

## 7. Condições de equilíbrio e potenciais termodinâmicos

### 7.1 Sistemas adiabaticamente isolados

No capítulo 5, exploramos a parte do teorema de Clausius que é formulada como equação, a saber a equação 4.6.9. Aqui utilizaremos também a desigualdade de Clausius. Começaremos com a forma de desigualdade mais simples, que é a

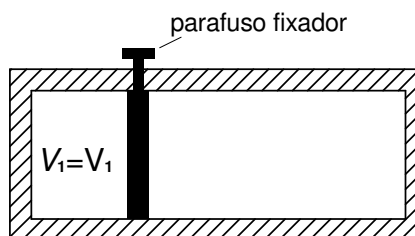
$$S_{fim} \geq S_{in} \quad \text{para processos adiabáticos} \quad (7.1.1).$$

Imaginamos então um sistema adiabaticamente isolado. Os estados de equilíbrio deste sistema são definidos com certos vínculos externos impostos sobre o sistema. Podemos, por exemplo, impor externamente que o volume  $V_1$  de uma subdivisão num cilindro tenha um determinado valor  $V_1$  como mostra a figura 7.1.

Fig. 7.1 Sistema adiabaticamente isolado dividido em dois volumes. O valor do volume 1 é mantido fixo com um parafuso que prende o êmbolo que separa os volumes.

Lesche

Os vínculos dependem de parâmetros (no nosso exemplo o volume 1 seria um parâmetro) que entram na descrição do estado do sistema e podem ser usados como coordenadas no espaço de estados. Para todos estados de equilíbrio podemos determinar a função de estado  $S$ . Agora vamos relaxar alguns dos vínculos impostos. Por exemplo, podemos soltar o parafuso e permitir que o êmbolo possa se deslocar dentro do cilindro da figura 7.1. Em relação ao novo sistema de vínculos nem todos os pontos do antigo espaço de estados de equilíbrio serão estados de equilíbrio. Em geral ao relaxar os vínculos o sistema executará algum processo até encontrar um estado que será um estado de equilíbrio em relação ao novo conjunto de vínculos. Os novos estados de equilíbrio formam algum subconjunto do antigo espaço de estados. A desigualdade (7.1.1) pode ser usada para caracterizar este subconjunto.



Antes de resolver este problema com a desigualdade (7.1.1), vamos visualizar a situação geométrica no espaço de estados. Os antigos vínculos são capazes de fixar o estado do sistema de maneira única. Com um espaço de estados de  $n$  dimensões, temos  $n$  parâmetros caracterizando os vínculos. O novo conjunto de vínculos é mais fraco e é caracterizado com apenas  $k < n$  parâmetros. Vamos escolher as coordenadas do espaço de estados de tal forma que as primeiras  $k$  coordenadas caracterizem o conjunto novo de vínculos. Para cada escolha concreta de vínculos do novo sistema, fixamos então os valores das coordenadas  $x_1, \dots, x_k$  enquanto os valores das coordenadas  $x_{k+1}, \dots, x_n$  ficam indeterminados. Com os valores de  $x_1, \dots, x_k$  fixos,  $x_1 = x_1, \dots, x_k = x_k$ , o sistema pode mover-se numa sub-variedade  $\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$  de  $n - k$  dimensões. Escrevemos aqui as coordenadas (que são funções) com letras cursivas  $x_1, \dots, x_k$  e determinados valores destas coordenadas com letras comuns  $x_1, \dots, x_k$ .

$$\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k] = \left\{ (\xi_1, \dots, \xi_n)_{\text{coord. } x} \mid \xi_1 = x_1, \dots, \xi_k = x_k \right\} \quad (7.1.2)$$

Com a notação  $(\xi_1, \dots, \xi_n)_{\text{coord. } x}$ , queremos dizer: o estado que, no sistema de coordenadas  $x$ , tem os valores de coordenadas  $\xi_1, \dots, \xi_n$ .

O estado se moverá nesta subvariedade até encontrar um ponto de equilíbrio em relação ao novo conjunto de vínculos. Para cada  $k$ -upla de valores  $x_1, \dots, x_k$  obtemos assim um estado selecionado. Estes estados selecionados formam uma subvariedade  $\mathcal{E}$  de  $k$  dimensões.  $\mathcal{E}$  seria o novo espaço de estados de equilíbrio em relação ao conjunto fraco de vínculos. A figura 7.2 ilustra esta situação para  $n=2$  e  $k=1$ . O leitor deve tentar imaginar ou desenhar situações parecidas com  $n=3$  e  $k=1$  e com  $n=3$  e  $k=2$ .

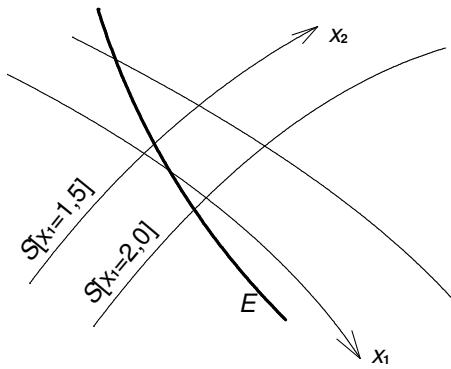


Fig. 7.2 Subvariedades  $\mathcal{S}[x_1]$  que correspondem a um valor de  $x_1 = \text{const.}$ . Exemplos  $x_1 = 1,5$  e  $x_1 = 2,0$ . Um certo ponto de  $\mathcal{S}[x_1]$  seria o novo estado de equilíbrio sob o vínculo fraco  $x_1 = \text{const.}$ . Este ponto é a intersecção de  $\mathcal{S}[x_1]$  com a subvariedade  $\mathcal{E}$ .

Agora vamos ver como o sistema se move "dentro" das subvariedades  $\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$  de  $n - k$  dimensões.

Botamos a palavra *dentro* entre aspas. Na verdade o sistema não precisa ficar dentro de  $\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$  durante o processo que leva o sistema ao novo equilíbrio. Os novos vínculos impõem os valores de  $x_1, \dots, x_k$ , mas o sistema pode sair do antigo espaço de  $n$  dimensões. Então com "dentro" queremos dizer que os estados inicial e final são elementos de  $\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$ . A segunda lei da termodinâmica pede que os estados inicial e final do movimento satisfaçam a desigualdade (7.1.1). Então podemos concluir que o sistema não pode mais sair do seu estado quando este for um que maximize a entropia dentro da subvariedade  $\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$ . Temos então a condição:

Se o estado  $e = (x_1, \dots, x_k, x_{k+1}^e, \dots, x_n^e)_{\text{coord. } x} \in \mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$  tiver uma entropia maior que todos os estados de  $\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$ , ele é um estado de equilíbrio em relação ao novo sistema de vínculos.

Na tarefa de procurar o máximo de entropia na subvariedade  $\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$ , ajuda o seguinte critério que funciona para vínculos que não envolvam desigualdades:

Se o estado  $e = (x_1, \dots, x_k, x_{k+1}^e, \dots, x_n^e)_{\text{coord. } x} \in \mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$  tiver uma entropia maior que todos os estados de  $\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$ , a variação infinitesimal  $\delta S = dS(e)[\vec{a}]$  para qualquer vetor infinitesimal  $\vec{a} \in T_{(x_1, \dots, x_k, x_{k+1}^e, \dots, x_n^e)_{\text{coord. } x}}$  que é tangente à subvariedade  $\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$  é necessariamente nula. Isto é

$$dS(e)[\vec{a}] = 0 \quad \text{para todo } \vec{a} \text{ do tipo } \vec{a} = \overline{\dots \setminus x_1, x_2, \dots, x_k} \quad (7.1.3).$$

A figura 7.3 ilustra esta situação.

