

5. Consequências da existência da entropia

Bernhard Lesche

5.1 A relação fundamental e as equações de estado

A primeira lei da termodinâmica permitiu definir a energia interna e consequentemente o calor. Usamos a primeira lei para definir a forma diferencial do calor reversível

$$\bar{Q} = dU - \bar{W} \quad (5.1.1)$$

Esta forma diferencial entra na definição da entropia. Temos para sistemas sem paredes adiabáticas internas

$$dS = \frac{\bar{Q}}{T} = \frac{1}{T} dU - \frac{1}{T} \bar{W} \quad (5.1.2)$$

Com as variáveis de trabalho X_k , podemos escrever a forma diferencial do trabalho reversível como

$$\bar{W} = \sum_k w_k dX_k \quad (5.1.3)$$

onde os w_k são funções de estado. Inserindo (5.1.3) em (5.1.2), obtemos

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum_k \frac{w_k}{T} dX_k \quad (5.1.4)$$

Existem processos que alteram U sem alterar as variáveis de trabalho. Se um sistema tem $n-1$ variáveis de trabalho X_1, X_2, \dots, X_{n-1} independentes, as n variáveis $U, X_1, X_2, \dots, X_{n-1}$ são independentes. No capítulo de introdução, afirmamos que a termodinâmica introduz apenas duas grandezas novas: a energia interna U e a entropia S . Por enquanto trabalhamos apenas com sistemas que não podem trocar matéria com o ambiente. Chamaremos este tipo de sistema de *fechados*. Da equação (5.1.4) podemos então concluir que para a descrição termodinâmica de um sistema fechado com $n-1$ variáveis de trabalho X_1, X_2, \dots, X_{n-1} independentes, as n variáveis $U, X_1, X_2, \dots, X_{n-1}$ formam um sistema de coordenadas amplo suficiente para a descrição termodinâmica do sistema. Esta conclusão usa o seguinte argumento: se tivesse mais coordenadas Y_1, Y_2, \dots, Y_M os coeficientes das diferenciais dY_1, dY_2, \dots, dY_M na expressão da diferencial dS seriam zero:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum_k \frac{w_k}{T} dX_k + 0 \cdot dY_1 + 0 \cdot dY_2 + \dots + 0 \cdot dY_M \quad (5.1.5)$$

Com o teorema de Clairaut e Schwarz, podemos então concluir que todos os outros coeficientes $1/T, w_1/T, \dots, w_{n-1}/T$ são independentes das coordenadas Y_1, Y_2, \dots, Y_M . Estas coordenadas podem até existir, mas com as grandezas $S, T, U, X_1, X_2, \dots, X_{n-1}, w_1, \dots, w_{n-1}$ teremos um conjunto autosuficiente e dentro dele podemos trabalhar sem o uso das coordenadas Y_1, Y_2, \dots, Y_M . Estas podem ser excluídas da descrição termodinâmica. Podemos então expressar a entropia de um dado sistema como função das variáveis $U, X_1, X_2, \dots, X_{n-1}$:

$$S = S(U, X_1, X_2, \dots, X_{n-1}) \quad (5.1.6)$$

A teoria geral não pode dizer qual é a forma explícita desta função. Para um dado sistema concreto temos que determinar $S = S(U, X_1, \dots, X_{n-1})$ experimentalmente ou através de um cálculo de mecânica estatística. A forma explícita de $S = S(U, X_1, \dots, X_{n-1})$ contém toda informação sobre a termodinâmica de equilíbrio do sistema. Ela é chamada de *relação fundamental do sistema na representação de entropia*. Tendo a relação fundamental $S = S(U, X_1, \dots, X_{n-1})$, podemos especialmente calcular as grandezas $\frac{1}{T}, \frac{w_1}{T}, \dots, \frac{w_{n-1}}{T}$ como funções de $U, X_1, X_2, \dots, X_{n-1}$ simplesmente calculando as derivadas parciais de S .

As formas explícitas das relações

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{X_1, X_2, \dots, X_{n-1}} \\ \frac{w_1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial X_1} \right)_{U, X_2, \dots, X_{n-1}} \\ &\cdot \\ &\cdot \\ \frac{w_{n-1}}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial X_{n-1}} \right)_{U, X_1, X_2, \dots, X_{n-2}} \end{aligned} \quad (5.1.7)$$

são chamadas de *equações de estado na representação de entropia*.

