

# Aspectos Contemporâneos da Termodinâmica

José Maria Filardo Bassalo

*Departamento de Física da UFPA, 66075-900 - Belém, Pará*

*e-mail: bassalo@amazon.com.br*

Mauro Sérgio Dorsa Cattani

*Instituto de Física da USP, C.P.66318, 05389-970, São Paulo, SP e-mail: mcattani@if.usp.br*

Recebido em 14 de junho, 1998

Neste artigo, vamos desenvolver as quatro Leis da Termodinâmica usando a técnica matemática das formas diferenciais exteriores.

In this paper the four Laws of Thermodynamics will be formulated using the mathematical approach of the differential exterior forms.

## I Introdução

Via de regra, os livros textos que estudam a Termodinâmica<sup>[1-3]</sup> apresentam a troca de calor elementar que ocorre numa transformação realizada por um sistema termodinâmico, com uma notação diferente do Cálculo Elementar, isto é, usam, por exemplo,  $\delta Q$ , ao invés de  $dQ$ . Essa notação é usada para chamar a atenção do leitor de que a troca de calor elementar não é uma diferencial exata e, portanto, sua integral ao longo de um caminho fechado não é nula:  $\oint_C \delta Q \neq 0$ . Essa diferença, aparentemente insignificante, entre  $dQ$  e  $\delta Q$ , decorre do fato de que  $\delta Q$  é uma forma diferencial exterior que não é exata. Assim, nesse artigo, vamos desenvolver as Leis da Termodinâmica usando apenas o aspecto operacional do Cálculo (Diferenciação e Integração) Exterior envolvendo esse tipo de forma, sem contudo, apresentar um estudo mais profundo da relação conceitual entre as formas diferenciais e as variáveis termodinâmicas. Esse estudo pode ser visto, por exemplo, no volume 2 do excelente livro, de P. Bamberg e S. Sternberg,<sup>[4]</sup> cuja leitura, aliás, nos inspirou a escrever este artigo. Para que o leitor possa acompanhar as operações do Cálculo Exterior, cujos primeiros estudos foram feitos pelo matemático francês Élie Cartan (1869-1951), na década de 1920, os seus principais resultados são apresentados no Apêndice, encontrado no final do texto.

## II Leis da termodinâmica

### II.1 Lei Zero da Termodinâmica

**Definição 1.2.1:** Um sistema termodinâmico, uma parte isolada do Universo que é objeto de estudo, é ca-

racterizado por parâmetros termodinâmicos que são quantidades macroscópicas ( $X_i$ ) medidas experimentalmente. Um conjunto desses parâmetros define um estado termodinâmico representado por uma função  $f$ , satisfazendo a equação:

$$f(X_i) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{Equação de Estado})$$

### Observações

1. A menos que seja especificado ao contrário, um estado termodinâmico representa sempre um estado de equilíbrio, ou seja, um estado que não muda com o tempo. Na descrição de cada um desses estados há certas funções que representam um papel importante e que se denominam variáveis de configuração. O conjunto de estados de equilíbrio de um sistema tem a estrutura de uma variedade diferenciável  $M$  de um espaço vetorial de dimensão finita, e as variáveis de configuração representam um sistema de coordenadas locais desse espaço. Essas variáveis são de dois tipos: extensivas e intensivas ( $X_k, Y_k; k = 1, 2, \dots, m$ ) e sempre aparecem aos pares. As primeiras dependem ou são proporcionais a um fator de escala global do sistema; as segundas não dependem, e são do tipo mecânico, ou seja, não estão associadas a trocas de temperatura e nem de calor.

1.1. No caso de um gás, as variáveis de configuração são: pressão  $P$  (intensiva), volume  $V$  (extensiva), e temperatura  $T$  (intensiva).

1.2. Costuma-se representar a equação de estado termodinâmico de um gás - a função  $f(P, V, T)$  - por uma superfície (variedade) no espaço tridimensional:  $P - V - T$ . A projeção dessa superfície nos planos coordenados  $(P - V)$ ,  $(P - T)$  e  $(V - T)$  dão, respectivamente, os seguintes diagramas: diagrama  $P-V$ , diagrama  $P-T$  e diagrama  $V-T$ .

1.3. Para um gás ideal, a equação de estado foi obtida pelo físico francês Emile Clapeyron (1799-1864), em 1834, conhecida como a equação de Clapeyron:

$$P V = n R T, \quad (1.2.1.1)$$

onde  $R = 8,315$  joule/(mol Kelvin) é a constante universal dos gases e  $n$  é o número de moles.

2. Quando há mudanças nas condições externas de um estado termodinâmico, devido à interação do sistema com o resto do Universo, diz-se que o mesmo sofreu uma transformação. Esta é dita quasi-estática quando ela ocorre lentamente de modo que em qualquer instante o sistema pode ser considerado aproximadamente em equilíbrio. Ela é dita reversível se o sistema retrocede quando as condições externas também retrocederem. Enquanto toda transformação reversível é quasi-estática, a situação inversa nem sempre é verdadeira. As trajetórias  $\gamma(t)$  seguidas pelo estado termodinâmico numa transformação (quasi) reversível recebem nomes específicos, como isotérmicas ( $T = \text{constante}$ ), isobáricas ( $P = \text{constante}$ ), isovolumétricas ou isométricas ( $V = \text{constante}$ ), adiabáticas (troca de calor constante) etc.

Existe uma forma especial de interação entre dois sistemas, chamada contacto térmico, na qual os estados de equilíbrio do sistema combinado deles constituem um subconjunto de um conjunto de pares de estados de equilíbrio dos sistemas iniciais. Por exemplo, se  $p_1$  é o estado de equilíbrio do primeiro sistema e  $p_2$  o do segundo, quando os dois sistemas são levados a um contacto térmico os mesmos tenderão a um estado de equilíbrio  $(q_1, q_2)$ , onde  $q_1$  é um novo estado de equilíbrio do primeiro sistema e  $q_2$  do segundo. Desse modo, diz-se que os dois sistemas estão em equilíbrio térmico. Em 1909, o matemático alemão Constantin Carathéodory (1873-1950) apresentou um conceito matemático para a temperatura ao desenvolver o seguinte raciocínio. É um fato experimental que se dois corpos estão em equilíbrio térmico deve existir uma relação entre seus parâmetros termodinâmicos. Portanto, se os corpos 1 e 2 estão em equilíbrio térmico, assim como os corpos 2 e 3, então 1 e 3 também deverão estar em equilíbrio térmico. Desse fato, Carathéodory concluiu que existe uma temperatura empírica que é a mesma para todos os corpos em equilíbrio térmico. Em outras palavras, isso significa dizer que a classe de equivalência de todos os sistemas em equilíbrio térmico é chamada temperatura abstrata, e o sistema escolhido que dá o valor numérico da mesma é chamado termômetro. Esse postulado de Carathéodory foi mais tarde reconhecido como a Lei Zero da Termodinâmica: *Dois sistemas em equilíbrio térmico com um terceiro estão em equilíbrio térmico entre si.*

**Observação**

A Lei Zero da Termodinâmica propõe a temperatura como uma variável intensiva ( $Y_0 = T$ ), porém de

caráter não mecânico, isto é, não está associada *a priori* com outra variável extensiva.

**II.2 Primeira Lei da Termodinâmica**

É oportuno chamar a atenção do leitor que, conforme dissemos na Introdução, usaremos apenas o aspecto operacional das formas diferenciais definidas a seguir. Um estudo mais detalhado sobre as relações conceituais entre as mesmas e as variáveis termodinâmicas pode ser visto em Bamberg e Sternberg,<sup>[4]</sup> conforme já dissemos.

