

Relações da termoquímica via formas diferenciais exterior: aplicação em células galvânicas

RESUMO

Este trabalho é uma extensão dos artigos de Bassalo e Cattani (1999) e Bassalo, Valente e Cattani (2000) que tratam das aplicações da Termodinâmica via relações de Maxwell usando formas diferenciais exterior para sistema PVT. Na tentativa de tornar a Termodinâmica mais familiar, este trabalho apresenta as relações da Termoquímica, que inclui as Relações de Maxwell aplicadas a um sistema eletroquímico, tal como a célula galvânica (ou pilha). Para tanto, os conceitos e as formulações matemáticas são baseados na Termodinâmica e nas formas diferenciais exterior que podem ser explorados em um curso de graduação do ponto de vista da Físico-Química e da Termodinâmica. Uma grande vantagem do tratamento dos problemas físicos via forma diferencial exterior comparado aos diagramas mnemônicos e as derivadas parciais é que: 1- um número maior de relações de Maxwell pode ser obtido, como aplicação a célula galvânica; 2- elas generalizam como tensores, porém com a simplicidade dos vetores.

PALAVRAS-CHAVE: Relações de Maxwell; Formas Diferenciais Exterior; Células Galvânicas.

Carlos Alberto Brito da Silva Júnior
cabsjr@ufpa.br
<http://orcid.org/0000-0002-7084-8491>
Universidade Federal do Pará (UFPA),
Ananindeua, Pará, Brasil.

José Maria Filardo Bassalo
bassalo@amazon.com.br
<http://orcid.org/0000-0003-0053-9500>
Universidade Federal do Pará (UFPA),
Belém, Pará, Brasil.

Zínia de Aquino Valente
zinia@ufpa.br
<https://orcid.org/0000-0001-8698-1580>
Universidade Federal do Pará (UFPA),
Belém, Pará, Brasil.

INTRODUÇÃO

O estudo da Termoquímica nos cursos de Engenharia (Alimentos, Química, etc.), Geologia e das Ciências Exatas e Biológicas das Universidades é geralmente conhecido, como Físico-Química (forma genérica), ou Termodinâmica, Eletroquímica, Biofísica entre outras. A Termoquímica é a parte da Termodinâmica (sistematiza as leis empíricas sobre o comportamento térmico da matéria macroscópica) que estuda a relação entre calor e reações químicas. Ela tem como problema fundamental caracterizar o novo estado de equilíbrio químico do sistema (os parâmetros macroscópicos que descrevem completamente as propriedades térmicas de um sistema não varia com o tempo), após uma reação química ou um conjunto de processos físico-químicos a partir de relações obtidas, da aplicação da 1ª Lei da Termodinâmica, (CHAGAS, 1999) que são obtidas de igualdade de derivadas parciais via:

(1) Equação Fundamental da Termodinâmica (EFT), que é essencialmente na forma infinitesimal a combinação da 1ª ($dU = \delta Q + \delta W$) e 2ª ($\delta Q = T \cdot dS$) Lei da Termodinâmica, onde dU é uma função de estado, pois independe do caminho percorrido pela transformação (depende apenas dos estados termodinâmicos inicial e final), mas δQ e δW ($= -P \cdot dV$) não o são pois dependem da trajetória termodinâmica do sistema. Logo, dU é uma diferencial exata da função de estado U , enquanto que δQ e δW são formas diferenciais exterior (isto é, a $\int_C \delta Q \neq 0$ e

$\int_C \delta W \neq 0$) que não são exatas (caso contrário, $\delta Q = T \cdot dS$ e $\delta W = -P \cdot dV$). Logo,

$dU(S, V) = T \cdot dS - P \cdot dV$ é uma equação diferencial ordinária (EDO) exata de duas variáveis independentes que retém em si todas as informações físicas associadas ao sistema termodinâmico em estudo, onde P , V e T são facilmente medidas experimentalmente, caso contrário para S e U . Nas relações termodinâmicas, propriedades não mensuráveis podem ser escritas como derivadas parciais envolvendo variáveis intensivas e extensivas. Na EFT, para duas variáveis, isto é, $dU(S, V)$ é $\left[dU(S, V) = \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \cdot dS + \frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \cdot dV \right]$, em

que $\frac{\partial U(S, V)}{\partial S} = T$ e $\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} = -P$ são as equações de estado que são

derivadas da EFT. Pelo Teorema de Clairaut-Schwarz, “a derivada parcial do potencial termodinâmico com respeito a duas variáveis (derivadas mistas) deve ser a mesma (idênticas), não importa a ordem de diferenciação”

$$\left[\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right) \right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \right) \right)_V \right] \Leftrightarrow \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \quad \text{simetria}$$

das segundas derivadas (STEWART, 2007, pp. 194). Logo, a EFT é uma EDO exata se o Teorema de Clairaut-Schwarz e a condição ou critério de Euler forem

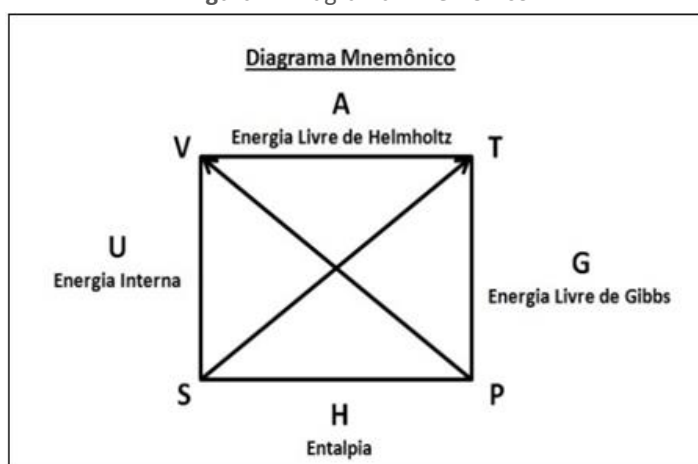
$$\text{satisfeitos, obtendo a relação de Maxwell, } \left[\left(\frac{\partial T(S, V)}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P(S, V)}{\partial S} \right)_V \right]$$

(ORTEGA, PIRES e LIMA, 2018). Através da transformada de Legendre podemos obter outras representações equivalentes da EFT (dU) por meio dos potenciais

termodinâmicos (dA , dG e dH) também chamados de Energia Livre e se referem a funções tipo energia onde o equilíbrio termodinâmico corresponde a um mínimo global, podendo o sistema termodinâmico ser descrito por mais de uma variável de estado.

