Relações Termodinâmicas de Maxwell Via Formas Diferenciais

José Maria Filardo Bassalo e Zínia de Aquino Valente
Departamento de Física da UFPA - 66075-900, Guamá, Belém, Pará

Mauro Sérgio Dorsa Cattani
Instituto de Física da USP - 05389-970, São Paulo, SP

Recebido em 20 de fevereiro, 2000

Neste artigo, vamos obter as relações termodinâmicas de Maxwell usando o formalismo das formas diferenciais.

In this article, we obtained the Maxwell's thermodynamics relations by using the differential forms.

I Introdução

Em 1870, o físico e matemático escocês James Clerk Maxwell (1831-1879) publicou o livro intitulado *Theory of Heat*, no qual deduziu relações entre as variáveis termodinâmicas (na notação atual) pressão (P), volume (V), entropia (S), temperatura (T), número de moles (N), potencial eletroquímico (μ), e suas derivadas parciais.

Essas relações, conhecidas desde então como as relações de Maxwell, foram deduzidas por Maxwell usando argumentos geométricos baseado no diagrama de eixos ortogonais pressão $-$ volume ($P-V$), diagrama esse que havia sido idealizado pelo físico francês Benoit Pierre Emile Clapeyron (1799-1864), em 1834, para representar as transformações termodinâmicas sofridas pelos gases.

A aplicação da Geometria à Termodinâmica realizada por Maxwell foi logo estendida pelo físico norte-americano Josiah Williard Gibbs (1839-1903), em 1873, ao representar as propriedades termodinâmicas das substâncias por intermédio de superfícies entropia-volume-temperatura e os respectivos diagramas tipo "clapeyrianos": entropia $\times$ temperatura ($S-T$), entropia $-$ volume ($S-V$), e volume $-$ temperatura ($V-T$).

O estudo analítico das superfícies feito pelo matemático francês Adrien Marie Legendre (1752-1833), em 1787, por intermédio de uma transformação matemática, conhecida a partir daí como transformada de Legendre, bem como o estudo das derivadas parciais, permitiu a demonstração das relações de Maxwell conhecidas hoje (vide, por exemplo, o livro do Callen citado nas Referências).

O teorema demonstrado, em 1909, pelo matemático alemão Constantin Carathéodory (1873-1950) sobre formas diferenciais, acrescido da pesquisa sistemática sobre tais formas realizada pelo matemático francês Élie Cartan (1869-1951), na década de 1920, permitiram estudos posteriores sobre esses entes matemáticos, que levaram à formulação axiomática da Termodinâmica, inclusive as relações de Maxwell. Veja-se, por exemplo, o texto de Bamberg e Sternberg, mencionado nas Referências.

Neste artigo, demonstraremos algumas das relações de Maxwell listadas no livro do Callen usando as formas diferenciais, cujos principais resultados são apresentados no Apêndice.

II Relações Termodinâmicas de Maxwell

Tendo em vista que o objetivo deste artigo é apenas demonstrar as relações de Maxwell por intermédio das formas diferenciais, usaremos as expressões diferenciais (transformada de Legendre) entre as funções ou potenciais termodinâmicos [energia interna U; entalpia H; energia livre (função de Helmholtz) F; entalpia livre (função de Gibbs) G] convenientes para a obtenção de qualquer uma daquelas relações, sem qualquer demonstração prévia da transformada correspondente.

Segundo a Teoria das Equações Diferenciais, dada uma determinada função (f) expressa em termos de (n+1) variáveis independentes, existem $n(n+1)/2$ pares separados de derivadas segundas parciais dessa mesma função. Portanto, para cada potencial termodinâmico usado neste texto, teremos $n(n+1)/2$ relações de Maxwell.

Assim, considerando-se cada potencial termodinâmico como função de três variáveis termodinâmicas independentes (vide Ref. 3), então, para cada par dessas variáveis haverá, de acordo com o que afirmamos acima, três relações de Maxwell. Demonstraremos sempre uma dessas relações, deixando-se a demonstração das demais para o leitor interessado.