**Definição 1.2.2:** Define-se o trabalho elementar  $\omega$  realizado por um sistema termodinâmico como a 1-forma diferencial linear, dada por:

$$\omega = Y_1 dX_1 + \dots + Y_m dX_m, \quad (1.2.2.a)$$

onde  $(Y_i, X_i)$  forma o par associado entre variáveis intensivas e extensivas. Registre-se que não incluímos na expressão acima o termo  $Y_0 dX_0$ , uma vez que a temperatura ( $Y_0$ ) não está associada a nenhum trabalho mecânico e, portanto, conforme dissemos anteriormente, não existe nenhuma variável extensiva *a priori* a ela associada.

O trabalho total  $W$  realizado por um sistema ao longo de qualquer curva  $\gamma$  (quasi) reversível é dado, aproximadamente, por:

$$W(\gamma) = \int_{\gamma} \omega. \quad (1.2.2.b)$$

**Observações**

1. No caso de o sistema termodinâmico ser um gás, teremos:

$$\omega = \pm P dV, \quad (1.2.2.c, d)$$

onde o sinal mais (+) refere-se ao trabalho realizado pelo gás, e o sinal menos (-), sobre o gás.

2. Experimentalmente, observa-se que o trabalho realizado por (ou sobre) um sistema termodinâmico depende do tipo de transformação. Portanto, para um ciclo, teremos:

$$\oint \omega \neq 0.$$

Por outro lado, usando-se o Teorema de Stokes Generalizado (T.1.1) na expressão acima, teremos:

$$\oint \omega = \int d\omega \neq 0 \rightarrow d\omega \neq 0.$$

**Definição 1.2.3:** Define-se a quantidade de calor elementar, ou simplesmente calor elementar  $\alpha$  adicionado ou retirado a um sistema termodinâmico, como a 1-forma diferencial linear, dada por:

$$\alpha = \Lambda dX + C dY, \quad (1.2.2.1a)$$

onde  $\Lambda$  e  $C$  são funções definidas na variedade  $M$  dos estados de equilíbrio e  $X, Y$  são as variáveis (extensiva e intensiva) de configuração. O calor total  $Q$  adicionado ou retirado por um sistema, que está isolado

termicamente (adiabático), ao longo de qualquer curva  $\gamma$  (quasi) reversível (processo quasi-estático) é dado, aproximadamente, por:

$$Q(\gamma) = \int_{\gamma} \alpha. \quad (1.2.2.1b)$$

### Observações

1. Para um gás, considerando-se as variáveis de configuração  $V, T$  ou  $P, T$ , teremos, respectivamente:

$$\alpha = \Lambda_V dV + C_V dT, \quad (1.2.2.2c)$$

$$\alpha = \Lambda_P dP + C_P dT. \quad (1.2.2.2d)$$

1.1. Até a metade do Século XIX, pensava-se que o calor fosse uma forma fechada, isto é, acreditava-se que existia uma função  $C$ , chamada calórico, representando o “total de calor em um sistema” tal que:

$$\alpha = dC. \quad \left( \begin{array}{l} ddC = 0 \text{ [Lema de Poincaré (A.3.1c)]} \\ \rightarrow d\alpha = 0 \end{array} \right)$$

Acreditava-se, portanto, que o “calórico” em um sistema seria alterado pela quantidade de calor adicionada ao mesmo. Tal crença levou a uma confusão entre os conceitos de “calor” e “temperatura”. Assim, os partidários da teoria do “calórico” supunham que a temperatura de um corpo “refletia o total de calor que ele continha”. Essa mesma crença levou-os a apresentar o conceito de “calor latente”. Com efeito, de um modo geral, quando se adiciona calor a um corpo ele aumenta a sua temperatura. No entanto, existem situações em que o calor adicionado apenas aumenta o volume ou altera a pressão do sistema considerado, mantendo a temperatura constante, como acontece, por exemplo, na fusão do gelo e na vaporização da água. Parecia, portanto, que o calor estava “latente” ou “escondido”. Em vista disso, historicamente, as funções  $\Lambda_V$  e  $\Lambda_P$  representam, respectivamente, o calor latente de dilatação (relativo ao volume) e o calor latente de compressão (relativo à pressão). Registre-se que o calórico foi proposto pelo químico francês Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794), em 1777.

1.2. As funções  $C_V$  e  $C_P$  representam, respectivamente, a capacidade calorífica a volume constante e a capacidade calorífica à pressão constante. Quando a capacidade calorífica é referida à unidade de massa ou à de mol, ela se denomina calor específico  $c$ . Essas funções são ligadas por uma expressão obtida pelo médico alemão Julius Robert Mayer (1814-1878), em 1842, conhecida como Relação de Mayer, válida para um gás perfeito:

$$C_P - C_V = n R. \quad (1.2.2.3)$$

1.3. Experimentalmente, observa-se que o calor total de um sistema depende do tipo de transformação. Portanto, para um ciclo, teremos:

$$Q(\gamma) = \oint_{\gamma} \alpha \neq 0 \quad \iff \quad d\alpha \neq 0.$$

Esse resultado mostra que  $\alpha$  é uma forma não fechada.

2. Um reservatório de calor, ou simplesmente reservatório, é um sistema tão grande que o ganho ou a perda de uma certa quantidade de calor não muda sua temperatura.

3. Um sistema é dito isolado termicamente se não há nenhuma troca de calor entre ele e o ambiente externo. O isolamento térmico de um sistema pode ser conseguido envolvendo-o por uma parede adiabática. Assim, qualquer transformação sofrida por um sistema isolado termicamente é dita transformação adiabática. Em nosso mundo cotidiano, o isolamento térmico é aproximadamente conseguido por uma garrafa de Dewar ou garrafa térmica e, também, pelo isopor.

Até aqui, vimos que as 1-formas  $\omega$  e  $\alpha$  não são fechadas. Contudo, experimentalmente, observou-se que a sua soma é fechada, isto é:

$$d(\omega + \alpha) = 0.$$

Em vista do Lema de Poincaré [(A.3.1c)], a expressão acima pode ser escrita na forma [usando-se a expressão (1.2.2.1a)]:

$$\omega + \alpha = dU \rightarrow$$

$$dU - Y_1 dX_1 - \dots - Y_m dX_m - \alpha = 0, \quad (1.2.2.4a)$$

onde  $U$  é uma função bem definida sobre um sistema termodinâmico (determinada a menos de uma constante aditiva) conhecida como energia interna. Assim, a Primeira Lei da Termodinâmica estabelece a existência de uma variável extensiva de estado e, portanto, o estado termodinâmico fica totalmente determinado pelas variáveis  $(X_k, Y_k, T, U)$ .

