

# 1

## (Rápida revisão de) Termodinâmica

*“Eu não falarei: não chorem; pois nem todas as lágrimas são um mal.”  
Gandalf, o Branco.*

### 1.1 Definições Básicas

**Termodinâmica é uma descrição fenomenológica de propriedades de equilíbrio de sistemas macroscópicos.**

- Por ser fenomenológica é baseada em observações empíricas, que são resumidas nas Leis da Termodinâmica. Uma estrutura matemática, e logicamente coerente, é então construída baseada nestas observações. Isto leva a uma variedade de conceitos úteis e, principalmente, a relações entre várias quantidades que podem ser testadas experimentalmente. As Leis da Termodinâmica só podem ser justificadas por uma teoria microscópica (mais fundamental) da Natureza. Por exemplo, a Mecânica Estatística visa obter estas Leis a partir da evolução de uma coleção de partículas de acordo com equações das mecânicas clássica ou quântica.
- Um sistema está em equilíbrio quanto suas propriedades não variam significativamente no intervalo de interesse – tempo de observação. Claro, esta dependência com o tempo de observação torna o conceito de equilíbrio subjetivo. Um sistema vítreo pode estar em equilíbrio como um sólido por décadas, mas possui difusão similar a um fluido se aumentarmos o tempo de observação para milênios.
- Um sistema macroscópico em equilíbrio é definido a partir de suas funções de estado ou variáveis termodinâmicas. Exemplos incluem a

pressão ou o volume de um fluido, ou a área e tensão superficial de um filme, ou o campo elétrico e a polarização de um dielétrico.

- Um sistema fechado é uma idealização onde assumimos que o sistema está completamente isolado por paredes adiabáticas que não permitem nenhuma troca de energia na forma de calor com a vizinhança. Por outro lado, paredes diatérmicas permitem a troca de calor para um sistema aberto.

## 1.2 A Lei Zero

A Lei Zero da Termodinâmica descreve a natureza transitiva do equilíbrio térmico:

*“Se dois sistemas, A e B, estão separadamente em equilíbrio com um terceiro sistema C, então eles estão também em equilíbrio um com o outro”*

Apesar de parecer simples, a Lei Zero implica na existência de uma função de estado importante, a temperatura empírica  $\Theta$ , de tal forma que sistemas em equilíbrio possuem a mesma temperatura.

**Prova:** Considere que o estado de equilíbrio dos sistemas A, B e C são descritos pelas coordenadas  $\{A_1, A_2, \dots\}$ ,  $\{B_1, B_2, \dots\}$ ,  $\{C_1, C_2, \dots\}$ , respectivamente. Assumir que A e C estão em equilíbrio implica em um vínculo entre as coordenadas de A e C. Em outras palavras, variar  $A_1$  irá gerar variações em  $\{A_2, \dots; C_1, C_2, \dots\}$  para que equilíbrio seja mantido. Vamos denotar este vínculo por

$$f_{AC}(A_1, A_2, \dots; C_1, C_2, \dots) = 0. \quad (1.1)$$

A existência de equilíbrio entre B e C implica em um vínculo similar,

$$f_{BC}(B_1, B_2, \dots; C_1, C_2, \dots) = 0. \quad (1.2)$$

Cada equação acima pode ser resolvida pra  $C_1$ , de tal forma que se C está em equilíbrio com A e B separadamente

$$C_1 = F_{AC}(A_1, A_2, \dots; C_2, \dots) = F_{BC}(B_1, B_2, \dots; C_2, \dots). \quad (1.3)$$

Contudo, a Lei Zero afirma que deve existir também equilíbrio entre A e B, implicando no vínculo

$$f_{AB}(A_1, A_2, \dots; B_1, B_2, \dots) = 0. \quad (1.4)$$

Portanto é possível simplificar a eq.(1.3) cancelando as coordenadas de C. Então, a condição 1.4 para o equilíbrio entre A e B pode ser descrita como

$$\Theta_A(A_1, A_2, \dots) = \Theta_B(B_1, B_2, \dots), \quad (1.5)$$

ou seja, o equilíbrio é caracterizado pela função  $\Theta$  das coordenadas termodinâmicas. Esta função especifica a equação de estado, e isotermas de  $A$  são descritas pela condição  $\Theta_A(A_1, A_2, \dots) = \Theta$ .

