

Capítulo 2

Revisão de Termodinâmica

No final de 1940, o físico teórico alemão Arnold Sommerfeld, depois de ter escrito uma série de livros de física sobre Mecânica, Eletrodinâmica, Ótica, etc., foi indagado sobre por que ele nunca havia escrito um livro sobre termodinâmica. A sua resposta, parece ter sido a seguinte [1]: “*A Termodinâmica é um assunto peculiar. A primeira vez que você a estuda, não entende nada. A segunda vez, você acha que a entendeu, exceto por uma ou duas questões menores. A terceira vez, você percebe que na verdade não entendeu nada, mas já está tão acostumado a ela, que não se importa muito com isso.*”

Nesta revisão vamos nos esforçar para que o leitor consiga passar diretamente para o segundo estágio.

2.1 O que é Termodinâmica?

A Termodinâmica é uma descrição *fenomenológica* das propriedades de equilíbrio de sistemas macroscópicos. Ela se baseia em uma série de observações empíricas que são resumidas pelas leis da Termodinâmica. As leis da Termodinâmica só podem ser justificadas por uma teoria mais fundamental (microscópica) da natureza. A Mecânica Estatística permite obter essas leis a partir das equações fundamentais da Mecânica Clássica ou da Mecânica Quântica para sistemas de muitas partículas.

2.2 Sistema, vizinhança e fronteira

A Termodinâmica geralmente começa pela divisão do universo em duas partes: o *sistema* é a parte do universo que queremos estudar; o *exterior* ou *vizinhança* é o resto do universo no qual não estamos interessados. Entre ambos sempre há uma *fronteira* que os separa. A fronteira pode ser real, como a superfície interna de um tanque contendo um gás comprimido, ou pode ser imaginária, como a superfície que limita uma determinada porção de um fluido e o acompanha enquanto o fluxo progride.

Tipos de sistema. A natureza da interação entre o sistema e a vizinhança é uma questão central na descrição do comportamento termodinâmico dos sistemas físicos. Por esse motivo, os sistemas são classificados em vários tipos, de acordo com a maneira como eles interagem com o exterior.

- ◇ sistemas isolados: não trocam energia nem matéria com a vizinhança.
- ◇ sistemas fechados: trocam energia com a vizinhança, mas não trocam matéria.
- ◇ sistemas abertos: trocam tanto energia quanto matéria com a vizinhança.

Tipos de fronteira. As fronteiras podem ser restritivas em relação a certas variáveis. Dependendo do tipo de restrição, a fronteira pode ser:

- ◇ Diatérmica: se permite a passagem de energia sob a forma de calor.
- ◇ Adiabática: se não permite a passagem de energia sob a forma de calor.
- ◇ Permeável: se permite a passagem de partículas.
- ◇ Impermeável: se não permite a passagem de partículas.
- ◇ Móvel: se permite a mudança de volume e, portanto, permite o intercâmbio de energia sob a forma de trabalho mecânico.
- ◇ Fixa: se não permite a mudança de volume e, portanto, não permite o intercâmbio de energia sob a forma de trabalho mecânico.

Tipos de vizinhança. A vizinhança pode ter diversas características, mas é importante definir um tipo de vizinhança, denominada *reservatório*, já que será de grande utilidade na definição de potenciais termodinâmicos e de ensembles estatísticos.

- ◇ Reservatório de calor: é um corpo com uma capacidade calorífica tão grande que pode absorver ou perder uma quantidade ilimitada de calor sem que aconteça nenhuma mudança apreciável na sua temperatura. Por exemplo, a atmosfera ou o oceano podem se comportar como reservatórios de calor. Quando um sistema está separado de um reservatório de calor por meio de uma parede diatérmica, fica a temperatura constante, igual à do reservatório, independentemente de qualquer variação das outras variáveis termodinâmicas do sistema.
- ◇ Reservatório de volume: é um corpo com um volume tão grande que pode aumentar ou diminuir o mesmo sem que aconteça nenhuma mudança apreciável na sua pressão. Quando um sistema está separado de um reservatório de volume por meio de uma parede móvel, fica a pressão constante igual à do reservatório.
- ◇ Reservatório de partículas: é um corpo com um número de partículas tão grande que pode absorver ou perder partículas sem que haja uma mudança apreciável no seu potencial químico.

2.3 Grandezas termodinâmicas

Variáveis de estado. Em termodinâmica, o estado de um sistema é especificado em termos de *variáveis de estado*, que se referem ao estado macroscópico do sistema. Alguns exemplos são:

- ◇ o volume V , a pressão P , a temperatura T , o número de partículas de cada constituinte químico N_k , no caso de uma mistura de gases.
- ◇ a tensão superficial σ e a área A no caso de uma película de detergente ou para uma gota líquida.
- ◇ a tensão \mathbf{F} e o comprimento L para um fio metálico.
- ◇ o campo elétrico \mathbf{E} e a polarização \mathbf{P} para um material dielétrico.
- ◇ o campo magnético \mathbf{B} e a magnetização \mathbf{M} para um material magnético.
- ◇ No caso de um sistema com reações químicas, nucleares ou reações entre partículas elementares, temos várias espécies de partículas que reagem entre si. Neste caso, o número de partículas de cada espécie N_k , e o potencial químico de cada espécie μ_k , são variáveis de estado do sistema.

Funções de estado. As leis de termodinâmica envolvem os conceitos de energia interna U e entropia S . Também são amplamente utilizadas outras grandezas tais como a entalpia H , a energia livre de Gibbs G , ou a energia livre de Helmholtz F . Veremos mais adiante que essas grandezas são funções das variáveis de estado, e.g. $U = U(S, V, N_k)$, $S = S(U, V, N_k)$, $G = G(P, T, N_k)$, e são chamadas de *funções de estado*. Uma vez que as funções de estado são funções de muitas variáveis, a Termodinâmica faz amplo uso do cálculo de muitas variáveis.

É conveniente classificar as variáveis termodinâmicas em duas categorias: variáveis *intensivas* e variáveis *extensivas*.