Ao invés de expressar a entropia em função de $U, X_1, X_2, \dots, X_{n-1}$, poderíamos ter escrito também U em função das variáveis $S, X_1, X_2, \dots, X_{n-1}$. Voltando à equação (5.1.4) podemos escrever

$$dU = TdS + \sum_k w_k dX_k \quad (5.1.8)$$

e a *relação fundamental do sistema na representação de energia* é a forma explícita de

$$U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_{n-1}) \quad (5.1.9)$$

As *equações de estado na representação de energia* são as formas explícitas das relações

$$\begin{aligned} T &= T(S, X_1, X_2, \dots, X_{n-1}) \\ w_1 &= w_1(S, X_1, X_2, \dots, X_{n-1}) \\ &\cdot \\ &\cdot \\ w_{n-1} &= w_{n-1}(S, X_1, X_2, \dots, X_{n-1}) \end{aligned} \quad (5.1.10)$$

As equações de estado contêm exatamente a mesma informação sobre o sistema como a relação fundamental, já que se podem obter as equações de estado da relação fundamental via diferenciação e a relação fundamental a partir das equações de estado, via integração. Geralmente as equações de estado são mais acessíveis ao físico experimental. O físico experimental vai considerar, por exemplo, a temperatura uma grandeza mais fundamental que a entropia já que a temperatura pode ser medida por métodos mais diretos que a entropia. A relação fundamental pode ser considerada uma compactação da informação. Uma forma compacta de informação pode ser elegante, mas muitas vezes uma forma extensa da mesma informação pode ser mais útil. A descrição de um sistema via equações de estado é na verdade redundante. Com o teorema de Clairaut e Schwarz podemos concluir que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial w_k}{\partial S}\right)_X &= \left(\frac{\partial T}{\partial X_k}\right)_{S, X_{-k}} \\ \left(\frac{\partial w_k}{\partial X_j}\right)_{S, X_{-j}} &= \left(\frac{\partial w_j}{\partial X_k}\right)_{S, X_{-k}} \end{aligned} \quad (5.1.11)$$

onde o índice X_{-k} significa que os X com índices diferentes de k são constantes. Estas são relações entre as equações de estado mostrando que elas não são completamente independentes. Relações do tipo (5.1.11) são uns dos principais resultados da termodinâmica de equilíbrio. Elas relacionam grandezas que aparentam ser completamente independentes.

Mais tarde veremos ainda outras representações além da representação da entropia e da energia. Para um fluido simples, obtemos na representação da entropia T e P em função de U e V .

$$T = T(U, V) \quad \text{e} \quad P = P(U, V) \quad (5.1.12)$$

Mas normalmente são usadas no lugar das equações (5.1.12) uma relação entre T , P e V e uma que expressa U como função de T e V .

$$f(T, P, V) = 0 \quad (5.1.13)$$

$$U = U(T, V) \quad (5.1.14)$$

A equação de estado (5.1.13) é chamado *equação térmica* e a equação (5.1.14) é chamada *equação calórica*. Como vimos acima, esta segunda equação de estado não pode ser completamente independente da primeira. Temos para um fluido simples

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (5.1.15)$$

Tendo o objetivo de relacionar as equações (5.1.13) e (5.1.14), é obviamente útil expressar dS nas coordenadas T e V , que são as coordenadas usadas na equação (5.1.14):

$$\begin{aligned}
dS &= \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \right) + \frac{P}{T} dV = \\
&= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right) dV
\end{aligned} \tag{5.1.16}$$

Agora podemos aplicar o teorema de Clairaut e Schwarz e obtemos

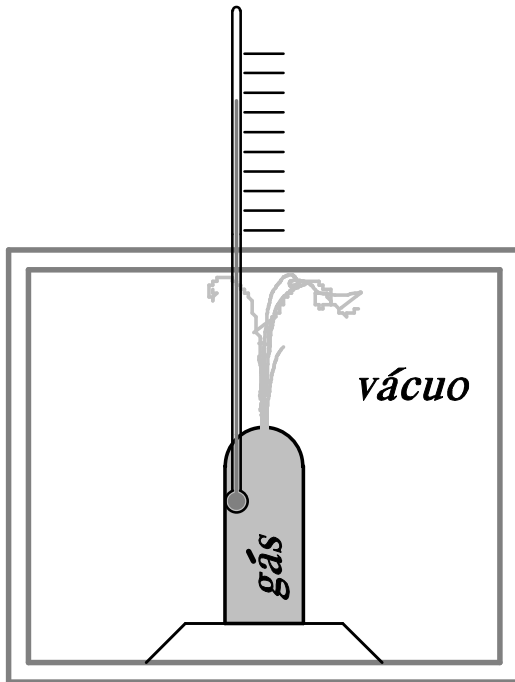
$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \right) = -\frac{1}{T^2} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \tag{5.1.17}$$

Novamente com o teorema de Clairaut e Schwarz podemos cancelar o lado esquerdo contra o segundo termo do lado direito. Do resto obtemos uma expressão para $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ que envolve apenas grandezas da equação térmica:

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P} \tag{5.1.18}$$

Esta relação entre equação térmica e calórica é o primeiro resultado surpreendente que conseguimos deduzir da segunda lei da termodinâmica. Historicamente $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ foi medido por Gay-Lussac para gases em condições de gás ideal. O resultado experimental poderia ter sido previsto com a segunda lei da termodinâmica. Ou interpretando o resultado inversamente, a experiência de Gay-Lussac é um teste da segunda lei da termodinâmica. Na experiência de Gay-Lussac um gás dentro de um recipiente *A* é deixado escapar livremente dentro de um recipiente *B* que continha o recipiente *A* e vácuo. O recipiente *B* é isolado adiabaticamente do ambiente do sistema. O gás não troca nem trabalho nem calor com o ambiente nesta experiência. Por tanto *U* é constante no processo. Observou-se que a temperatura que se estabelece depois do processo é igual à temperatura inicial do gás. Daí concluímos $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ para os gases usados na experiência.

Fig. 5.1 Experiência de Gay-Lussac



5.2 Exemplos de rela\u00e7\u00f5es fundamentais e das equa\u00e7\u00f5es de estado

a) O g\u00e1s ideal

Em estados de baixa densidade e alta temperatura, todos os gases obedecem \u00e0 equa\u00e7\u00e3o de estado (t\u00e9rmico)

$$PV = NRT \quad (5.2.1)$$

onde N \u00e9 a quantidade de g\u00e1s e R \u00e9 a constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ Joule}/(\text{mol} \times \text{Kelvin})$). A quantidade N \u00e9 uma grandeza dimensional cuja unidade pode ser a part\u00edcula ou o mol. Para uma descri\u00e7\u00e3o termodin\u00e2mica completa, precisamos de mais uma equa\u00e7\u00e3o de estado que envolva a energia interna. Mas como vimos na sec\u00e7\u00e3o anterior esta equa\u00e7\u00e3o de estado n\u00e3o \u00e9 completamente independente da equa\u00e7\u00e3o (5.2.1). Vale a equa\u00e7\u00e3o (5.1.18):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (5.1.18)$$

Com a equa\u00e7\u00e3o (5.2.1) obtemos:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{NR}{V}\right) - P = P - P = 0 \quad (5.2.2)$$

Este valor coincide com o resultado da experiência de Gay-Lussac. Para determinar U , basta então conhecer $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$. Com o teorema de Clairaut e Schwarz e com (5.2.2), temos

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V = 0 \quad (5.2.3)$$

Então para um gás ideal $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ só pode ser uma função da temperatura: $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V(T)$.

Mais tarde veremos detalhadamente qual o significado físico desta função. $C_V(T)$ pode ser determinado experimentalmente ou pode ser calculado com a mecânica estatística. Por exemplo, para os gases nobres, $C_V(T)$ é constante e tem o valor de $3RN/2$. Para gases moleculares, há uma dependência com a temperatura. A figura 5.2 mostra um gráfico de $C_V(T)/N$ de oxigênio (O_2) e hélio (He). Como C_V/N tem a mesma dimensão da constante dos gases, é prático usar R como unidade e mostrar o quociente adimensional C_V/NR . Os dados foram obtidos com experimentos feitos à pressão atmosférica. Este detalhe seria irrelevante se os gases fossem realmente ideais. Pois neste caso C_V dependeria somente da temperatura¹. Na realidade o comportamento de oxigênio (O_2) e hélio (He) no intervalo de temperatura mostrado no gráfico e com pressões na ordem de uma atmosfera não difere muito do comportamento de gás ideal. (Os desvios relativos da densidade ficam na ordem de 1% a 2%)

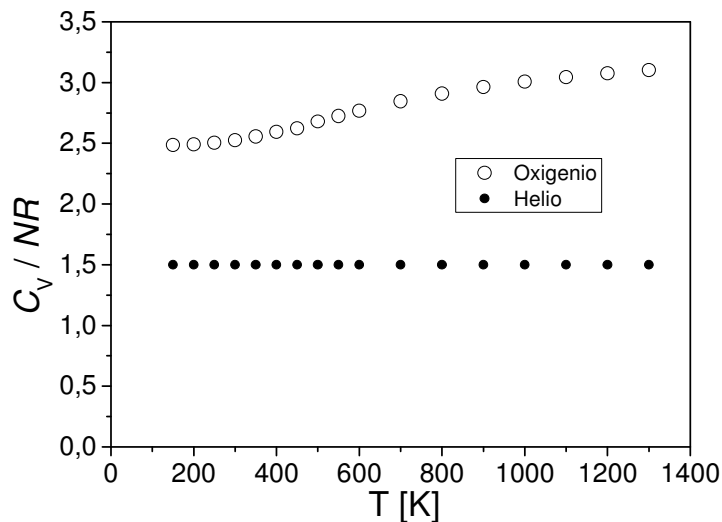


Fig. 5.2 Exemplo de C_V para os gases O_2 e He.

¹ A mesma situação seria válida no caso do gás de van der Waals.