(2) Modelo de fácil memorização, denominado de *diagrama mnemônico* proposto por M. Born, em 1929, consiste em um quadrado com flechas ao longo de duas diagonais (CHAGAS, 1999; BASSALO, VALENTE e CATTANI, 2000), como mostra a **Fig. 1**. Os lados do quadrado representam os potenciais termodinâmicos (A, G, H e U) em ordem alfabética seguiu a direção dos ponteiros do relógio. Os vértices à esquerda (V e S) e à direita (T e P) são os parâmetros extensivos e intensivos, respectivamente (CALLEN, 1960; VALENTE, 1999).

Figura 1- Diagrama Mnemônico



Fonte: autoria própria.

Os dois vértices ao lado de cada potencial termodinâmico (A, G, H e U) são indicados com as variáveis das quais depende cada potencial.

- U é função natural de S, V . Isto é, $U(S, V)$.
- A é função natural de V, T . Isto é, $A(V, T)$.
- G é função natural de T, P . Isto é, $G(T, P)$.
- H é função natural de S, P . Isto é, $H(S, P)$.

Não se utiliza, aqui, a variável N, pois todos os potenciais A, G, H, U dependem de N.

A partir do diagrama da **Fig. 1** pode-se escrever a diferencial dos potenciais termodinâmicos (dA , dG , dH e dU) em função das diferenciais das variáveis termodinâmicas adjacentes a partir da transformada de Legendre. Isto é,

- dU é função natural de dS, dV . Isto é, $dU(S, V) = T.dS - P.dV$.
- dA é função natural de dT, dV . Isto é, $dA(T, V) = -S.dT - P.dV$.
- dG é função natural de dT, dP . Isto é, $dG(T, P) = -S.dT + V.dP$
- dH é função natural de dS, dP . Isto é, $dH(S, P) = T.dS + V.dP$.

Os potenciais termodinâmicos infinitesimais (dU , dA , dG e dH) são obtidos em função de grandezas intensivas microscópicas (P = pressão e T = temperatura)

e extensivas macroscópicas ($V =$ volume e $S =$ entropia) por meio da EF e de uma Transformada de Legendre para cada potencial termodinâmico.

Da EFT, $dU(S,V) = T.dS - P.dV$, é possível obter os potenciais termodinâmicos (A , G e H) a partir de duas transformadas de Legendre em função de dU , P , T , dV e dS : $dA(U,S) = dU[T] = dU - T.dS$, $dH(U,V) = dU[P] = dU + P.dV$ e $dG(H,S) = dU[P,T] = dH - T.dS$, ver (CALLEN, 1960; CHAGAS, 1999). Elas equivalem fisicamente a uma EF para os sistemas termodinâmicos em consideração ao qual é possível via formalismo matemático obter qualquer informação física do sistema. Porém, se o potencial termodinâmico for escrito em função de outras grandezas que não as mencionadas, esta constituirá apenas uma equação de estado e não uma EF, devido, não conter todas as informações acerca do sistema. Contudo, a partir de todas as equações de estado do sistema é possível deduzir-se uma EF, e em consequência, via transformadas de Legendre, todas as demais (CHAGAS, 1999).

Assim, algumas das *relações de Maxwell* mais úteis podem ser lembradas facilmente utilizando um diagrama mnemônico simples por meio das derivadas parciais de variáveis naturais relativas aos potenciais termodinâmicos (U , A , G e H). Da **Fig.1** é possível obter quatro relações de Maxwell para cada potencial termodinâmico infinitesimal (dU , dA , dG e dH) usando a técnica de diagrama mnemônico para o sistema PVT , são elas dadas pela **Eq. 1**:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (1)$$

O sinal negativo em duas das relações de Maxwell se deve a assimetria das flechas no diagrama mnemônico (CALLEN, 1960; VALENTE, 1999).

Os estudos de Legendre (1787 - transformadas de Legendre para sistemas termodinâmicos), Clayperon (1834 - diagrama $P-V$ para os gases), Maxwell (1870 - relações entre variáveis termodinâmicas (de Maxwell) via diagrama $P-V$ e derivadas parciais), Gibbs (1876 - estendeu as ideias de Clayperon e Maxwell) e M. Born (1929 - diagrama mnemônico para ajudar na memorização das relações de Maxwell) permitiram estudos posteriores sobre as relações de Maxwell na Termodinâmica. Além disso, Gibbs utilizou as Leis da Termodinâmica nas reações químicas, introduzindo o conceito de potencial químico (μ) e Energia Livre de Gibbs (G) que coincidem apenas para sistema de um componente, isto é, $G = \mu.N$, onde $N = 1$, logo, $G = \mu$, ou ainda, para mais de um componente, temos $dG = \mu.dN$ onde $\mu = (dG/dN)_{T,P}$ (BASSALO, VALENTE e CATTANI, 2000; SALINAS, 2005).

