

ROTEIRO PARA UMA REVISÃO DA TERMODINÂMICA

A termodinâmica sistematiza as leis empíricas sobre o comportamento térmico da matéria macroscópica. Ao contrário da mecânica estatística, ela prescinde de qualquer hipótese sobre a constituição microscópica dos corpos materiais. A termodinâmica de equilíbrio, que será objeto de estudo deste capítulo, fornece uma descrição completa das propriedades térmicas de um sistema cujos parâmetros macroscópicos não estejam variando com o tempo.

Nessa revisão vamos considerar como conhecidas certas noções como energia interna, volume, ou número de moles, que são parâmetros macroscópicos extensivos, proporcionais ao tamanho do sistema. Também deve constituir uma noção conhecida a “lei da conservação da energia”, com todas as suas conseqüências: o calor é uma forma de energia que pode ser transformada em trabalho mecânico.

3.1 POSTULADOS DA TERMODINÂMICA DE EQUILÍBRIO

Antes de introduzir os postulados da termodinâmica de equilíbrio, vamos definir um *sistema simples*. Os sistemas simples são macroscopicamente homogêneos, isotrópicos, descarregados, quimicamente inertes e suficientemente grandes. Por economia de linguagem, vamos considerar neste capítulo um *fluido puro*, isto é, um sistema simples com um único componente e na ausência de campos externos (elétricos, magnéticos ou gravitacionais). O estado termodinâmico desse fluido puro vai ser caracterizado por um número muito reduzido

de variáveis macroscópicas (que podem ser facilmente aumentadas para descrever sistemas mais complicados).

Primeiro postulado: “o estado macroscópico de um fluido puro é completamente caracterizado pela energia interna U , pelo volume V e pela quantidade de matéria (que pode ser dada pelo número de moles n)”. Para facilitar a conexão com a mecânica estatística, em vez de utilizar o número de moles, vamos exprimir a quantidade de matéria pelo número de partículas N . No caso mais geral de um fluido com r componentes, teríamos de dar o conjunto $\{N_j; j = 1, \dots, r\}$, correspondente ao número de partículas de cada componente.

Um *sistema composto* é constituído por um conjunto de sistemas simples separados por *paredes* ou vínculos. As paredes são divisórias ideais que podem ser restritivas a certas variáveis: paredes adiabáticas são restritivas à troca de energia na forma de calor (caso contrário são diatérmicas), paredes fixas são restritivas às alterações de volume, paredes impermeáveis impedem a passagem de partículas de um ou de mais componentes do fluido.

O problema fundamental da termodinâmica, que será respondido pelos dois postulados seguintes, consiste na determinação do estado final de equilíbrio atingido após a remoção de vínculos internos de um sistema composto. Por exemplo, qual seria o estado final de equilíbrio quando uma parede adiabática se transforma em diatérmica (ou quando uma parede fixa é liberada para se movimentar)?

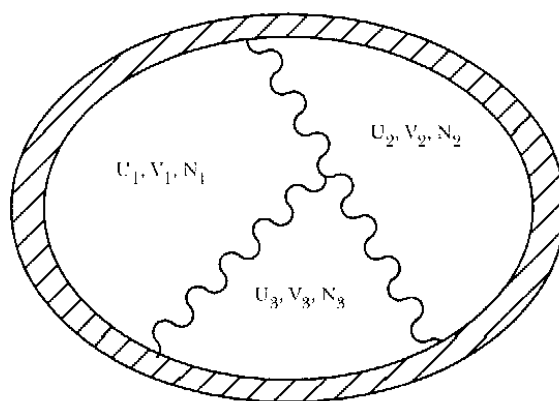


Figura 3.1 Sistema composto constituído por três fluidos simples separados por paredes adiabáticas, fixas e impermeáveis.

Segundo postulado: “há uma função de todos os parâmetros extensivos de um sistema composto, denominada entropia, $S = S(U_1, V_1, N_1, U_2, V_2, N_2, \dots)$, que é definida

para todos os estados de equilíbrio. Na remoção de um vínculo interno, os parâmetros extensivos assumem valores que maximizam a entropia”. A entropia, como função dos parâmetros extensivos, constitui uma *equação fundamental* de um dado sistema, contendo todo o conhecimento termodinâmico sobre esse sistema.

Terceiro postulado: “a entropia de um sistema composto é aditiva sobre cada um dos seus componentes. A entropia é uma função contínua, diferenciável e monotonicamente crescente da energia”.

No caso de um sistema composto constituído, por exemplo, por dois fluidos puros, devemos ter

$$S(U_1, V_1, N_1, U_2, V_2, N_2) = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2). \quad (1)$$

Além disso, dado $S = S(U, V, N)$, o terceiro postulado garante-nos que $(\partial S / \partial U) > 0$ (na realidade, vamos ver que essa desigualdade implica a positividade da temperatura). Portanto, podemos inverter a forma funcional de S e escrever $U = U(S, V, N)$, que também é uma equação fundamental, em pé de igualdade com a entropia, encerrando toda a informação termodinâmica sobre o sistema considerado.