II.2 Função Energia Interna $U(S,\ V,\ N)$

Neste caso, a transformada de Legendre correspondente será dada por (vide Ref. 3):

$$dU = TdS - PdV + \mu\, dN \tag{2.1.1}$$

II.1.1 Relações de Maxwell correspondentes ao par $(S,\ V)$

Para esse par de variáveis independentes, teremos (nesse caso N = constante):

$$dT(S,V) = (\frac{\partial\, T}{\partial\, S})_{V,N} dS + (\frac{\partial\, T}{\partial\, V})_{S,N} dV, \tag{2.1.1.1}$$

$$dP(S,V) = (\frac{\partial\, P}{\partial\, S})_{V,N} dS + (\frac{\partial\, P}{\partial\, V})_{S,N} dV, \tag{2.1.1.2}$$

$$d\mu(S,V) = (\frac{\partial\, \mu}{\partial\, S})_{V,N} dS + (\frac{\partial\, \mu}{\partial\, V})_{S,N} dV. \tag{2.1.1.3}$$

Calculando-se a diferenciação exterior da expressão (2.1.1) por intermédio da expressão (A.2.1b) e usando-se o Lema de Poincaré [expressão (A.2.1c)], resultará (lembrar que os potenciais e as variáveis termodinâmicas são 0-formas e que dN = 0):

$$ddU = dT \wedge dS + T \wedge ddS - dP \wedge dV - P \wedge ddV = 0 \quad \rightarrow \quad dT \wedge dS = dP \wedge dV. \tag{2.1.1.4}$$

Usando-se as expressões (2.1.1.1,2) na expressão (2.1.1.4) e considerando-se as expressões (A.1.2d,e), virá:

$$[(\frac{\partial\, T}{\partial\, S})_{V,N}\ dS\ +\ (\frac{\partial\, T}{\partial\, V})_{S,N}\ dV]\ \wedge\ dS\ =\ [(\frac{\partial\, P}{\partial\, S})_{V,N}\ dS\ +\ (\frac{\partial\, P}{\partial\, V})_{S,N}\ dV]\ \wedge\ dV \quad \rightarrow$$

$$(\frac{\partial\, T}{\partial\, V})_{S,N} dV \wedge dS = -(\frac{\partial\, P}{\partial\, S})_{V,N} dV \wedge dS \quad \rightarrow (\frac{\partial\, T}{\partial\, V})_{S,N} \ = -(\frac{\partial\, P}{\partial\, S})_{V,N}. \tag{2.1.1.5}$$

II.2 Função Energia Interna $U(S,\ V,\ \mu)$

Neste caso, a transformada de Legendre correspondente será dada por (vide Callen):

$$dU = TdS - PdV - Nd\mu. \tag{2.2.1}$$

II.2.1 Relações de Maxwell correspondentes ao par $(S,\ V)$

Para esse par de variáveis independentes, teremos (nesse caso μ = constante):

$$dT(S,V) = (\frac{\partial\, T}{\partial\, S})_{V,\mu} dS + (\frac{\partial\, T}{\partial\, V})_{S,\mu} dV, \tag{2.2.1.1}$$

$$dP(S,V) = (\frac{\partial\, P}{\partial\, S})_{V,\mu} dS + (\frac{\partial\, P}{\partial\, V})_{S,\mu} dV, \tag{2.2.1.2}$$

$$dN(S,V) = (\frac{\partial\, N}{\partial\, S})_{V,\mu} dS + (\frac{\partial\, N}{\partial\, V})_{S,\mu} dV\ . \tag{2.2.1.3}$$

Calculando-se a diferenciação exterior da expressão (2.2.1) por intermédio da expressão (A.2.1b) e usando-se o Lema de Poincaré [expressão (A.2.1c)], resultará (lembrar que $d\mu = 0$):

$$ddU = dT \wedge dS + T \wedge ddS - dP \wedge dV - P \wedge ddV = 0 \quad \rightarrow \quad dT \wedge dS = dP \wedge dV. \tag{2.2.1.4}$$

Usando-se as expressões (2.2.1.1.2) na expressão (2.2.1.4) e considerando-se as expressões (A.1.2d,e), virá:

$$[(\frac{\partial\, T}{\partial\, S})_{V,\mu} dS + (\frac{\partial\, T}{\partial\, V})_{S,\mu} dV] \wedge dS = [(\frac{\partial\, P}{\partial\, S})_{V,\mu}\ dS + (\frac{\partial\, P}{\partial\, V})_{S,\mu}\ dV] \wedge dV \quad \rightarrow$$