Para a determinação das relações de Maxwell via derivadas parciais são usadas transformadas de Legendre e o critério de diferenciação total exata de Euler para cada potencial termodinâmico (A , G , H e U) nas EFs. Dado um potencial termodinâmico (A , G , H ou U) que dependa de $(n+1)$ variáveis independentes, existem $n.(n+1)/2$ pares separados de derivadas parciais mistas. Assim, cada potencial da origem a $n.(n+1)/2$ relações de Maxwell. Como exemplo, a EFT em termos de 3 variáveis independentes, $dU(S,V,N) = T.dS - P.dV + \mu.dN$, onde $\mu =$ potencial químico e $N =$ número de partículas no sistema, logo, $n = 2$, então, para cada par arbitrário dessas variáveis $[(S,V)$, (S,N) e $(V,N)]$ é especificado o estado termodinâmico da substância, onde são obtidas 3 relações de Maxwell (VALENTE, 1999; BASSALO; CATTANI, 1999, 2009), **Eq. 2**:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{N,V}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} \quad \text{e} \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} \quad (2)$$

Bamberg e Sternberg (1992), e posteriormente, Bassalo, Cattani e Nassar (2000), apresentaram aspectos da Termodinâmica em um formalismo contemporâneo, denominado de formas diferenciais exterior (ou cálculo exterior), desenvolvido pelo geômetra francês E. Cartan na década de 1920, que investigou o uso da Álgebra Linear (álgebra de Grassmann denominada de produto exterior ou produto cunha), as propriedades de tensores antissimétricos e sua relevância para a extensão de resultados no Cálculo e na Geometria Diferencial.

Esse formalismo é utilizado na Geometria Diferencial, na Topologia Algébrica e na Física (Mecânica Clássica, Eletromagnetismo, Teoria da Relatividade Geral em espaço tempo-curvo, Teoria Clássica de Campos e Termodinâmica). Na física, no cálculo multivariável e, também, no tensorial as formas diferenciais exterior são objetos matemáticos pertencentes a um espaço vetorial (PERUCCHI, 2013).

Neste formalismo, Bassalo, Valente e Cattani (2000) obtiveram da *EFT*, $dU = T.dS - P.dV + \mu dN$, com 2 variáveis independentes [(S,V), (S,N), (V,N), (S,P), (S,μ), (V, μ), (N,P), (T,V), (T,μ), (P, μ), (T,N) e (P,T)], 12 relações de Maxwell.

Neste trabalho, o modelo matemático da Termoquímica se baseia nas formas diferenciais exterior para as definições de Capacidade Térmica à pressão (C_p) e volume (C_v) constante para obter as Relações da Termoquímica a partir das transformadas de Legendre do potencial termodinâmico Entalpia (H). Além disso, a aplicação da Termoquímica em um sistema eletroquímico (célula galvânica ou pilha) se baseia em dois novos potenciais termodinâmicos: (1) força eletromotriz (E) de uma célula galvânica ou pilha; (2) afinidade eletrônica (\mathcal{G}) (CHAGAS, 1999).

METODOLOGIA

Na Termoquímica, quando ocorre uma reação química, do ponto de vista quantitativo, além das medidas de P , T , *etc.*, são importantes as medidas das variações de U e H . Tendo em vista que o objetivo deste artigo é obter as relações da Termoquímica para o potencial termodinâmico H e as relações de Maxwell para o potencial termodinâmico G em um sistema eletroquímico (CHAGAS, 1999) via formas diferencial exterior (cálculo exterior).

Entretanto, primeiramente se faz necessário obter as relações da Termoquímica e às relações de Maxwell via derivadas parciais usando o critério de Euler para diferenciação exata dos potenciais termodinâmicos de H e G .

Por fim, utilizam-se as propriedades da diferenciação exterior (formas diferenciais exterior) (VALENTE, 1999; CATTANI, BASSALO e NASSAR, 2000; PERUCCHI, 2013) para encontrar as relações da Termoquímica e de Maxwell (CHAGAS, 1999).

As propriedades do cálculo exterior (formas diferenciais exterior) podem ser vistas nos trabalhos publicados por Bassalo e Cattani (1999, 2009) e Bassalo, Valente e Cattani (2000). Por esse motivo não reescreveremos novamente, mas sim apresentaremos o passo a passo para obter às relações da Termoquímica e de Maxwell via formas diferenciais exterior.

As relações da Termoquímica, obtidas via derivadas parciais para o potencial termodinâmico H e G podem ser obtidas passo a passo usando formas diferenciais exterior, da seguinte maneira:

- 1- Divide-se a transformada de H (diferencial exata) pela variável independente;
- 2- Aplica-se a diferenciação exterior (\wedge) e o Teorema ou Lema de Poincaré ($d\alpha = d^2\alpha = 0$), onde α pode ser o potencial termodinâmico (H) ou as grandezas termodinâmicas extensivas e extensivas;
- 3- Sabendo que há 2 variáveis independentes, então deve-se expressar as derivadas totais das 2 variáveis dependentes em função das 2 variáveis independentes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

RELAÇÕES DA TERMOQUÍMICA VIA DERIVADAS PARCIAIS

Aplicando a metodologia das derivadas parciais usando o critério de Euler para diferenciais exatas para a Entalpia (H), são encontradas as Relações de:

- MAXWELL PARA A ENTALPIA ($H = U[P]$):

$$dH(U, V) = dU + d(P \cdot V) \qquad dH(U, V) = \underbrace{dU + P \cdot dV}_{T \cdot dS} + V \cdot dP$$

Considerando o trabalho dado por $\mu \cdot dN$, temos a **Eq. 3**:

$$dH(S, P, N) = T \cdot dS + V \cdot dP + \mu \cdot dN \qquad (3)$$

Fazendo: (1)- $T(S, P)$, $V(S, P)$ e $N = \text{constante}$ (2)- $V(P, N)$, $\mu(P, N)$ e $S = \text{constante}$ (3)- $T(S, N)$, $\mu(S, N)$ e $P = \text{constante}$. Logo, obtém-se 3 relações de Maxwell dadas pela **Eq. 4**:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S, N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{N, P} \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{P, S} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S, N} \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S, P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P, N} \qquad (4)$$

- TERMOQUÍMICA PARA A ENTALPIA (H) (CHAGAS, 1999):

1. $dH = T \cdot dS + V \cdot dP$, onde: $H(V, T)$, $P(V, T)$. Dividindo a expressão por dV e mantendo $T = \text{constante}$, tem-se a derivada parcial:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \text{ Pela relação de Maxwell } \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right],$$

obtém-se a relação dada pela **Eq. 5**:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \qquad (5)$$