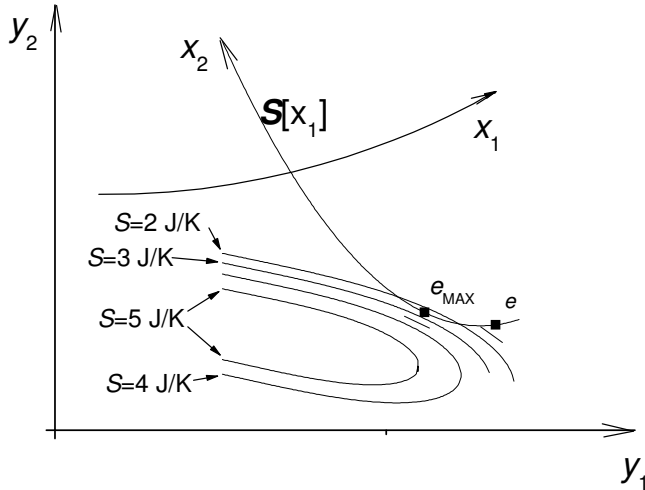


Fig. 7.3 Curvas de nível de uma função \$S\$ e uma subvariedade \$\mathcal{S}[x\_1]\$. Nesta subvariedade são marcados dois pontos \$e\_{MAX}\$ e \$e\$ e \$dS\$ é indicado nestes pontos. No ponto \$e\_{MAX}\$ que maximiza \$S\$ dentro de \$\mathcal{S}[x\_1]\$ o \$dS\$ é alinhado com o espaço tangente de \$\mathcal{S}[x\_1]\$. Lesche

\$dS(e)[\vec{a}] = 0\$ para todo \$\vec{a}\$ do tipo \$\vec{a} = \overline{\dots \setminus x\_1, x\_2, \dots, x\_k}\$ quer dizer que o vetor dual \$dS(e)\$ está alinhado com o espaço tangente de \$\mathcal{S}[x\_1, \dots, x\_k]\$ no ponto \$(x\_1, \dots, x\_k, x\_{k+1}^e, \dots, x\_n^e)\_{\text{coord. } x}\$. Os vetores duais alinhados com o espaço tangente de \$\mathcal{S}[x\_1, \dots, x\_k]\$ no ponto \$(x\_1, \dots, x\_k, x\_{k+1}^e, \dots, x\_n^e)\_{\text{coord. } x}\$ formam um subespaço vetorial com \$k\$ dimensões e os vetores duais \$dx\_1(e), \dots, dx\_k(e)\$ formam uma base neste espaço. A figura 7.4 mostra um exemplo com \$n=3\$ e \$k=2\$.

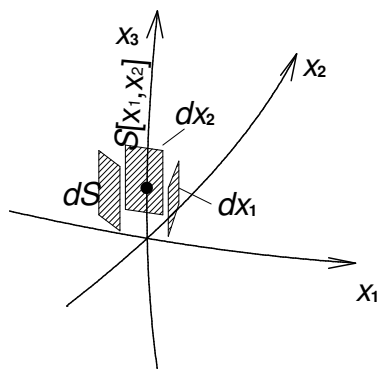


Fig. 7.4 Vetores duais alinhados com o espaço tangente de uma subvariedade unidimensional num espaço de três dimensões. O ponto \$e\$ com entropia máxima na subvariedade \$\mathcal{S}[x\_1, x\_2]\$ é marcado como bola preta e os vetores duais \$dx\_1(e)\$, \$dx\_2(e)\$ e \$dS(e)\$ são mostrados.

Então podemos escrever  $dS$  no ponto  $(x_1, \dots, x_k, x_{k+1}^e, \dots, x_n^e)_{\text{coord. } x}$  como uma combinação linear das diferenças  $dx_1, \dots, dx_k$ ;  $dS(e) = \sum_{i=1}^k \lambda_i dx_i(e)$ . Podemos então formular o critério (7.1.3) também da seguinte forma:

Se o estado  $e = (x_1, \dots, x_k, x_{k+1}^e, \dots, x_n^e)_{\text{coord. } x} \in \mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$  tiver uma entropia maior que todos os estados de  $\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$ , então existem  $k$  números  $\lambda_1, \dots, \lambda_k$  tal que  $dS(e) - \sum_{i=1}^k \lambda_i dx_i(e) = 0$ .

Os números  $\lambda_1, \dots, \lambda_k$  são chamados *multiplicadores de Lagrange*.

Veremos um exemplo: imagine um cilindro finito de paredes adiabáticas cujo interior é dividido em duas partes por um êmbolo como indicado na figura 7.5. As duas partes contêm fluidos. O êmbolo é adiabático e podemos impor sua posição externamente. O espaço de estados deste sistema tem quatro dimensões. Podemos usar como coordenadas, por exemplo, as energias internas  $U_1, U_2$  e os volumes  $V_1, V_2$  dos dois subsistemas. Agora vamos relaxar os vínculos que determinavam os estados: vamos soltar o êmbolo e vamos também torná-lo permeável ao calor. Permanecem então como vinculados apenas a energia interna total  $U = U_1 + U_2$  e o volume total  $V = V_1 + V_2$ . Um sistema de coordenadas adequadas para tratar este relaxamento de vínculos seria

$$\begin{aligned} x_1 &= U = U_1 + U_2 \\ x_2 &= V = V_1 + V_2 \\ x_3 &= U_1 \\ x_4 &= V_1 \end{aligned} \quad (7.1.4)$$

Um vetor infinitesimal tangente à subvariedade  $\mathcal{S}[x_1, x_2]$  tem a forma geral

$$\vec{a} = \overrightarrow{\delta x_3 = \varepsilon \setminus x_1, x_2, x_4} + \overrightarrow{\delta x_4 = \eta \setminus x_1, x_2, x_3} = \varepsilon \vec{e}_3 + \eta \vec{e}_4 \quad (7.1.5),$$

onde  $\varepsilon$  e  $\eta$  são parâmetros infinitesimais independentes. A variação da entropia seria então

$$\delta S = dS[\vec{a}] = \varepsilon \left( \frac{\partial S}{\partial x_3} \right)_{x_1, x_2, x_4} + \eta \left( \frac{\partial S}{\partial x_4} \right)_{x_1, x_2, x_3} \quad (7.1.6).$$

O nosso sistema é seguramente separável e temos  $S = S_1 + S_2$  e então

$$dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_2}{T_2} dV_2 \quad (7.1.7).$$

Notamos que

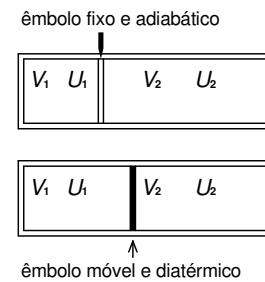


Fig. 7.5 Redução de vínculos.

$$\begin{aligned} dU_1[\bar{e}_3] &= 1, & dU_1[\bar{e}_4] &= 0, & dV_1[\bar{e}_4] &= 1, & dV_1[\bar{e}_3] &= 0, \\ dU_2[\bar{e}_3] &= -1, & dU_2[\bar{e}_4] &= 0, & dV_2[\bar{e}_4] &= -1, & dV_2[\bar{e}_3] &= 0. \end{aligned} \quad (7.1.8).$$

Inserindo isto em (7.1.7) e (7.1.6), obtemos

$$\delta S = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \varepsilon + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \eta \quad (7.1.9).$$

Como  $\varepsilon$  e  $\eta$  podem ser variados independentemente podemos concluir de  $\delta S = 0$  que

$$\begin{aligned} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) &= 0 \\ \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (7.1.10),$$

ou  $T_1 = T_2$  e  $P_1 = P_2$ . Esta condição de equilíbrio é o que esperamos intuitivamente.