Obtemos U integrando $C_V(T)$ a partir de uma temperatura de referência T_r :

$$U(T) = U_0 + \int_{T_r}^T C_V(T') dT' \quad (5.2.4).$$

Para calcular a relação fundamental do gás, vamos calcular a entropia primeiramente em função de T e V . A diferencial dS é:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV = \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}_{=0} dV \right) + \frac{P}{T} dV = \\ &= \frac{C_V}{T} dT + \frac{NR}{V} dV \end{aligned} \quad (5.2.5).$$

O coeficiente de dT depende apenas de T e o coeficiente de dV depende apenas de V . Então podemos integrar (5.2.5) sem ter que escolher um caminho de integração e obtemos para a entropia:

$$S(T, V) = S_0 + \int_{T_r}^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' + NR \ln \frac{V}{V_r} \quad (5.2.6).$$

Para a construção da relação fundamental na representação de entropia, teríamos que resolver a equação (5.2.4) para a temperatura $T = T(U)$ e substituir este resultado na equação (5.2.6) para obtermos S em função de U e V . Faremos isto aqui para o caso de um gás nobre. Para um gás nobre, as equações (5.2.4) e (5.2.6) tomam a forma:

$$U(T) = U_0 + \frac{3}{2} NR (T - T_r) \quad (5.2.7)$$

e

$$S(T, V) = S_0 + \frac{3}{2} NR \ln \frac{T}{T_r} + NR \ln \frac{V}{V_r} \quad (5.2.8)$$

Solvendo (5.2.7) para T e substituindo o resultado na equação (5.2.8), obtemos a relação fundamental na representação de entropia para um gás nobre

$$S(U, V) = S_0 + \frac{3}{2} NR \ln \frac{T_r + \frac{2(U - U_0)}{3NR}}{T_r} + NR \ln \frac{V}{V_r} \quad (5.2.9)$$

Exercício: Obtenha as equações de estado a partir da equação (5.2.9).

Exercício: Desenhe as isotermas ($T = const.$) e as adiabáticas (curvas que descrevem processos reversíveis e adiabáticas) no diagrama P - V .

Exercício: Calcule a relação fundamental na representação de energia a partir da equação (5.2.9).

Exercício: C_V para o gás O_2 na faixa $100K \leq T \leq 1300K$ pode ser aproximadamente descrito com a seguinte fórmula:

$$C_V(T) \approx NR \times \left\{ 2,5 + \left(\frac{\Omega}{T [\exp\{\Omega/2T\} - \exp\{-\Omega/2T\}]} \right)^2 \right\} \quad (5.2.10)$$

com $\Omega = 2785 K$.

O ajuste dos dados com esta curva é mostrado na figura 5.3

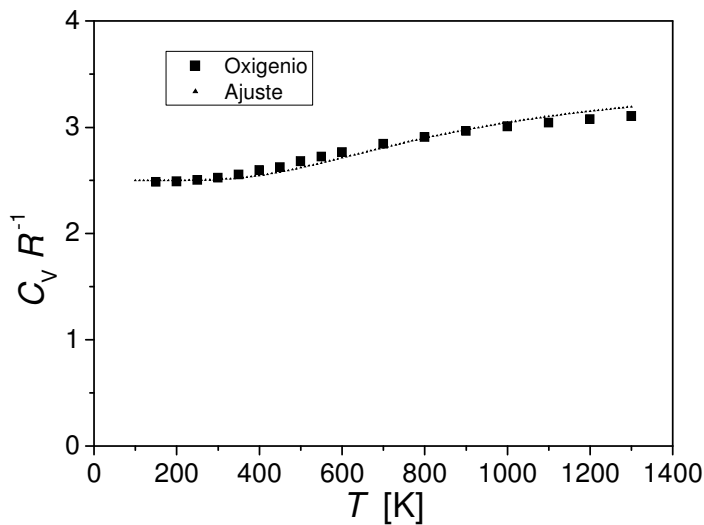


Fig. 5.3 C_V para o gás O_2 na faixa $100K \leq T \leq 1300K$ com ajuste analítico.

Supondo que este gás possa ser tratado como gás ideal, calcule a entropia do gás. (Use métodos numéricos).

b) O gás de van der Waals

Uma descrição de gases além do regime ideal que é pelo menos qualitativamente correta é dada pela equação de estado de van der Waals:

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = NRT \quad (5.2.11)$$

onde a e b são constantes características do gás. Esta equação pode ser motivada por modelos microscópicos. A constante b é proporcional ao volume ocupado pelas moléculas. Na aproximação de gás ideal a ausência desta constante corresponde a uma descrição do gás como um conjunto de moléculas puntiformes. Para baixas densidades ($V/N \rightarrow \infty$) a constante b é obviamente desprezível. O termo proporcional à a tem sua origem na interação de van der Waals entre as moléculas.