2. $dH = T \cdot dS + V \cdot dP$, onde: $H(P, T)$, $P(P, T)$. Dividindo por dP e mantendo $T = \text{constante}$, tem-se a derivada parcial: $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_T$. Pela

relação de Maxwell $\left[\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]$, obtém-se a relação dada pela **Eq. 6**:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (6)$$

3. $dH = dU + P.dV + V.dP$, onde: $H(V,T)$, $P(V,T)$. Dividindo por dT e mantendo $V = \text{constante}$ ($dV = 0$), tem-se a derivada parcial:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Pela definição de capacidade térmica à volume constante, $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, obtém-se a relação dada pela Eq. 7:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (7)$$

4. $dH = dU + P.dV + V.dP$, onde: $H(T,P)$, $V(T,P)$. Dividindo por dT e mantendo $P = \text{constante}$ ($dP = 0$), tem-se a derivada parcial:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Pela definição de capacidade térmica à pressão constante, $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$, obtém-se a relação dada pela Eq. 8:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (8)$$

RELAÇÕES DA TERMOQUÍMICA VIA FORMAS DIFERENCIAIS EXTERIOR

Fazendo a aplicação das 4 relações da Termoquímica obtidas para a Entalpia (H) via formas diferenciais exterior (cálculo exterior), obtém-se:

1. $dH = T.dS + V.dP$, onde: $H(V,T)$, $P(V,T)$. Dividindo pela variável independente

T : $\frac{dH}{T} = dS + \frac{V}{T}.dP$. Fazendo a diferenciação exterior (\wedge) e aplicando o Lema de Poincaré ($ddH = ddS = 0$), encontra-se a Eq. 9:

$$d\left(\frac{dH}{T}\right) = ddS + d\left(\frac{V}{T}.dP\right)$$

$$\frac{T \wedge ddH - dT \wedge dH}{T^2} = ddS + \left(\frac{T.dV - V.dT}{T^2}\right) \wedge dP$$

$$\frac{-dT \wedge dH}{T^2} = \left(\frac{T.dV - V.dT}{T^2}\right) \wedge dP$$

$$-dT \wedge dH = T.dV \wedge dP - V.dT \wedge dP \quad (9)$$

Como (V , T) são variáveis independentes. Logo, H e P devem ser expressos por derivadas totais em função de (V,T). Lembrando que, $dT \wedge dT = dV \wedge dV = 0$, obtém-se a Eq. 10:

$$\begin{aligned}
 -dT \wedge \left[\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T .dV + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V .dT \right] &= T.dV \wedge \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T .dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V .dT \right] - V.dT \wedge \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T .dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V .dT \right] \\
 - \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T .dT \wedge dV &= T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V .dV \wedge dT - V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T .dT \wedge dV \quad (10)
 \end{aligned}$$

Usando a propriedade do cálculo exterior, $-dT \wedge dV = dV \wedge dT$. Logo, encontra-se a Eq. 5 novamente:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

2. $dH = T.dS + V.dP$, onde: $H(P, T)$, $V(P, T)$. Dividindo pela variável independente T : $\frac{dH}{T} = dS + \frac{V}{T}.dP$. Fazendo a diferenciação exterior (\wedge) e aplicando o Lema de Poincaré ($ddH = ddS = 0$):

$$-dT \wedge dH = T.dV \wedge dP - V.dT \wedge dP$$

Como (P, T) são variáveis independentes. Logo, H e V devem ser expressos por derivadas totais em função de (P, T) . Lembrando que, $dT \wedge dT = dP \wedge dP = 0$, obtém-se:

$$\begin{aligned}
 -dT \wedge \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T .dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P .dT \right] &= T \cdot \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T .dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P .dT \right] \wedge dP - V.dT \wedge dP \\
 - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T .dT \wedge dP &= T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P .dT \wedge dP - V.dT \wedge dP
 \end{aligned}$$

Usando a propriedade do cálculo exterior, $-dT \wedge dP = dP \wedge dT$. Logo, encontra-se a Eq. 6 novamente:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

3. $dH = dU + P.dV + V.dP$, onde: $H(T, V)$, $U(T, V)$ e $P(T, V)$. Dividindo pela variável independente V : $\frac{dH}{V} = \frac{dU}{V} + \frac{P}{V}.dV + dP$. Fazendo a diferenciação exterior (\wedge) e aplicando o Lema de Poincaré ($ddH = ddU = ddV = ddP = 0$):

$$-dV \wedge dH = -dV \wedge dU + V.dP \wedge dV$$

Como (T, V) são variáveis independentes. Logo, H , U e P devem ser expressos por derivadas totais em função de (T, V) . Lembrando que, $dV \wedge dV = 0$, obtém-se:

$$\begin{aligned}
 -dV \wedge \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V .dT + \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T .dV \right] &= -dV \wedge \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V .dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T .dV \right] + V \cdot \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V .dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T .dV \right] \wedge dV \\
 - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V .dV \wedge dT &= - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V .dV \wedge dT + V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V .dT \wedge dV
 \end{aligned}$$

Usando a propriedade do cálculo exterior, $-dV \wedge dT = dT \wedge dV$ e sabendo que $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$. Logo, encontra-se a **Eq. 7** novamente:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

4. $dH = dU + P.dV + V.dP$, onde: $H(T,P)$, $U(T,P)$ e $V(T,P)$. Dividindo pela variável independente P , temos $\frac{dH}{P} = \frac{dU}{P} + \frac{P}{P}.dV + \frac{V}{P}.dP$. Fazendo a diferenciação exterior (\wedge) e aplicando o Lema de Poincaré ($ddH = ddU = ddV = ddP = 0$):

$$-dP \wedge dH = -dP \wedge dU + P.dV \wedge dP$$

Como (T,P) são variáveis independentes. Logo, H , U e V devem ser expressos por derivadas totais em função de (T,P) . Lembrando que, $dP \wedge dP = 0$, obtém-se:

$$\begin{aligned} -dP \wedge \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P .dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T .dP \right] &= -dP \wedge \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P .dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T .dP \right] + P \cdot \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P .dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T .dP \right] \wedge dP \\ -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P .dP \wedge dT &= -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P .dP \wedge dT + P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P .dT \wedge dP \end{aligned}$$