- ◇ As variáveis *intensivas* são invariantes de escala, i.e. independem do tamanho ou da quantidade de matéria do sistema; e.g. temperatura, pressão, densidade, potencial químico. Consideremos, por exemplo, um sistema que apresenta um valor uniforme da temperatura. Se subdividirmos o sistema em vários subsistemas, todos eles terão a mesma temperatura que o sistema original.
- ◇ As variáveis *extensivas* dependem do tamanho ou da quantidade de matéria do sistema; mais ainda, se o sistema é subdividido em várias partes o valor total de uma propriedade extensiva é igual à soma dos valores de cada uma das partes; e.g. volume, energia, entropia.

2.4 Sistemas em equilíbrio e fora do equilíbrio

A experiência mostra que todos os sistemas físicos isolados evoluem rumo a um estado, chamado de *estado de equilíbrio termodinâmico*, no qual deixamos de observar mudanças macroscópicas no sistema, i.e. as variáveis de estado não mudam com o tempo.

No caso de sistemas não-isolados atinge-se um estado de equilíbrio que está univocamente determinado pelo tipo de fronteira entre o sistema e a vizinhança. No caso de fronteiras diatérmicas o estado final de equilíbrio do sistema é chamado de estado de *equilíbrio térmico* e está caracterizado pela igualdade entre a temperatura do sistema e da vizinhança. Se a fronteira não for restritiva quanto à troca de energia em qualquer de suas formas - calor ou trabalho - mas o for ainda em relação à troca de matéria, atinge-se o *equilíbrio térmico e mecânico*. Neste caso, não apenas as temperaturas mas também as pressões serão iguais. Se a fronteira for diatérmica, móvel e permeável, sendo possível a troca de matéria e/ou reações químicas, o sistema atingirá o *equilíbrio térmico, mecânico e químico*.

O estado de equilíbrio pode ser *global* ou *local*. Quando o equilíbrio é global, o sistema tem o mesmo valor de temperatura, pressão, etc. , em todas as suas partes. Quando o equilíbrio é local, o sistema tem valores de temperatura, pressão, etc. bem definidos em cada ponto do sistema. Porém, o valor dessas grandezas muda de um ponto para outro do espaço.

2.5 Transformações Termodinâmicas

Uma transformação termodinâmica (ou processo termodinâmico) é uma mudança de estado do sistema de um estado de equilíbrio para outro estado de equilíbrio. A mudança pode acontecer por uma ação externa ou pela remoção de um vínculo interno dentro do sistema. A Termodinâmica não é capaz de determinar quanto tempo levará uma transformação termodinâmica, mas pode determinar o estado final atingido, o qual é independente da quantidade de tempo que demora o sistema em alcançar o equilíbrio.

2.5.1 Transformações reversíveis e irreversíveis

Os processos reversíveis são processos nos quais o sistema passa por uma sequência contínua de estados de equilíbrio. Claramente, este tipo de processo é uma idealização, já que para que qualquer transformação aconteça em um dado sistema, é necessário tirá-lo do equilíbrio. No entanto, se uma transformação for realizada de maneira extremamente lenta, “quase-estática”, é possível que os sucessivos estados de equilíbrio estejam muito próximos entre si, de maneira que o processo se aproxima bastante de um processo reversível. Apesar de não serem reais, os processos reversíveis são muito importantes em termodinâmica já que nesses casos podemos obter equações bem definidas que descrevem a transformação, enquanto que para as mudanças irreversíveis devem ser usadas desigualdades.

2.6 Primeira Lei

A primeira lei expressa o princípio de conservação da energia em uma transformação termodinâmica, incluindo o calor como uma forma de energia. Consideremos um sistema e sua vizinhança, separados por uma fronteira que permite a troca de energia entre ambos na forma de trabalho e calor. A *primeira lei da termodinâmica* estabelece que existe uma função de estado, chamada de energia interna U , cuja mudança em qualquer transformação termodinâmica (reversível ou irreversível) é

dada por:

$$\Delta U = Q + W, \quad (2.1)$$

onde $\Delta U \equiv U_{final} - U_{inicial}$ é a variação de energia interna do sistema devida à transformação, Q é o calor adicionado ao sistema durante a transformação, e W o trabalho realizado *sobre* o sistema durante a transformação.

Convém enfatizar que a energia interna é uma função de estado, mas Q e W não o são. Assim, a variação ΔU é independente do caminho percorrido pela transformação, i.e. depende apenas dos estados termodinâmicos inicial e final, mas Q e W dependem da trajetória termodinâmica do sistema.

Para uma transformação termodinâmica infinitesimal, a primeira lei pode ser escrita como:

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (2.2)$$

onde dU pode ser obtida por diferenciação da função de estado U , mas δQ e δW não são diferenciais exatas.

2.6.1 Trabalho

Na Eq. (2.1), W é definido como trabalho realizado *sobre* o sistema, e por isso aparece o sinal positivo à sua frente. Quando $W < 0$, o sistema realiza trabalho sobre a vizinhança, e, quando $W > 0$, o sistema recebe energia na forma de trabalho oriunda de sua vizinhança.

Na Mecânica, um trabalho infinitesimal realizado sobre um corpo é definido como $dW = \mathbf{F}d\mathbf{s}$ onde \mathbf{F} é a força realizada sobre o corpo e $d\mathbf{s}$ é um deslocamento infinitesimal.

No caso de processos reversíveis, o trabalho termodinâmico é expresso de maneira análoga, i.e. temos

$$\delta W_{rev} = YdX \quad (2.3)$$

onde Y é uma grandeza termodinâmica intensiva (que chamaremos de força generalizada) e X é uma grandeza termodinâmica extensiva (que chamaremos de deslocamento generalizado). A grandeza intensiva Y oferece uma “resistência” à variação da grandeza extensiva X .

Em termodinâmica, o trabalho mais frequentemente analisado é o trabalho mecânico realizado por (ou sobre) um gás. Neste caso temos

$$\delta W_{rev} = -pdV \quad (2.4)$$

onde o sinal negativo leva em consideração a convenção de sinais adotada acima ¹. Outros tipos de trabalho podem ser relevantes dependendo do sistema considerado; veja a Tabela 2.1.