A aditividade da entropia significa que $S = S(U, V, N)$ é uma função homogênea de primeiro grau das suas variáveis, isto é, que

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N), \quad (2)$$

para qualquer valor de λ (para $\lambda = 2$, dobrando a energia, o volume e o número de partículas, a entropia também deve dobrar). Em particular, fazendo $\lambda = 1/N$, temos

$$\frac{1}{N} S(U, V, N) = S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) = s(u, v), \quad (3)$$

onde definimos as *densidades* $u = U/N$, $v = V/N$ e $s = S/N$.

Quarto postulado: “a entropia se anula num estado em que $(\partial U / \partial S)_{V, N} = 0$ ”. Mais tarde vamos ver que este é o enunciado da lei de Nernst, ou terceira lei da termodinâmica, que estabelece que a entropia é nula no zero absoluto (resultado que pode ser violado pela mecânica estatística clássica!).

3.2 PARÂMETROS INTENSIVOS DA TERMODINÂMICA

Na *representação da energia*, a equação fundamental de um fluido puro é dada pela relação $U = U(S, V, N)$. Temos, então, a forma diferencial

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN, \quad (4)$$

que descreve um processo termodinâmico ou quase-estático (isto é, uma sucessão infinitesimal de estados termodinâmicos de equilíbrio). Comparando com a expressão usual da lei da conservação da energia,

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta Q + \Delta W_{\text{mecânico}} + \Delta W_{\text{químico}} \\ &= T\Delta S - p\Delta V + \mu\Delta N, \end{aligned} \quad (5)$$

temos as seguintes definições dos *parâmetros intensivos* ou *campos* da termodinâmica:

$$\begin{aligned} \text{temperatura:} \quad T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}; \\ \text{pressão:} \quad p &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}; \\ \text{potencial químico:} \quad \mu &= \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}. \end{aligned} \quad (6)$$

As funções $T = T(S, V, N)$, $p = p(S, V, N)$ e $\mu = \mu(S, V, N)$ fornecem as *equações de estado* na representação da energia. O conhecimento de uma única equação de estado não é suficiente para construir uma equação fundamental. No entanto, duas equações de estado já seriam suficientes, pois é fácil demonstrar que $T = T(S, V, N)$, $p = p(S, V, N)$ e $\mu = \mu(S, V, N)$ são funções homogêneas de grau zero das suas variáveis, isto é, $T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = T(S, V, N)$, e assim por diante. Note que estamos utilizando uma notação deliberadamente complicada para as derivadas parciais, fazendo questão de manter os índices a fim de indicar as variáveis que devem permanecer fixas no processo de diferenciação. Esse procedimento é muito útil em termodinâmica, diante da possibilidade muito freqüente de trabalhar com diferentes representações, caracterizadas por diferentes conjuntos de variáveis independentes.

Na representação da entropia, temos

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,S} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} dN = \sum_{k=1}^3 F_k dX_k, \quad (7)$$

onde $X_1 = U$, $X_2 = V$ e $X_3 = N$. Portanto, utilizando a equação (5), temos as seguintes equações de estado na representação da entropia:

$$F_1 = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad (8)$$

$$F_2 = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{p}{T} \quad (9)$$

e

$$F_3 = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}. \quad (10)$$

Como $U(S, V, N) = Nu(s, v)$, também podemos escrever uma forma diferencial em termos das densidades

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv = Tds - pdv, \quad (11)$$

pois

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = T, \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = -p.$$

Identicamente, temos

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv. \quad (13)$$

Como exemplo, vamos considerar um gás monoatômico clássico, definido pelas equações de estado $pV = Nk_B T$ (lei de Boyle) e $U = (3/2) Nk_B T$ (expressando o fato de que num gás ideal a energia por partícula deve ser função apenas da temperatura, ou seja, o calor específico deve ser constante), onde k_B é a constante de Boltzmann. Essas equações de estado podem ser facilmente colocadas na forma entrópica:

$$\frac{p}{T} = \frac{Nk_b}{V}; \quad \text{ou seja,} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u = \frac{k_B}{v}, \quad (14)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{3Nk_b}{2U}; \quad \text{ou seja,} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v = \frac{3k_B}{2u}, \quad (15)$$

Integrando cada uma das equações (14) e (15), temos

$$s(u, v) = k_B \ln v + f(u) \quad (16)$$

e

$$s(u, v) = \frac{3}{2} k_B \ln u + g(v), \quad (17)$$

onde $f(u)$ e $g(v)$ são funções arbitrárias de u e v , respectivamente. Comparando essas duas expressões, temos, finalmente,

$$s(u, v) = \frac{3}{2} k_B \ln u + k_B \ln v + k_B c, \quad (18)$$

onde c é uma constante. Então,

$$S(U, V, N) = Ns\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}\right) = \frac{3}{2} Nk_B \ln \frac{U}{N} + Nk_B \ln \frac{V}{N} + Nk_B c, \quad (19)$$

onde a entropia clássica é dada a menos de uma constante.