Usando a propriedade do cálculo exterior, $-dT \wedge dP = dP \wedge dT$ e sabendo que $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$. Logo, encontramos a **Eq. 8** novamente:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

RELAÇÕES DE MAXWELL PARA O SISTEMA ELETROQUÍMICO: APLICAÇÃO EM UMA CÉLULA GALVÂNICA

No final do século XVIII, as experiências de L. A. Galvani, precursor do estudo da bioeletricidade em organismos vivos (animais, pessoas) deram origem a sua Teoria da Eletricidade Animal (Galvanismo) e que mais tarde mostrou que essa eletricidade era proveniente de reações químicas. Em 1800, foi A. Volta quem construiu a 1ª célula galvânica (pilha voltaica ou bateria elétrica) e corrigiu a Teoria de Galvani dizendo que os diferentes metais, Cobre (Cu) e Zinco (Zn), é que produziam a eletricidade na célula galvânica e não existia a eletricidade animal de Galvani. Volta descobriu que a força eletromotriz, *fem* (E) e o fluxo contínuo de energia elétrica eram gerados quando os dois metais (discos empilhados em série) eram colocados em contato ou separados por papel umedecido em uma solução ácida ou salina, onde ocorrem reações químicas (GERMANO, LIMA; SILVA, 2012).

As células galvânicas não são sistemas em equilíbrio, pois ocorrem reações químicas espontâneas, diferente das células eletrolíticas que requer a imposição de uma corrente (ddp) externa para que ocorram as reações químicas. Mesmo

quando a corrente elétrica for nula ($i = 0$), não há difusões internas operando na pilha. Porém, é possível um tratamento termodinâmico aproximado, considerando que, em determinadas condições, seja um sistema em equilíbrio (CHAGAS, 1999). As células galvânicas consistem de 2 metais ou eletrodos Cu e Zn e 1 eletrólito ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}^+$ ou na forma de uma solução salina). O Zn^{+2} é que reage com o SO_4^{-2} . O 2H^+ captura elétrons do Cu, formando o gás Hidrogênio, H_2 . Isso faz com que as hastes de Zn e Cu seja os eletrodos negativo e positivo, respectivamente, e uma corrente elétrica flui ($i \neq 0$) se eles estão conectados. A reação química nessa célula é:

No Zn: $\text{Zn}^0_{(\text{sól.})} \rightarrow \text{Zn}^{+2}_{(\text{aq.})} + 2e^-$ (oxidação do Zn) e $2\text{H}^+_{(\text{aq.})} + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$ (redução do H_2SO_4).

No Cu: $\text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{H}^+_{(\text{aq.})} + 2e^-$ (oxidação do $\text{H}_{2(\text{g})}$ dissolvido) e $\text{Cu}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ (redução do Cu^{+2}).

O Cu não reage, mas funciona como eletrodo para a corrente elétrica (CHAGAS, 1999). O que ocorre é uma reação de óxido-redução, isto é, uma reação de transferência de elétrons. Do eletrodo negativo (Zn) ou anodo de onde flui uma corrente positiva ocorre a reação de oxidação [$\text{Zn}_{(\text{sól.})} \rightarrow \text{Zn}^{+2}_{(\text{aq.})} + 2e^-$], enquanto que, do eletrodo positivo (Cu) ou catodo de onde flui uma corrente negativa ocorre a reação de redução [$\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq.})} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{sól.})}$] [12].

A ponte ácida ou salina serve de meio para transportar os íons (cátions e ânions). Assim, a *fem* (E) é a diferença de potencial elétrico entre os eletrodos (anodo e catodo), quando entre eles a $i = 0$, o equilíbrio é dinâmico e instantâneo, cujos potenciais elétricos dos eletrodos são iguais $V_{\text{anodo}} = V_{\text{catodo}}$. À medida que as cargas elétricas são transferidas entre os eletrodos, de modo que sua conservação estequiométrica seja, dada pela Eq. 11:

$$dQ = F \cdot dn(e^-, \sigma) = F \cdot v(e^-) \cdot d\xi \quad (11)$$

em que Q = carga elétrica que flui no circuito, F = constante de Faraday, $n(e^-, \sigma)$ é a quantidade de elétrons que flui pelo circuito, σ indica as fases condutoras de elétrons, v = coeficiente estequiométrico do elétron (e^-) e ξ = extensão da reação.

Para uma célula galvânica a T e P constantes a equação do G pode ser considerada a EF. Assumindo, para esta célula o aparecimento de um trabalho eletroquímico ($-\mathcal{G} \cdot d\xi$) e elétrico ($E \cdot dQ$), temos a Eq. 12 (CHAGAS, 1999):

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP - \mathcal{G} \cdot d\xi + E \cdot F \cdot v(e^-) \cdot d\xi \quad (12)$$

Pela condição em que a *fem* é medida ($i = 0$), o sistema encontra-se em equilíbrio químico quando $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0$, na qual $\mathcal{G} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0$. Ou seja, o

G fornece a verdadeira medida da afinidade química (\mathcal{G}) sob T e P constantes. Ele é o indicador de espontaneidade de uma reação ou mudança física em T e P constantes. Se $dG < 0$ o processo é espontâneo (favorece o produto da reação) e se $dG > 0$ o processo é não espontâneo (favorece o reagente da reação). Como T e P são constantes, rearranjando os termos na EF da Eletroquímica (Eq. 12), isto é, $dT = dP = dG = 0$. Logo, $\mathcal{G} = E \cdot F \cdot v(e^-)$ (CHAGAS, 1999; SILVA Jr, 2000).