2.6.2 Calor

Segundo a convenção de sinais adotada na Eq. (2.1), Q representa o calor adicionado ao sistema; i.e. $Q > 0$ quando o sistema absorve calor e $Q < 0$ quando o sistema libera calor.

¹Quando o gás é comprimido o sistema recebe energia na forma de trabalho e, de acordo com a convenção adotada, devemos ter $\delta W_{rev} > 0$. Como $dV < 0$ na compressão, devemos introduzir um sinal (-) na Eq. 2.4 para δW_{rev} ficar positivo nesse caso.

Sistema	força Y	deslocamento X	trabalho reversível
fio	tensão \mathcal{F}	comprimento L	$\mathcal{F}dL$
membrana, filme, etc.	tensão superficial σ	área A	σdA
fluido	pressão $-P$	volume V	$-PdV$
magneto	campo magnético H	magnetização total M	HdM
dielétrico	campo elétrico E	polarização total \mathcal{P}	$E d\mathcal{P}$
reações químicas	potencial químico μ	número de partículas N	μdN

Tabela 2.1: Força generalizada Y , deslocamento generalizado X e trabalho reversível $\delta W_{rev} = YdX$ para vários sistemas termodinâmicos.

Para uma transformação reversível a volume constante temos $\delta Q_{rev} = C_V dT$ onde C_V é a capacidade calorífica a volume constante.

Para uma transformação reversível a pressão constante temos $\delta Q_{rev} = C_P dT$ onde C_P é a capacidade calorífica a pressão constante.

2.7 Segunda lei

A experiência mostra que existem muitos processos que verificam a conservação da energia (primeira lei) mas que não ocorrem na natureza. Por exemplo, observamos que um objeto que cai no chão sofre um aquecimento devido à conversão de energia cinética em calor. No entanto, não se observa o processo inverso, i.e. um objeto no chão que se esfrie espontaneamente e converta calor em energia cinética, para dar um pulo. A segunda lei impõe uma condição adicional para que um processo termodinâmico seja possível. Para enunciar a segunda lei, introduziremos primeiro o conceito de entropia.

2.7.1 Ciclo de Carnot para um gás ideal.

O ciclo apresentado por Carnot em 1824 é fundamental para compreender o conceito de entropia e a segunda lei da termodinâmica. Consideremos uma transformação cíclica de um gás ideal monoatômico, composta por uma expansão isotérmica, uma expansão adiabática, uma compressão isotérmica e uma compressão adiabática (Fig. 2.1). A análise do ciclo, feita nos cursos elementares de Termodinâmica, permite demonstrar, utilizando *apenas* a primeira lei da Termodinâmica, que:

$$\frac{Q_I}{T_q} + \frac{Q_{III}}{T_f} = 0. \quad (2.5)$$

2.7.2 Ciclo reversível arbitrário para um gás ideal.

Consideremos agora um ciclo reversível arbitrário realizado por um gás ideal (Fig. 2.2). Nesse ciclo podemos traçar N adiabáticas e posteriormente incluir $2N - 1$ isotermas que coincidam com as porções de trajetória do ciclo (veja Fig. 2.2). Esse procedimento resulta em $N - 1$ ciclos de Carnot. Para cada um deles temos:

$$\frac{\delta Q_{qj}}{T_{qj}} + \frac{\delta Q_{fj}}{T_{fj}} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, N - 1. \quad (2.6)$$

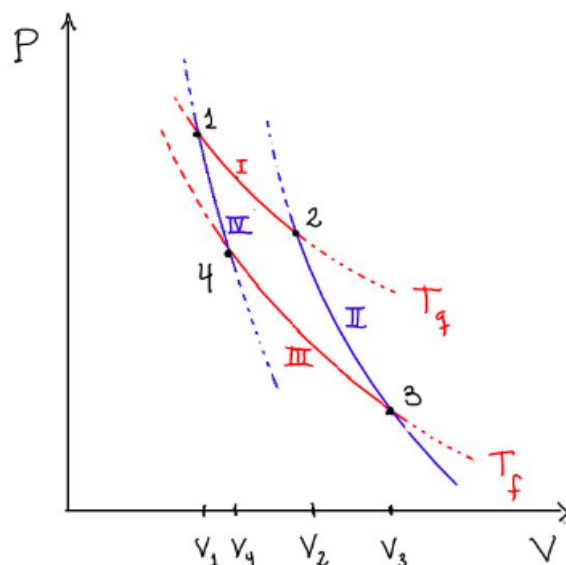


Figura 2.1: O ciclo de Carnot para um gás ideal. *Caminho I*: expansão isotérmica à temperatura T_q ($q \equiv$ quente). *Caminho II*: expansão adiabática. *Caminho III*: compressão isotérmica à temperatura T_f ($f \equiv$ fria). *Caminho IV*: compressão adiabática.

Somando para todos os ciclos temos:

$$\sum_{j=1}^{N-1} \left(\frac{\delta Q_{qj}}{T_{qj}} + \frac{\delta Q_{fj}}{T_{fj}} \right) = 0 \quad (2.7)$$

No limite de $N \rightarrow \infty$ temos $\sum \rightarrow \int$ e $\delta \rightarrow d$, portanto, temos

$$\int_1^2 \frac{dQ_q}{T_q} + \int_2^1 \frac{dQ_f}{T_f} = 0, \quad (2.8)$$

que é equivalente a

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0. \quad (2.9)$$

onde incluímos o subíndice *rev* para indicar que o processo é realizado de maneira reversível. Note-se que a relação anterior foi demonstrada utilizando apenas a primeira lei da Termodinâmica e a equação de estado do gás ideal.

2.7.3 Entropia

Nós *demonstramos* na seção anterior que a Eq. (2.9) é válida para qualquer ciclo envolvendo um gás ideal. Porém, verifica-se experimentalmente que esta relação é completamente geral, sendo *válida para qualquer ciclo reversível envolvendo qualquer tipo de sistema* (sólido, líquido, gás, etc.).

