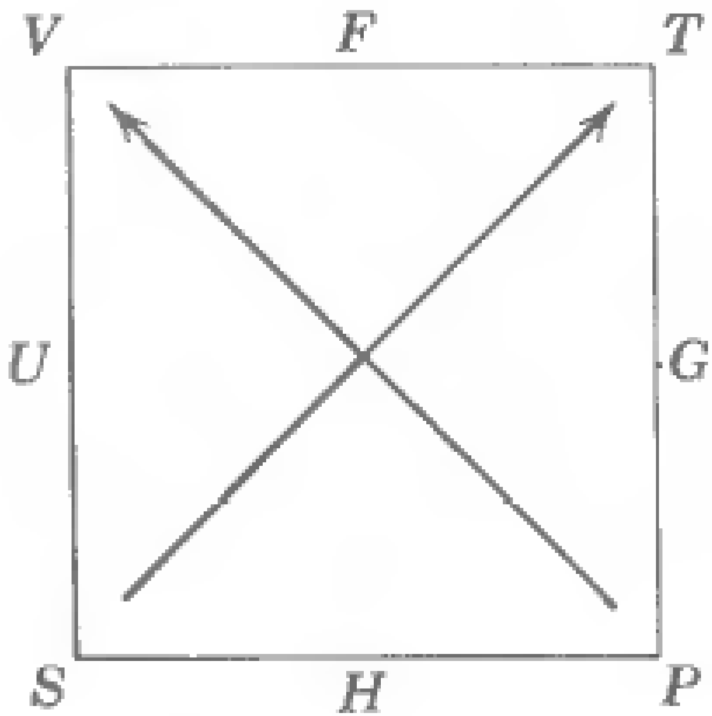
O teorema de Schwarz é aplicado na identidade termodinâmica, sendo o protótipo para toda a classe similar de relações, conhecidas como relações de Maxwell.

U	S,V	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}$
$dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN$	S,N	$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}$
	V,N	$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}$

$U[T] \equiv F$	T, V	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$
$dF = -S\,dT - P\,dV + \mu\,dN$	T, N	$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}$
	V, N	$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$
$U[P] \equiv H$	S, P	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}$
$dH = T\,dS + V\,dP + \mu\,dN$	S, N	$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N}$
	P, N	$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N}$

$U[T,P] \equiv G$	T, P	$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$
$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu\,dN$	T, N	$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N}$
	P, N	$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N}$
$U[T,\mu]$	T, V	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu}$
$dU[T,\mu] = -S\,dT - P\,dV$	T, μ	$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}$
$-N\,d\mu$		
	V, μ	$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu}$
$U[P,\mu]$	S, P	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,\mu} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,\mu}$
$dU[P,\mu] = T\,dS + V\,dP + N\,d\mu$	S, μ	$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{P,\mu}$
	P, μ	$\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{S,\mu}$