Vamos ainda repetir a dedução deste resultado com o método dos multiplicadores de Lagrange. Buscamos um estado tal que existam números  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  tais que

$$dS(e) - \lambda_1 dU(e) - \lambda_2 dV(e) = 0 \quad (7.1.11).$$

Com a equação (7.1.7) e com  $dU = dU_1 + dU_2$ ,  $dV = dV_1 + dV_2$ , obtemos

$$\left( \frac{1}{T_1} - \lambda_1 \right) dU_1(e) + \left( \frac{P_1}{T_1} - \lambda_2 \right) dV_1(e) + \left( \frac{1}{T_2} - \lambda_1 \right) dU_2(e) + \left( \frac{P_2}{T_2} - \lambda_2 \right) dV_2(e) = 0 \quad (7.1.12).$$

Como os vetores duais  $dU_1(e)$ ,  $dV_1(e)$ ,  $dU_2(e)$ ,  $dV_2(e)$  são linearmente independentes segue

$$\left( \frac{1}{T_1} - \lambda_1 \right) = 0, \quad \left( \frac{P_1}{T_1} - \lambda_2 \right) = 0, \quad \left( \frac{1}{T_2} - \lambda_1 \right) = 0, \quad \left( \frac{P_2}{T_2} - \lambda_2 \right) = 0 \quad (7.1.13)$$

e comparando a primeira com a terceira equação podemos concluir novamente  $T_1 = T_2$  e em seguida obtemos também  $P_1 = P_2$  comparando a segunda com a quarta equação.

Relaxando apenas a adiabaticidade do êmbolo mas mantendo-o fixo no espaço, teríamos obtido a condição de equilíbrio  $T_1 = T_2$ . Podemos dizer que a temperatura é um parâmetro cuja uniformidade dentro de um sistema é um critério de equilíbrio em relação às transferências de calor. Analogamente  $P_1 = P_2$  expressa uma condição de equilíbrio no que diz respeito à troca de volume.

## 7.2 Grandezas positivas

Vimos na secção anterior que  $\delta S = 0$  é um critério de equilíbrio para sistemas adiabaticamente fechados. Mas na verdade não estabelecemos nenhuma conexão lógica entre equilíbrio e  $\delta S = 0$ . As conexões lógicas que foram encontradas eram

$$(\delta S = 0) \Leftarrow (S \text{ máximo}) \Rightarrow (\text{equilíbrio}) \quad (7.2.1)$$

De certa maneira, podemos inverter a implicação  $(S \text{ máximo}) \Rightarrow (\text{equilíbrio})$ . Se um estado fosse um equilíbrio de um sistema adiabaticamente isolado sem ser um máximo de entropia, poderíamos dizer que não definimos os vínculos adequadamente, pois neste caso um vínculo não considerado seguraria o sistema no seu estado. Vamos então supor que os vínculos sejam formulados de tal forma que valha  $(S \text{ máximo}) \Leftrightarrow (\text{equilíbrio})$ .

A outra implicação  $(\delta S = 0) \Leftarrow (S \text{ máximo})$  é realmente apenas uma implicação e não uma equivalência. Este fato é bem conhecido dos cursos de cálculo. Um ponto com  $\delta S = 0$  pode também ser um mínimo, um ponto sela, ou um máximo relativo sem ser o máximo absoluto. Podemos, no entanto, melhorar a condição  $\delta S = 0$  acrescentando outros critérios. O primeiro passo seria um critério para selecionar os máximos relativos comparando o valor de  $S$  no ponto considerado com os valores de uma pequena vizinhança. Isto podemos fazer com ajuda da expansão de  $S$  numa serie de Taylor em torno do ponto com  $\delta S = 0$ . Para isso é conveniente escrever  $S$  na subvariedade  $\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$  como função de variáveis  $\xi^{k+1}, \dots, \xi^n$  definidas da seguinte maneira:

$$x_j = x_j^e + \xi_j \quad j = k+1, \dots, n \quad (7.2.2)$$

onde  $x_j^e$  são os valores das coordenadas do ponto com  $\delta S = 0$ . A serie de Taylor tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} S(x_1^e, \dots, x_k^e, x_{k+1}^e + \xi_{k+1}, \dots, x_n^e + \xi_n) = \\ S(x_1^e, \dots, x_k^e, x_{k+1}^e, \dots, x_n^e) + \frac{1}{2} \sum_{j,m=k+1}^n \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x_j \partial x_m} \right)_{|e} \xi_j \xi_m + \dots \end{aligned} \quad (7.2.3)$$

O termo de primeira ordem falta porque o ponto  $e = (x_1, \dots, x_k, x_{k+1}^e, \dots, x_n^e)_{\text{coord. } x}$  foi justamente escolhido de tal forma que anule as contribuições de primeira ordem ( $\delta S = 0$ ). Se a matriz de derivadas segundas na equação 6.15 não tiver autovalores nulos basta analisar a equação 6.15 até a segunda ordem para descobrir se o ponto  $e$  corresponde realmente a um máximo relativo. Podemos então fortalecer a condição  $\delta S = 0$  com o seguinte critério:

Se o ponto  $e = (x_1, \dots, x_k, x_{k+1}^e, \dots, x_n^e)_{\text{coord. } x}$  for um máximo de  $S$  na subvariedade

$\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$ , então a forma quadrática  $\sum_{j,m=k+1}^n \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x_j \partial x_m} \right)_{|_e} \xi_j \xi_m$  é negativamente semidefinida.

Analisaremos esta condição agora para o exemplo de um fluido dentro de um cilindro adiabático e separado por um êmbolo em duas partes contendo cada uma a mesma quantidade de fluido. O espaço original de estados é definido com um êmbolo adiabático com posições fixas. Como no exemplo da secção anterior, consideramos as sub-variedades  $\mathcal{S}[x_1, x_2]$  que resultam se liberarmos a posição do êmbolo e o tornarmos diatérmico. Suponhamos que encontramos um ponto dentro de  $\mathcal{S}[x_1, x_2]$  com  $\delta S = 0$ . Vimos na secção anterior que este ponto é caracterizado pelas condições  $T_1 = T_2$  e  $P_1 = P_2$ . Agora

veremos se a forma quadrática  $\sum_{j,m=3}^4 \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x_j \partial x_m} \right)_{|_e} \xi_j \xi_m$  neste ponto é negativamente definida.