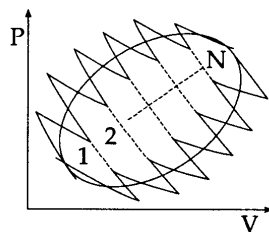


Figura 2.2: Representação de um ciclo arbitrário como uma sequência de ciclos de Carnot.

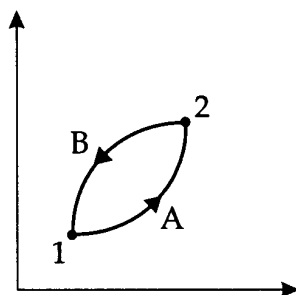


Figura 2.3: Duas trajetórias reversíveis arbitrárias entre os estados 1 e 2, formando um ciclo. As variáveis representadas nos eixos podem ser P e V , ou qualquer outro par de variáveis.

O fato de $\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$ ser válida para qualquer ciclo reversível, implica que existe uma função de estado cuja diferencial é $dS = dQ/T$. Para demonstrar isto, consideremos dois estados 1 e 2 no diagrama PV (ver Fig. 2.3). Podemos ir de 1 até 2 por um certo caminho A e voltar de 2 até 1 por um outro caminho B . Para essa trajetória temos:

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{\text{caminho } A}^2 \frac{dQ_{rev}}{T} + \int_{\text{caminho } B}^1 \frac{dQ_{rev}}{T} = 0 \quad (2.10)$$

ou, equivalentemente,

$$\int_{\text{caminho } A}^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{\text{caminho } B}^2 \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (2.11)$$

Como os caminhos A e B são arbitrários, a integral $\int dQ_{rev}/T$ entre 1 e 2 deve ser independente do caminho. Em consequência, o resultado da integral só pode depender dos estados inicial e final, i.e. existe uma função de estado S , chamada *entropia* tal que:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}. \quad (2.12)$$

Para todos os processos reversíveis temos $dS = dQ_{rev}/T$ ou $dQ_{rev} = TdS$.

2.7.4 Enunciado da segunda lei

Na seção anterior, mostramos que existe uma função de estado, a entropia, cuja variação em qualquer processo reversível é dada pela Eq. (2.12). Como a entropia é uma função de estado, a sua variação entre dois estados de equilíbrio sempre pode ser determinada, mesmo para processos irreversíveis nos quais o sistema passa por situações onde o estado termodinâmico do sistema não está bem definido (o sistema sai do equilíbrio termodinâmico). Para determinar a entropia nesses casos, basta imaginar um processo reversível equivalente (i.e. com os mesmos estados inicial e final) e utilizar a Eq. (2.12).

A segunda lei da termodinâmica estabelece que para qualquer processo que aconteça em um sistema *isolado* a entropia não pode diminuir. A variação na entropia total do sistema *isolado* é nula se os processos que acontecem nele são reversíveis, e é positiva se os processos são irreversíveis. Temos então

$$\Delta S \geq 0, \quad (2.13)$$

onde o símbolo $=$ vale para processos reversíveis e o símbolo $>$ para processos irreversíveis. Embora a entropia possa diminuir em parte de um sistema fechado, sempre haverá um aumento igual ou maior em outra parte do sistema, de modo que a entropia do sistema como um todo nunca diminui no sistema isolado.

2.7.5 Corolários da segunda lei

◇ Teorema de Clausius: para qualquer transformação cíclica (reversível ou irreversível), temos

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (2.14)$$

onde o $=$ vale se a integral é realizada sobre um caminho reversível e o $>$ vale se a integral é realizada sobre um caminho irreversível.

◇ A variação de entropia entre dois estados de equilíbrio 1 e 2, é sempre

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}, \quad (2.15)$$

ou, para processos infinitesimais,

$$dS \geq \frac{dQ}{T}, \quad (2.16)$$

onde a igualdade vale para processos reversíveis e a desigualdade para processos irreversíveis.

2.7.6 Exemplo: expansão livre de Joule

A expansão livre de um gás está representada na Fig. 2.4. No estado de equilíbrio inicial i , temos o gás confinado na cavidade esquerda de um recipiente termicamente isolado. Quando abrimos a válvula que separa ambas cavidades, o gás preenche rapidamente todo o recipiente, atingindo o estado de equilíbrio final f . A expansão livre é um processo adiabático que não envolve trabalho realizado pelo sistema, nem variação na energia interna do mesmo. A justificativa é a seguinte:

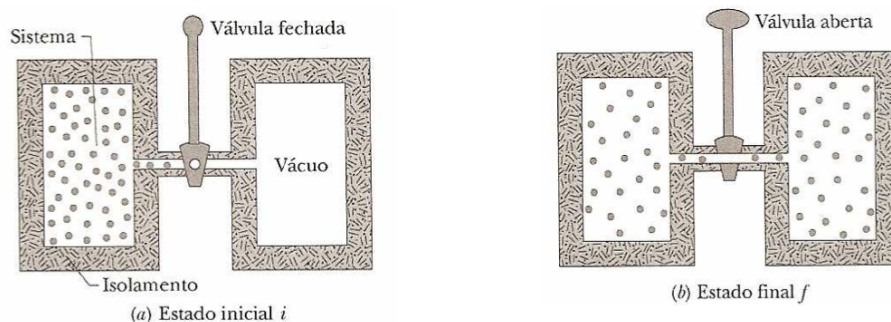


Figura 2.4: Estados de equilíbrio inicial i e final f na expansão livre de um gás.

- ◇ $W = 0$ pois não há mudança no volume do sistema (o sistema é formado pelas duas cavidades). Quando abrimos a válvula, algumas partes do gás podem estar se expandindo localmente (i.e. realizando trabalho) e outras se comprimindo (i.e. recebendo trabalho), mas o trabalho líquido sobre a vizinhança é nulo.
- ◇ $Q = 0$, já que as paredes do recipiente são adiabáticas.
- ◇ $\Delta U = Q + W = 0$, pela primeira lei.