Com o resultado (5.1.18), podemos agora determinar a forma geral da energia interna do gás de van der Waals. Aplicando $(\partial/\partial T)_V$ em ambos os lados da equação (5.2.11) obtemos

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{NR}{V - Nb} \quad (5.2.12).$$

Substituindo (5.2.12) em (5.1.18), obtemos

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{N^2 a}{V^2} \quad (5.2.13).$$

Chamaremos de novo $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ de C_V e calculamos $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$ com o teorema de Clairaut e Schwarz e com a equação (5.2.13)

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) = \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{N^2 a}{V^2}\right)_V = 0 \quad (5.2.14).$$

Então C_V só pode ser uma função da temperatura. Juntando este resultado com a equação (5.2.13), podemos escrever a diferencial da energia interna do gás de van der Waals

$$dU = C_V(T) dT + \frac{N^2 a}{V^2} dV \quad (5.2.15).$$

Exercício: Determine U e S para o caso $C_V = const.$.

c) Gases reais descritos com a expansão virial.

Em 1901 Heike Kamerlingh Onnes propôs uma generalização da lei dos gases perfeitos para se descreverem gases não ideais usando uma expansão em série de potências da densidade:

$$P = RT \times \frac{N}{V} + RT \times \left\{ B_2(T) \left(\frac{N}{V}\right)^2 + B_3(T) \left(\frac{N}{V}\right)^3 + \dots \right\} \quad (5.2.16)$$

Os coeficientes B são chamados de *coeficientes viriais* e a fórmula é chamada de *expansão virial*. O nome virial vem do latim: *vis pl. vires substantivo feminino* = força. Esta fórmula permite descrever gases também para baixas temperaturas e altas densidades. Mais tarde Joseph Edward Mayer mostrou que esta expansão resulta da mecânica estatística naturalmente. A figura 5.4 mostra um exemplo do coeficiente B_2 no gás H_2 .

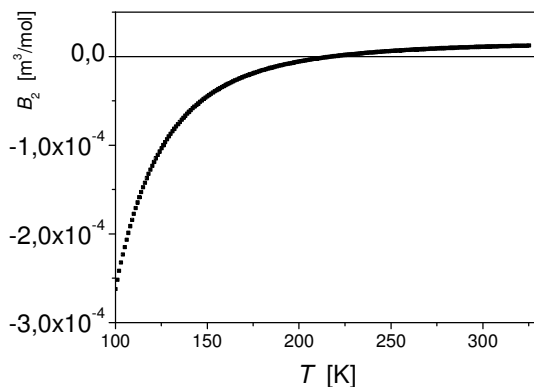


Fig. 5.4 B_2 para H_2 (dados tomados de R.D. McCarty, L.A. Weber Nat. Bur. Sand. USA Technical Note 617 (1972))

Exercício: use os raciocínios desenvolvidos para as outras equações de estado para avaliar como C_V varia com a densidade. Determine também a discrepância percentual de N/V do H_2 em relação à previsão com $PV = NRT$ para temperatura ambiente e uma atmosfera de pressão.

d) O gás de fótons

Se mantermos as paredes de uma cavidade a uma temperatura T , o interior da cavidade ficará preenchido com radiação eletromagnética em equilíbrio com as paredes. Esta radiação é isotrópica e todas as características espectrais são determinadas pela temperatura da cavidade. Este gás de fótons difere dos gases de moléculas porque o número de fótons não é conservado. Fótons são emitidos e absorvidos nas paredes e o número de fótons é determinado pelo volume e pela temperatura da cavidade.

Da eletrodinâmica sabemos que uma radiação isotrópica exerce uma pressão de radiação

$$P = \frac{U}{3V} \quad (5.2.17)$$

A energia interna do gás de fótons é obviamente proporcional ao volume da cavidade e o fator de proporcionalidade só pode ser uma função da temperatura:

$$U = V \cdot u(T) \quad (5.2.18)$$

Com a equação (5.1.18), podemos concluir:

$$u = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = T \frac{u'}{3} - \frac{u}{3}$$

ou

$$4u = Tu'$$

Esta é uma equação diferencial para u que obviamente tem a solução geral

$$\boxed{u = b T^4} \quad (5.2.20)$$

Resulta que a constante b não depende das propriedades da cavidade, mas ela é uma constante universal ($b = 7,56591 \cdot 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4}$). A formula (5.2.20) é a famosa lei de Stefan-Boltzmann.

Exercício (não de termodinâmica): Mostre que b é relacionado com a constante de Stefan-Boltzmann da seguinte forma: $b = 4\sigma/c$. Depois verifique os valores.