Temos que calcular as derivadas segundas, todas calculadas mantendo  $U_1 + U_2$  e  $V_1 + V_2$  constantes:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial x_3} \left( \frac{\partial S}{\partial x_3} \right) \right)_{x_3} &= \left( \frac{\partial}{\partial x_3} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right)_{x_3} = \\ &= \left( \frac{\partial}{\partial U_1} \left( \frac{1}{T_1} \right) \right)_{V_1} - \left( \frac{\partial}{\partial U_2} \left( -\frac{1}{T_2} \right) \right)_{V_2} = -\frac{1}{(T_1)^2} \frac{1}{C_{V1}} - \frac{1}{(T_2)^2} \frac{1}{C_{V2}} \end{aligned} \quad (7.2.4).$$

No ponto com  $T_1 = T_2 \equiv T$ , temos então

$$\left( \frac{\partial}{\partial x_3} \left( \frac{\partial S}{\partial x_3} \right) \right)_{x_3} = -\frac{1}{T^2} \frac{2}{C_V} \equiv a \quad (7.2.5),$$

onde usamos que as duas partes do cilindro contêm a mesma quantidade do mesmo fluido e que num estado com  $T_1 = T_2$  e  $P_1 = P_2$  temos  $C_{V1} = C_{V2} \equiv C_V$ . Semelhantemente calculamos:

$$\left( \frac{\partial}{\partial x_4} \left( \frac{\partial S}{\partial x_3} \right) \right)_{x_3 \rightarrow x_4} = \left( \frac{\partial}{\partial V_1} \frac{1}{T_1} \right)_{U_1} + \left( \frac{\partial}{\partial V_2} \frac{1}{T_2} \right)_{U_2} = -\frac{1}{T^2} \left( \left( \frac{\partial T_1}{\partial V_1} \right)_{U_1} + \left( \frac{\partial T_2}{\partial V_2} \right)_{U_2} \right) \quad (7.2.6).$$

Com as equações 2.4.23 e 5.1.18 temos

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} = -\frac{T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P}{C_V} \quad (7.2.7).$$

Inserindo isto em (7.2.6) e usando  $T_1 = T_2$  e  $P_1 = P_2$  obtemos

$$\left( \frac{\partial}{\partial x_4} \left( \frac{\partial S}{\partial x_3} \right) \right)_{x_3 \rightarrow x_4} = -\frac{1}{T^2} \left( P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right) \frac{2}{C_V} \equiv c \quad (7.2.8).$$

Falta a última derivada segunda:

$$\left( \frac{\partial}{\partial x_4} \left( \frac{\partial S}{\partial x_4} \right) \right)_{x_4 \rightarrow x_4} = \left( \frac{\partial}{\partial x_4} \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \right) = \left( \frac{\partial \frac{P_1}{T_1}}{\partial V_1} \right)_{U_1} + \left( \frac{\partial \frac{P_2}{T_2}}{\partial V_2} \right)_{U_2} \quad (7.2.9).$$

Temos

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \frac{P}{T}}{\partial V} \right)_U &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_U - \frac{P}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \\ &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T + \left( \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{P}{T^2} \right) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \end{aligned} \quad (7.2.10).$$

E, com a equação (7.2.7), a última expressão pode ser escrita como

$$\left( \frac{\partial \frac{P}{T}}{\partial V} \right)_U = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \frac{\left( T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right)^2}{T^2 C_V} \quad (7.2.11).$$

Inserindo este resultado na equação (7.2.9) e usando  $T_1 = T_2$  e  $P_1 = P_2$ , obtemos

$$\left( \frac{\partial}{\partial V_1} \left( \frac{\partial S}{\partial V_1} \right) \right)_{U_1} = \frac{2}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \frac{\left( P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right)^2}{T^2} \frac{2}{C_V} \equiv b \quad (7.2.12).$$

A forma quadrática

$$\begin{pmatrix} \xi_3 & \xi_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & c \\ c & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_3 \\ \xi_4 \end{pmatrix} \quad (7.2.13)$$

é negativamente semidefinida<sup>1</sup> se e só se  $a \leq 0$  e  $ab - c^2 \geq 0$ . Com a equação (7.2.5), podemos ver que a condição  $a \leq 0$  é equivalente a  $C_V \geq 0$ . Juntando os resultados (7.2.5), (7.2.8) e (7.2.12), obtemos para o determinante

$$ab - c^2 = -\frac{4}{T^3} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{1}{C_V} \quad (7.2.14)$$

<sup>1</sup> Exercício: mostre que esta condição é necessária e suficiente!



Supondo que  $C_V > 0$ , a condição  $ab - c^2 \geq 0$  significa que  $(\partial P / \partial V)_T \leq 0$ , ou seja, a compressibilidade isotérmica não pode ser negativa. Esta é uma consequência surpreendente da segunda lei da termodinâmica: o simples fato que uma substância é capaz de estar em equilíbrio com si mesma em relação à troca de calor e volume requer que a capacidade térmica a volume constante e a compressibilidade isotérmica sejam não negativas.

### 7.3 A energia livre

B.Lesche

Vamos lembrar a situação estudada nas seções 7.1 e 7.2. Consideramos um sistema cujos estados de equilíbrio eram mantidos com vínculos externos de  $n$  parâmetros. Relaxamos estes vínculos externos de  $n$  parâmetros fixando apenas os valores de  $k$  coordenadas  $x_1, x_2, \dots, x_k$ , com  $k < n$ , e deixando as coordenadas  $x_{k+1}, \dots, x_n$  livres. Frente a estes vínculos fracos, um ponto genérico da sub-variedade

$$\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k] = \left\{ (\xi_1, \dots, \xi_n)_{\text{coord. } x} \mid \xi_1 = x_1, \dots, \xi_k = x_k \right\}$$

não seria mais um ponto de equilíbrio do sistema. Partindo de  $(x_1, \dots, x_k, x_{k+1}, \dots, x_n)_{\text{coord. } x} \in \mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$ , o estado do sistema deslocar-se-ia num processo e terminaria num outro ponto  $e = (x_1, \dots, x_k, x_{k+1}^e, \dots, x_n^e)_{\text{coord. } x} \in \mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$ . Afirmamos que se os vínculos que permanecem fossem tais que o sistema pudesse executar apenas processos adiabáticos, a entropia do sistema não poderia diminuir neste processo. Esta observação levou à caracterização do novo ponto de equilíbrio  $e$  como um ponto que maximize a entropia dentro de  $\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$ .

Agora vamos estudar um relaxamento de vínculos tal que o novo sistema de vínculos permita apenas processos "isotérmicos". Temos que explicar melhor o que queremos dizer com "isotérmico". Na verdade o sistema executará um processo saindo dos estados de equilíbrio e com isso não há nem sequer temperaturas bem definidas durante o processo. O que queremos dizer com isotérmico é que os estados inicial e final têm a mesma temperatura  $T$  e que o sistema está sempre em contato térmico com um reservatório térmico ideal com a temperatura  $T$ . Lembramos que a distribuição de calor dentro de um reservatório térmico ideal é supostamente tão rápida que a superfície do reservatório térmico que encosta no sistema mantém sempre a mesma temperatura  $T$  do reservatório. Estamos então discutindo um caso idealizado; e uma situação experimental real pode ser descrita por este caso ideal apenas de maneira aproximativa. Para que uma situação experimental seja bem descrita pela idealização isotérmica precisamos que todos os processos do sistema ocorram muito lentamente em comparação com a escala de tempo característica pela distribuição de calor no reservatório térmico real. Da mesma forma, discutimos um caso idealizado nas seções 7.1 e 7.2. Na verdade não existe um isolamento adiabático ideal. No caso dos vínculos adiabáticos os processos têm que ser rápidos em comparação com tempos característicos de troca de calor.