No caso de um gás ideal, a energia interna depende apenas da temperatura, i.e. $\Delta U = Nc_V\Delta T$. Logo, na expansão livre de um gás ideal os estados inicial e final têm a mesma temperatura.

Este é um processo irreversível; todas as moléculas do gás jamais voltarão espontaneamente a ocupar a metade esquerda do recipiente. Por outro lado, como o gás preenche rapidamente todo o volume do recipiente, a pressão, a temperatura e o volume ocupado pelo gás flutuam de forma imprevisível.

Em outras palavras, não há uma sequência de valores de equilíbrio bem definidos durante os estágios intermediários entre o estado de equilíbrio inicial i e o estado de equilíbrio final f . Para a expansão livre não podemos traçar uma trajetória no diagrama $P - V$. Também, não podemos encontrar uma relação entre Q e T que nos permita realizar a integral $\int dQ/T$ para calcular a variação de entropia ΔS .

Contudo, a entropia é uma propriedade de estado, i.e. a diferença de entropia entre os estados i e f depende apenas destes estados e não da forma pela qual o sistema foi de um estado para o outro. Portanto, para calcular ΔS , podemos imaginar um processo reversível que conecte os mesmos estados i e f . Sabemos que a temperatura de um gás ideal não varia durante uma expansão livre de um gás ideal; i.e. os pontos i e f devem estar sobre a mesma isoterma. Assim, podemos considerar um processo isotérmico reversível entre os estados i e f para calcular o ΔS da expansão livre irreversível. O resultado desse cálculo é:

$$\Delta S_{irrev} = \int_1^2 \underset{\text{isotrmico}}{\frac{dQ_{rev}}{T}} = Nk \ln(V_2/V_1). \quad (2.17)$$

2.8 Combinando a primeira e a segunda lei

Após as considerações da seção anterior, podemos reescrever a primeira lei da termodinâmica para um processo infinitesimal reversível na forma

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = TdS - pdV + \mu dN + HdM + \dots \quad (2.18)$$

Note-se que o calor absorvido durante um processo reversível tem a mesma forma YdX que o trabalho reversível realizado pelo sistema.

A equação anterior permite considerar U como uma função das variáveis extensivas S, V, N, M, \dots , i.e.,

$$U = U(S, V, N, M, \dots) \quad (2.19)$$

Diferenciando esta equação, temos:

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N,M,\dots} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N,M,\dots} dV + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V,M,\dots} dN + \left. \frac{\partial U}{\partial M} \right|_{S,V,N,\dots} dM + \dots \quad (2.20)$$

Comparando as Eqs. (2.18) e (2.20) temos:

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N,M,\dots} \quad \text{temperatura} \quad (2.21)$$

$$-P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N,M,\dots} \quad \text{pressão} \quad (2.22)$$

$$\mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V,M,\dots} \quad \text{potencial químico} \quad (2.23)$$

$$H = \left. \frac{\partial U}{\partial M} \right|_{S,V,N,\dots} \quad \text{magnetização} \quad (2.24)$$

A relação $U = U(S, V, N, M, \dots)$ é chamada de *relação fundamental*, e contém toda a informação do sistema. As Eqs. (2.21-2.24) são chamadas de *equações de estado* (derivadas da relação fundamental). Se conhecemos as equações de estado podemos determinar a relação fundamental, pois teremos um conjunto de equações diferenciais de primeira ordem (só ficará desconhecida uma constante de integração).

2.9 Formulação axiomática da termodinâmica

- ◇ Postulado 1: Existem certos estados de um sistema simples (chamados *estados de equilíbrio*) que estão completamente caracterizados pela energia interna U , o volume V , e um número finito de variáveis extensivas X_i .

Sistema simples: homogêneo, isotrópico, suficientemente grande. Sistema composto: conjunto de sistemas simples separados por fronteiras.

- ◇ O *problema fundamental da termodinâmica* é a determinação do estado de equilíbrio de um sistema composto após a remoção de vínculos internos.

Exemplo: seja um sistema isolado, composto por dois subsistemas separados por uma *parede interna* que, inicialmente, é totalmente restritiva. Queremos saber qual será o estado do sistema quando a parede interna deixe de ser completamente restritiva; e.g. se converta em uma parede diatérmica, e/ou móvel, e/ou permeável, etc...). A solução deste problema é dada pelo postulado 2.

- ◇ Postulado 2 (existência de S e princípio de máximo): Existe uma função de todos os parâmetros extensivos de um sistema composto denominada entropia S ; i.e. $S = S(U, V, \{X_i\})$. S é definida para todos os estados de equilíbrio. Após a remoção de um vínculo interno, os parâmetros extensivos $U, V, \{X_i\}$ assumem valores que maximizam a entropia, i.e.

$$dS = 0 \quad \text{condição de equilíbrio} \quad (2.25)$$

$$d^2S < 0 \quad \text{condição de estabilidade.} \quad (2.26)$$

- ◇ Postulado 3: (a) A entropia de um sistema composto é aditiva; e.g.

$$S = S(U_1, V_1, \{X_{1i}\}, U_2, V_2, \{X_{2i}\}) = S_1(U_1, V_1, \{X_{1i}\}) + S_2(U_2, V_2, \{X_{2i}\}). \quad (2.27)$$

(b) A entropia é uma função contínua, diferenciável e monotonicamente crescente da energia, i.e.

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N, \dots} > 0. \quad (2.28)$$

Isto significa que a temperatura é definida positiva. A aditividade de S significa que S é uma função homogênea de primeiro grau de suas variáveis, i.e. $S(\lambda U, \lambda V, \{\lambda X_i\}) = \lambda S(U, V, \{X_i\})$.

- ◇ Postulado 4: a entropia se anula em um estado em que

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N, \dots} = 0. \quad (2.29)$$

Isto equivale à terceira lei da termodinâmica.

- ◇ *Representação de entropia e de energia*: Quando analisamos o sistema a partir da informação contida na função $S(U, V, \{X_i\})$, estamos trabalhando na *representação de entropia*. Porém, as propriedades de S permitem inverter a função $S(U, V, \{X_i\})$ e obter $U(S, V, \{X_i\})$, a qual contém a mesma informação que S . Quando analisamos o sistema a partir da informação contida na função $U(S, V, \{X_i\})$ estamos trabalhando *representação de energia*.

