

## Uso de Derivadas Parciais em Termodinâmica Química

Estas anotações tem como objetivo ilustrar o uso de derivadas parciais e de diferenciais em aspectos relacionados com a disciplina QFL-2441. Esta discussão não pretende ser rigorosa do ponto de vista matemático, e serve apenas como uma aplicação pragmática.

Vamos considerar como ponto de partida a equação de estado para gases ideais,

$$PV = nRT, \text{ ou} \quad (1)$$

$$PV_m = RT \text{ (onde } V_m = V/n) \quad (2)$$

A partir destas equações, é possível dizer de que qualquer uma das variáveis depende das outras duas, e poderíamos escrever cada variável como sendo uma função de duas variáveis. Por exemplo,

$$P = P(V_m, T) = (RT/V_m) \quad (3)$$

$$V_m = V_m(P, T) = (RT/P) \quad (4)$$

$$T = T(V_m, P) = (PV_m/R) \quad (5)$$

O uso de cálculo diferencial permite saber a maneira como uma variável dependente, p. ex. P na equação (3), varia quando as variáveis independentes (T e  $V_m$  na equação 3) são alteradas.

Uma derivada parcial representa a taxa de mudança de uma função, dependente de várias variáveis independentes, quando todas as variáveis exceto uma são mantidas constantes. Por exemplo, a mudança da pressão de um gás com a temperatura mantendo o volume molar constante (por exemplo no pneu de um carro) pode ser representado por,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial(RT/V_m)}{\partial T}\right]_V = \frac{R}{V_m} \quad (6)$$

De maneira análoga, podemos representar a variação da pressão com o volume molar mantendo a temperatura constante através da equação (7),

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = \left[\frac{\partial(RT/V_m)}{\partial V_m}\right]_T = -\frac{RT}{V_m^2} \quad (7)$$

Derivadas parciais também podem ser calculadas usando equação (5), onde  $V_m$  é agora a variável dependente e P e T as variáveis independentes, ou equação (6), onde T é a variável dependente e P e  $V_m$  as variáveis independentes.

Voltando a equação (6), podemos agora integrar esta expressão para calcular a mudança na pressão com uma variação infinitesimal do volume molar a temperatura constante.

A temperatura constante

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T dV_m = -\frac{RT}{V_m^2} dV_m \quad (8)$$

Em muitas situações em termodinâmica, e em aplicações termodinâmicas, é importante conhecer o *valor numérico da derivada* e não apenas a formula analítica!!! Podemos ilustrar isto para um caso específico: um gás ideal a  $P = 1 \text{ atm}$  e  $T = 300 \text{ K}$ . Conforme a equação dos gases ideais,  $V_m = 24,6 \text{ dm}^3$  para estas condições de temperatura e pressão. Assim, substituindo na equação 8, podemos obter o valor numérico de  $(\partial P/\partial V_m)_{300 \text{ K}}$  para as condições especificadas.

$$(\partial P/\partial V_m)_{300 \text{ K}} = - [0,082 \times 300 / (24,6)^2] = - 4,1 \times 10^{-2} \text{ atm mol dm}^{-3}$$

Como usar a equação (8), e o resultado numérico obtido no parágrafo anterior? Dois casos separados podem ser ilustrados:

(a) Para uma mudança pequena de volume,  $\Delta V_m = V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}$  e  $\Delta V_m \ll V_m$ , a expressão diferencial (8) pode ser aproximada como sendo

$$dP \approx \Delta P \approx -(RT/V_m^2)\Delta V_m = -0,041 \text{ atm mol dm}^{-3} \Delta V_m$$

Por exemplo, uma mudança de  $\Delta V_m = 0,1 \text{ dm}^3$  (muito menor do que  $V_m = 24,6 \text{ dm}^3$ ), a mudança de pressão do gás seria,

$$\Delta P = -0,0041 \text{ atm}$$

Isto significa de que a pressão final após esta mudança (quase infinitesimal de  $V_m$ ), seria

$$\Delta P = P_{\text{final}} - P_{\text{inicial}} = -0,0041 \text{ atm}$$

Como  $P_{\text{inicial}} = 1 \text{ atm}$ ,

$$P_{\text{final}} = 0,9959 \text{ atm.}$$

(b) Quando a mudança de volume não obedece a relação acima ( $\Delta V_m = V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}$  e  $\Delta V_m \ll V_m$ ), torna-se necessário proceder a uma integração formal da equação. Vamos considerar a situação onde  $V_{\text{final}} = 30,6 \text{ dm}^3$  ou  $\Delta V_m = 6 \text{ dm}^3$ . Para este caso, os dois lados da equação (8) devem ser integrados,

$$\int_{1 \text{ atm}}^{P(\text{final})} dP = \int_{24,6}^{30,6} -\frac{RT}{V_m^2} dV_m$$

$$P_{\text{final}} - 1(\text{atm}) = 0,082 \times 300 \times \left( \frac{1}{30,6} - \frac{1}{24,6} \right)$$

$$P_{\text{final}} = 0,804 \text{ atm}$$

### Mudança simultânea das duas variáveis

Um exemplo importante do uso de derivadas parciais se refere ao caso em que pretende-se calcular a variação de uma variável dependente (p. ex. P nas equação do gás ideal) quando as variáveis independentes ( $V_m$  e T no caso em questão) mudam simultaneamente.

Em termos matemáticos, a variação infinitesimal de P é representada pela expressão,

$$dP = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right) dV = \frac{R}{V} dT - \frac{RT}{V^2} dV \quad (9)$$

Na equação (9), V se refere ao volume molar ( $V_m$ ), e o valor das derivadas parciais é válido pressupondo que o sistema em questão se comporta como um gás ideal.