3.3 EQUILÍBRIO ENTRE DOIS SISTEMAS TERMODINÂMICOS

Como exemplo de *equilíbrio térmico*, vamos considerar um sistema composto constituído por dois fluidos puros. O sistema global está fechado. Inicialmente,

os fluidos estão separados por uma parede adiabática, fixa e impermeável. Em um determinado instante é alterado um vínculo interno: a parede se torna diatérmica, mas permanece fixa e impermeável (ver figura 3.2). Passado algum tempo, atinge-se novo estado termodinâmico de equilíbrio. Esse novo estado de equilíbrio será dado pela maximização da entropia, que pode ser escrita na forma

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2), \quad (20)$$

onde V_1 , V_2 , N_1 e N_2 são parâmetros fixos, e

$$U_1 + U_2 = U_0 = \text{constante}, \quad (21)$$

onde U_0 é a energia total do sistema (que também está fixa). Então, temos

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0. \quad (22)$$

Portanto, no equilíbrio, $T_1 = T_2$, correspondendo à expectativa comum de equalização das temperaturas dos dois subsistemas.

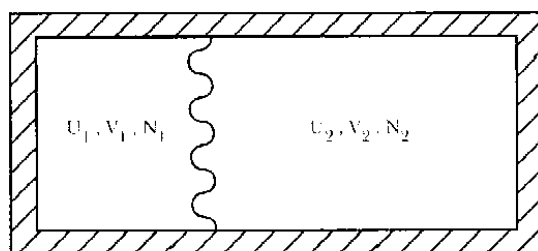


Figura 3.2 Sistema composto constituído por dois fluidos simples separados por uma parede adiabática, fixa e impermeável.

Agora, temos de considerar a derivada segunda,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} = \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} - \frac{\partial}{\partial U_1} \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) = \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2}. \quad (23)$$

Utilizando a equação de estado para o inverso da temperatura, temos

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} = \frac{\partial}{\partial U_1} \left(\frac{1}{T_1} \right) + \frac{\partial}{\partial U_2} \left(\frac{1}{T_2} \right) = -\frac{1}{T_1^2} \frac{\partial T_1}{\partial U_1} - \frac{1}{T_2^2} \frac{\partial T_2}{\partial U_2}. \quad (24)$$

Para que essa derivada segunda seja negativa, é preciso que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} > 0 \quad (25)$$

para o fluido puro. Invertendo a derivada da função implícita, temos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \right]^{-1} = \frac{1}{Nc_V}, \quad (26)$$

onde

$$c_V \equiv \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (27)$$

é o calor específico a volume constante. Portanto, o postulado de maximização da entropia está intimamente ligado a uma propriedade fundamental de *estabilidade térmica* da matéria. Num sistema termicamente estável, o calor específico (que é proporcional à razão entre a quantidade de calor injetado no sistema e a conseqüente variação da temperatura) não pode ser negativo. Observando novamente a equação (23), podemos reescrever a condição de estabilidade na forma

$$\left(\frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} < 0, \quad (28)$$

ou seja, a entropia deve ser uma função *côncava* da energia. Nesse ponto, é interessante fazer algumas considerações sobre funções *convexas* (ou *côncavas*). Uma função diferenciável $f(x)$ é *convexa* quando sua derivada segunda for positiva para qualquer valor de x ; caso a derivada segunda seja negativa, a função é *côncava*. Por exemplo, a função $f(x) = \exp(x)$ é *convexa* e a função $f(x) = \ln x$ é *côncava*. Na realidade, poderíamos ter usado uma definição mais geral, possibilitando que a função $f(x)$ fosse não-diferenciável em certos pontos (como vamos ver que ocorre nas transições de fases). Mais adiante vamos ver que para assegurar a esta-

bilidade térmica e mecânica de um sistema é necessário que a densidade de entropia, $s = s(u, v)$, seja côncava em relação às variáveis independentes u e v . Por outro lado, a densidade de energia, $u = u(s, v)$, deve ser convexa em relação às variáveis independentes s e v .

Vamos agora dar um exemplo de equilíbrio térmico e mecânico. Considerando a mesma situação anterior, mas com uma parede que pode-se tornar diatérmica e móvel a partir de um determinado instante, podemos escrever a entropia na forma da equação (20),

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2), \quad (29)$$

onde agora N_1 e N_2 são parâmetros fixos, mas

$$U_1 + U_2 = U_0 = \text{constante} \quad (30)$$

e

$$V_1 + V_2 = V_0 = \text{constante}, \quad (31)$$

onde V_0 é o volume total (fixo) do sistema composto. Na nova situação de equilíbrio, devemos ter

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \quad (32)$$

e

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0. \quad (33)$$

A partir dessas equações, temos as expectativas usuais no equilíbrio,

$$T_1 = T_2 \quad \text{e} \quad p_1 = p_2, \quad (34)$$

ou seja, as temperaturas e as pressões se equalizam. Para continuar esta análise, precisamos considerar as segundas derivadas da entropia em relação à energia e ao volume. Como o número de moles é sempre constante, basta analisar o sinal da forma quadrática

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} (du)^2 + \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} du dv + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} (dv)^2 . \quad (35)$$

Essa forma quadrática é negativa definida quando a densidade de entropia, $s = s(u, v)$, for uma função côncava das variáveis independentes u e v . Vamos deixar como exercício a verificação de que as condições de estabilidade térmica e mecânica estão relacionadas à positividade dos calores específicos e da compressibilidade isotérmica (notando que a derivada $(\partial p / \partial v)_T$ tem de ser negativa em qualquer sistema físico!).