Relaxando então os vínculos mantendo um conjunto de vínculos isotérmicos, vamos, em geral, provocar um processo que leva o estado do sistema de um estado inicial  $e_{in} \in \mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$  a um estado final  $e_{fim} \in \mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$ . Para este processo, vale a desigualdade (4.6.15). Como há só um único reservatório térmico envolvido no processo, podemos reescrever a desigualdade (4.6.15) na seguinte forma:

$$\frac{Q}{T} \leq S_{fim} - S_{in} \quad (7.3.1).$$

Substituindo a definição de  $Q$  (equação 3.2.5) e multiplicando com  $T$ , obtemos

$$U_{fim} - U_{in} - W \leq T S_{fim} - T S_{in} \quad (7.3.2).$$

As temperaturas dos estados  $e_{in}$  e  $e_{fim}$  coincidem com a temperatura  $T$  do reservatório. Então podemos escrever  $T_{fim} S_{fim} - T_{in} S_{in}$  no lado direito de (7.3.2). Podemos juntar agora todos os termos da forma  $A_{fim} - A_{in}$  introduzindo a seguinte função de estado:

$$\boxed{F = U - TS} \quad (7.3.3)$$

chamada *energia livre*. Com  $F$  a desigualdade (7.3.2) toma a forma

$$-W \leq -(F_{fim} - F_{in}) \quad (7.3.4)$$

$\tilde{W} = -W$  é o trabalho fornecido pelo sistema durante o processo. Então podemos interpretar a desigualdade (7.3.4) da seguinte forma: a diminuição da energia livre é o limite superior de trabalho que um sistema pode fornecer durante um processo isotérmico entre dois estados dados. Este fato justifica o nome de energia *livre*, pois  $-(F_{fim} - F_{in})$  mede a energia disponível (ou livre) para trabalho isotérmico entre dois pontos  $e_{in}$  e  $e_{fim}$ .. Lesche

Uma vez que um sistema está num estado  $e_{min} \in \mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$  que minimiza  $F$  dentro da subvariedade  $\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$ , não podemos mais ganhar trabalho do sistema. O sistema pode sair do estado  $e_{min}$  apenas com processos que transferem energia em forma de trabalho para o sistema, pois neste caso a desigualdade (7.3.4) pode ser escrita na forma:

$$W \geq (F_{fim} - F_{mínimo}) \geq 0 \quad (7.3.5)$$

Esta observação leva agora a um novo critério de equilíbrio:

Se o conjunto de vínculos fracos for isotérmico e além disso não permitir qualquer tipo de trabalho, então pontos que minimizam  $F$  dentro da subvariedade  $\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$  são pontos de equilíbrio.

A exploração matemática deste critério de equilíbrio com métodos de multiplicadores de Lagrange, de expansão em série de Taylor etc. é inteiramente análoga àquela que estudamos no caso do máximo da entropia; não vamos entrar novamente nos detalhes deste tipo de análise. Mas vamos discutir uns exemplos físicos que ilustram o uso da energia livre.

Já nos primeiros cursos de mecânica, procuramos pontos de equilíbrio de sistemas, como pêndulos, carrinhos em montanhas russas etc. . Sabemos que os pontos de equilíbrio estáveis correspondem aos mínimos de energia potencial. Se tratarmos estes exemplos como sistemas termodinâmicos e se incluirmos a energia potencial na sua energia interna, esta condição de equilíbrio é perfeitamente compatível com o critério de equilíbrio que acabamos de formular com a energia livre. A entropia destes sistemas mecânicos é praticamente constante e a parcela  $-TS$  não influencia no critério de equilíbrio. Agora veremos um exemplo em que a contribuição entrópica não é desprezível. Considere um cristal iônico como, por exemplo, NaCl. Se cada íon estivesse isolado no mundo, o campo elétrico em torno do íon teria um conteúdo energético enorme. Uma configuração com muito menos energia eletrostática é formada quando os íons se agrupam num cristal em que cada íon positivo é compensado por um vizinho negativo. Desta forma a configuração estável é o cristal. Mas, por outro lado, lembrando da interpretação da entropia como medida de desordem, devemos esperar que o cristal tenha uma entropia menor que uma “sopa” desordenada de íons. Mas, se a temperatura não está muito elevada o termo entrópico  $-TS$  ainda não é o dominante e a configuração de equilíbrio é o cristal. Se elevamos a temperatura acima de 1674K (801°C), a parcela  $-TS$  é mais importante e o sal derrete. Pode-se alterar a competição entre os termos  $U$  e  $-TS$  também de outra forma sem ter que se elevar a temperatura tanto. Se jogamos o cristal de NaCl na água, a parcela de energia eletrostática é reduzida pelo fator da constante dielétrica da água ( $\approx 80$ ). Sendo a parcela de  $U$  agora 80 vezes menor, a parcela  $-TS$  ganha mesmo numa temperatura moderada e a rede cristalina é desfeita – o sal se dissolve na água.

O critério de equilíbrio da minimização da energia livre pode ser entendido também do ponto de vista da maximização da entropia. Basta envolver o sistema  $\sigma$  junto com o reservatório térmico  $\Theta$  num invólucro adiabático. Então o sistema conjunto  $\Sigma = \sigma \otimes \Theta$  ficaria num equilíbrio determinado pela maximização da entropia do sistema total  $\Sigma$ . Quando o sistema  $\sigma$  vai de um estado energético para um estado de menor energia, o reservatório térmico  $\Theta$  fica com a diferença de energia  $U_{in} - U_{fim}$  e aumenta sua entropia por  $(U_{in} - U_{fim})/T$ . Mas o sistema  $\sigma$  diminui sua entropia nesta transição. O equilíbrio é determinado pelo máximo da entropia total. Maximizar  $(S_{fim} - S_{in}) + (U_{in} - U_{fim})/T$  é obviamente equivalente a minimizar  $(U_{fim} - TS_{fim}) - (U_{in} - TS_{in})$ . Então quando o sal fica na forma cristalina é porque o reservatório térmico fica com esta opção muito entrópica. Mas quando o sal derrete ou se dissolve, a entropia do próprio sal é mais importante do que a entropia do reservatório.

Vamos agora estudar a introdução da energia livre de um ponto de vista formal. Para um sistema com  $n-1$  variáveis de trabalho  $x_1, \dots, x_{n-1}$ , temos

$$\bar{W} = \sum_{l=1}^{n-1} w_l dx_l \quad (7.3.6),$$

cujos coeficientes  $w_l$  são um ingrediente essencial para a termodinâmica de um sistema. Sempre supomos que a forma diferencial (7.3.6) seja conhecida para um dado sistema.

Com a segunda lei da termodinâmica e com a definição da forma diferencial do calor reversível, podemos escrever  $dU$  da seguinte forma:

$$dU = TdS + \sum_{l=1}^{n-1} w_l dx_l \quad (7.3.7).$$

Naturalmente podemos escrever  $dU$  em qualquer outro sistema de coordenadas  $y_1, \dots, y_n$ .

$$dU = \sum_{r=1}^n \left\{ T \left( \frac{\partial S}{\partial y_r} \right)_{y_{\neg r}} + \sum_{l=1}^{n-1} w_l \left( \frac{\partial x_l}{\partial y_r} \right)_{y_{\neg r}} \right\} dy_r \quad (7.3.8).$$

Mas a fórmula (7.3.8) requer além da expressão básica (7.3.6) e da equação da segunda lei também o conhecimento das derivadas  $(\partial S / \partial y_r)_{y_{\neg r}}$  e  $(\partial x_l / \partial y_r)_{y_{\neg r}}$ . Portanto podemos considerar a representação (7.3.7) de  $dU$  como mais fundamental que a representação (7.3.8). Vamos definir as variáveis  $S, x_1, \dots, x_{n-1}$  como *coordenadas naturais* para a função  $U$ .

