Material feito pelas alunas do curso de Eng. Química e Química Licenciatura: Dyovanna da Silva Kloss e Thamila Guardiano da Silva

OBS: Para a dedução das derivadas das equações fundamentais de Maxwell, indicamos este material Derivadas Direcionais e Derivadas Parciais caso tenha dúvida em alguma definição.

Para chegar na equação fundamental dU e relacioná-la com a primeira relação de Maxwell, podemos começar pela definição de energia interna em termos de suas variáveis naturais (entropia S e volume V).

1° Passo: **Equação Fundamental da Energia Interna**

Temos que, a energia interna *U* de um sistema é uma função das variáveis de estado entropia *S* e volume *V*:

$$U = U(S, V)$$

2° Passo: **Diferencial Total da Energia Interna**

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

3° Passo: **Definição das Variáveis Termodinâmicas**

Usamos a definição das variáveis termodinâmicas para expressar essas derivadas parciais:

- A temperatura T é definida como a derivada parcial de U em relação a S a volume constante:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

- A pressão P é definida como a derivada parcial negativa de U em relação a V a entropia constante:

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

4° Passo: **Substituição das Derivadas**

Substituindo as definições na expressão da diferencial total de *U*, tem-se a equação fundamental da energia interna, que mostra como a energia interna muda em função da entropia e do volume.

$$dU = TdS - pdV$$

5° Passo: Derivar a Primeira Relação de Maxwell

Para obter a primeira relação de Maxwell, usamos a propriedade matemática de que as derivadas mistas de uma função contínua são iguais. Isso significa:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)$$

Calcula-se as derivadas mistas a partir da equação $dU = TdS - pdV$.

- Primeiro, deriva-se T em relação a V a entropia constante:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

- Depois, deriva-se -P em relação a S a volume constante:

$$\left(\frac{\partial (-P)}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

Igualando as derivadas mistas, obtemos a primeira relação de Maxwell:

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

Logo, a equação fundamental $dU = TdS - pdV$ é crucial para derivar a primeira relação de Maxwell, que revela como as variáveis termodinâmicas do sistema estão interligadas. Abaixo temos uma tabela com as relações de Maxwell.

Tabela 1: Relações de Maxwell

Função de estado	Diferencial exata	Relação de Maxwell
U	$dU = TdS - pdV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
H	$dH = TdS + Vdp$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
A	$dA = -pdV - SdT$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$
G	$dG = Vdp - SdT$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

Fonte: Atkins, P. e Paula, JD (2012). Físico-Química - Volume 1 (10ª ed.)

BIBLIOGRAFIA

Atkins, Pedro. Físico-Química - Fundamentos, 6ª edição . Disponível em: Minha Biblioteca, Grupo GEN, 2017.

Atkins, Peter e Julio de Paula. Físico-Química - Volume 1, 9ª edição . Disponível em: Internet Archive

Atkins, Peter e Julio de Paula. Físico-Química - Volume 1 . Disponível em: Minha Biblioteca, (10ª edição). Grupo GEN, 2017.