Agora, consideremos um sistema termodinâmico que sofre um determinado processo de transformação que o leva de um estado (1) a um outro estado (2). Então, as expressões (1.2.2.1b), (1.2.2.2b), (1.2.2.4a) e o Teorema Fundamental do Cálculo nos mostram que:

$$\int \omega + \int \alpha = \int_1^2 dU \rightarrow$$

$$U(2) - U(1) - W = Q, \quad (1.2.2.4b)$$

onde  $Q$  representa o calor total fornecido ao sistema pelo processo e  $W$  o trabalho total realizado pelo sistema em decorrência desse mesmo processo. Contudo, enquanto  $Q$  e  $W$  dependem do mecanismo como o sistema é levado do estado (1) ao estado (2), a expressão

(1.2.2.4b) mostra que a variável de estado  $U$  não depende daquele mecanismo. Esse resultado traduz a Primeira Lei da Termodinâmica: *O conteúdo de calor de um sistema termodinâmico pode ser mudado.*

**Observações**

1. A expressão (1.2.2.4b) mostra que o calor  $Q$  é uma grandeza física derivada e não fundamental, conforme salienta Bamberg e Sternberg,<sup>[4]</sup> uma vez que ela é calculada pela diferença entre a energia interna ( $U$ ) e o trabalho ( $W$ ). Contudo, historicamente, o calor  $Q$  foi estudado como uma grandeza fundamental nas célebres experiências realizadas por Mayer, pelo físico inglês James Prescott Joule (1818-1889) e pelo físico e fisiologista alemão Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894), na década de 1840, para a determinação do equivalente mecânico do calor  $J$ . Com efeito, nessas experiências, eles estudaram o comportamento adiabático ( $Q = 0$ ) de um sistema quando recebe uma quantidade externa de trabalho. Assim, tomando-se  $Q = 0$  na expressão (1.2.2.4b), resultará:

$$W = U(2) - U(1).$$

Esse resultado significa dizer que se um sistema isolado termicamente é levado de um estado (1) a um outro estado (2) por aplicação de um trabalho externo, o total desse trabalho é sempre o mesmo não importa como esse trabalho foi aplicado. Recordemos que Joule estudou a produção de calor pela passagem da corrente elétrica em um fio condutor, assim como pela agitação da água colocada em um recipiente, por intermédio de pás acionadas por um peso suspenso em uma corda que passava por uma polia. Como resultado de suas pesquisas, Joule constatou que: *“A quantidade de calor capaz de aumentar a temperatura de uma libra de água de 1° F é equivalente à força mecânica representada pela queda de 772 libras pelo espaço de um pé.”*

2. Quando um gás recebe uma certa quantidade de calor ( $\alpha > 0$ ), é realizado um certo trabalho  $\omega$  sobre o mesmo, provocando uma variação de sua energia interna  $U$ . Portanto, de acordo com as expressões (1.2.2.1d) e (1.2.2.4a), para esse sistema termodinâmico, a Primeira Lei da Termodinâmica é escrita na forma:

$$\alpha = P dV + dU. \tag{1.2.2.4c}$$

A expressão acima pode ser interpretada como uma relação entre várias 1-formas em uma variedade bidimensional cujas coordenadas são  $(V, U)$ , sobre a qual a equação de estado, função  $P = P(V, U)$ , é definida.

2.1. Uma equação de estado se representa por um sistema de equações:

$$f_j(X_k, Y_0, Y_k) = 0. \tag{1.2.2.4d}$$

onde  $k = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, r < 2m$ .

3. Sabemos, experimentalmente, que a 1-forma  $\alpha$  não é fechada, ou seja:  $d\alpha \neq 0$ . Contudo, vejamos a

condição para que a mesma fosse fechada. Para isso, procuremos uma 1-forma  $Q$ , dada pela expressão

$$Q = P dV + dU,$$

tal que  $dQ = 0$ . Portanto, usando-se a expressão acima, o fato de que  $P = P(V, U)$  e a definição A.3, teremos:

$$\begin{aligned} dQ = 0 &= dP \wedge dV + ddU = \\ &= [(\frac{\partial P}{\partial V})_U dV + (\frac{\partial P}{\partial U})_V dU] \wedge dV \rightarrow \\ 0 &= (\frac{\partial P}{\partial U})_V dU \wedge dV \rightarrow (\frac{\partial P}{\partial U})_V = 0. \end{aligned}$$

Portanto, para que  $Q$  fosse fechada é necessário que  $(\frac{\partial P}{\partial U})_V$  seja sempre nulo, o que, contudo, ainda não foi observado para nenhum gás.<sup>[4]</sup>

3.1. A notação  $(\frac{\partial P}{\partial U})_V$  usada acima para representar uma derivada parcial pode parecer redundante, uma vez que as demais variáveis permanecem constantes. Desse modo, ela deve ser interpretada da seguinte maneira. Seja uma forma diferencial exata no  $R^n$ , ou seja:

$$df = \sum_{i=1}^n A_i dx_i, \quad (A_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}).$$

Agora, considere uma superfície  $N$  (variedade) descrita pela equação  $h(x_i) = 0$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) tal que  $\nabla h \neq 0$  para todo ponto  $p$  que satisfaça  $h(p) = 0$ . Então  $df|_N$  é uma forma diferencial em  $N$ , e também exata. O sistema linear não-homogêneo:

$$\sum_{i=1}^n A_i dx_i = df, \quad \sum_{i=1}^n (\frac{\partial h}{\partial x_i}) dx_i = 0,$$

pode resolver-se para, por exemplo,  $dx_i$ :

$$df|_N = \sum_{i=2}^n B_i dx_i,$$

$$B_i = (\frac{\partial f}{\partial x_i})_{x_2, \dots, \hat{x}_i, \dots, x_n},$$

onde  $\hat{x}_i$  significa que tal variável se omite. O argumento se generaliza para  $r$  equações.<sup>[5]</sup>

**1.2.2.1 Aplicações da 1ª Lei da Termodinâmica**

1. Capacidades Caloríficas:  $C_V, C_P$ . Para definir essas grandezas usando-se os resultados anteriores, consideremos a energia interna  $U$  definida em uma variedade bidimensional cujas coordenadas são  $(V, T)$ . Então

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV + (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT.$$

Levando-se a expressão acima na expressão (2.2.4c), teremos

$$\alpha = P dV + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV + (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT =$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV.$$

Para o caso de uma transformação em que o volume  $V$  permaneça constante, obtém-se que

$$(\alpha)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT.$$

Comparando-se a expressão acima com a expressão (1.2.2.2c) e usando-se a expressão (1.2.2.4c), verifica-se que

$$(\alpha)_V = C_V dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \rightarrow$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (1.2.2.5a)$$

$$(\alpha)_V = dU \rightarrow dU = C_V dT \quad (1.2.2.5b)$$

Consideremos, agora, a energia interna  $U$  definida em uma variedade bidimensional cujas coordenadas são  $(P, T)$ . Então

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT.$$

Levando-se a expressão acima na expressão (1.2.2.4c), teremos:

$$\alpha = P dV + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT.$$

Para o caso de uma transformação em que a pressão  $P$  permaneça constante, virá:

$$(\alpha)_P = P dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT.$$

Diferenciando-se a expressão (1.2.1.1), no caso em que a pressão  $P$  é constante, substituindo-se na expressão acima e usando-se a transformada de Legendre:

$$P dV = n R dT - V dP,$$

virá:

$$(\alpha)_P = n R dT + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT = [n R + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P] dT.$$

Comparando-se a expressão acima com a expressão (1.2.2.2d) e usando-se a expressão (1.2.2.3), verifica-se que

$$(\alpha)_P = C_P dT = (n R + C_V) dT =$$

$$[n R + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P] dT \rightarrow$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \quad (1.2.2.6a)$$

Usando-se a expressão (1.2.2.5a) obtém-se:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \quad (1.2.2.6b)$$

É oportuno registrar que esse resultado indica que a energia interna  $U$  de um gás ideal só depende da temperatura:  $U = U(T)$ . Ele foi obtido experimentalmente por Joule, em uma das experiências que realizou para

a determinação do equivalente mecânico da caloria, conhecida como a expansão livre de um gás. Nessa experiência, ele mergulhou dois recipientes, ligados por uma válvula, um evacuado e o outro contendo ar a uma pressão de  $\sim 20$  atm, num calorímetro pequeno, contendo o mínimo possível de água e isolado termicamente. Após medir a temperatura inicial ( $T_i$ ) da água, Joule abriu a válvula, produzindo a expansão livre do ar, e tornou a medir a temperatura final ( $T_f$ ) da água. Ele observou que não houve nenhuma variação da temperatura, ou seja

$$\Delta T = T_f - T_i = 0.$$

Ora, como a expansão do ar foi livre, ele não realizou nenhum trabalho externo, ou seja:  $P dV = 0$ . Portanto, considerando-se que o calorímetro estava isolado adiabaticamente ( $\alpha = 0$ ), a expressão (1.2.2.4c) nos mostra que

$dU = 0$  to  $U =$  constante, nas transformações isotérmicas.