Exercício: Determine a entropia do gás de fótons como função de U e V .

e) Uma amostra ferromagnética acima da temperatura de Curie

Recordamos a equação (4.3.17) que da a forma diferencial do trabalho reversível de magnetização

$$\bar{W} = B_0 \cdot dM \quad (5.2.21)$$

Acima da temperatura de Curie, podemos aplicar esta formula também a substâncias ferromagnéticas. Para estas temperaturas o processo de magnetização não tem os saltos de Barkhausen que tornam a magnetização um processo irreversível. Com a equação (5.1.2) obtemos

$$dS = \frac{1}{T}(dU - B_0 \cdot dM) \quad (5.2.22).$$

Escrevendo esta diferencial nas coordenadas M e T , obtemos

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_M dT + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_T - B_0 \right) dM \quad (5.2.23)$$

Podemos aplicar o teorema de Clairaut e Schwarz nos coeficientes das diferenciais dM e dT :

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial M \partial T} \right) = -\frac{1}{T^2} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_T - B_0 \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial M} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_M \quad (5.2.24)$$

Aplicando novamente o teorema de Clairaut e Schwarz, podemos cancelar as derivadas segundas e obtemos um resultado análogo à equação (5.1.18):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_T = B_0 - T \left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_M \quad (5.2.25)$$

Poder-se-ia dizer: Naturalmente o campo B_0 que aplicamos externamente na amostra não depende da temperatura. Então a derivada no lado direito da equação (5.2.25) é zero. Mas cuidado! Trata-se de uma derivada parcial mantendo o momento magnético da amostra constante. Isto significa que a regra manda ajustar o campo B_0 cada vez que a temperatura da amostra muda de tal forma que M não se altere. Com esta regra, B_0 depende da temperatura!

A equação térmica de estado do material ferromagnético acima da temperatura de Curie é a lei de Curie-Weiss:

$$M = \frac{C}{T - \theta} B_0 \quad (5.2.26),$$

onde C e θ são constantes características do material. θ é a temperatura de Curie. De (5.2.25) calculamos

$$\left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_M = \frac{M}{C} \quad (5.2.27).$$

Podemos inserir esta derivada na equação (5.2.25) e podemos usar a equação de estado (5.2.26) para calcular:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_T = -\frac{\theta M}{C} \quad (5.2.28).$$

Estamos prontos para escrever a diferencial da energia interna:

$$dU = -\frac{\theta M}{C} dM + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_M dT \quad (5.2.29)$$

Com o teorema de Clairaut e Schwarz, concluímos que $\frac{\partial^2 U}{\partial M \partial T} = 0$ e que $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_M$ é apenas uma função de T . Com isso podemos integrar a diferencial (5.2.29) para obter a forma geral da energia interna de uma substância ferromagnética acima da temperatura de Curie:

$$U = -\frac{\theta}{2C} M^2 + f(T) \quad (5.2.30)$$

A função $f(T)$ tem que ser determinada experimentalmente ou ser calculada com modelos microscópicos.

Exercício: Calcule S para funções $f(T)$ simples.

5.3 Capacidades térmicas, compressibilidades, coeficiente de dilatação e coeficiente de tensão

Num processo que altera a temperatura de um sistema por um valor infinitesimal δT define-se a *capacidade térmica do sistema relativo ao processo* como

$$C_{\text{processo}} = \frac{Q}{\delta T} \quad (5.3.1)$$

onde Q é o calor recebido durante o processo. Especialmente interessam processos reversíveis que prosseguem ao longo de um vetor infinitesimal $\vec{a} = \overline{\delta T = \epsilon \backslash \text{direção}}$. Neste caso a capacidade térmica do sistema relativo ao processo é determinada de maneira única pelo sistema e pela direção do vetor \vec{a} . Temos

$$C_{\text{direção}} = \bar{Q} \left[\frac{1}{\epsilon} \overline{\delta T = \epsilon \backslash \text{direção}} \right] \quad (5.3.2)$$

Dependendo da direção do vetor \vec{a} , podemos ter capacidades térmicas positivas ou negativas. A fig. 5.5 mostra as formas diferenciais \bar{Q} e dT e os setores de direções que correspondem a capacidades térmicas positivas e negativas. Nas direções positivas Q e δT têm o mesmo sinal e nas direções negativas eles têm sinais opostos.