DERIVADAS PARCIAIS

Da EF (dG) para o sistema eletroquímico (célula galvânica), temos a Eq. 13:

$$dG = -S.dT + V.dP - \mathcal{G}.d\xi + E.dQ \quad (13)$$

Para a condição em que T e P são constantes, $dT = dP = 0$, que reduz a Eq. 14:

$$dG = -\mathcal{G}.d\xi + E.dQ \quad (14)$$

Assim, $\mathcal{G}(Q, \xi)$, $E(Q, \xi)$ e (T, P) são constantes. Logo, a relação de Maxwell para a equação diferencial extata a cima (GERMANO, LIMA e SILVA, 2012) é dada pela Eq. 15 (SILVA Jr, 2000):

$$-\left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial Q}\right)_{\xi, T, P} = \left(\frac{\partial E}{\partial \xi}\right)_{Q, T, P} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial Q}\right)_{\xi, T, P} = -\left(\frac{\partial E}{\partial \xi}\right)_{Q, T, P} \quad (15)$$

FORMAS DIFERENCIAIS EXTERIOR

Para a mesma EF (dG) do sistema eletroquímico (célula galvânica) nas condições de P e T constantes, podemos encontrar 4 relações de Maxwell através de formas diferenciais para cada par de variáveis independentes (Q, ξ) , (ξ, E) , (\mathcal{G}, Q) e (\mathcal{G}, E) (SILVA Jr, 2000).

1. Para $\mathcal{G}(Q, \xi)$, $E(Q, \xi)$ e (T, P) são constantes. Aplicando a diferenciação exterior na Eq. 14 e o Lema de Poincaré ($ddG = dd\xi = ddQ = 0$), obtém-se:

$$0 = -d\mathcal{G} \wedge d\xi + dE \wedge dQ$$

Como \mathcal{G} e E são funções de Q e ξ , isto é, $\mathcal{G}(Q, \xi)$ e $E(Q, \xi)$ deve ser feito as derivadas totais. Logo, pode ser dada pela Eq. 16:

$$d\mathcal{G} \wedge d\xi = dE \wedge dQ$$

$$\left[\left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial Q}\right)_{\xi, T, P} .dQ + \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \xi}\right)_{Q, T, P} .d\xi \right] \wedge d\xi = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial Q}\right)_{\xi, T, P} .dQ + \left(\frac{\partial E}{\partial \xi}\right)_{Q, T, P} .d\xi \right] \wedge dQ$$

Lembrando das propriedades que, $d\xi \wedge d\xi = dQ \wedge dQ = 0$ e $dQ \wedge d\xi = -d\xi \wedge dQ$, obtém-se novamente a relação de Maxwell dada pela Eq. 15:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial Q}\right)_{\xi, T, P} .dQ \wedge d\xi &= \left(\frac{\partial E}{\partial \xi}\right)_{Q, T, P} .d\xi \wedge dQ \\ \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial Q}\right)_{\xi, T, P} &= -\left(\frac{\partial E}{\partial \xi}\right)_{Q, T, P} \end{aligned} \quad (15)$$

2. Para $\mathcal{G}(\xi, E)$, $Q(\xi, E)$ e (T, P) são constantes. Aplicando a diferenciação exterior na Eq. 14 e o Lema de Poincaré ($ddG = dd\xi = ddQ = 0$), obtém-se:

$$0 = -d\mathcal{G} \wedge d\xi + dE \wedge dQ$$

Como \mathcal{G} e Q são funções de ξ e E , isto é, $\mathcal{G}(\xi, E)$ e $Q(\xi, E)$ deve ser feito as derivadas totais. Logo,

$$d\mathcal{G} \wedge d\xi = dE \wedge dQ$$

$$\left[\left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \xi} \right)_{E,T,P} .d\xi + \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial E} \right)_{\xi,T,P} .dE \right] \wedge d\xi = dE \wedge \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial \xi} \right)_{E,T,P} .d\xi + \left(\frac{\partial Q}{\partial E} \right)_{\xi,T,P} .dE \right]$$

Lembrando das propriedades que, $d\xi \wedge d\xi = dE \wedge dE = 0$, obtém-se a relação de Maxwell dada pela Eq.16:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial E} \right)_{\xi,T,P} .dE \wedge d\xi &= \left(\frac{\partial Q}{\partial \xi} \right)_{E,T,P} .dE \wedge d\xi \\ \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial E} \right)_{\xi,T,P} &= \left(\frac{\partial Q}{\partial \xi} \right)_{E,T,P} \end{aligned} \quad (16)$$

3. Para $\xi(\mathcal{G}, Q)$, $E(\mathcal{G}, Q)$ e (T,P) são constantes. Aplicando a diferenciação exterior na Eq. 14 e o Lema de Poincaré ($dd\mathcal{G} = dd\xi = ddQ = 0$), temos:

$$0 = -d\mathcal{G} \wedge d\xi + dE \wedge dQ$$

Como ξ e E são funções de \mathcal{G} e Q , isto é, $\xi(\mathcal{G}, Q)$ e $E(\mathcal{G}, Q)$ deve ser feito as derivadas totais. Logo,

$$d\mathcal{G} \wedge d\xi = dE \wedge dQ$$

$$d\mathcal{G} \wedge \left[\left(\frac{\partial \xi}{\partial \mathcal{G}} \right)_{Q,T,P} .d\mathcal{G} + \left(\frac{\partial \xi}{\partial Q} \right)_{\mathcal{G},T,P} .dQ \right] = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \mathcal{G}} \right)_{Q,T,P} .d\mathcal{G} + \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{\mathcal{G},T,P} .dQ \right] \wedge dQ$$

Lembrando das propriedades que, $d\mathcal{G} \wedge d\mathcal{G} = dQ \wedge dQ = 0$, obtém-se a relação de Maxwell dada pela Eq. 17:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \xi}{\partial Q} \right)_{\mathcal{G},T,P} .d\mathcal{G} \wedge dQ &= \left(\frac{\partial E}{\partial \mathcal{G}} \right)_{Q,T,P} .d\mathcal{G} \wedge dQ \\ \left(\frac{\partial \xi}{\partial Q} \right)_{\mathcal{G},T,P} &= \left(\frac{\partial E}{\partial \mathcal{G}} \right)_{Q,T,P} \end{aligned} \quad (17)$$