2.10 Relação de Euler

Consideremos, por simplicidade, um gás de um único componente. Como a energia interna é uma função homogênea de primeiro grau, temos;

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N) \quad (2.30)$$

Derivando ambos lados da equação em relação a λ , temos:

$$\frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda V)} V + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda N)} N = U(S, V, N) \quad (2.31)$$

Fazendo $\lambda = 1$, obtemos a *relação de Euler*:

$$TS - pV + \mu N = U \quad (2.32)$$

É fácil mostrar que no caso geral a relação de Euler adota a forma:

$$TS + \sum_i Y_i X_i = U \quad (2.33)$$

onde os X_i são variáveis termodinâmicas extensivas e os Y_i são as forças generalizadas associadas.

2.11 Relação de Gibbs-Duhem

Tomando a diferencial da relação de Euler temos:

$$TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu = dU \quad (2.34)$$

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \quad (2.35)$$

No caso mais geral teríamos chegado a

$$SdT + \sum_{j=1}^r X_j dY_j = 0 \quad (2.36)$$

A relação de Gibbs-Duhem pode ser integrada para obter $\mu = \mu(T, P)$. Para isso, é necessário conhecer as equações de estado que permitem escrever os X_j em função dos valores de Y_j .

Os parâmetros intensivos não são independentes entre si. O número de parâmetros intensivos independentes se denomina *número de graus de liberdade termodinâmicos* do sistema. Por exemplo, um sistema simples com r componentes tem $r + 1$ *graus de liberdade termodinâmicos*. No caso de um sistema simples de um componente podemos adotar T e p como variáveis independentes já que o μ pode ser eliminado pela relação de Gibbs-Duhem.

2.12 Derivadas termodinâmicas de interesse físico

Determinadas derivadas termodinâmicas são fáceis de determinar experimentalmente, e recebem nomes específicos:

1. coeficiente de expansão térmica

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N} \quad (2.37)$$

mede a dilatação relativa de um sistema a pressão constante.

2. Compressibilidade isotérmica

$$\kappa_T = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (2.38)$$

indica quanto muda o volume quando há um aumento da pressão a T e N constante.

3. Compressibilidade adiabática

$$\kappa_S = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} \quad (2.39)$$

indica quanto muda o volume quando há um aumento da pressão a S e N constante.

4. Calor específico (por partícula) a pressão constante

$$c_p = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (2.40)$$

e a volume constante

$$c_V = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (2.41)$$

Repare que estas definições são equivalentes a

$$c_p = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad \text{e} \quad c_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V. \quad (2.42)$$

5. Lembremos que para garantir a estabilidade térmica devemos ter $c_p \geq 0$ e $c_V \geq 0$. A estabilidade mecânica é garantida por $\kappa_T \geq 0$ e $\kappa_S \geq 0$. O coeficiente α não precisa ter um sinal bem definido, e.g. a água diminui seu volume quando aumenta a temperatura quando $T \sim 4^\circ\text{C}$.

6. Muitas destas derivadas podem ser relacionadas entre si, e.g.

$$c_p = c_V + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T}. \quad (2.43)$$

2.13 Formulações alternativas e transformações de Legendre

Anteriormente formulamos os axiomas da Termodinâmica na *representação da entropia* na qual U , V , e as grandezas extensivas $\{X_j\}$ são as variáveis independentes. Nessa representação, $S(U, V, \{X_j\})$ contém toda a informação termodinâmica do sistema. Nessa formulação utilizamos o *princípio de entropia máxima* para determinar o estado final de equilíbrio de um sistema após a remoção de vínculos internos:

$$dS = 0 \quad \text{condição de equilíbrio} \quad (2.44)$$

$$d^2S < 0 \quad \text{condição de estabilidade.} \quad (2.45)$$

Esta formulação pode ser substituída por uma formulação equivalente chamada *representação de energia* na qual S , V , $\{X_j\}$ são as variáveis independentes e a função de estado $U(S, V, \{X_j\})$,

definida para todos os estados de equilíbrio, contém toda a informação termodinâmica do sistema. Nesta formulação o princípio de entropia máxima é substituído pelo *princípio de energia interna mínima* que estabelece que, quando um vínculo termodinâmico interno é removido em um sistema, os parâmetros extensivos assumem valores que minimizam a energia interna.

Outras representações podem ser formuladas realizando a transformada de Legendre da energia interna U ou da entropia S , de maneira tal que algumas variáveis independentes extensivas sejam substituídas pelas variáveis intensivas correspondentes. As transformadas de Legendre da energia interna são chamadas de potenciais termodinâmicos. As transformadas de Legendre da entropia são chamadas de funções de Massieu.

2.13.1 A transformada de Legendre

A transformada de Legendre de uma função diferenciável $f(X)$, fornece como resultado uma nova função

$$g(Y) \equiv f - X.Y \quad (2.46)$$

onde a nova variável independente é $Y \equiv df/dX$.

Funções de uma variável: A transformada de Legendre pode ser construída segundo o seguinte algoritmo:

1. calcular $Y(X) = df/dX$
2. inverter $Y(X)$ para obter $X = X(Y)$. Isto é sempre possível se $Y(X)$ for uma função bijetiva.
3. calcular $f(Y) = f(X(Y))$
4. escrever $g(Y) = f(X(Y)) - X(Y).Y$

A função $f(X)$ pode ser reconstruída de maneira única a partir de $g(Y)$, realizando a transformada de Legendre inversa, $f = g + X.Y$:

1. conhecemos $g(Y) \Rightarrow$ podemos obter $X(Y) = -dg/dY$
2. inverter $X(Y)$ para obter $Y = Y(X)$.
3. calcular $g(X) = g(Y(X))$
4. $f(X) = g(Y(X)) + Y(X).X$

Exercício: Calcule a transformada de Legendre da função quadrática $f(X) = aX^2 + bX + c$