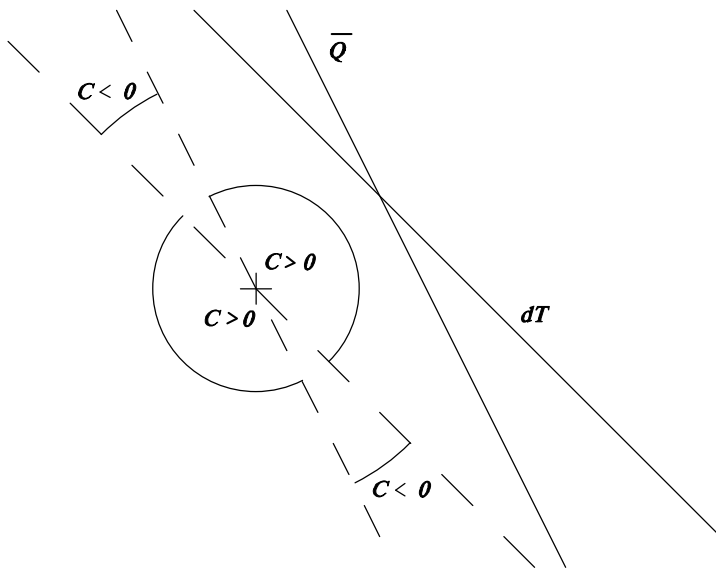


Fig. 5.5 As direções de capacidade térmica positiva e negativa são determinadas pelas formas diferenciais \bar{Q} e dT .

Como $\bar{Q} = T dS$ e $T > 0$, poderíamos ter usado dS no lugar de \bar{Q} na figura 5.4. Então podemos caracterizar as direções de C positivo e negativo pelas *isotermas* ($T=const.$) e as subvariedades de $S=const.$. As subvariedades que são caracterizadas pela constância da entropia são chamadas *adiabáticas*.

Na figura 5.6 temos as direções de C positivo e negativo junto com isotermas e adiabáticas de um fluido.

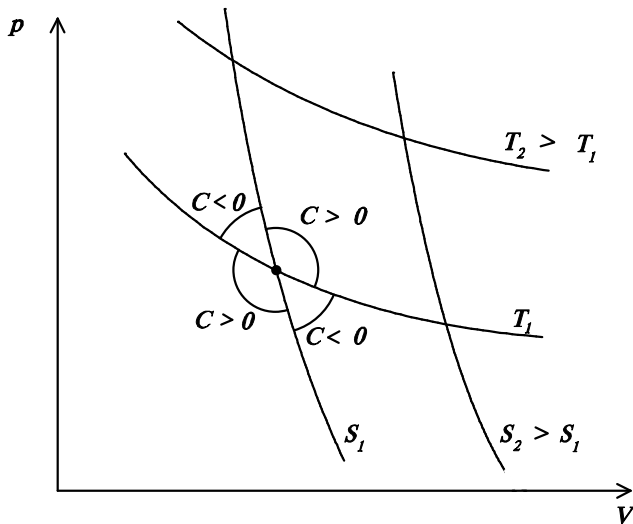


Fig. 5.6 As direções de capacidade térmica positiva e negativa são determinadas pelas isotermas e adiabáticas.

Para um fluido as capacidades térmicas a volume constante e a pressão constante são de especial interesse:

$$C_V = \bar{Q} \left[\frac{1}{\epsilon} \overline{\delta T = \epsilon \backslash V} \right] \quad (5.3.3)$$

$$C_P = \bar{Q} \left[\frac{1}{\epsilon} \overline{\delta T = \epsilon \backslash P} \right] \quad (5.3.4)$$

C_V é geralmente mais difícil de se medir que C_P (para se manter um volume constante precisa-se de paredes rígidas). Por outro lado C_V é geralmente mais fácil de se calcular a

partir da mecânica estatística. Cálculos de mecânica estatística são geralmente feitos com um volume V bem definido, e C_V é diretamente relacionado com a energia do sistema: temos com $\bar{W} = -P dV$ (para um fluido simples desprezando a tensão superficial)

$$\bar{Q} = dU + PdV \quad (5.3.5).$$

Aplicando ambos os lados de (5.3.5) no vetor $\epsilon^{-1} \overline{\delta T} = \epsilon \backslash V$, obtemos usando a 2.4.10

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (5.3.6).$$

Como C_V é mais acessível para o teórico e C_P é mais fácil de se medir, é então interessante relacionar C_V com C_P . Primeiramente podemos observar que a forma diferencial do calor reversível pode ser escrita com C_V e C_P . Escrevendo \bar{Q} de forma genérica como

$$\bar{Q} = q_P dP + q_V dV \quad (5.3.7)$$

e aplicando ambos os lados de (5.3.7) no vetor $\epsilon^{-1} \overline{\delta T} = \epsilon \backslash V$, obtemos com 2.4.10

$$C_V = q_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (5.3.8).$$

Da mesma forma podemos aplicar (5.3.7) no vetor $\epsilon^{-1} \overline{\delta T} = \epsilon \backslash P$ e obtemos

$$C_P = q_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (5.3.9).$$

Podemos resolver (5.3.8) e (5.3.9) para q_P e q_V e substituir os resultados na equação (5.3.7) utilizando ainda 2.5.4:

$$\bar{Q} = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \quad (5.3.10)$$

Esta é a forma diferencial do calor reversível de um fluido nas coordenadas P e V . Vamos ainda transformar esta forma diferencial nas coordenadas T e V . Com