4. Para $\xi(\mathcal{G}, E)$, $Q(\mathcal{G}, E)$ e (T,P) são constantes. Aplicando a diferenciação exterior na Eq. 14 e o Lema de Poincaré ($dd\mathcal{G} = dd\xi = ddQ = 0$), obtém-se:

$$0 = -d\mathcal{G} \wedge d\xi + dE \wedge dQ$$

Como ξ e Q são funções de \mathcal{G} e E , isto é, $\xi(\mathcal{G}, E)$ e $Q(\mathcal{G}, E)$ deve ser feito as derivadas totais. Logo,

$$d\mathcal{G} \wedge d\xi = dE \wedge dQ$$

$$d\mathcal{G} \wedge \left[\left(\frac{\partial \xi}{\partial \mathcal{G}} \right)_{E,T,P} .d\mathcal{G} + \left(\frac{\partial \xi}{\partial E} \right)_{\mathcal{G},T,P} .dE \right] = dE \wedge \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial \mathcal{G}} \right)_{E,T,P} .d\mathcal{G} + \left(\frac{\partial Q}{\partial E} \right)_{\mathcal{G},T,P} .dE \right]$$

Lembrando das propriedades que, $d\mathcal{G} \wedge d\mathcal{G} = dE \wedge dE = 0$ e $dE \wedge d\mathcal{G} = -d\mathcal{G} \wedge dE$, obtém-se a relação de Maxwell dada pela Eq. 18 (SILVA Jr, 2000; SILVA Jr; VALENTE; BASSALO, 2002):

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial E}\right)_{\mathcal{G}, T, P} \cdot d\mathcal{G} \wedge dE = \left(\frac{\partial Q}{\partial \mathcal{G}}\right)_{E, T, P} \cdot dE \wedge d\mathcal{G}$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial E}\right)_{\mathcal{G}, T, P} = -\left(\frac{\partial Q}{\partial \mathcal{G}}\right)_{E, T, P} \quad (18)$$

Devido à variedade de eletrodos e de pontes salinas, há conseqüentemente, uma grande variedade de pilhas. Os eletrodos mais utilizados para medição são os de: hidrogênio ($H_{2(g)}$) considerado por Nernst como eletrodo de referência ou padrão que tem $d\mu = 0V$, porém é perigoso pois é explosivo e nem sempre é estável), prata-cloreto de prata ($Ag/AgCl$), calomelano (ou cloreto de mercúrio, $Hg_2Cl_{2(aq)}$), quinidrona (quinona/hidroquinona desenvolvida em 1921 para contornar as dificuldades com o H_2), vidro (proposto por Cramer em 1906), zinco-cobre (Zn/Cu), membrana sólida, enzimáticos (1962), etc.

As pontes salinas mais interessantes são aquelas constituídas de uma solução eletrolítica comum aos dois eletrodos, como exemplo temos o ácido clorídrico (HCl), cloreto de sódio ($NaCl$) e de potássio (KCl). As células que as possuem são chamadas células sem transferência e têm comportamento mais próximo das equações acima. Como outro exemplo de célula galvânica, temos a baterias dos carros. Assim, sendo a energia livre de Gibbs (G) é o indicador de espontaneidade de uma reação ou mudança física em T e P constantes quando $dG < 0$. A fem na célula galvânica é dada pela diferença entre os potenciais dos eletrodos componentes (referência que é o catodo e indicador que é o anodo). Isso permite achar a atividade da espécie iônica interessada que depende da concentração.

Em 1889, Nernst formulou a sua famosa equação, que permite relacionar atividade de uma espécie iônica com o potencial em uma pilha e é muito usado em eletroquímica e titulação de oxidação-redução. Desta forma, podemos relacionar essas grandezas físicas e encontrar as 4 grandezas (ξ, \mathcal{G}, Q e E) à p (1atm) e T ($25^\circ C = 298,15K$) constantes dependendo das condições da célula galvânica em questão.

CONCLUSÃO

Foram apresentados neste trabalho dois métodos para obter as Relações da Termoquímica e de Maxwell para um sistema eletroquímico, a célula galvânica. Nesses métodos as grandezas físicas (propriedades termodinâmicas) podem ser constantes, variáveis independentes e dependentes: (1) Método das Derivadas Parciais: usa as Transformadas de Legendre e o critério de Euler para diferenciação exata; (2) Método de Formas Diferenciais: usa as Transformadas de Legendre, a diferenciação exterior (formas diferenciais), o Lema de Poincaré e as propriedades da diferenciação exterior.

As Relações da Termoquímica foram obtidas pelos dois métodos por meio da EF do potencial termodinâmico Entalpia ($H = U[P]$), enquanto que para o sistema eletroquímico (célula galvânica) a EF é dada pelo potencial termodinâmico Energia Livre de Gibbs ($G = U[P, T]$), ao qual foram obtidas apenas uma Relação de Maxwell via derivadas parciais e quatro Relações de Maxwell via formas diferenciais (cálculo exterior). Estas relações são muito úteis, porque permitem relacionar quantidades mensuráveis e grandezas que não podem ou são difíceis de serem medidas. Por isso, são de grande utilidade na solução de problemas termodinâmicos envolvidos em sistemas físico-químico, eletroquímico e outros. É por intermédio destas Relações que a Termodinâmica em geral se apresenta segundo o aspecto formal, usando as transformadas de Legendre, as derivadas parciais e, principalmente, as formas diferenciais (SILVA-Jr., BASSALO e VALENTE, 2002).

Como perspectiva para trabalhos futuros, observa-se a possibilidade de se determinar as relações de Maxwell via diagrama mnemônico, derivadas parciais e formas diferenciais exterior em outros tipos de sistemas: elétricos, magnéticos, eletromagnético, de superfície, sólidos deformados e gravitacionais.