Vamos escrever a diferencial da energia livre  $dF = d(U - TS) = dU - (dT)S - TdS$ . Com (7.3.7) obtemos

$$dF = -S dT + \sum_{l=1}^{n-1} w_l dx_l \quad (7.3.9)$$

Esta representação é a consequência direta da relação básica (7.3.6) e da equação da segunda lei e não envolve nenhum conhecimento extra de derivadas do tipo  $(\partial S / \partial y_r)_{y_{\neg r}}$  e  $(\partial x_l / \partial y_r)_{y_{\neg r}}$ . Podemos então chamar  $T, x_1, \dots, x_{n-1}$  as coordenadas naturais de  $F$ . A substituição de  $U$  por  $F$  é então acompanhada por uma mudança de coordenadas naturais  $S, x_1, \dots, x_{n-1} \rightarrow T, x_1, \dots, x_{n-1}$ . Este tipo de transformação de coordenadas é conhecido como *transformação de Legendre*. Esta segue o seguinte esquema. Seja  $A$  uma função num espaço de  $n$  dimensões. Suponhamos que certas coordenadas  $x_1, \dots, x_n$  sejam especialmente apropriadas para a representação de  $A$ . Então  $x_1, \dots, x_n$  são as coordenadas naturais de  $A$ . Em termos destas coordenadas, temos

$$dA = \sum_{l=1}^n a_l dx_l \quad (7.3.10).$$

Se formamos agora uma função  $B = A - a_n x_n$  temos

$$dB = \sum_{l=1}^{n-1} a_l dx_l - x_n da_n \quad (7.3.11),$$

e as coordenadas privilegiadas de  $B$  são  $x_1, \dots, x_{n-1}, a_n$ . Naturalmente podemos fazer transformações de Legendre com mais de uma variável. Formando uma função  $C = A - x_n a_n - x_{n-1} a_{n-1} - \dots - x_k a_k$  temos

$$dC = \sum_{l=1}^{n-1} a_l dx_l - \sum_{l=k}^n x_l da_l \quad (7.3.12),$$

e as coordenadas naturais de  $C$  são  $x_1, \dots, x_{k-1}, a_k, \dots, a_n$ .

Qual é a vantagem de se terem coordenadas naturais? A ideia é que se um dado problema for formulado em certas coordenadas, será vantajoso usar uma representação da termodinâmica que use justamente estas coordenadas como coordenadas naturais. Vejamos um exemplo. Na seção 5.1 calculamos a derivada  $(\partial U / \partial V)_T$  em termos de grandezas da equação de estado térmica. As coordenadas do problema são  $V$  e  $T$  (pois trata-se de uma derivada do tipo  $(\partial / \partial V)_T$ ). Então deve ser vantajoso partir da energia livre que usa justamente estas variáveis como coordenadas naturais. Temos

$$dF = -S dT - P dV \quad (7.3.13).$$

Aplicando o teorema de Clairaut e Schwarz nesta equação obtemos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (7.3.14).$$

Por outro lado temos

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (7.3.15)$$

e então

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \quad (7.3.16)$$

Inserindo (7.3.16) em (7.3.14) já fornece o resultado desejado:

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (7.3.17)$$

ou

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (7.3.18)$$

que é a equação (5.1.18), desta vez deduzida sem os termos um tanto complicados das equações (5.1.16) e (5.1.17).

#### 7.4 A entalpia e o efeito Joule-Thomson

Para um sistema que contém o volume como uma das variáveis de trabalho, temos

$$dU = T dS - P dV + \sum_{l=1}^{n-2} u_l dx_l \quad (7.4.1)$$

Para um fluido simples isto se reduz simplesmente a

$$dU = T dS - P dV \quad (7.4.2).$$

Podemos incluir o termo extra  $\sum_{l=1}^{n-2} u_l dx_l$  para permitir casos mais gerais sem nos preocupar por enquanto com qual seria o significado físico deste termo. Na seção anterior, conhecemos a transformação de Legendre associada a introdução da energia livre. De forma análoga, podemos agora fazer uma transformação de Legendre que troque o papel de  $P$  e  $V$ . A função de estado que induz esta transformação é

$$\boxed{H = U + pV} \quad (7.4.3)$$

$H$  é chamada de *entalpia*. Com (7.4.1) obtemos para  $dH$

$$dH = T dS + V dP + \sum_{l=1}^{n-2} u_l dx_l \quad (7.4.4)$$

e as coordenadas naturais de  $H$  são  $S, P, x_1, \dots, x_{n-2}$ .

Numa aplicação de  $dH$  num vetor que mantém  $P$  e os  $x_i$  constantes, contribui apenas o primeiro termo  $T dS = \bar{Q}$ . Portanto temos

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,x} = dH \left[ \frac{1}{\varepsilon} \overline{\delta T = \varepsilon \backslash P, x} \right] = \bar{Q} \left[ \frac{1}{\varepsilon} \overline{\delta T = \varepsilon \backslash P, x} \right] = C_p \quad (7.4.5)$$

$$\boxed{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,x} = C_p} \quad (7.4.6)$$

Este resultado significa que podemos medir variações da entalpia  $\Delta H = H_{fim} - H_{in}$  para estados  $E_{fim}$  e  $E_{in}$  com a mesma pressão com processos reversíveis isobáricos facilmente.

Mesmo com processos irreversíveis isobáricos, podemos medir variações de  $H$ . Para isso introduzimos o sistema num *reservatório de pressão ideal*. Um reservatório de pressão ideal é algo análogo ao reservatório térmico ideal. O reservatório de pressão ideal mantém uma pressão constante. Uma boa aproximação de um reservatório de pressão ideal é a atmosfera no laboratório. É claro que qualquer reservatório de pressão real pode apenas aproximar a idealização e a qualidade da aproximação depende novamente de escalas de tempo. Para se ter uma aproximação boa, tem-se que se limitar a processos que envolvam mudanças lentas de volume. Explosões, por exemplo, não se encaixam nesta categoria de processos. Para um processo suficientemente lento de um sistema dentro de um reservatório

de pressão  $P$ , tem-se o trabalho de volume  $W_V = -P(V_{fim} - V_{in})$  mesmo que o processo contenha elementos irreversíveis. Se não houver outros tipos de trabalho vale então

$$H_{fim} - H_{in} = U_{fim} - U_{in} + P(V_{fim} - V_{in}) = Q \quad (7.4.7)$$

Percebemos certa analogia com a energia interna:

Sabemos que trabalho não é uma função de estado. Trabalho é associado a um processo e em geral o valor depende não apenas dos estados inicial e final do processo. Mas existe uma classe de processo, os processos rápidos entre paredes duplas com vácuo e espelhados, que permite associar uma função de estado ao trabalho  $U_{fim} - U_{in} = W_{in \rightarrow fim}$ .

Analogamente temos agora:

Sabemos que calor não é uma função de estado. Calor é associado a um processo e em geral o valor depende não apenas dos estados inicial e final do processo. Mas existe uma classe de processo, os processos com  $P=const.$  e somente usando trabalho de volume, que permite associar uma função de estado ao calor  $H_{fim} - H_{in} = Q_{in \rightarrow fim}$ .