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_{S,\mu} dV \wedge dS = -(\frac{\partial P}{\partial S})_{V,\mu} dV \wedge dS \quad \rightarrow (\frac{\partial T}{\partial V})_{S,\mu} = -(\frac{\partial P}{\partial S})_{V,\mu} \tag{2.2.1.5}$$

II.3 Função Energia Interna $U(T,\ V,\ \mu)$

Neste caso, a transformada de Legendre correspondente será dada por (vide Ref.3):

$$dU = -SdT - PdV - Nd\mu\ . \tag{2.3.1}$$

II.3.1 Relações de Maxwell correspondentes ao par $(T,\ \mu)$

Para esse par de variáveis independentes, teremos (nesse caso V = constante):

$$dS(T,\mu) = (\frac{\partial S}{\partial T})_{\mu,V} dT + (\frac{\partial S}{\partial \mu})_{T,V} d\mu, \tag{2.3.1.1}$$

$$dP(T,\mu) = (\frac{\partial P}{\partial T})_{\mu,V} dT + (\frac{\partial P}{\partial \mu})_{T,V} d\mu\ , \tag{2.3.1.2}$$

$$dN(T,\mu) = (\frac{\partial N}{\partial T})_{\mu,V} dT + (\frac{\partial N}{\partial \mu})_{T,V} d\mu. \tag{2.3.1.3}$$

Calculando-se a diferenciação exterior da expressão (2.3.1) por intermédio da expressão (A.2.1b) e usando-se o Lema de Poincaré [expressão (A.2.1c)], resultará (lembrar que dV = 0):

$$ddU = -dS \wedge dT - S \wedge ddT - dN \wedge d\mu - N \wedge dd\mu = 0 \quad \rightarrow \quad dS \wedge dT = -dN \wedge d\mu. \tag{2.3.1.4}$$

Usando-se as expressões (2.3.1.1,3) na expressão (2.3.1.4) e considerando-se as expressões (A.1.2d,e), virá:

$$[(\frac{\partial S}{\partial T})_{\mu,V} dT + (\frac{\partial S}{\partial \mu})_{T,V}\ d\mu] \wedge dT = -[(\frac{\partial N}{\partial T})_{\mu,V} dT + (\frac{\partial N}{\partial \mu})_{T,V} d\mu] \wedge d\mu \quad \rightarrow$$

$$(\frac{\partial S}{\partial \mu})_{T,V} d\mu \wedge dT = (\frac{\partial N}{\partial T})_{\mu,V} d\mu \wedge dT \quad \rightarrow (\frac{\partial S}{\partial \mu})_{T,V} = (\frac{\partial N}{\partial T})_{\mu,V}. \tag{2.3.1.5}$$

II.4 Função Energia Interna $U(S,\ P,\ \mu)$

Neste caso, a transformada de Legendre correspondente será dada por (vide Ref. 3):

$$dU = TdS + VdP - Nd\mu. \tag{2.4.1}$$

II.4.1 Relações de Maxwell correspondentes ao par $(S,\ P)$

Para esse par de variáveis independentes, teremos (nesse caso μ = constante):

$$dT(S,P) = (\frac{\partial T}{\partial S})_{P,\mu} dS + (\frac{\partial T}{\partial P})_{S,\mu} dP, \tag{2.4.1.1}$$

$$dV(S,P) = (\frac{\partial V}{\partial S})_{P,\mu} dS + (\frac{\partial V}{\partial P})_{S,\mu} dP, \tag{2.4.1.2}$$

$$dN(S,P) = (\frac{\partial N}{\partial S})_{P,\mu} dS + (\frac{\partial N}{\partial P})_{S,\mu} dP. \tag{2.4.1.3}$$

Calculando-se a diferenciação exterior da expressão (2.4.1) por intermédio da expressão (A.2.1b) e usando-se o Lema de Poincaré [expressão (A.2.1c)], resultará (lembrar que $d\mu\ =\ 0$):

$$ddU = dT \wedge dS + T \wedge ddS + dV \wedge dP + V \wedge ddP = 0 \quad \rightarrow \quad dT \wedge dS = -dV \wedge dP. \tag{2.4.1.4}$$