3.4 RELAÇÕES DE EULER E DE GIBBS-DUHEM

Já vimos que a propriedade de aditividade pode ser expressa na forma

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N) . \quad (36)$$

Derivando os dois lados em relação a λ , temos

$$\begin{aligned} \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda V)} V + \\ + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda N)} N = U(S, V, N) . \end{aligned} \quad (37)$$

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

$$TS - pV + \mu N = U . \quad (38)$$

Tomando a forma diferencial dessa relação, podemos escrever

$$TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu = dU , \quad (39)$$

ou seja,

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 , \quad (40)$$

que também pode ser colocada na forma

$$d\mu = vdp - sdT, \quad (41)$$

que é conhecida como *relação de Gibbs-Duhem*. Essa forma diferencial mostra que o potencial químico como função da temperatura e da pressão é uma equação fundamental do fluido puro. Por outro lado, as densidades v e s como funções da temperatura e da pressão não passam de equações de estado.

3.5 DERIVADAS TERMODINÂMICAS DE INTERESSE FÍSICO

Há determinadas derivadas termodinâmicas de fácil acesso experimental e, portanto, de grande interesse físico. Muitas vezes, é conveniente exprimir as grandezas termodinâmicas que estão sendo estudadas em termos dessas derivadas mais importantes (que, em geral, são tabeladas em compêndios sobre dados termodinâmicos).

No caso de um fluido puro, as seguintes derivadas apresentam maior interesse:

- (a) coeficiente de expansão térmica,

$$\alpha = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_{p,N} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}, \quad (42)$$

que mede a dilatação relativa de um sistema a pressão constante.

- (b) compressibilidade isotérmica,

$$K_T = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} -\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta p} \right)_{T,N} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}, \quad (43)$$

que mede a variação relativa do volume com a pressão a temperatura fixa. Às vezes, é interessante medir a compressibilidade adiabática, κ_S , que é definida com a entropia fixa (em vez de temperatura constante).

- (c) calor específico a pressão constante,

$$c_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{N} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{p,N} = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N}, \quad (44)$$

que corresponde a uma experiência em que se mede a razão entre o calor injetado num sistema fechado, a pressão constante, e a conseqüente variação de temperatura.

(d) calor específico a volume constante,

$$c_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{N} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{V,N} = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (45)$$

Para assegurar a estabilidade térmica, devemos ter $c_p, c_V \geq 0$. A estabilidade mecânica será garantida por $\kappa_T, \kappa_S \geq 0$ (notar o sinal na definição da compressibilidade!). O coeficiente α , por outro lado, não precisa ter um sinal bem definido (é conhecida a contração de volume com o aumento da temperatura da água, por exemplo, nas vizinhanças de 4°C). Podemos verificar que $c_p \geq c_V$ por meio de uma relação famosa para fluidos,

$$c_p = c_V + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T}, \quad (46)$$

que será demonstrada mais adiante.

É interessante observar que α, κ_T e c_p são funções das variáveis T e p . No caso de fluidos, não deve haver dúvidas de que essas variáveis são bem mais práticas e convenientes do que S, V e N . Isso sugere a utilidade de construir representações alternativas da termodinâmica, objetivo que será conseguido logo a seguir, mediante o emprego do formalismo das transformadas de Legendre.

3.6 POTENCIAIS TERMODINÂMICOS

Em vez de trabalhar na representação da energia, em que S, V e N são as variáveis independentes, ou na representação da entropia, em que U, V e N são independentes, pode ser muito mais conveniente trabalhar com variáveis independentes de acesso experimental mais fácil, como a temperatura T ou a pressão p (note que a temperatura T , por exemplo, é uma derivada parcial de U com relação a S). Para resolver esse tipo de problema, vamos considerar uma função $y = y(x)$, com derivada $p = dy/dx$. Teríamos de encontrar uma outra função, da forma $\psi = \psi(p)$, que fosse equivalente a $y = y(x)$. Isso é conseguido por meio de uma transformação de Legendre.

Uma função $y = y(x)$ pode ser construída mediante uma tabela dos pares de valores (y, x) . Consideremos agora uma tabela de pares (y, p) . Cada par desse tipo corresponde a uma família de retas paralelas no plano $x - y$, sem qualquer possibilidade de definir a função $y = y(x)$. Na realidade, a relação $y = y(p)$, que pode ser escrita na forma $y = y(dy/dx)$, não passa de uma equação diferencial,

cuja solução pode ser encontrada a menos de uma constante. No entanto, podemos construir uma tabela diferente, envolvendo o valor da tangente (p) e da intersecção da reta tangente à curva $y = y(x)$ com o eixo y (que será chamada ψ). Veja, por exemplo, a figura 3.3. Dessa forma, estamos construindo no plano $x - y$ uma família de tangentes à curva $y = y(x)$. No caso de uma função com uma convexidade bem definida, como é o caso das equações fundamentais da termodinâmica, podemos construir o “envelope convexo” da curva $y = y(x)$ e determiná-la completamente. Observando a figura 3.3, a transformada de Legendre da função $y = y(x)$ é dada pela função $\psi = \psi(p)$, tal que