7.2 – Diagrama mnemônico da termodinâmica

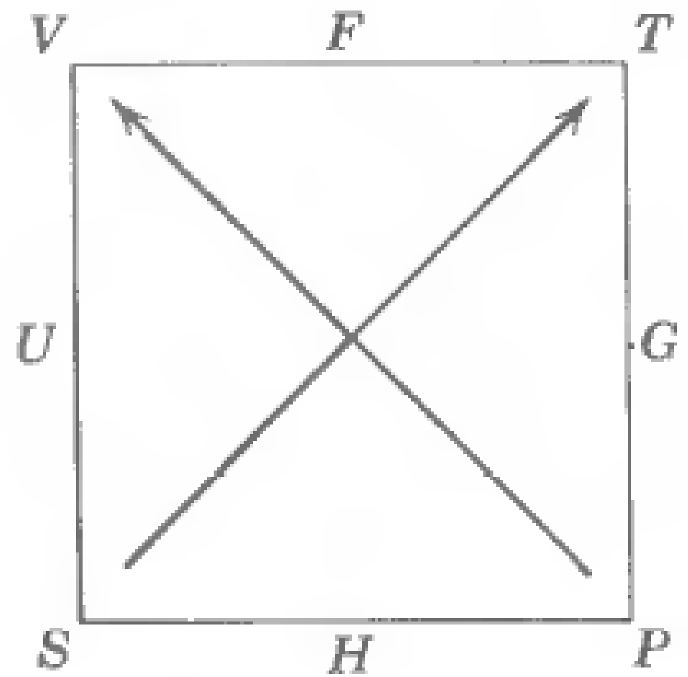


$$dU = T\,dS - P\,dV + \sum_k \mu_k\,dN_k$$

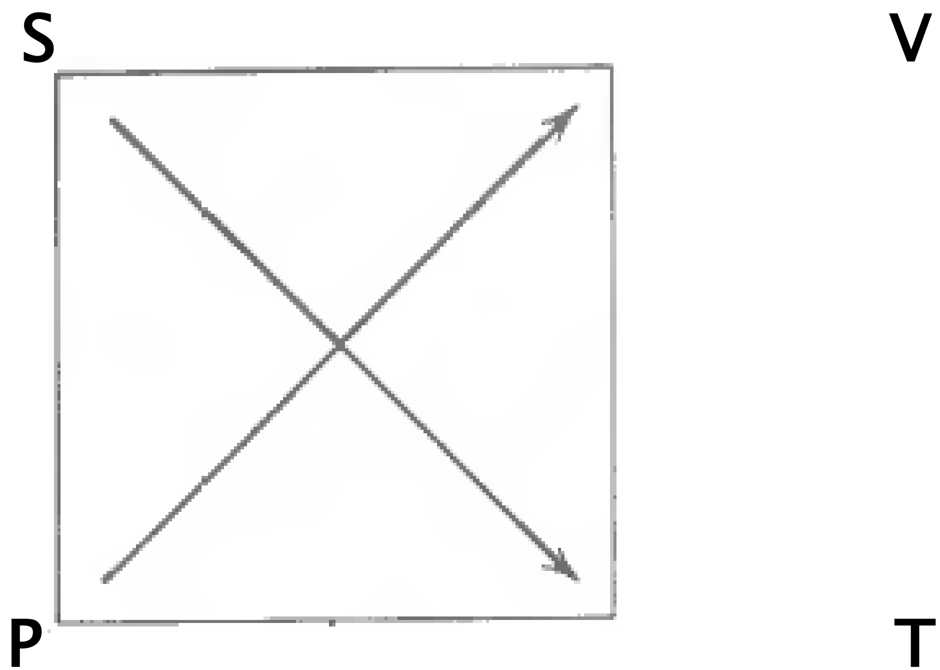
$$dF = -S\,dT - P\,dV + \sum_k \mu_k\,dN_k$$

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_k \mu_k\,dN_k$$

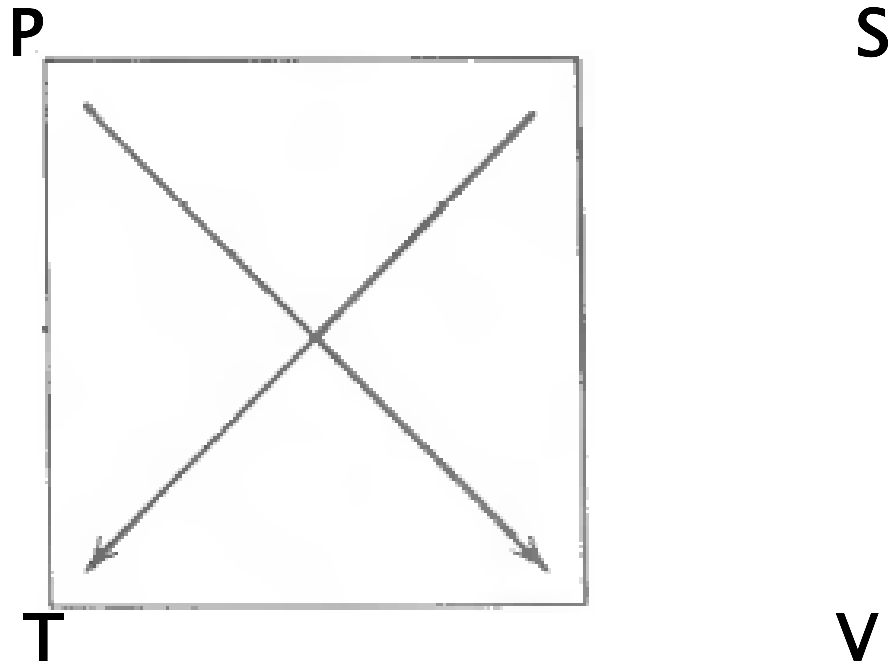
$$dH = T\,dS + V\,dP + \sum_k \mu_k\,dN_k$$