Vamos considerar novamente dois casos distintos:

(a) Variação pequena de T e V, ou seja ( $\Delta T = T_f - T_i \ll T_i$ , e ( $\Delta V = V_f - V_i \ll V_i$ ). Neste caso, considerando o gás inicialmente a uma temperatura de 300 K e  $V_m = 24,6 \text{ dm}^3$ ,

$$dP \approx \Delta P = P_{\text{final}} - 1 \approx \frac{0,082}{24,6} \Delta T - \frac{0,082 \times 300}{(24,6)^2} \Delta V_m$$

(b) O segundo caso é quando estas variações em T e  $V_m$  não são pequenas, e a mudança de pressão não pode ser simplesmente calculada conforme feito acima. Isto se deve ao fato de que a grandeza  $V_m$  (usada como constante acima e igual a  $24,6 \text{ dm}^3$  não permanece constante durante o processo).

Existem diversas maneiras de resolver este problema, e podemos ilustrar aqui um deles. Vamos idealizar de que a variação do sistema de  $P_{\text{inicial}}$ ,  $V_{\text{inicial}}$ ,  $T_{\text{inicial}}$  para  $P_{\text{final}}$ ,  $V_{\text{final}}$ ,  $T_{\text{final}}$  possa ser realizada em duas etapas: (i) primeiro, uma mudança de  $V_{\text{inicial}}$  para  $V_{\text{final}}$  mantendo a

temperatura  $T_{\text{inicial}}$  constante; e (ii) segundo, uma mudança de  $T_{\text{inicial}}$  para  $T_{\text{final}}$  mantendo  $V_{\text{final}}$  constante. A mudança de pressão resultante destas duas etapas pode ser calculada facilmente usando os conceitos ilustrados acima,

$$(i) \quad \int_{P(ini)}^{P(1)} dP = \int_{V(ini)}^{V(fin)} - \frac{RT}{V_m^2} dV_m$$

$$P_1 - P_{ini} = RT_{ini} \times \left( \frac{1}{V_{fin}} - \frac{1}{V_{ini}} \right)$$

Nesta expressão,  $P_1$  é a pressão após a mudança de volume a temperatura constante.

(ii) A segunda etapa pode ser calculada usando a variação de  $P$  com  $T$  a volume constante, (equação 6)

$$\int_{P(1)}^{P(fin)} dP = \int_{T(ini)}^{T(fin)} \frac{R}{V_{fin}} dT$$

$$P_{fin} - P_1 = (R/V_{fin})(T_{fin} - T_{ini})$$

Somando etapas (i) e (ii), obtemos

$$P_{fin} - P_{ini} = \frac{RT_{ini}}{V_{fin}} - \frac{RT_{ini}}{V_{ini}} + \frac{RT_{fin}}{V_{fin}} - \frac{RT_{ini}}{V_{fin}} = \frac{RT_{fin}}{V_{fin}} - \frac{RT_{ini}}{V_{ini}}$$

(Este resultado poderia ser previsto usando simplesmente a lei dos gases ideais).

Um procedimento alternativo poderia ser usado: (i) calcular primeiro a mudança de pressão resultante de uma mudança de temperatura de  $T_{\text{inicial}}$  para  $T_{\text{final}}$  mantendo  $V_{\text{inicial}}$  constante, e a seguir (ii) calcular a variação de pressão decorrente da mudança de volume de  $V_{\text{inicial}}$  para  $V_{\text{final}}$  mantendo a temperatura  $T_{\text{final}}$  constante. O procedimento é semelhante àquele utilizado acima, e o resultado exatamente igual, ou seja

$$P_{fin} - P_{ini} = \frac{RT_{fin}}{V_{fin}} - \frac{RT_{ini}}{V_{ini}}$$

Este resultado ilustra uma função  $P$  (pressão) cujo cálculo independe do caminho escolhido para realizar o processo, e depende apenas do estado final e do estado inicial. Em outras palavras, o valor final de  $P$ ,  $P_{\text{final}}$ , irá depender exclusivamente de  $T_{\text{final}}$  e  $V_{\text{final}}$  mas não depende da maneira como o processo é realizado (p. ex., primeiro uma variação de volume, e depois uma variação de temperatura, ou vice-versa, ou uma variação simultânea das duas variáveis). Funções termodinâmicas que obedecem este critério são denominadas de funções de estado.

Em termos matemáticos, uma função de estado corresponde a uma função cuja diferencial é exata. Uma diferencial exata em matemática tem a seguinte propriedade (usando a equação 9 como exemplo)

$$dP = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right) dV ,$$

e

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (10)$$

Utilizando a equação de estado para um gás ideal (apenas como exemplo) é fácil comprovar a equação (10). É importante destacar de que não todas as grandezas são necessariamente diferenciais exatas, e na discussão da 1a. lei da termodinâmica será possível verificar de que o trabalho realizado e o calor trocado entre o sistema e a vizinhança não são diferenciais exatas já que a quantidade de trabalho e de calor depende do caminho escolhido para realizar o processo.

Um exemplo banal de uma diferencial exata e inexata pode ser ilustrado pela seguinte situação: numa viagem de São Paulo a Santos a mudança de energia potencial é sempre a mesma (é dado pela diferença de altura com relação ao nível do mar) mas o consumo de gasolina irá depender do caminho escolhido ou do trânsito. Assim, neste exemplo a energia potencial é uma diferencial exata ou uma função de estado, mas o consumo de gasolina e o trabalho mecânico realizado pelo carro dependem do caminho escolhido!!