Essa mesma conclusão sobre a dependência  $U(T)$  foi obtida por Joule e pelo físico inglês William Thomson (1824-1907), posteriormente Lord Kelvin (1892), em uma experiência que realizaram, em 1862, conhecida como experiência do tampão poroso. Nessa experiência, a expansão livre usada por Joule é substituída por uma expansão de um gás, também adiabática, através de uma parede porosa (tampão), que reduz a pressão do gás. Assim, inicialmente, o gás tem um volume  $V_i$  e uma pressão  $P_i$ ; depois da expansão ele passa a ter um volume  $V_f$  e uma pressão  $P_f$ . Desse modo, o trabalho total ( $W$ ) realizado nessa expansão será:

$$W = P_i(0 - V_i) + P_f(V_f - 0) = P_f V_f - P_i V_i.$$

Desse modo, considerando-se que a expansão é adiabática ( $\alpha = 0$ ), a expressão (1.2.2.4c) nos mostra que a variação da energia interna ocorrida na expansão

porosa é dada por:

$$U_f - U_i = -W = P_i V_i - P_f V_f \rightarrow \\ U_i + P_i V_i = U_f + P_f V_f = \text{constante}.$$

Essa função foi definida pelo físico-químico norte-americano Josiah Williard Gibbs (1839-1903), em 1875, e denominada “função calor sob pressão constante”, e representa a troca de calor nas reações químicas. Seu conceito como uma função de estado foi introduzido pelo físico-químico alemão Richard Mollier (1863-1935), em 1902, e o nome entalpia  $H$  para essa função foi cunhado pelo físico holandês Heike Kamerlingh-Onnes (1853-1926; PNF, 1913). Assim:

$$H = U + P V. \quad (1.2.2.7a)$$

Diferenciando-se a expressão acima e usando-se as expressões (1.2.1.1), (1.2.2.3) e (1.2.2.5b), resultará:

$$dH = dU + d(PV) = dU + d(n R T) = C_V dT + n R dT = \\ = (C_V + n R) dT \rightarrow dH = C_P dT. \quad (1.2.2.7b)$$

**2. Calores Latentes:**  $\Lambda_V$ ,  $\Lambda_P$ . Consideremos a energia interna  $U$  definida em uma variedade bidimensional cujas coordenadas são  $(V, T)$ . Então

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT.$$

Levando-se a expressão acima na expressão (1.2.2.4c), teremos

$$\alpha = P dV + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \\ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV.$$

Para o caso de uma transformação em que a temperatura  $T$  permaneça constante, podemos escrever

$$(\alpha)_T = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV.$$

Comparando-se a expressão acima com a expressão (1.2.2.2c), teremos

$$(\alpha)_T = \Lambda_V dV = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \rightarrow \\ \Lambda_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \quad (1.2.2.8a)$$

Consideremos, agora, a energia interna  $U$  definida em uma variedade bidimensional cujas coordenadas são  $(P, T)$ . Então

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT.$$

Levando-se a expressão acima na expressão (1.2.2.4c), teremos

$$\alpha = P dV + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT.$$

Diferenciando-se a expressão (1.2.1.1) e substituindo-se na expressão acima, teremos

$$\alpha = n R dT - V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT = \\ = [n R + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T - V\right] dP.$$

Para o caso de uma transformação em que a temperatura  $T$  permaneça constante podemos escrever

$$(\alpha)_T = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T - V\right] dP.$$

Comparando-se a expressão acima com a expressão (1.2.2.2d), teremos

$$(\alpha)_T = \Lambda_P dP = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T - V\right] dP \rightarrow \\ \Lambda_P = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T - V \quad (1.2.2.8b)$$

3. Teorema de Reech:  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ . Diferenciando-se a expressão (1.2.1.1), obtém-se

$$P dV + V dP = n R dT = \frac{P V}{T} dT \rightarrow$$

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T}. \quad (1.2.2.9a)$$

Para uma transformação isotérmica ( $T = \text{constante}$ ), teremos

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_T = -\frac{P}{V}. \quad (1.2.2.9b)$$

Essa equação diferencial representa a transformação isotérmica. Para uma transformação adiabática ( $\alpha = 0$ ), as expressões (1.2.1.1), (1.2.2.3), (1.2.2.4c) e (1.2.2.5b) nos mostram que:

$$0 = dU + P dV = C_V dT + n R T \frac{dV}{V} =$$

$$= C_V dT + (C_P - C_V) T \frac{dV}{V} \rightarrow$$

$$\frac{dT}{T} = -\left(\frac{C_P - C_V}{C_V}\right) \frac{dV}{V} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

Usando-se a expressão (1.2.2.9a), virá:

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \rightarrow$$

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_\alpha = -\gamma \frac{P}{V}. \quad (1.2.2.9c)$$

Essa equação diferencial representa a transformação adiabática. Dividindo-se as equações (1.2.2.9c) e (1.2.2.9b), teremos o teorema demonstrado pelo engenheiro naval francês Ferdinand Reech (1805-1884), em 1844, conhecido como Teorema de Reech:

$$\gamma = \frac{\left(\frac{dP}{dV}\right)_\alpha}{\left(\frac{dP}{dV}\right)_T}. \quad (1.2.2.10)$$

Esse teorema significa que  $\gamma$  é obtido pela relação entre os coeficientes angulares das transformações adiabática e isotérmica que passam em um mesmo ponto, no diagrama (P-V).

3.1. Esse teorema resolveu uma questão que ficou polêmica por muito tempo, qual seja, a do cálculo da velocidade do som no ar. O físico e matemático inglês Sir Isaac Newton (1642-1727), em 1687, havia afirmado que a velocidade do som  $c$  era dada por:

$$c^2 = \left(\frac{dP}{d\rho}\right)_T, \quad \rho = \frac{m}{V}, \quad \frac{P}{\rho} = P V = \text{constante}.$$

No entanto, durante mais de 100 anos, o valor experimental calculado para  $c$  era cerca de 15% maior que o dado pela fórmula de Newton. Foi o matemático francês Pierre Simon, Marquês de Laplace (1749-1827)

quem, em 1816, corrigiu esse erro ao mostrar que a propagação do som no ar é um processo adiabático e não isotérmico, como considerou Newton e, portanto, o valor de  $c^2$  que ele encontrara deveria ser multiplicado por  $\gamma$ , ou seja:

$$c^2 = \left(\frac{dP}{d\rho}\right)_\alpha = \gamma \left(\frac{dP}{d\rho}\right)_T.$$

Esse resultado concordou com a experiência, pois para o ar temos:  $\sqrt{\gamma} = \sqrt{1,4} \simeq 1,18$ .