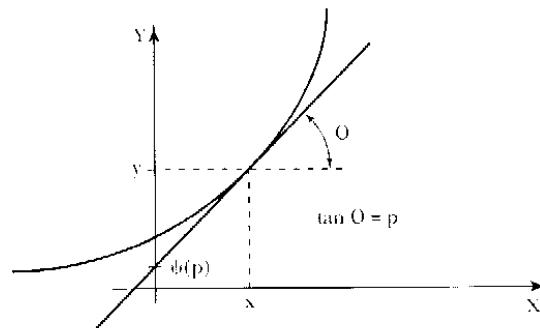


Figura 3.3 Transformada de Legendre da função $y = y(x)$. No gráfico estão indicados o valor da tangente no ponto (x, y) e a intersecção $\psi(p)$ da reta tangente com o eixo y .

$$\psi = \psi(p) = y(x) - px, \quad (47)$$

onde a variável x deve ser eliminada por meio da equação

$$p = \frac{dy}{dx}. \quad (48)$$

Poderíamos também ter utilizado uma definição mais abrangente (que continuaria válida, mesmo quando a derivada p não fosse definida em alguns pontos),

$$\psi(p) = \inf_x \{y(x) - px\}, \quad (49)$$

onde \inf significa o menor valor em relação a x .

Exemplo: transformada de Legendre de uma função quadrática.

Vamos calcular a transformada de Legendre da função $y = y(x) = ax^2 + bx + c$. Utilizando a equação (47), a transformada de Legendre pode ser escrita como

$$\psi(p) = ax^2 + bx + c - px,$$

onde

$$p = \frac{dy}{dx} = 2ax + b.$$

Portanto,

$$x = \frac{p - b}{2a}$$

e

$$\psi(p) = -\frac{1}{4a}p^2 + \frac{b}{2a}p - \frac{b^2}{4a} + c.$$

Note que se a função $y(x)$ for convexa, então a função $\psi(p)$ será côncava ou vice-versa (isto é, a transformação de Legendre é uma operação que inverte a convexidade de uma função).

Exemplo: formulação hamiltoniana da mecânica clássica.

Na formulação lagrangiana da mecânica clássica, a função de Lagrange, dada por $\mathcal{L} = \mathcal{L}(q, \dot{q}, t)$, em termos das variáveis q , \dot{q} e t , é uma equação fundamental. O momento generalizado é definido pela relação

$$p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}}.$$

Na formulação hamiltoniana, que contém exatamente a mesma informação física, a função de Hamilton é dada pela transformada de Legendre

$$-\mathcal{H}(q, p, t) = \mathcal{L}(q, \dot{q}, t) - p\dot{q}.$$

No caso de um oscilador harmônico unidimensional, temos

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}kx^2.$$

Então,

$$-\mathcal{H} = \mathcal{L} - \dot{x} p_x ,$$

onde

$$p_x = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} = m \dot{x} .$$

Portanto,

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} kx^2 .$$

Vamos agora construir as diversas transformadas de Legendre da energia, $U = U(S, V, N)$. Lembrando que

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} ;$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} \quad \text{e}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} , \tag{50}$$

temos os seguintes *potenciais termodinâmicos*:

(i) *energia livre de Helmholtz*,

$$U[T] = F(T, V, N) = U - TS , \tag{51}$$

onde a variável S foi substituída pela temperatura T ;

(ii) *entalpia*,

$$U[p] = H(S, p, N) = U + pV , \tag{52}$$

onde o volume V foi substituído pela pressão p ;

(iii)

$$U[\mu] = f_1(S, V, \mu) = U - \mu N , \tag{53}$$

onde N foi substituída pelo potencial químico μ , e que não tem uma denominação especial;

(iv) *energia livre de Gibbs*,

$$U[T, p] = G(T, p, N) = U - TS + pV, \quad (54)$$

onde foi realizada uma dupla transformada de Legendre, em relação às variáveis S e V ;

(v) *grande potencial termodinâmico*,

$$U[T, \mu] = \Phi(T, V, \mu) = U - TS - \mu N, \quad (55)$$

onde a transformada foi realizada em relação às variáveis S e N , e

$$(vi) \quad U[p, \mu] = f_2(S, p, \mu) = U + pV - \mu N, \quad (56)$$

que também não é conhecida por nenhuma denominação especial.

Como $U = U(S, V, N)$ é uma função homogênea de primeiro grau das suas variáveis, tomando a transformada de Legendre em relação às três variáveis independentes, obtemos uma função identicamente nula,

$$U[T, p, \mu] = U - TS + pV - \mu N = 0, \quad (57)$$

que torna a fornecer a relação de Euler da termodinâmica. Então, também podemos escrever

$$G(T, p, N) = N\mu = N\mu(T, p), \quad (58)$$

ou seja, o potencial químico como função da temperatura e da pressão é a energia livre de Gibbs por partícula, com o *status* de uma equação fundamental, como já havíamos visto por meio da dedução da equação de Gibbs-Duhem. Além disso, ainda temos

$$\Phi(T, V, \mu) = -Vp = -Vp(T, \mu), \quad (59)$$

ou seja, a pressão, como função da temperatura e do potencial químico, é uma equação fundamental para o fluido puro, correspondente à razão entre o grande potencial termodinâmico e o volume.