Usando-se as expressões (2.4.1.1,2) na expressão (2.4.1.4) e considerando-se as expressões (A.1.2d,e), virá:

$$[(\frac{\partial T}{\partial S})_{P,\mu} dS + (\frac{\partial T}{\partial P})_{S,\mu} dP] \wedge dS = -[(\frac{\partial V}{\partial S})_{P,\mu} dS + (\frac{\partial V}{\partial P})_{S,\mu} dP] \wedge dP \quad \rightarrow$$

$$(\frac{\partial\ T}{\partial\ P})_{S,\mu}dP\wedge dS=(\frac{\partial\ V}{\partial\ S})_{P,\mu}dP\wedge dS \quad \rightarrow \quad (\frac{\partial\ T}{\partial\ P})_{S,\mu}=(\frac{\partial\ V}{\partial\ S})_{P,\mu}\ . \tag{2.4.1.5}$$

II.5 Função Energia Livre (Helmholtz) $F(T,\ V,\ N)$

Neste caso, a transformada de Legendre correspondente será dada por (vide Ref. 3):

$$dF=-SdT-PdV+\mu dN\ . \tag{2.5.1}$$

II.5.1 Relações de Maxwell correspondentes ao par $(T,\ V)$

Para esse par de variáveis independentes, teremos (nesse caso N = constante):

$$dS(T,V)=(\frac{\partial\ S}{\partial\ T})_{V,N}dT+(\frac{\partial\ S}{\partial\ V})_{T,N}dV, \tag{2.5.1.1}$$

$$dP(T,V)=(\frac{\partial\ P}{\partial\ T})_{V,N}dT+(\frac{\partial\ P}{\partial\ V})_{T,N}dV, \tag{2.5.1.2}$$

$$d\mu(T,V)=(\frac{\partial\ \mu}{\partial\ T})_{V,N}dT+(\frac{\partial\ \mu}{\partial\ V})_{T,N}dV\ . \tag{2.5.1.3}$$

Calculando-se a diferenciação exterior da expressão (2.5.1) por intermédio da expressão (A.2.1b) e usando-se o Lema de Poincaré [expressão (A.2.1c)], resultará (lembrar que $dN\ =\ 0$):

$$ddF=-dS\wedge dT-S\wedge ddT-dP\wedge dV-P\wedge ddV=0 \quad \rightarrow \quad dS\wedge dT=-dP\wedge dV\ . \tag{2.5.1.4}$$

Usando-se as expressões (2.5.1.1,2) na expressão (2.5.1.4) e considerando-se as expressões (A.1.2d,e), virá:

$$[(\frac{\partial\ S}{\partial\ T})_{V,N}dT+(\frac{\partial\ S}{\partial\ V})_{T,N}dV]\wedge dT=-[(\frac{\partial\ P}{\partial\ T})_{V,N}dT+(\frac{\partial\ P}{\partial\ V})_{T,N}dV]\wedge dV \quad \rightarrow$$

$$(\frac{\partial\ S}{\partial\ V})_{T,N}dV\wedge dT=(\frac{\partial\ P}{\partial\ T})_{V,N}dV\wedge dT \quad \rightarrow \quad (\frac{\partial\ S}{\partial\ V})_{T,N}=(\frac{\partial\ P}{\partial\ T})_{V,N}. \tag{2.5.1.5}$$

II.6 Função Entalpia $H(S,\ P,\ N)$

Neste caso, a transformada de Legendre correspondente será dada por (vide Callen):

$$dH=TdS+VdP+\mu dN. \tag{2.6.1}$$

II.6.1 Relações de Maxwell correspondentes ao par $(S,\ N)$

Para esse par de variáveis independentes, teremos (nesse caso P = constante):

$$dT(S,N)=(\frac{\partial\ T}{\partial\ S})_{N,P}dS+(\frac{\partial\ T}{\partial\ N})_{S,P}dN\ , \tag{2.6.1.1}$$

$$dV(S,N)=(\frac{\partial\ V}{\partial\ S})_{N,P}dS+(\frac{\partial\ V}{\partial\ N})_{S,P}dN, \tag{2.6.1.2}$$

$$d\mu(S,N)=(\frac{\partial\ \mu}{\partial\ S})_{N,P}dS+(\frac{\partial\ \mu}{\partial\ N})_{S,P}dN. \tag{2.6.1.3}$$