Este fato justifica o nome entalpia ( $\tau\omicron\theta\alpha\lambda\pi\omicron\varsigma =$  o calor).

B.Λεογγιε

Então podemos determinar  $\Delta H = H_{fim} - H_{in}$  calorimetricamente. É claro que este tipo de experiência é limitada a pares de estados  $E_{fim}$  e  $E_{in}$  com a mesma pressão. Mas na seção 7.6 mostraremos como a dependência de  $H$  com  $P$  pode ser determinada. Para um fluido simples, podemos determinar  $(\partial H / \partial P)_T$  com dados da equação térmica de estado. Por causa da facilidade de experiências isobáricas, encontramos, por exemplo, na literatura química, mais frequentemente dados de  $H$  do que de  $U$ .

Uma aplicação importante da entalpia é o efeito Joule<sup>2</sup>-Thomson<sup>3</sup>. O processo de Joule-Thomson é uma expansão irreversível e adiabática de um gás tal que os valores da entalpia dos estados inicial e final são iguais. Neste processo um gás sai de um cilindro 1 com uma pressão  $P_{in}$  através de um tampão poroso e entra num cilindro 2 com pressão  $P_{fim} < P_{in}$  (compare a figura 7.5).

<sup>2</sup> James Prescott Joule (1818-1889) Contribuições importantes na física: primeira lei da termodinâmica, efeito Joule, magnetostricção, elaborou com Kelvin a escala absoluta de temperatura. B.Λεογγιε

<sup>3</sup> William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907) Contribuições importantes na termodinâmica e engenharia.

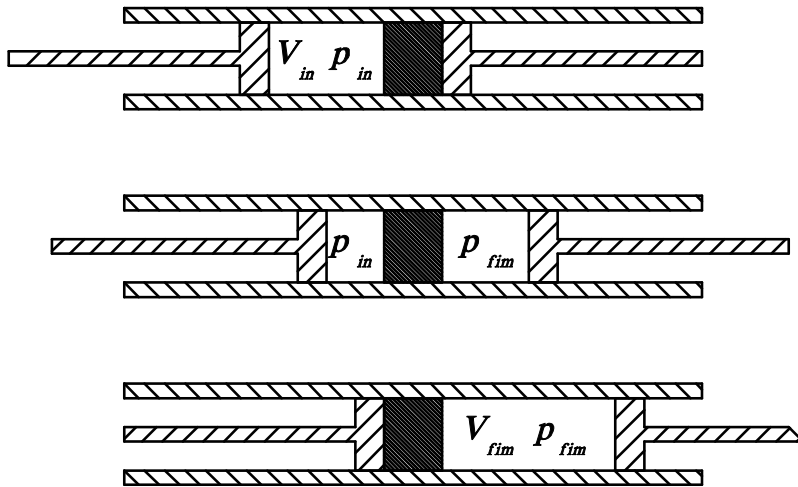


Fig. 7.5 Processo de Joule-Thomson

Êmbolos nos cilindros são ajustados para manter as pressões  $P_{in}$  e  $P_{fim}$  constantes durante todo o processo. Se toda massa do gás estava inicialmente no cilindro 1 e no fim do processo está no cilindro 2, temos o trabalho total

$$W = V_{in} P_{in} - V_{fim} P_{fim}.$$

Todo equipamento tem

paredes adiabáticas assim que  $Q$  do processo é zero. Desta forma temos

$$U_{fim} - U_{in} = W \tag{7.4.8}$$

ou

$$U_{in} + V_{in} p_{in} = U_{fim} + V_{fim} p_{fim} \tag{7.4.9}.$$

Isto significa que o processo conserva a entalpia.

Notamos que durante o processo as parcelas do gás dos cilindros 1 e 2 não estão em equilíbrio uma com a outra. Então o processo de Joule-Thomson não é reversível mesmo executando-o lentamente com um tampão de poros finos. Temos  $H_{in} = H_{fim}$ , então o processo de Joule-Thomson liga dois pontos na mesma curva de  $H = const.$ . Mas o processo não segue continuamente uma curva  $H = const.$ , pois durante o processo o estado sai do espaço com coordenadas  $P$  e  $T$  e entra num espaço com duas pressões e duas temperaturas.

Originalmente a experiência de Joule-Thomson foi usada para verificar o resultado da experiência de Joule da expansão livre de gases. A experiência de Joule-Thomson pode essencialmente fornecer a mesma informação. Por exemplo, para um gás ideal temos  $U = U(T)$  e o produto  $PV$  também é apenas uma função da temperatura. Então, para um gás ideal, temos  $H = H(T)$ ; e num diagrama  $P-T$  as curvas  $H = const.$  são idênticas com as curvas  $T = const.$ . Isto significa que a temperatura de um gás ideal não muda num processo de Joule-Thomson. A situação é diferente com gases reais. A figura 7.6 mostra um esboço de curvas de  $H = const.$  para um gás real. Conectando dois pontos de uma curva de entalpia constante, podemos mudar a temperatura.



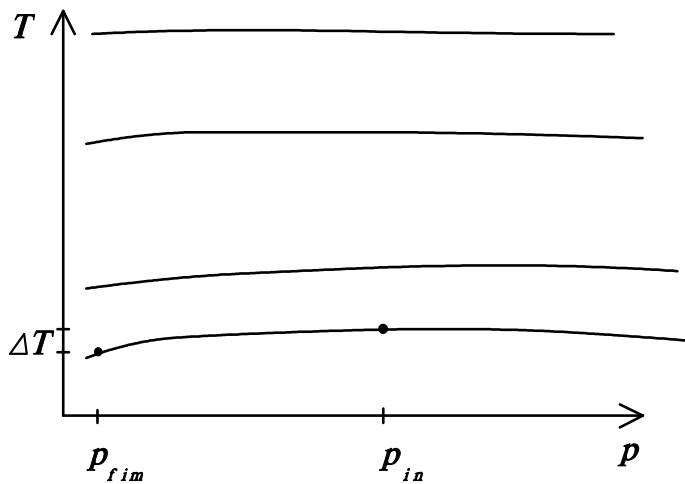


Fig. 7.6 Curvas de  $H = const.$ . Numa curva são marcados dois pontos que podem ser estados inicial e final de um processo Joule-Thomson que leva a um esfriamento do gás. Note-se que não em todo espaço de estados o processo de Joule-Thomson leva a um esfriamento.

De fato o processo de Joule-Thomson é usado na criogenia para se liquefazerem gases. Usa-se

um método desenvolvido por W. Siemens<sup>4</sup> que combina o efeito Joule-Thomson com uma troca de calor por um processo contracorrente. Para se chegar, por exemplo, ao ponto de se liquefazer ar, há que se aplicar o processo de Joule-Thomson várias vezes reconduzindo o ar do cilindro 2 através de uma bomba de volta para o cilindro 1. A ideia é naturalmente de fazer esta transferência à temperatura atingida no cilindro 2 de tal modo que várias repetições deste processo levariam a uma seqüência de pontos indicada na figura 7.7.