Poderíamos construir uma série análoga de potenciais termodinâmicos a partir das transformações de Legendre da função entropia, $S = S(U, V, N)$, em relação às suas variáveis. Esses potenciais, que são chamados de funções de Massieu, têm, no entanto, menor interesse físico.

3.7 RELAÇÕES DE MAXWELL

Na representação de Helmholtz, a energia livre é dada por $F = U - TS$. Portanto, temos a forma diferencial

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (60)$$

ou seja,

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N},$$

$$-p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}$$

e

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}. \quad (61)$$

Então, $S = S(T, V, N)$, $p = p(T, V, N)$ e $\mu = \mu(T, V, N)$ são equações de estado na representação de Helmholtz (observe que a entropia só é uma equação fundamental para um fluido puro quando expressa em termos da energia, do volume e do número de partículas). A partir da equação (61), tomando as derivadas cruzadas, obtemos três relações de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (62)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (63)$$

e

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}. \quad (64)$$

Em cada representação da termodinâmica, podemos obter um conjunto de relações de Maxwell. Há um esquema mnemônico (os quadrados de Born) para se lembrar de todas elas. No entanto, talvez seja mais fácil deduzi-las em caso de necessidade. Como poderá ser notado por meio de alguns exercícios, as relações de Maxwell são muito úteis para relacionar o comportamento de grandezas físicas, à primeira vista, profundamente distintas.

Na representação de Gibbs, usando a energia livre $G = U - TS + pV$, temos

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN. \quad (65)$$

Portanto,

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N},$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N}$$

e

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}, \quad (66)$$

de onde vêm as relações de Maxwell,

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}, \quad (67)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,N} \quad (68)$$

e

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,N}. \quad (69)$$

Exemplo: gás ideal monoatômico clássico.

Segundo a equação (19), na representação da entropia a equação fundamental do gás ideal monoatômico clássico é dada pela expressão

$$S = \frac{3}{2} Nk_B \ln \frac{U}{N} + Nk_B \frac{V}{N} + Nk_B c ,$$

onde c é uma constante. Então, na representação da energia, temos

$$U = N \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \exp \left[\frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk_B} - c \right) \right] .$$

A energia livre de Helmholtz será dada por

$$F = U - TS = N \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \exp \left[\frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk_B} - c \right) \right] - TS ,$$

com a entropia S eliminada por meio da equação

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{2}{3k_B} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \exp \left[\frac{2}{3} \left(\frac{S}{Nk_B} - c \right) \right] .$$

Assim, temos

$$F = -k_B T N \ln \frac{N}{V} - \frac{3}{2} k_B T N \ln \frac{3k_B T}{2} + Nk_B T \left(\frac{3}{2} - c \right) .$$

Na representação de Helmholtz, podemos escrever as seguintes equações de estado:

$$(i) \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B N \ln \frac{N}{V} + \frac{3}{2} k_B N \ln \frac{3k_B T}{2} + Nk_B c ,$$

que é uma conhecida expressão para a entropia clássica, onde a constante c será determinada mediante o limite clássico da entropia de um gás ideal monoatômico quântico;

$$(ii) \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{k_B T N}{V} ,$$

que é a famosa lei de Boyle para um gás perfeito;

$$(iii) \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \ln \frac{V}{N} - \frac{3}{2} k_B T \ln \frac{3k_B T}{2} + k_B T \left(\frac{5}{2} - c \right),$$

indicando que o potencial químico cresce monotonicamente com a densidade $\rho = N/V$.

*Exemplo: concavidade da energia livre de Gibbs.

Já nos referimos ao fato de que a densidade de entropia, $s = s(u, v)$, é uma função côncava das suas variáveis. Por outro lado, a densidade de energia, $u = u(s, v)$, deve ser uma função convexa das variáveis s e v . A energia livre de Gibbs por partícula, $g = g(T, p) = G/N$, pode ser obtida por meio de uma dupla transformada de Legendre da densidade de energia, $g = u - Ts + pv$. Portanto, a densidade de energia livre de Gibbs deve ser uma função côncava em relação à temperatura e à pressão. De fato, podemos mostrar que a forma quadrática

$$d^2 g = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right) (dT)^2 + \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} \right) dT dp + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right) (dp)^2,$$

é sempre negativa. Como $dg = -s dT + v dp$, temos

$$s = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p \quad \text{e} \quad v = \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T.$$

Portanto, podemos verificar que

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} = - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{T} c_p < 0,$$

onde utilizamos a definição do calor específico a pressão constante, e

$$\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -v \kappa_T < 0,$$

onde utilizamos a definição da compressibilidade isotérmica. Também temos

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = v \alpha,$$

onde utilizamos a definição do coeficiente de dilatação. Para mostrar que a forma quadrática d^2g é sempre negativa, completando a prova da concavidade da densidade de energia livre de Gibbs, não basta obter o sinal das derivadas segundas de g em relação a T e a p . Ainda temos que mostrar que