Calculando-se a diferenciação exterior da expressão (2.6.1) por intermédio da expressão (A.2.1b) e usando-se o Lema de Poincaré [expressão (A.2.1c)], resultará (lembrar que $dP\ =\ 0$):

$$ddH=dT\wedge dS+T\wedge ddS+d\mu\wedge dN+\mu\wedge ddN=0 \quad \rightarrow \quad dT\wedge dS=-d\mu\wedge dN. \tag{2.6.1.4}$$

Usando-se as expressões (2.6.1.1,3) na expressão (2.6.1.4) e considerando-se as expressões (A.1.2d,e), virá:

$$[(\frac{\partial\ T}{\partial\ S})_{N,P}dS+(\frac{\partial\ T}{\partial\ N})_{S,P}dN]\wedge dS=-[(\frac{\partial\ \mu}{\partial\ S})_{N,P}dS+(\frac{\partial\ \mu}{\partial\ N})_{S,P}dN]\wedge dN \quad \rightarrow$$

$$(\frac{\partial\, T}{\partial\, N})_{S,P} dN \wedge dS = (\frac{\partial\, \mu}{\partial\, S})_{N,P} dN \wedge dS \quad \rightarrow \quad (\frac{\partial\, T}{\partial\, N})_{S,P} = (\frac{\partial\, \mu}{\partial\, S})_{N,P}. \qquad (2.6.1.5)$$

II.7 Função Entalpia Livre (Função de Gibbs) $G(T,\ P,\ N)$

Neste caso, a transformada de Legendre correspondente será dada por (vide Callen):

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. \qquad (2.7.1)$$

II.7.1 Relações de Maxwell correspondentes ao par $(T,\ P)$

Para esse par de variáveis independentes, teremos (nesse caso N = constante):

$$dS(T,P) = (\frac{\partial\, S}{\partial\, T})_{P,N} dT + (\frac{\partial\, S}{\partial\, P})_{T,N} dP, \qquad (2.7.1.1)$$

$$dV(T,P) = (\frac{\partial\, V}{\partial\, T})_{P,N} dT + (\frac{\partial\, V}{\partial\, P})_{T,N} dP, \qquad (2.7.1.2)$$

$$d\mu(T,P) = (\frac{\partial\, \mu}{\partial\, T})_{P,N} dT + (\frac{\partial\, \mu}{\partial\, P})_{T,N}\ dP. \qquad (2.7.1.3)$$

Calculando-se a diferenciação exterior da expressão (2.7.1) por intermédio da expressão (A.2.1b) e usando-se o Lema de Poincaré [expressão (A.2.1c)], resultará (lembrar que $dN\ =\ 0$):

$$ddG = -dS \wedge dT - S \wedge ddT + dV \wedge dP + V \wedge ddP = 0 \quad \rightarrow \quad dS \wedge dT = dV \wedge dP. \qquad (2.7.1.4)$$

Usando-se as expressões (2.7.1.1,2) na expressão (2.7.1.4) e considerando-se as expressões (A.1.2d,e), virá:

$$[(\frac{\partial\, S}{\partial\, T})_{P,N} dT + (\frac{\partial\, S}{\partial\, P})_{T,N} dP] \wedge dT = [(\frac{\partial\, V}{\partial\, T})_{P,N} dT + (\frac{\partial\, V}{\partial\, P})_{T,N} dP] \wedge dP \quad \rightarrow$$

$$(\frac{\partial\, S}{\partial\, P})_{T,N} dP \wedge dT = -(\frac{\partial\, V}{\partial\, T})_{P,N} dP \wedge dT \quad \rightarrow \quad (\frac{\partial\, S}{\partial\, P})_{T,N}\ =\ -\ (\frac{\partial\, V}{\partial\, T})_{P,N}. \qquad (2.7.1.5)$$