### 1.2.3 Segunda Lei da Termodinâmica

Em 1824, o físico francês Nicolas Sadi Carnot (1796-1832) propôs uma máquina de calor (máquina ideal, sem atrito), que realiza um ciclo completo, de modo que a substância usada - vapor, gás ou outra qualquer - é levada de volta a seu estado inicial. Esse ciclo completo, reversível,<sup>[6]</sup> mais tarde denominado de ciclo de Carnot, é composto de duas transformações isotérmicas e duas adiabáticas, da seguinte maneira. Inicialmente, o gás (ideal) encontra-se em um estado caracterizado por  $(P_1, V_1, T_1)$ . Ele então é expandido isotermicamente até o estado  $(P_2, V_2, T_1)$ , ao receber a quantidade de calor ( $Q_1 > 0$ ) do exterior. Em seguida, ele é expandido adiabaticamente até o estado  $(P_3, V_3, T_2)$ , sem troca de calor com o exterior. A partir daí, ele é comprimido. Primeiro, isotermicamente, levando-o ao estado  $(P_4, V_4, T_2)$ , ocasião em que ele fornece a quantidade de calor ( $Q_2 < 0$ ) ao exterior e, finalmente, o ciclo é completado com uma compressão adiabática que o leva ao estado inicial  $(P_1, V_1, T_1)$ , sem troca de calor. Ora, como nas transformações isotérmicas a energia interna é conservada, segundo as expressões (1.2.1.1), (1.2.2.2b) e (1.2.2.4c), teremos:

$$Q_1 = \int_1^2 P_1 dV =$$

$$= n R T_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} = n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.2.3.1a)$$

$$Q_2 = \int_3^4 P_3 dV =$$

$$= n R T_2 \int_3^4 \frac{dV}{V} = n R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (1.2.3.1b)$$

Como as transformações  $(2 \rightarrow 3)$  e  $(4 \rightarrow 1)$  são adiabáticas, usando-se as expressões (1.2.1.1) e (1.2.2.9b), virá:

$$\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V} \rightarrow \ln(P V^\gamma) = \text{constante} \rightarrow$$

$$T V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}; \quad T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (1.2.3.2)$$

O rendimento  $\eta$  de uma máquina ideal que realiza esse ciclo reversível é (lembrar que  $Q_2 < 0$ )

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}. \quad (1.2.3.4a)$$

Assim, usando-se as expressões (1.2.3.1a), (1.2.3.1b) e (1.2.3.2), a expressão (1.2.3.4a) tornar-se

$$\eta = \frac{n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - n R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \rightarrow$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \rightarrow \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.2.3.4b)$$

Por outro lado, temos

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} \rightarrow \eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}. \quad (1.2.3.4c)$$

Comparando-se as expressões (1.2.3.4b) e (1.2.3.4c), obtemos

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (1.2.3.5)$$

É oportuno observar que esse rendimento identifica-se com a potência motriz do fogo referida por Carnot, conforme pode-se concluir de suas palavras “*A potência motriz do fogo (calor) é independente dos agentes empregados para produzi-la; sua quantidade é determinada somente pelas temperaturas dos corpos entre os quais, no resultado final, ocorre a transferência do calórico.*”

O estudo do ciclo de Carnot visto acima mostra que para uma certa quantidade de calor ser convertida em trabalho há necessidade de haver duas fontes: uma quente e uma fria. Para que esse calor fosse convertido integralmente em trabalho, a fonte fria não deveria existir, ou seja, sua temperatura deveria ser nula. Foi isso que Kelvin afirmou em 1851: “*É impossível realizar um processo (cíclico) cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.*”

As conseqüências imediatas desse enunciado de Kelvin são as seguintes:

a) A geração de calor por atrito a partir de trabalho mecânico é irreversível.

b) A expansão livre de um gás é um processo irreversível.

Um outro tipo de processo irreversível foi estudado pelo físico alemão Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888). Assim, em 1850, ele afirmou que: “*É impossível realizar um processo (cíclico) cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente.*”

Observe-se que, mais tarde, com o desenvolvimento da Termodinâmica, mostrou-se que os enunciados de Clausius e de Kelvin são equivalentes e, hoje, são traduzidos pelo Teorema de Carnot:

a) Nenhuma máquina térmica que opere entre uma dada fonte quente e uma dada fonte fria pode ter rendimento superior ao de uma máquina de Carnot:  $\eta_I \leq \eta_R$ .

b) Todas as máquinas de Carnot que operem entre duas fontes (quente e fria) terão o mesmo rendimento:  $\eta_R = \eta_{R'}$ .

Em 1854, Clausius começou a pensar que a transformação de calor em trabalho e a transformação de calor em alta temperatura para calor em baixa temperatura poderiam ser equivalentes. Desse modo, Clausius introduziu o conceito de valor de equivalência de uma transformação térmica, que era medido pela relação entre a quantidade de calor ( $\Delta Q$ ) e a temperatura ( $T$ ) na qual ocorre a transformação. Por intermédio desse conceito físico, Clausius pôde então fazer a distinção entre processos reversíveis e irreversíveis. Assim, assumindo arbitrariamente que a transformação de calor de um corpo quente para um frio tenha um valor de equivalência positivo, apresentou uma nova versão para o seu enunciado de 1850:

“*A soma algébrica de todas as transformações ocorrendo em um processo circular somente pode ser positiva.*”

Em 1865, Clausius propôs o termo entropia (do grego, que significa transformação), denotando-o por  $S$ , em lugar do termo valor de equivalência, que havia usado em 1854. Portanto, retomando suas idéias sobre esse novo conceito físico, considerou um ciclo qualquer como constituído de uma sucessão de ciclos infinitesimais de Carnot e chegou ao célebre Teorema de Clausius. Em notação atual, usando-se a expressão (1.2.3.1), esse teorema é escrito na forma:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \dots + \frac{\Delta Q_i}{T_i} + \dots = \\ = \oint \frac{\delta Q}{T} = \oint dS \leq 0, \end{aligned} \quad (1.2.3.6)$$

onde o sinal de menor ( $<$ ) ocorre para as transformações irreversíveis e o de igualdade ( $=$ ), para as reversíveis.

Até aqui, apresentamos o desenvolvimento histórico-empírico da Segunda Lei da Termodinâmica. Agora, vejamos como essa lei foi tratada formalmente, via formas diferenciais exteriores, graças aos trabalhos pioneiros de Carathéodory, referido anteriormente, e do físico alemão Max Born (1882-1970; PNF, 1954), em 1921.

Em 1909, Carathéodory demonstrou o seguinte teorema:

Seja  $\alpha$  uma forma diferencial linear com a propriedade de que para qualquer ponto arbitrário  $P$  existem pontos  $Q$ , arbitrariamente próximos de  $P$ , que não podem ser ligados a  $P$  por intermédio de curvas nulas de  $\alpha$ .<sup>[7]</sup> Então, localmente, existem funções  $f$  e  $g$ , tais que

$$\alpha = f dg. \quad (1.2.3.7)$$



Essa expressão, contudo, não determina  $f$  e  $g$  completamente.

Esse teorema permitiu ao próprio Carathéodory, assim como, mais tarde, a Born, apresentarem uma formulação axiomática da Termodinâmica, considerando-se os enunciados de Clausius e de Kelvin sobre a segunda lei dessa parte da Física. Por exemplo, segundo esses enunciados, há certos tipos de trabalho realizados sobre um sistema termodinâmico isolado adiabaticamente, tal como um violento movimento, que não pode ser recuperado por intermédio de uma transformação adiabática reversível. Essa afirmação significa que essa situação pode ocorrer em pontos próximos do estado de equilíbrio, que é, exatamente, a situação descrita pelo Teorema de Carathéodory. Ou seja, existem estados termodinâmicos vizinhos que não podem ser ligados por uma curva reversível nula para a 1-forma  $\alpha$  (calor elementar), curva essa denominada curva adiabática reversível.