Funções de várias variáveis: É simples estender a definição da transformada de Legendre para o caso de uma função $f(\{X_i\})$ de várias variáveis. Por exemplo, para uma função de duas variáveis $f(X_1, X_2)$, temos

$$df = Y_1(X_1, X_2)dX_1 + Y_2(X_1, X_2)dX_2 \quad (2.47)$$

onde

$$Y_1(X_1, X_2) = \left. \frac{\partial f}{\partial X_1} \right|_{X_2} \quad Y_2(X_1, X_2) = \left. \frac{\partial f}{\partial X_2} \right|_{X_1} \quad (2.48)$$

É possível inverter as equações $Y_1 = Y_1(X_1, X_2)$ e $Y_2 = Y_2(X_1, X_2)$ e obter $X_1 = X_1(Y_1, Y_2)$ e $X_2 = X_2(Y_1, Y_2)$. A transformada de Legendre é:

$$g(Y_1, Y_2) = f(X_1(Y_1, Y_2), X_2(Y_1, Y_2)) - X_1(Y_1, Y_2)Y_1 - X_2(Y_1, Y_2)Y_2 \quad (2.49)$$

Naturalmente, para uma função $f(\{X_i\})$ de varias variáveis, é possível realizar a transformada de Legendre em relação a apenas algumas das variáveis $\{X_i\}$.

2.13.2 Energia livre de Helmholtz

Definição: A energia livre de Helmholtz F é obtida realizando a transformada de Legendre da energia interna em relação à entropia S . Nessa transformação, passamos de uma função de estado $U(S, V, \{X_i\})$ para uma nova função de estado $F(T, V, \{X_i\})$, denominada energia livre de Helmholtz:

$$F(T, V, \{X_i\}) \equiv U - TS \quad (2.50)$$

A função $F(T, V, \{X_i\})$ contém a mesma informação física que $U(S, V, \{X_i\})$, no entanto, por depender *explicitamente* da temperatura T , facilita a análise de sistemas com temperatura constante.

Variáveis termodinâmicas na representação de Helmholtz: Para simplificar a notação, consideraremos na sequência um sistema simples de um único componente, i.e. $F(T, V, N)$. As variáveis termodinâmicas na representação de Helmholtz podem ser obtidas a partir da diferencial dF :

$$dF = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} dT + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} dV + \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V,T} dN \quad (2.51)$$

Por outro lado, diferenciando $F = U - TS$ temos $dF = dU - TdS - SdT = (TdS - pdV + \mu dN) - TdS - SdT$, logo,

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN. \quad (2.52)$$

Comparando as Eqs. (2.51) e (2.52) temos:

$$-S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N}, \quad -p = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N}, \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V,T}. \quad (2.53)$$

Princípio de mínimo na representação de Helmholtz: Consideremos um sistema não-isolado no interior de um “banho térmico”, i.e. em contato através de uma parede diatérmica com um reservatório de calor à temperatura T .

Qualquer processo que aconteça no sistema deve verificar $dS \geq dQ/T$. Usando a primeira lei, $dU = dQ + dW$ temos $dS \geq (dU - dW)/T$; logo:

$$-dW \leq TdS - dU \quad (2.54)$$

Como a temperatura do sistema é constante, $TdS - dU = d(TS - U) \equiv -dF$, logo, a equação anterior fica na forma:

$$dF \leq dW \quad (2.55)$$

onde o símbolo $=$ vale para transformações reversíveis e o símbolo $<$ para transformações irreversíveis.

No caso de sistemas isotérmicos que não trocam trabalho *com a vizinhança* temos $dW = 0$, i.e.

$$dF \leq 0 \quad (2.56)$$

o qual indica que existe um *princípio de mínimo* associado à energia livre de Helmholtz. Este princípio estabelece que para um sistema em contato diatérmico com uma fonte de calor a T constante, o valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno deve minimizar F .

Para entender melhor este princípio consideremos um sistema imerso em um banho térmico à temperatura T . O sistema é composto por dois subsistemas separados por uma parede diatérmica, fixa e impermeável; i.e. pode haver troca de calor através da parede mas, esta é totalmente restritiva em relação à troca de trabalho mecânico e químico. Nesse sistema, removemos o vínculo interno, fazendo com que a parede se torne móvel e permeável. Logo após a remoção do vínculo, acontecerá uma série de processos no sistema que levarão à diminuição de $F(T, V, N)$; lembre-se que $dF \leq 0$. Quando o estado de equilíbrio for atingido, F deixará de mudar é conseqüentemente $dF = 0$. Como não há variação de temperatura, a Eq. (2.52) fica $dF = -pdV + \mu dN$. Podemos então escrever a variação de energia livre do sistema 1 + 2 como a soma da variação de energia livre do subsistema 1 mais a do subsistema 2 (já não precisamos nos preocupar com a vizinhança):

$$dF = dF_1 + dF_2 = (-p_1 dV_1 + \mu_1 dN_1) + (-p_2 dV_2 + \mu_2 dN_2). \quad (2.57)$$

Mas, $dV_1 = -dV_2$ e $dN_1 = -dN_2$, logo,

$$dF = (p_2 - p_1)dV_1 + (\mu_2 - \mu_1)dN_1 = 0, \quad (2.58)$$

o qual leva à condição de equilíbrio já conhecida

$$p_2 = p_1 \quad \text{e} \quad \mu_2 = \mu_1. \quad (2.59)$$

2.13.3 Energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs, G , é obtida realizando a transformada de Legendre da energia interna em relação à entropia S e ao volume V . Nessa transformação, passamos de uma função de estado $U(S, V, \{X_i\})$ para uma nova função de estado $G(T, P, \{X_i\})$:

$$G(T, P, \{X_i\}) \equiv U - T.S + PV \quad (2.60)$$

A função $G(T, P, \{X_i\})$ contém a mesma informação física que $U(S, V, \{X_i\})$, no entanto, por depender *explicitamente* da temperatura T e da pressão P , facilita a análise de sistemas com temperatura e pressão constante.