III Conclusões

Na conclusão deste artigo, é interessante destacar que, em 1929, o físico alemão Max Born (1882-1970, PNF, 1954) apresentou um diagrama mnemônico para obter algumas relações de Maxwell. Esse diagrama consiste de um quadrado com flechas apontando para cima ao longo das duas diagonais. Os lados são denominados com os quatro potenciais termodinâmicos $(F,\ G,\ H,\ U)$, nessa ordem, partindo de F colocado na parte de cima do quadrado e seguindo a direção dos ponteiros do relógio. Os dois vértices à esquerda são denominados V e S, de cima para baixo, e os dois da direita, T e P, também de cima para baixo. Para usar esse diagrama, consultar a Ref. 3.

Apêndice

Neste Apêndice, vamos apresentar os principais resultados da teoria das formas diferenciais (vide, por exemplo a Ref. 7). A fim de facilitar a manipulação da notação indicial, usaremos a notação de Einstein:

$$\sum_{i=1}^{i=n} a_i\ e_i\ =\ a_i\ e_i.$$

Definição A.1: Define-se forma diferencial ω de grau p (p-forma) a expressão:

$\omega = \frac{1}{p!} a_{i_1 i_2 \ldots i_p} dx^{i_1} \wedge dx^{i_2} \wedge \ldots \wedge dx^{i_p},$ (A.1.1)

onde os coeficientes $a_{i_1 i_2 \ldots i_p}$ são funções de classe C^∞ (infinitamente diferenciáveis) das variáveis $(x^1, x^2,\ \ldots, x^n)$ e completamente antissimétricos nos índices, e o produto exterior $\wedge$ satisfaz as propriedades ($a \in$ R):

1. $dx \wedge (dy + dz) = dx \wedge dy + dx \wedge dz;$ (A.1.2a)
2. $(dx + dy) \wedge dz = dx \wedge dz + dy \wedge dz;$ (A.1.2b)
3. $a(dx \wedge dy) = (adx) \wedge dy = dx \wedge (ady);$ (A.1.2c)
4. $dx \wedge dx = 0;$ (A.1.2d)
5. $dx \wedge dy = -dy \wedge dx.$ (A.1.2e)

Definição A.2: Sejam α(p-forma), β (q-forma) e $(a,\ b)$ $\in R$ (corpo). Define-se diferenciação exterior d como uma operação que transforma uma dada r-forma numa $(r+1)$-forma, com as seguintes propriedades:

1. $d(a\alpha + b\beta) = ad\alpha + bd\beta;$ (A.2.1a)
2. $d(\alpha \wedge \beta) = (d\alpha) \wedge \beta + (-1)^p \alpha \wedge d\beta;$ (A.2.1b)

3. Lema de Poincaré: $dd\alpha = d^2\alpha \equiv 0$. (A.2.1c)

Referências

1. BAMBERG, P. and STERNBERG, S. *A Course in Mathematics for Students of Physics* 1, 2. Cambridge University Press (1992).

2. BASSALO, J. M. F. e CATTANI, M. S. D., Rev. Bras. Ens. de Fis. **21**(3), 366 (1999). Observe-se que, nesta Referência, há um tratamento das Leis da Termodinâmica no contexto do formalismo das formas diferenciais.

3. CALLEN, H. B. *Thermodynamics*, John Wiley and Sons, Inc. (1960).

4. CARATHÉODORY, C. Mathematische Annalen **67**, 355 (1909).

5. CARTAN, E. *Formes Différentielles.* (Hermann, Paris, 1969).

6. CLAPEYRON, B. P. E. *Journal de l' Ecole Polytechnique* **14**, 190 (1834).

7. FLANDERS, *H. Differential Forms with Applications to the Physical Sciences*. Academic Press (1963).

8. GIBBS, J. W. *Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids* (1873).

9. LEGENDRE, A. M. *Mémoires de l'Académie des Sciences*, p. 348 (1787).

10. MAXWELL, J. C. Theory of Heat (London, 1870).

11. VALENTE, Z. A. Relações de Maxwell da Termodinâmica através de Formas Diferenciais. Tese de Mestrado, DFUFPA (1999).