Thermochemical Relations through Exterior Differential Forms: Application in Galvanic Cells

ABSTRACT

This work is an extension of the articles by Bassalo, Cattani (1999) and Bassalo, Valente, Cattani (2000) that deals with the applications of Thermodynamics through Maxwell's relations using exterior differential forms for PVT system. In an attempt to make the teaching of Thermodynamics more familiar, this work presents the Thermochemical relations, including Maxwell's Relations applied in Electrochemistry systems such as the galvanic cell (or cell). For that, the concepts and mathematical formulations are based on the Thermodynamics and exterior differential forms which can be explored in an undergraduate course from the point of view of physical-chemistry and thermodynamics. A great advantage in the treatment of physical problems via exterior differential forms compared to the mnemonic diagram and partial derivatives is, that: 1- a greater number of Maxwell's relations can be obtained, as application the galvanic cell; 2- they generalize as tensors, but with the simplicity of the vectors.

KEYWORDS: *Thermochemical Relations; Maxwell's Relations; Exterior Differential Forms; Galvanic Cells.*

Relación de La termoquímica através de forma diferenciales externas: aplicación em células galvánicas

RESUMEN

Este artículo es una extensión de los artículos de *Bassalo, Cattani (1999)* y *Bassalo, Valente, Cattani (2000)* que se ocupan de las aplicaciones de la termodinámica a través de las relaciones de Maxwell utilizando formas diferenciales externas para el sistema PVT. En un intento por familiarizar la termodinámica, este artículo presenta las relaciones de la termoquímica, que incluye las relaciones de Maxwell aplicadas a un sistema electroquímico, como la célula galvánica (o pila). Por lo tanto, los conceptos y las formulaciones matemáticas se basan en la termodinámica y las formas diferenciales externas que pueden explorarse en un curso de pregrado desde el punto de vista de la fisicoquímica y la termodinámica. Una ventaja importante del tratamiento de problemas físicos a través de formas diferenciales en comparación con diagramas mnemónicos y derivación parciales es que: 1- se puede obtener un mayor número de relaciones de Maxwell, como una aplicación a la célula galvánica; 2- se generalizan como tensores, pero con la simplicidad de los vectores.

PALABRAS CLAVE: Relaciones de Maxwell; Formas diferenciales Externas; Células galvánicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos a Faculdade de Física (FACFIS) do Instituto de Ciências Exatas e Naturais (ICEN) da UFPA pelo suporte estrutural e computacional.

REFERÊNCIAS

BAMBERG, P.; STERNBERG, S. **A Course in Mathematics for Students of Physics**, v. 1, 2, Cambridge University Press, 1991, 1992.

BASSALO, J.M.F.; CATTANI, M.S.D. Aspectos Contemporâneos da Termodinâmica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 21, n. 3, p. 366-379, 1999. http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/v21_366.pdf

BASSALO, J.M.F.; VALENTE, Z.A.; CATTANI, M.S.D. Relações Termodinâmicas de Maxwell via Formas Diferenciais. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 2, p. 210-215, 2000. http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/v22_210.pdf

BASSALO, J.M.F.; CATTANI, M.S.D. **Cálculo Exterior**, v. 1, 1 ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2009.

CALLEN, H.B. **Thermodynamics**, v.1, New York: John Wiley and Sons, Inc., 1960.

CATTANI, M.S.D.; BASSALO, J.M.F.; NASSAR, A.B. **Aspectos Contemporâneos da Física**, v. 1, 1 ed. Belém: UFPA, 2000.

CHAGAS, A. P. **Termodinâmica Química: Fundamentos, Métodos e Aplicações**, v. 1, Campinas, São Paulo: Ed. da UNICAMP, 1999.

GERMANO, M.G.; LIMA, I.P.C.; SILVA, A.P.B. Pilha Voltaica: Entre Rãs, Acasos e Necessidades. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, v. 29, n. 1, p. 145-155, 2012. DOI: <https://dx.doi.org/10.5007/2175-7941.2012v29n1p145>.

ORTEGA, P.F.R.; PIRES N.J.; LIMA, C.P. O Critério de Euler como Ferramenta para o Estudo e Diferenciação entre Funções de Estado e Variáveis de Processo em Termodinâmica Química. **Química Nova**, v. 41, n. 8, p. 953-957, 2018. DOI: <https://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170234>.

PERUCCHI, M.N. **Formas Diferenciais**. TCC de Bacharel em Física, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro-SP, 2013.

SALINAS, S.R.A. **Introdução à Física Estatística**, v. 2, 2 ed., São Paulo: Ed. da USP, 2005.

SILVA Jr., C.A.B. **Uma Visão Contemporânea da Termoquímica: As Relações da Termoquímica Através de Formas Diferenciais**. TCC, Belém: DF/UFPA, 2000. p. 56.

SILVA Jr., C.A.B.; BASSALO, J.M.F.; VALENTE, Z.A. Uma Visão Contemporânea da Termoquímica Através de Formas Diferenciais. In: **XX Encontro de Físicos do Norte Nordeste**, 2002, Recife. Programa e Resumos, 2002. p. 128-128. <http://www.sbf1.sbfisica.org.br/eventos/efnne/xx/>

STEWART, J. **Cálculo**, v. 2, 5 ed., tradução. Antonio Carlos Moretti, Antonio Carlos Gilli Martins. - São Paulo: Thomson Learning, 2007. pp.914.

VALENTE, Z.A. **Relações de Maxwell da Termodinâmica através de Formas Diferenciais**. Dissertação de Mestrado, Belém: PPGF/UFPA, 1999. p. 124.

Recebido: 27 de dezembro de 2019.

Aprovado: 05 de junho de 2020.

DOI:

Como citar: SILVA-Jr, C, A. B., BASSALO, J. M. F., VALENTE, Z. A, Relações da Termoquímica via Formas Diferenciais Exterior: Aplicação em Células Galvânicas, **Revista Brasileira de Física Tecnológica Aplicada**, Ponta Grossa, v. 7, n.1, p. 67-84, Jun. 2020.

Contato: Carlos Alberto Brito da Silva Júnior: cabsjr@ufpa.br

Direito autoral: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.