Por outro lado, segundo vimos anteriormente, usando o conceito de entropia  $S$ , Clausius havia mostrado que a variação líquida de  $S$  em torno de qualquer ciclo é zero. Como ele definiu  $\Delta S$  como a relação entre a troca de calor ( $\Delta Q$ ) e a temperatura absoluta ( $T$ ) numa transformação isotérmica [vide expressão (1.2.3.6)], Carathéodory identificou  $f$  com  $T$ , a tempe-

ratura absoluta (variável intensiva), que é sempre positiva, e  $g$  com  $S$  (variável extensiva), que é determinada a menos de uma constante. Assim, na formulação de Carathéodory-Born, a Segunda Lei da Termodinâmica tem o seguinte enunciado:

Na vizinhança de qualquer estado de equilíbrio de um sistema existem estados de equilíbrio próximos que não podem ser ligados por curvas adiabáticas reversíveis nulas da 1-forma  $\alpha$  - calor elementar

$$\alpha = T dS. \quad (1.2.3.8)$$

### 1.2.3.1 Aplicações das Leis da Termodinâmica

1. Funções (Potenciais) Termodinâmicas. O uso combinado das Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica, dadas pelas expressões (1.2.2.4c) e (1.2.3.8), isto é:

$$T dS = P dV + dU, \quad (1.2.3.9)$$

permite estudar as transformações do estado de um sistema termodinâmico como função de duas variáveis independentes, por intermédio das chamadas Funções (Potenciais) Termodinâmicas:  $U, H, F, G$ .

1.1. Variáveis Volume ( $V$ ) e Entropia ( $S$ ): Energia Interna -  $U$ . Usando-se a expressão (1.2.3.9) e considerando-se que  $U = U(V, S)$ , teremos:

$$\begin{aligned} dU &= -P dV + T dS = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS \rightarrow \\ P &= -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S; \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V. \end{aligned} \quad (1.2.3.10a, b)$$

1.2. Variáveis Pressão ( $P$ ) e Entropia ( $S$ ): Entalpia -  $H$ . Diferenciando-se a expressão (1.2.2.7a) e usando-se a expressão (1.2.3.9), teremos:

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(PV) = dU + P dV + V dP \rightarrow \\ dH &= V dP + T dS. \end{aligned} \quad (1.2.3.11a)$$

Considerando-se  $H = H(P, S)$ , virá:

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS \rightarrow \\ V &= \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S; \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P. \end{aligned} \quad (1.2.3.11b, c)$$

1.3. Variáveis Volume ( $V$ ) e Temperatura ( $T$ ): Energia Livre (Função de Helmholtz) -  $F$ . Em 1877, Helmholtz desenvolveu o conceito de energia livre  $F$ , definida por:

$$F = U - TS. \quad (1.2.3.12a)$$

Diferenciando-se a expressão acima, usando-se a expressão (1.2.3.9) e considerando-se que  $F = F(V, T)$ , resultará:

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) = dU - T dS - S dT = -P dV - S dT = \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \rightarrow \\ P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T; \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \end{aligned} \quad (1.2.3.12b, c)$$

1.4. Variáveis Pressão (P) e Temperatura (T): Entalpia Livre (Função de Gibbs) - G. Em 1875, Gibbs desenvolveu o conceito de entalpia livre G, definida por

$$G = H - T S. \tag{1.2.3.13a}$$

Diferenciando-se a expressão (1.2.3.13a), usando-se as expressões (1.2.3.9) e (1.2.3.11a), e sendo  $G = G(P, T)$ , teremos  $dG = dH - d(T S) = dH - T dS - S dT = V dP - S dT =$

$$\begin{aligned} &= \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \rightarrow \\ V &= \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T; \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P. \end{aligned} \tag{1.2.3.13b,c}$$

2. Relações de Maxwell. Em 1870, o físico e matemático escocês James Clerk Maxwell (1831-1879) deduziu relações entre as variáveis termodinâmicas (P, V, T, S) e suas derivadas parciais. Vejamos algumas dessas relações. Vamos partir da expressão (1.2.3.9) e calcular a sua diferenciação exterior. Usando-se as Definições A.1 e A.3, teremos

$$\begin{aligned} d(T dS) &= d(P dV) + d(dU) \rightarrow \\ dT \wedge dS &= dP \wedge dV. \end{aligned} \tag{1.2.3.14}$$

Supondo-se  $S = S(P, T)$  e  $V = V(P, T)$ , a expressão (1.2.3.14) ficará

$$\begin{aligned} dT \wedge \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT\right] &= \\ = dP \wedge \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT\right] &\rightarrow \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dT \wedge dP = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \wedge dT &\rightarrow \\ \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP \wedge dT = 0 &\rightarrow \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \end{aligned} \tag{1.2.3.15a}$$

que representa uma Relação de Maxwell.

Agora, considerando-se  $S = S(T, V)$  e  $P = P(T, V)$ , a expressão (1.2.3.14) tornar-se

$$\begin{aligned} dT \wedge \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV\right] &= \\ = \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV\right] \wedge dV &\rightarrow \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dT \wedge dV = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \wedge dV &\rightarrow \\ \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] dT \wedge dV = 0 &\rightarrow \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \end{aligned} \tag{1.2.3.15b}$$

que representa outra Relação de Maxwell.

Agora, considerando-se  $T = T(P, S)$  e  $V = V(P, S)$ , a expressão (1.2.3.14) ficará:

$$\begin{aligned} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S dP + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P dS\right] \wedge dS &= \\ = dP \wedge \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S dP + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P dS\right] &\rightarrow \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S dP \wedge dS = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P dP \wedge dS &\rightarrow \\ \left[\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S - \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P\right] dP \wedge dS = 0 &\rightarrow \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \end{aligned} \tag{1.2.3.15c}$$

que representa, também, uma Relação de Maxwell. Para a dedução de outras Relações de Maxwell usando-se as formas diferenciais, ver a Ref. [8].

É interessante destacar que, em 1929, Born apresentou um diagrama mnemônico para obter algumas relações de Maxwell. Esse diagrama consiste de um quadrado com flechas apontando para cima ao longo das duas diagonais. Os lados são denominados com os quatro potenciais termodinâmicos (F, G, H, U), nessa ordem, partindo de F colocado na parte de cima do quadrado e seguindo a direção dos ponteiros do relógio. Os dois vértices à esquerda são denominados V e S, de cima para baixo, e os dois da direita, T e P, também de cima para baixo. Para usar esse diagrama, consultar a Ref. [1].