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \quad (5.3.11)$$

obtemos

$$\bar{Q} = C_V dT + (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \quad (5.3.12).$$

Por outro lado temos com $\bar{W} = -P dV$ e com a definição de \bar{Q}

$$\bar{Q} = dU - \bar{W} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} dV \quad (5.3.13)$$

Com a segunda lei da termodinâmica, podemos agora expressar $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ em termos de grandezas da equação de estado térmico, utilizando a equação (5.1.18):

$$\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right\} = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (5.1.18)$$

e obtemos

$$\bar{Q} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (5.3.14).$$

Comparando a equação (5.3.14) com a (5.3.12) e utilizando o fato de que os vetores duais dT e dV são linearmente independentes, podemos concluir que

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (5.3.15)$$

e

$$(C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (5.3.16).$$

A equação (5.3.15) é simplesmente o resultado (5.3.6) que obtivemos acima aplicando a forma diferencial do calor reversível diretamente no vetor $\varepsilon^{-1} \overline{\delta T} = \varepsilon \backslash V$. A equação (5.3.16) é uma consequência da existência da entropia. Ela relaciona, como a equação (5.1.18), grandezas calóricas (C_p e C_V) com grandezas térmicas. Convém juntar as grandezas térmicas num lado da equação:

$$\boxed{(C_p - C_V) = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \quad (5.3.17)$$

A derivada $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ é relacionada com uma grandeza chamada *coeficiente de tensão isocórico*

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (5.3.18)$$

Esta grandeza é de difícil acesso experimental porque teríamos que medir o aumento da pressão a volume constante. Para líquidos a constância do volume pode significar uma exigência limitante sobre a rigidez das paredes do recipiente que contém o líquido. Por este motivo, vamos eliminar a derivada $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ da equação (5.3.17). Com a equação 2.5.7 temos:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1 \quad (5.3.19)$$

Com isso a equação (5.3.17) toma a forma

$$C_p - C_V = T \frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2}{-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \quad (5.3.20).$$

Podemos escrever esta equação com a *compressibilidade isotérmica*

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (5.3.21)$$

e com o *coeficiente de expansão*

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5.3.22)$$

na forma

$$\boxed{C_p - C_V = T \frac{V\alpha^2}{\kappa_T}} \quad (5.3.23).$$

Mais tarde mostraremos que κ_T é sempre positivo. Então podemos concluir que $C_p \geq C_V$ sempre.

Exercício: Mostre que para a capacidade térmica $C_{\text{direção}}$ da equação (5.3.2) vale

$$C_{\text{direção}} - C_V = \frac{C_p - C_V}{1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{\text{direção}}} \quad (5.3.24)$$

Das propriedades das capacidades térmicas C_p e C_V podemos concluir propriedades importantes das isotermas e adiabáticas de um fluido:

Teorema:

Se $C_V > 0$ e $C_p - C_V > 0$, então as isotermas e adiabáticas no diagrama P - V têm inclinação negativa e as adiabáticas são mais íngremes.

$$\left(\text{Isto é } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0\right)$$

Bernhard Lesche

Demonstração: Com a equação (5.3.20), temos

$$C_p - C_v = -T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (5.3.25).$$

Então com a hipótese $C_p - C_v > 0$ segue $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$. Com $C_v > 0$ e $C_p - C_v > 0$ temos $C_p / C_v > 1$. Temos

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{TdS \left[\epsilon^{-1} \overrightarrow{\delta T} = \epsilon \backslash \vec{P} \right]}{TdS \left[\epsilon^{-1} \overrightarrow{\delta T} = \epsilon \backslash \vec{V} \right]} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \quad (5.3.26).$$

Multiplicando esta equação com $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ e usando $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$ (eq. 2.5.7 e 2.5.4), obtemos

$$\frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}_{a} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \quad (5.3.27).$$

Aplicando duas vezes a equação 2.5.4, obtemos

$$\frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V}_a \quad (5.3.28),$$

e mais uma vez a equação 2.5.7

$$\boxed{\frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S} \quad (5.3.29).$$

Com $C_p / C_v > 1$ obtemos finalmente $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$.

Com esta demonstração obtivemos mais uma relação importante: a equação (5.3.29). Podemos escrevê-la também com a *compressibilidade isentrópica*

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (5.3.30)$$

e com a compressibilidade isotérmica na forma

$$\kappa_S = \frac{C_v}{C_p} \kappa_T \quad (5.3.31).$$

Exercício: mostre a seguinte equação:

$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{TV\alpha^2}{C_P} \quad (5.3.32).$$

Exercício. Calcule $C_P - C_V$ para o gás ideal e para o gás de van der Waals.

Exercício: construa isotermas para o gás de van der Waals e faça gráficos num computador.

Exercício. Calcule as adiabáticas de um gás ideal numa região onde $C_V \approx \text{const.}$.