Uma análise similar à realizada para F , permite mostrar que na representação de Gibbs, as variáveis termodinâmicas são dadas pelas seguintes derivadas de G :

$$-S = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P,N}, \quad V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T,N}, \quad \mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{P,T}. \quad (2.61)$$

Também é possível mostrar que para um sistema em contato com um reservatório a T e P constante, e separado deste por uma parede impermeável ($N = \text{constante}$), a energia livre de Gibbs G nunca decresce, e após a remoção de um vínculo interno, o estado atingido é aquele que minimiza G .

2.13.4 Entalpia

A entalpia, H , é obtida realizando a transformada de Legendre da energia interna em relação ao volume V :

$$H(S, P, \{X_i\}) \equiv U + PV \quad (2.62)$$

Por depender explicitamente da pressão P , a entalpia facilita a análise de sistemas a pressão constante, e.g. processos que acontecem em contato com a atmosfera. Na representação da entalpia, as variáveis termodinâmicas são dadas por:

$$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P, N}, \quad V = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{S, N}, \quad \mu = \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S, P}. \quad (2.63)$$

Para um sistema em contato com um reservatório a P constante, H nunca decresce, e após a remoção de um vínculo interno, o estado atingido é aquele que minimiza H .

2.13.5 Grande potencial termodinâmico

O grande potencial Ω é obtido realizando a transformada de Legendre de U em relação à entropia S e ao número de partículas N :

$$\Omega(T, V, \mu) \equiv U - T.S - \mu N \quad (2.64)$$

Este potencial facilita a análise de sistemas abertos, onde o número total de partículas não é conservado. Por isso, ele é bastante útil para estudar sistemas relativísticos. As variáveis termodinâmicas são dadas por:

$$-S = \left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{V, \mu}, \quad -P = \left. \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right|_{T, \mu}, \quad -N = \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T, V}. \quad (2.65)$$

Usando a relação de Euler, é fácil mostrar que $\Omega = -PV$:

$$\Omega \equiv U - T.S - \mu N = (TS - PV + \mu N) - T.S - \mu N = -PV \quad (2.66)$$

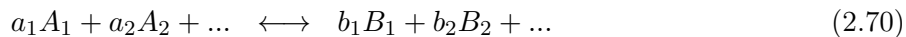
Para processos isotérmicos e a μ constante, Ω nunca decresce. O estado de equilíbrio atingido é aquele que minimiza Ω .

2.14 Equilíbrio químico

Consideremos um sistema com várias espécies de partículas onde há reações químicas entre as espécies. Por exemplo,



Estas reações podem ser escritas de forma genérica como



a_1 partículas da espécie A_1 reagem com a_2 partículas da espécie A_2 , etc. ... e produzem b_1 partículas da espécie B_1 , b_2 partículas da espécie B_2 , etc... Os números a_i, b_i chamam-se coeficientes estequiométricos.

A Eq. (2.70) acima é uma condição sobre os números de partículas $N_{A1}, N_{A2}, \dots, N_{B1}, N_{B2}, \dots$ já que a variação no número de partículas de uma dada espécie afeta o número das outras de acordo com a Eq. (2.70).

Seja dR um certo número (arbitrário) de reações como as da Eq. (2.70), e.g. todas as reações que acontecem em um elemento de volume de 1 cm^3 no intervalo de tempo de um segundo. Temos então:

$$dN_{A1} = -a_1 dR, \quad (2.71)$$

$$dN_{A2} = -a_2 dR, \quad (2.72)$$

$$\dots \quad \dots \quad (2.73)$$

$$dN_{B1} = b_1 dR, \quad (2.74)$$

$$dN_{B2} = b_2 dR, \quad (2.75)$$

$$\dots \quad \dots \quad (2.76)$$

A condição de equilíbrio para um sistema isolado é $dS = 0$, i.e. o valor dos parâmetros internos deve maximizar S .

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (2.77)$$

Consideramos o sistema isolado, i.e.

$$U = \text{constante}, V = \text{constante} \Rightarrow dU = dV = 0. \quad (2.78)$$

Logo,

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (2.79)$$

Agora substituímos as equações (2.76) na expressão anterior e obtemos:

$$\sum_i a_i \mu_i = \sum_i b_i \mu_i \quad (2.80)$$

que é a *condição de equilíbrio químico*.

2.15 Relações de Maxwell

Para qualquer função $f(x_1, x_2)$ “bem comportada” (contínua, diferenciável, etc.) vale a seguinte relação entre as derivadas mistas

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1}, \quad (2.81)$$

o que significa que df é uma diferencial exata. Esta propriedade pode ser aplicada às funções de estado termodinâmicas para obter uma série de igualdades conhecidas como *relações de Maxwell*.

Por exemplo, no caso da energia interna $U(S, V, N)$ de um sistema de um componente, temos

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}. \quad (2.82)$$

Mas,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, N}, \quad (2.83)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, N}. \quad (2.84)$$

Temos assim a seguinte relação de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, N}. \quad (2.85)$$

Igualando as derivadas segundas mistas em qualquer uma das representações apresentadas anteriormente obtemos, por exemplo:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial N \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial N} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T, V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad (2.86)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N} = \frac{\partial^2 F}{\partial N \partial V} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T, V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T, N}, \quad (2.87)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, N}. \quad (2.88)$$

Existem diagramas mnemônicos chamados *quadrados de Born* que podem ser consultados no livro de Callen [4].

Referências Bibliográficas

- [1] S. W. Angrist & L. G. Helper, Order and Chaos – Laws of Energy and Entropy (pg. 215), New York: Basic Books (1967).
- [2] W. Greiner, L. Neise & H. Stöcker, Thermodynamics and Statistical Mechanics, Springer (1995).
- [3] M. Kardar, Statistical Physics of Particles. Cambridge University Press (2007).
- [4] H. B. Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics (2nd edition), Wiley (1985).
- [5] A. Sommerfeld, Thermodynamics and Statistical Mechanics, Academic Press, New York (1952/1956).
- [6] E. Fermi, Thermodynamics, Courier Dover Publications (1956).