### 3. Outras Relações Termodinâmicas.

Tomando-se a expressão (1.2.3.9), dividindo-a por T e calculando a sua diferenciação exterior (vide Definições A.1; A.3), obteremos

$$\begin{aligned} ddS &= d\left(\frac{P}{T}\right) dV + d\left(\frac{1}{T}\right) dU \rightarrow \\ 0 &= \frac{T dP - P dT}{T^2} \wedge dV - \frac{1}{T^2} dT \wedge dU. \end{aligned}$$

Considerando-se  $U = U(T, V)$  e  $P = P(T, V)$ , teremos

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{T} [(\frac{\partial P}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial P}{\partial V})_T dV] \wedge dV - \frac{P}{T^2} dT \wedge dV - \\
& - \frac{1}{T^2} dT \wedge [(\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV] = 0 \rightarrow \\
& \frac{1}{T} [(\frac{\partial P}{\partial T})_V - \frac{P}{T} - \frac{1}{T} (\frac{\partial U}{\partial V})_T] dT \wedge dV = 0 \rightarrow \\
& T (\frac{\partial P}{\partial T})_V - P = (\frac{\partial U}{\partial V})_T.
\end{aligned} \tag{1.2.3.16}$$

Agora, vamos obter uma outra relação termodinâmica. Assim, tomando-se a expressão (1.2.3.9), dividindo-a por  $P$  e calculando a sua diferenciação exterior (vide Definições A.1; A.3), obtém-se

$$\begin{aligned}
d(\frac{T}{P}) dS &= d(dV) + d(\frac{1}{P}) dU \rightarrow \\
\frac{P dT - T dP}{P^2} \wedge dS &= 0 - \frac{1}{P^2} dP \wedge dU \rightarrow \\
\frac{1}{P} dT \wedge dS &= \frac{1}{P^2} dP \wedge (T dS - dU).
\end{aligned}$$

Considerando-se  $U = U(T, S)$  e  $P = P(T, S)$ , teremos

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{P} dT \wedge dS = \frac{1}{P^2} [(\frac{\partial P}{\partial T})_S dT + \\
& + (\frac{\partial P}{\partial S})_T dS] \wedge [T dS - (\frac{\partial U}{\partial T})_S dT - (\frac{\partial U}{\partial S})_T dS] = \\
& = \frac{1}{P^2} [T (\frac{\partial P}{\partial T})_S dT \wedge dS - (\frac{\partial P}{\partial T})_S (\frac{\partial U}{\partial S})_T dT \wedge dS - \\
& - (\frac{\partial P}{\partial S})_T (\frac{\partial U}{\partial T})_S dS \wedge dT] \rightarrow \frac{1}{P} dT \wedge dS = \\
& = \frac{1}{P^2} [T (\frac{\partial P}{\partial T})_S - (\frac{\partial P}{\partial T})_S (\frac{\partial U}{\partial S})_T + (\frac{\partial P}{\partial S})_T (\frac{\partial U}{\partial T})_S] dT \wedge dS \rightarrow \\
& T (\frac{\partial P}{\partial T})_S - P = (\frac{\partial P}{\partial T})_S (\frac{\partial U}{\partial S})_T - (\frac{\partial P}{\partial S})_T (\frac{\partial U}{\partial T})_S.
\end{aligned} \tag{1.2.3.17}$$

Por fim, uma outra relação termodinâmica será obtida partindo-se do produto exterior  $dT \wedge dS$  e considerando-se  $T = T(P, S)$ ,  $S = S(T, P)$  e  $P = P(T, S)$ . Desse modo, teremos

$$\begin{aligned}
dT \wedge dS &= [(\frac{\partial T}{\partial P})_S dP + (\frac{\partial T}{\partial S})_P dS] \wedge dS = \\
& = (\frac{\partial T}{\partial P})_S dP \wedge dS = (\frac{\partial T}{\partial P})_S dP \wedge [(\frac{\partial S}{\partial T})_P dT + (\frac{\partial S}{\partial P})_T dP] = \\
& = (\frac{\partial T}{\partial P})_S (\frac{\partial S}{\partial T})_P dP \wedge dT = \\
& = (\frac{\partial T}{\partial P})_S (\frac{\partial S}{\partial T})_P [(\frac{\partial P}{\partial T})_S dT + (\frac{\partial P}{\partial S})_T dS] \wedge dT = \\
& = (\frac{\partial T}{\partial P})_S (\frac{\partial S}{\partial T})_P (\frac{\partial P}{\partial S})_T dS \wedge dT \rightarrow \\
& [1 + (\frac{\partial T}{\partial P})_S (\frac{\partial S}{\partial T})_P (\frac{\partial P}{\partial S})_T] dT \wedge dS \rightarrow \\
& (\frac{\partial T}{\partial P})_S (\frac{\partial S}{\partial T})_P (\frac{\partial P}{\partial S})_T = -1.
\end{aligned} \tag{1.2.3.18}$$

### 2.4 Terceira Lei da Termodinâmica

Vimos que a Segunda Lei da Termodinâmica nos permite determinar a entropia ( $S$ ) do estado de um sistema termodinâmico a menos de uma constante aditiva. Em vista disso, sua definição depende da existência de uma transformação reversível ligando um estado de referência escolhido arbitrariamente ao estado em estudo. Esses dois estados, contudo, devem pertencer à mesma superfície (variedade diferenciável) da equação de estado. No entanto, se considerarmos dois sistemas termodinâmicos, ou estados meta-estáveis de um único sistema termodinâmico, a equação de estado correspondente pode não ser representada pela mesma superfície. Desse modo, a Segunda Lei da Termodinâmica não permite determinar, de maneira unívoca, a variação de entropia entre dois estados desses sistemas, pois não existe uma transformação reversível ligando esses estados. Essa univocidade só poderá ser garantida se houver uma temperatura na qual a entropia seja uma constante universal. Vejamos como se chegou a essa temperatura.

Em 1819, os franceses, o químico Pierre Louis Dulong (1785-1838) e o físico Alexis Thérèse Petit (1791-1820), descobriram que

*“Os átomos de todos os corpos simples têm exatamente a mesma capacidade para o calor.”*

Essa descoberta, que significa dizer que a capacidade calorífica dos corpos ( $C_P$  ou  $C_V$ ) é uma constante, ficou conhecida como a Lei de Dulong-Petit. Porém, com o desenvolvimento da Criogenia, com a qual foram obtidas temperaturas cada vez mais baixas, verificou-se que  $C_P$  ( $C_V$ ) diminuía à medida que a temperatura

também diminuía.

Em 1905, o físico e químico alemão Walther Hermann Nernst (1864-1941; PNQ, 1920) demonstrou o hoje famoso Teorema do Calor de Nernst, segundo o qual a variação de energia total de um gás com a temperatura tende a zero na medida em que a temperatura também tende para zero, ou seja,

$$\frac{dU}{dT} \rightarrow 0 \rightarrow C_V \propto T \quad (T \rightarrow 0)$$

A demonstração desse teorema levou Nernst a apresentar a Terceira Lei da Termodinâmica: “A entropia de um sistema termodinâmico no zero absoluto ( $T = 0$ ) é uma constante universal, a qual pode ser considerada como nula:  $S(0) = 0$ .”

Observações

1. Em 1910, o físico alemão Max Karl Ernst Planck (1858-1947; PNF, 1918) afirmou que a capacidade calorífica dos sólidos e líquidos tende a zero quando  $T \rightarrow 0$ .

2. Em 1914, Nernst apresentou a hipótese de que a capacidade calorífica a volume constante ( $C_V$ ) dos gases tende a zero quando a sua temperatura tende ao zero absoluto. Isso significava dizer que a Terceira Lei da Termodinâmica também se aplicava aos gases.