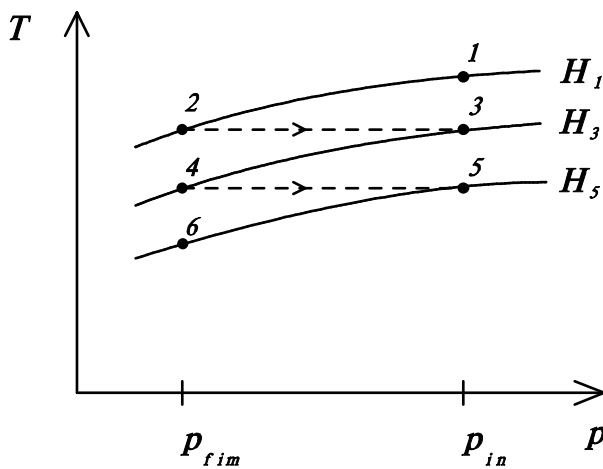


Fig. 7.7 Uma seqüência de processos de Joule-Thomson alternados com compressões isotérmicas. Na verdade as compressões isotérmicas requerem alguma bomba de calor para remover a energia de compressão. Poder-se-ia também fazer o passo número  $n+1$  apenas com uma fração pequena do gás do passo número  $n$  usando o resto como reservatório térmico na compressão.

Mas na prática seria impossível comprimir o gás a uma temperatura atingida no passo anterior. Usa-se então uma bomba a temperatura ambiente e a temperatura baixa é transferida para o gás que entra no processo de Joule-Thomson pelo gás que sai do processo através de um trocador de calor contracorrente como mostra a figura 7.8. Desta forma a seqüência discreta da figura 7.7 é substituída por um esquema contínuo.

Na seção 7.6, veremos como se constroem as curvas  $H = const.$  a partir dos dados de  $C_p$  e da equação térmica de estado.

<sup>4</sup> Ernst Werner von Siemens (1816 – 1892)



Fig. 7.8 Esquema de uma máquina de liquefazer ar com o processo de Siemens

### 7.5) A entalpia livre

B. Açoçje

Na seção 7.3 fizemos a transformação de Legendre trocando o papel de  $S$  e  $T$  e na seção 7.4 a transformação trocando  $p$  com  $V$ . Podemos agora juntar as duas transformações introduzindo a *entalpia livre*

$$G = U - TS + PV \quad (7.5.1)$$

A diferencial de  $G$  é

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^{n-2} u_i dx_i \quad (7.5.2)$$

com as coordenadas naturais  $T, P, x_1, \dots, x_{n-2}$ .

Novamente podemos motivar esta transformação fisicamente com um relaxamento de vínculos. Desta vez os vínculos restantes seriam isotérmicos e isobáricos. Isto significa que o sistema está mergulhado dentro de um reservatório térmico ideal e o reservatório de pressão ideal. Lembramos novamente que a aplicação a casos concretos requer uma análise se estas idealizações são uma descrição razoável para os processos estudados. Suponhamos que o sistema execute um processo  $E_{in} \rightarrow E_{fim}$  sob vínculos isotérmicos e isobáricos. Vale a desigualdade

$$\frac{Q}{T} \leq S_{fim} - S_{in} \quad (7.5.3)$$

O trabalho volumétrico dentro do reservatório de pressão ideal é  $W_v = -P(V_{fim} - V_{in}) = -P_{fim} V_{fim} + P_{in} V_{in}$ . Além do trabalho volumétrico pode haver outros tipos de trabalho  $W'$ . Temos então

$$\frac{1}{T}(U_{f_{im}} - U_{in} + P_{f_{im}} V_{f_{im}} - P_{in} V_{in} - W') \leq S_{f_{im}} - S_{in} \quad (7.5.4)$$

e com  $T = T_{f_{im}} = T_{in}$

$$-W' \leq -(G_{f_{im}} - G_{in}) \quad (7.5.5)$$

Esta desigualdade tem a seguinte interpretação:

O trabalho não volumétrico fornecido pelo sistema num processo isotérmico e isobárico entre estados  $E_{in}$  e  $E_{f_{im}}$  dados é limitado pela diminuição da entalpia livre.

Especialmente podemos concluir:

Com vínculos isotérmicos e isobáricos que não permitem nenhum trabalho não volumétrico, pontos que minimizam  $G$  na subvariedade  $\mathcal{S}[x_1, \dots, x_k]$  são pontos de equilíbrio.

No capítulo 8, usaremos este critério freqüentemente.

### 7.6) Os potenciais termodinâmicos e as relações de Maxwell

Na seção 5.1 afirmamos que a forma explícita da função

$$U = U(S, x_1, \dots, x_{n-1}) \quad (7.6.1)$$

contém toda informação da termodinâmica de equilíbrio de um sistema cujas variáveis de trabalho são  $x_1, \dots, x_{n-1}$ . Podemos afirmar o mesmo para as funções

$$F = F(T, x_1, \dots, x_{n-1}) \quad (7.6.2)$$

$$H = H(S, P, x_1, \dots, x_{n-2}) \quad (7.6.3)$$

$$G = G(T, P, x_1, \dots, x_{n-2}) \quad (7.6.4)$$

As funções  $U$ ,  $F$ ,  $H$ , e  $G$  consideradas não como funções no espaço dos estados, mas como funções das suas variáveis naturais, são chamadas *potenciais termodinâmicos*. Analogamente podemos ainda fazer transformações de Legendre com as outras variáveis  $x_1, \dots, x_{n-2}$  e podemos formar mais potenciais termodinâmicos, cada um sendo função das suas variáveis naturais. A tabela seguinte contém os principais potenciais, suas diferenciais e coordenadas naturais:

Nome	Definição	Diferencial	Variáveis nat.
Energia interna $U$	Primeira Lei	$dU = T dS - P dV + \sum u_i dx_i$	$S, V, x$
Energia livre $F$	$F = U - TS$	$dF = -S dT - P dV + \sum u_i dx_i$	$T, V, x$
Entalpia $H$	$H = U + PV$	$dH = T dS + V dP + \sum u_i dx_i$	$S, P, x$
Entalpia livre $G$	$G = U + PV - TS$	$dG = -S dT + V dP + \sum u_i dx_i$	$T, P, x$

Às vezes obtemos uma das funções  $U, F, H, G$  a partir de um modelo microscópico em termos de variáveis que não são as coordenadas naturais. Um caso frequente é, por exemplo, que o modelo microscópico fornece  $U$  em função de  $T$  e  $V$ . Então ainda não teríamos um potencial termodinâmico. Nestes casos é útil poder relacionar os potenciais entre si. Veremos um exemplo: temos  $F = U - TS$  mas com  $dF = -S dT - P dV + \sum u_i dx_i$  podemos identificar  $-S$  com a derivada  $(\partial F / \partial T)_{V,x}$ . Então obtemos

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,x} \quad (7.6.5)$$

De forma análoga podemos escrever

$$U = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,x} - P \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (7.6.6)$$

e

$$H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (7.6.7)$$

As relações (7.6.5), (7.6.6) e (7.6.7) são chamadas *relações de Gibbs-Helmholtz*. Podemos ainda escrever (7.6.5) na seguinte forma

$$\frac{U}{T^2} = \frac{F}{T^2} - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,x} = - \left( \frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_{V,x} \quad (7.6.8)$$

Integrando (7.6.8) sobre um caminho com  $V = \text{const.}$ , obtemos

$$\frac{F}{T} = - \int_{V=\text{const.}} \frac{U}{T^2} dT + A(V) \quad (7.6.9)$$

ou

$$F = -T \int_{V=\text{const.}} \frac{U}{T^2} dT + TA(V) \quad (7.6.10)$$

A equação (7.6.7) pode ser integrada em forma análoga.