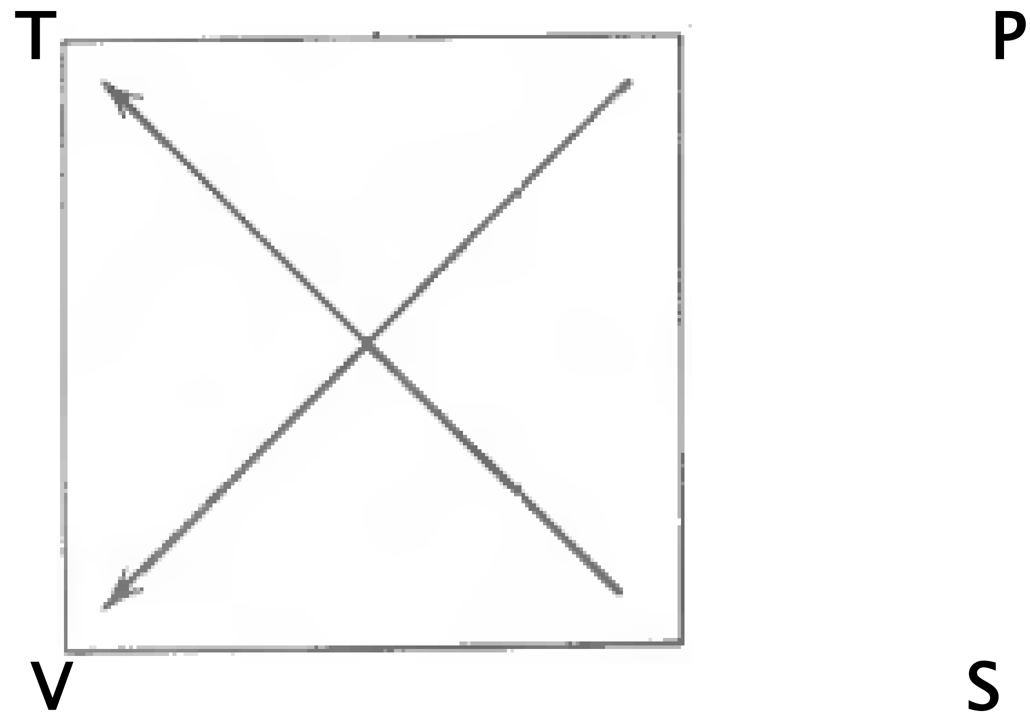
$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \qquad (\text{constant } N_1, N_2, \ldots)$$



$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (\text{constant } N_1, N_2, \ldots)$$



$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad (\text{constant } N_1, N_2, \ldots)$$



$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \qquad (\text{constant } N_1, N_2, \ldots)$$

Essas são as quatro principais relações de Maxwell

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \qquad \text{(constant } N_1, N_2, \ldots)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(constant } N_1, N_2, \ldots)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad \text{(constant } N_1, N_2, \ldots)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \qquad \text{(constant } N_1, N_2, \ldots)$$

7.3 – Redução de derivadas em sistemas com um único componente

- A característica geral das derivadas, em aplicações práticas a serem analisadas na termodinâmica, aparecem envolvendo o número de mols constante e ambos parâmetros extensivos e intensivos.
- De todas as derivadas só três podem ser independentes e qualquer derivada dada pode expressada em termos de uma combinação de três derivadas básicas, c_p, alpha e K_t.

- A escolha de c_p, alpha e K_t é uma transformação implícita da representação de Gibbs. As três segundas derivadas dessa representação são:

$$\frac{(\partial^2 g)}{(\partial T)^2} = -\frac{C_p}{T}$$

$$\frac{(\partial^2 g)}{(\partial T)(\partial P)} = v * \alpha$$

$$\frac{(\partial^2 g)}{(\partial P)^2} = -v * K_t$$

- Tendo em vista essas relações, sempre devemos utilizar funções dependentes de P e T, substituindo assim S e V, pelas relações de Gibbs-Duhem.
- As funções dependentes de F, S e H, devem ser substituídas para que a condição acima seja satisfeita através das Relações de Maxwell.

- Para reduzirmos uma derivada qualquer, tal como $\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z$, adotamos relações matemáticas até o ponto de obtermos a seguinte solução geral:

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

- Para explicar os conceitos, calcularemos :

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

Mantendo em termos de P, T, C_p, K_T e α .

Calculando $(\partial H / \partial V)_{T,N}$ em termos de c_p, α, k_T, T e P.

$dH = TdS + VdP$ com N =cte

$(\partial H / \partial V)_{T,N} = T(\partial S / \partial V)_{T,N} + V(\partial P / \partial V)_{T,N}$

Usando as relações de Maxwell temos

$-(\partial S / \partial V)_{T,N} = -(\partial P / \partial T)_{V,N}$

Reduzindo

$-(\partial P / \partial T)_{V,N} = (\partial V / \partial T)_{P,N} / (\partial V / \partial P)_{T,N}$?

Como

$(\partial V / \partial T)_{P,N} = V.\ \alpha$

$(\partial V / \partial P)_{T,N} = -V.k_T$

Temos que

$(\partial H / \partial V)_{T,N} = -T\ (\partial V / \partial T)_{P,N} / (\partial V / \partial P)_{T,N} + V(\partial V / \partial P)_{T,N}^{-1}$

$(\partial H / \partial V)_{T,N} = -T\ (V.\ \alpha\ )/(\ -V.k_T\ ) + V(\ -V.k_T\ )^{-1}$

$(\partial H / \partial V)_{T,N} = T\ (\ \alpha\ )/(\ k_T\ ) - (\ k_T\ )^{-1}$

$(\partial H / \partial V)_{T,N} = (\ T.\alpha - 1\ )/(\ k_T\ )$

EXERCICIO PROPOSTO

Calcular: $\dfrac{(\partial s)}{(\partial f)_p}$

Mantendo em termos P, T, C_p, K_T e α .