3. O coeficiente de expansão térmica  $\beta$  de qualquer substância se anula no zero absoluto. Com efeito, tomemos a definição de  $\beta$  como

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (1.2.4.1)$$

Usando-se as expressões (1.2.2.2d) e (1.2.3.8), e considerando-se  $P = \text{cte}$ , teremos

$$\begin{aligned} T dS &= \Lambda_P dP + C_P dT \rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T} \rightarrow \\ S &= \int C_P \left( \frac{dT}{T} \right)_P. \end{aligned} \quad (1.2.4.2a, b)$$

Usando-se as expressões (1.2.3.15a) e (1.2.4.2a), obtém-se

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T &= T \left( \frac{\partial}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \rightarrow \\ \left( \frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T &= -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P = -T \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \end{aligned} \quad (1.2.4.2c)$$

Agora, usando-se as expressões (1.2.3.15a), (1.2.4.1) e (1.2.4.2b,c), teremos

$$\begin{aligned} V \beta &= \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial}{\partial P} \right)_T \int_0^T C_P \frac{dT}{T} = \\ &= - \int_0^T \left( \frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T \frac{dT}{T} = \int_0^T \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \rightarrow \\ V \beta &= \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_T - \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_{T=0}. \end{aligned} \quad (1.2.4.3)$$

A expressão (1.2.4.3) nos mostra que

$$\beta \rightarrow 0, \text{ se } T \rightarrow 0.$$

## Apêndice

**Definição A.1.** Define-se forma diferencial  $\omega$  de grau  $p$  ( $p$ -forma) a expressão:

$$\omega = \sum_{1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_p \leq n} a_{i_1 i_2 \dots i_p}(x^1, x^2, \dots, x^n) dx^{i_1} \wedge dx^{i_2} \wedge \dots \wedge dx^{i_p}, \quad (\text{A.1.1})$$

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

1.  $dx \wedge (dy + dz) = dx \wedge dy + dx \wedge dz;$  (A.1.2a)
2.  $(dx + dy) \wedge dz = dx \wedge dz + dy \wedge dz;$  (A.1.2b)
3.  $a(dx \wedge dy) = (a dx) \wedge dy = dx \wedge (a dy);$   
( $a \in \mathbb{R}$ ) (A.1.2c)
4.  $dx \wedge dx = 0;$  (A.1.2d)
5.  $dx \wedge dy = -dy \wedge dx.$  (A.1.2e)

Exemplos Para o  $\mathbb{R}^3$ , temos

1. 0-forma (escalar):  $f = f(x^1, x^2, x^3);$
2. 1-forma (Pfaffiana):  $\omega_1 = a_1 dx^1 + a_2 dx^2 + a_3 dx^3;$
3. 2-forma:  $\omega_2 = a_{12} dx^1 \wedge dx^2 + a_{13} dx^1 \wedge dx^3 + a_{23} dx^2 \wedge dx^3;$
4. 3-forma (volume):  $\omega_3 = a_{123} dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3.$

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

1.  $d(a\alpha + b\beta) = a d\alpha + b d\beta;$  (A.2.1a)
2.  $d(\alpha \wedge \beta) = (d\alpha) \wedge \beta + (-1)^p \alpha \wedge d\beta;$  (A.2.1b)
3. Lema de Poincaré:  $dd\alpha = d^2\alpha \equiv 0, \quad \forall \alpha.$   
(A.2.1c)

Observações

1. A operação  $d$  é completamente independente de qualquer sistema de coordenadas;
2. A operação  $d$  é única.
3. No caso particular em que  $f$  e  $g$  são 0-formas e  $\alpha \wedge \beta$  são 1-formas, teremos:

$$\text{a) } d(fg) = df g + f dg, \quad (\text{A.2.1d})$$

$$\text{b) } d(f\alpha) = df \wedge \alpha + f d\alpha, \quad (\text{A.2.1e})$$

$$\text{c) } d(\alpha \wedge \beta) = d\alpha \wedge \beta - \alpha \wedge d\beta. \quad (\text{A.2.1f})$$

4. Uma forma  $\alpha$ , para a qual  $d\alpha = 0$ , é dita fechada. Uma forma  $\beta$ , que pode ser escrita como  $\beta = d\alpha$  para algum  $\alpha$ , é dita exata.

5. O Lema de Poincaré significa que uma forma exata é fechada e, portanto, pode ser enunciado da seguinte maneira:

Se  $\omega$  é uma  $p$ -forma para a qual existe uma  $(p - 1)$ -forma  $\alpha$  tal que  $d\alpha = \omega$ , então  $d\omega = 0$ .

6. Inversa do Lema de Poincaré, também conhecida como *condição de integrabilidade*:

Se  $\omega$  é uma  $p$ -forma ( $p \geq 1$ ) tal que  $d\omega = 0$ , então existe uma  $(p - 1)$ -forma  $\alpha$  (ou  $\alpha + d\phi$ ), tal que  $\omega = d\alpha$ .

Exemplos: Para o  $\mathbb{R}^3$ , temos:

1. Seja a 0-forma  $f : f = f(x, y, z)$ . Então, do Cálculo Elementar podemos escrever  $df$  (1-forma) da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} df &= \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz \\ &= f_x dx + f_y dy + f_z dz. \end{aligned}$$

2. Seja a 1-forma  $\omega : \omega = f_1 dx + f_2 dy + f_3 dz$ , com  $f_i$  funções diferenciáveis de  $(x, y, z)$ , então  $d\omega$  é uma 2-forma dada por:

$$d\omega = df_1 \wedge dx + df_2 \wedge dy + df_3 \wedge dz.$$

3. Seja a 2-forma  $\alpha : \alpha = f_1 dy \wedge dz + f_2 dz \wedge dx + f_3 dx \wedge dy$  com  $f_i$  funções diferenciáveis de  $(x, y, z)$ , então  $d\alpha$  é uma 3-forma dada por:

$$d\alpha = df_1 \wedge dy \wedge dz + df_2 \wedge dz \wedge dx + df_3 \wedge dx \wedge dy.$$

**Definição A.3** Seja uma 1-forma  $\alpha$  definida no  $\mathbb{R}^n$  e dada por:

$$\alpha = A_i(x) dx^i, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{2.3.3a})$$

Uma curva, parametrizada  $(, (t))$  é dita uma curva

nula de  $\alpha$ , se:

$$\int_{\Gamma(t)} \alpha = \int (A_i[x(t)] \dot{x}^i(t)) dt = 0, \quad (A.3.1)$$

onde  $\dot{x}^i(t)$  é o vetor tangente.

Teorema de Stokes Generalizado Seja  $\alpha$  uma  $p$ -forma e  $D$  um  $(p + 1)$ -domínio orientado com uma fronteira  $\partial D$  cuja orientação é induzida pela de  $D$ , então:

$$\int_D d\alpha = \int_{\partial D} \alpha. \quad (A.4)$$

## Notas e Referências

1. H.B. Callen, *Thermodynamics*. John Wiley and Sons, Inc. (1960).
2. H.M. Nussenzveig, *Curso de Física Básica - 2*. Editora Edgard Blücher Ltda. (1983).
3. M.W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*. McGraw-Hill Book Company, Inc. (1957).
4. P. Bamberg, and S. Sternberg, *A Course in Mathematics for Students of Physics 1, 2*. Cambridge University Press (1992).
5. F. Weinhold, *Metric Geometry of Equilibrium Thermodynamics*. *Journal of Chemical Physics*, **63** (6): 2479-2501 (1975).
6. Para Carnot, processo reversível significa uma idealização de um processo real e pode ser considerado como limite deste último. [Campos, I. y L. De La Peña, in: *Ciencias de la Materia: Génesis y Evolución de sus Conceptos Fundamentales*. Siglo Veintiuno Editores y Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades (UNAM), (1998).]
7. Sobre esse tipo de curva, veja-se a Definição A.3.
8. S. A. Valente, *Relações de Maxwell da Termodinâmica Através de Formas Diferenciais*. Tese de Mestrado, DFUFPA (1999).