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} \right)^2 \geq 0,$$

onde

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} \right)^2 = \frac{1}{T} c_p v \kappa_T - v^2 \alpha^2 = \frac{v \kappa_T}{T} \left[c_p - \frac{T v \alpha^2}{\kappa_T} \right].$$

Para estabelecer o significado do termo entre colchetes (ver equação 46), vamos calcular uma expressão para o calor específico a volume constante. Assim, temos

$$\frac{1}{T} c_V = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial(s, v)}{\partial(T, v)} = \frac{\partial(s, v)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, v)},$$

ou seja,

$$\frac{1}{T} c_V = \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T,$$

onde recorreremos fartamente às propriedades dos jacobianos discutidas no apêndice A.5. Utilizando uma das relações de Maxwell na representação de Gibbs, ainda podemos escrever:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -v \alpha.$$

Portanto, temos

$$\frac{1}{T} c_V = \left[- \frac{1}{T} v c_p \kappa_T + v^2 \alpha^2 \right] \frac{-1}{v \kappa_T},$$

ou seja,

$$c_V = c_p - \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T},$$

que é uma fórmula que já havia sido escrita anteriormente (ver equação 46). Assim, temos

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} \right)^2 = \frac{v}{T} \kappa_T c_V \geq 0,$$

completando a prova da concavidade da energia livre de Gibbs. Além disso, como $(Tv\alpha^2)/\kappa_T \geq 0$, onde a igualdade pode valer em alguns casos extremos, ainda podemos mostrar que $c_p \geq c_V$.

3.8 PRINCÍPIOS VARIACIONAIS DA TERMODINÂMICA

O segundo postulado da termodinâmica estabelece um princípio variacional que dá origem a vários desdobramentos. De acordo com esse postulado, após a remoção de um vínculo interno, os parâmetros extensivos assumem um valor no equilíbrio que maximiza a entropia de um sistema composto fechado. Isso significa que, com a energia total fixa, a entropia deve ser maximizada. Como a entropia a que nos referimos é uma função monotonicamente crescente da energia (estamos considerando temperaturas positivas!), podemos mostrar que, para a entropia total fixa, a energia é que deve ser mínima. Esta é uma formulação alternativa, na representação da energia, do segundo postulado da termodinâmica. Há um famoso problema de geometria plana que também pode ser expresso por meio de um duplo princípio variacional: dado um perímetro, o círculo é a figura geométrica plana de área máxima; dada uma área, o círculo é a figura geométrica plana de perímetro mínimo.

Podemos utilizar o segundo postulado para estabelecer princípios variacionais de grande utilidade nas diversas representações da termodinâmica. Por exemplo, vamos mostrar que para um sistema em contato com um reservatório térmico (isto é, a temperatura fixa) a remoção de um vínculo interno conduz a um estado de equilíbrio em que a energia livre de Helmholtz deve ser mínima. Na figura 3.4 indicamos um determinado sistema, com energia U e entropia S , e um reservatório térmico, com energia U_R e entropia S_R (e temperatura fixa T). O sistema composto está fechado, mas pode haver troca de energia, na forma de calor, entre o sistema em consideração e o reservatório térmico. Portanto, no equilíbrio devemos ter

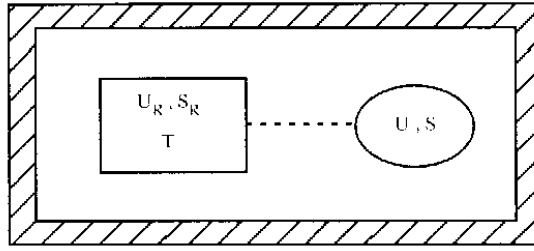


Figura 3.1 Sistema com energia U e entropia S em contato com um reservatório térmico (com energia U_R , entropia S_R e temperatura T). O sistema composto está isolado.

$$U + U_R = U_o , \quad (70)$$

$$d(S + S_R) = 0 \quad (71)$$

e

$$d^2(S + S_R) < 0 , \quad (72)$$

onde U_o é uma constante e todos os outros parâmetros macroscópicos (volume, número de partículas) que caracterizam o estado do reservatório e do sistema considerado estão fixos. O reservatório térmico é descrito pelas equações

$$dU_R = TdS_R , \quad (73)$$

$$d^2U_R = 0 \quad \text{e} \quad d^2S_R = 0 ,$$

pois, por definição, a temperatura T é uma constante. A partir da equação (70), temos $dU = -dU_R$ e $d^2U = -d^2U_R$. Então, lançando mão das equações (73) e (71), temos

$$dU = -dU_R = -TdS_R = TdS \quad (74)$$

e

$$d^2U = -d^2U_R = 0 . \quad (75)$$

Utilizando essas últimas equações, podemos escrever

$$d(U - TS) = dU - TdS = 0 \quad (76)$$

c

$$d^2(U - TS) = d^2U - Td^2S = -Td^2S . \quad (77)$$

Mas, como $d^2S_R = 0$, a equação (72) nos garante que

$$d^2(U - TS) = -Td^2S > 0 . \quad (78)$$

Portanto, a energia livre de Helmholtz do sistema, $F = U - TS$, deve ser mínima.

No caso de um sistema em contato com um reservatório térmico (temperatura fixa) e de trabalho mecânico (pressão fixa), podemos mostrar que a energia livre de Gibbs deve ser minimizada. Em uma situação a pressão fixa, como em diversas reações químicas de interesse, a entalpia é que deve ser minimizada. Para temperatura e potencial químico fixos, o grande potencial termodinâmico deve ser minimizado.

Cabem agora alguns comentários sobre sistemas mais complicados. Com maior ou menor grau de facilidade, todos os princípios termodinâmicos que vêm sendo discutidos neste capítulo podem ser generalizados para sistemas mais complexos do que um fluido puro mediante a introdução de variáveis extensivas adicionais associadas aos seus respectivos campos. Basta incluir essas variáveis extensivas adicionais na definição da função entropia de equilíbrio (ou na correspondente função energia). A partir daí, continuarão sendo produzidas outras equações fundamentais por meio dos mecanismos usuais das transformações de Legendre. Por exemplo, no caso de um fluido simples com vários componentes, a forma diferencial na representação da energia pode ser escrita como

$$dU = TdS - pdV + \sum_j \mu_j dN_j , \quad (79)$$

onde μ_j é o potencial químico do j -ésimo componente. Para descrever um sólido na presença de tensões anisotrópicas, os elementos do tensor de deformação desempenham o papel das variáveis extensivas adicionais. Na presença de campos elétricos ou magnéticos, podemos introduzir a polarização (elétrica ou magnética) como variável extensiva adicional. Nesse caso, há maneiras diferentes, porém perfeitamente equivalentes, de estabelecer as equações termodinâmicas do sistema, dependendo da forma de tratamento da energia associada ao campo (vamos voltar a essa questão no contexto dos modelos estatísticos).

EXERCÍCIOS

1. O potencial químico de um fluido simples com um único componente é dado pela expressão

$$\mu = \phi_0(T) + k_B T \ln \frac{p}{p_0(T)},$$

onde T é a temperatura, p é a pressão, k_B é a constante de Boltzmann e as funções $\phi_0(T)$ e $p_0(T)$ são bem-comportadas. Mostre que o sistema obedece a lei de Boyle, $pV = Nk_B T$. Obtenha uma expressão para o calor específico a pressão constante. Quais as expressões da compressibilidade isotérmica, do calor específico a volume constante e do coeficiente de dilatação? Obtenha uma forma para a energia livre de Helmholtz por partícula, $f = f(T, v)$.

2. Para um fluido puro, mostre que

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v.$$

Utilize esse resultado para mostrar que o calor específico de um gás ideal é independente do volume. Mostre também que

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial \kappa_T}{\partial T} \right)_{p,N}.$$

3. Considere um fluido puro caracterizado pelo grande potencial termodinâmico

$$\Phi = V f_0(T) \exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right),$$

onde $f_0(T)$ é uma função bem-comportada. Escreva as equações de estado nessa representação da termodinâmica. Obtenha uma expressão para a energia interna em função de T , V e N . Obtenha uma expressão para a energia livre de Helmholtz desse sistema. Calcule as derivadas termodinâmicas κ_T e α em função da temperatura e da pressão.

4. Obtenha uma expressão para a energia livre de Helmholtz por partícula, $f = f(T, v)$, para um sistema puro que obedece as equações de estado

$$u = \frac{3}{2} p v \quad \text{e} \quad p = A v T^4 ,$$

onde A é uma constante.

5. Obtenha uma expressão para a energia livre de Gibbs por partícula, $g = g(T, p)$, para um sistema puro caracterizado pela equação

$$\left(\frac{S}{N} - s_0 \right)^4 = A \frac{V U^2}{N^3} ,$$

onde s_0 e A são constantes.

6. Considere uma tira elástica de comprimento L submetida a uma tensão f . Num processo quase-estático, podemos escrever

$$dU = T dS + f dL + \mu dN .$$

Suponha agora que a tensão seja aumentada rapidamente, de f para $f + \Delta f$, mantendo a temperatura T constante. Calcule uma expressão para a variação da entropia logo após o restabelecimento do equilíbrio. Qual a variação da entropia por mol para uma tira elástica que obedece a equação de estado $L/N = c f/T$, onde c é uma constante?

7. Considere um material magnético que obedece a lei de Curie, $m = CH/T$, onde C é uma constante positiva, H é o campo magnético aplicado (corrigido por possíveis efeitos de superfície), m é a magnetização por partícula e T , a temperatura. Num processo quase-estático, podemos escrever

$$du = T ds + H dm ,$$

onde $u = u(s, m)$ desempenha o papel de uma energia interna. Mostre que num processo infinitesimal adiabático temos a relação

$$\Delta T = \frac{CH}{c_H T} \Delta H ,$$

onde c_H é o calor específico a campo magnético constante.

8. Mostre que a entalpia de um fluido simples é uma função convexa em relação à entropia e côncava em relação à pressão.
9. Mostre que a entropia por mol, $s = s(u, v)$, é uma função côncava das suas variáveis. Note que isso pode ser estabelecido por meio do cálculo do sinal da forma quadrática

$$d^2s = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} (du)^2 + \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} du dv + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} (dv)^2 .$$