**Exemplo:** Considere três sistemas: (A) um fio de comprimento  $L$  com tensão  $F$ , (B) um paramagneto de magnetização  $M$  em um campo magnético  $B$  e (C) um gás de volume  $V$  na pressão  $P$ . As observações indicam que quando esses sistemas estão em equilíbrio, os seguintes vínculos são satisfeitos entre suas coordenadas:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)(L - L_0) - c[F - K(L - L_0)] = 0, \quad (1.6)$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)M - dB = 0. \quad (1.7)$$

Claramente, estes vínculos podem ser organizados em três funções temperatura empíricas:

$$\Theta \propto \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = c \left(\frac{F}{L - L_0} - K\right) = D \frac{B}{M}. \quad (1.8)$$

Estas relações são igualções de estado que descrevem o gás de van der Waals,

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = Nk_B T,$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann, o paramagneto de Curie,

$$M = \frac{N\mu_B^2 B}{3k_B T},$$

e a Lei de Hooke para um elástico,

$$F = (K + DT)(L - L_0).$$

### 1.3 A Primeira Lei

Agora vamos considerar as transformações entre diferentes estados de equilíbrio. Essas transformações podem ocorrer realizando trabalho ou trocando calor com o sistema. A primeira lei afirma que tanto o trabalho quanto o calor são formas de energia e que a energia total é conservada.

A quantidade de trabalho necessária para alterar o estado de um sistema isolado adiabaticamente depende apenas dos estados inicial e final, e não dos meios pelos quais o trabalho é executado, ou nos estágios intermediários através pelo qual o sistema passa. Como consequência, concluímos a existência de outra função de estado, a energia interna,  $E(X)$ . A não ser por uma constante,  $E(X)$  pode ser obtido a partir da quantidade de trabalho

$\Delta W$  necessária para uma transformação adiabática de um estado inicial  $X_i$  para um estado final  $X_f$ , usando

$$\Delta W = E(X_f) - E(X_i) \quad (1.9)$$

Em uma transformação qualquer não-adiabática, a quantidade de trabalho não é igual à variação da energia interna. A diferença  $\Delta Q = \Delta E - \Delta W$  é definida como a quantidade de calor trocada pelo sistema com a vizinhança. Claramente, em tais transformações,  $\Delta Q$  e  $\Delta W$  não são funções de estado, na medida em que dependem de fatores externos, como a forma com que o trabalho é aplicado, e não apenas dos estados finais. Para enfatizar isso, para uma transformação infinitesimal, temos

$$dQ = dE - dW, \quad (1.10)$$

onde  $dE = \sum_i \partial_i E dX_i$  pode ser obtida por diferenciação, enquanto que  $dQ$  e  $dW$  normalmente não podem. Também, é importante ressaltar que a convenção de sinais para trabalho e calor é escolhida para indicar que energia foi adicionada ao sistema.

Uma transformação quasi-estática é aquela realizada de forma suficientemente lenta para que o sistema esteja sempre em equilíbrio. Assim, em qualquer estágio do processo, as coordenadas termodinâmicas do sistema existem e podem, em princípio, ser calculadas. Para tais transformações, o trabalho realizado no sistema (igual em magnitude, mas em sinal oposto ao trabalho realizado pelo sistema) pode ser relacionado a mudanças nessas coordenadas. Normalmente, pode-se dividir as funções de estado  $\{X\}$  em um conjunto de pequenos deslocamentos generalizados  $\{x\}$ , e suas forças generalizadas conjugadas  $\{J\}$ , de modo que para uma transformação quasi-estática infinitesimal devemos ter

$$dW = \sum_i J_i dx_i. \quad (1.11)$$

| Sistema          | Força                   | Deslocamento             |
|------------------|-------------------------|--------------------------|
| Fio              | Tensão $F$              | Comprimento $L$          |
| Filmes           | Tensão Superficial $S$  | Área $A$                 |
| Fluidos          | Pressão $-P$            | Volume $V$               |
| Magnéticos       | Campo Magnético $H$     | Magnetização $M$         |
| Dielétricos      | Campo Elétrico $E$      | Polarização $P$          |
| Reações Químicas | Potencial Químico $\mu$ | Número de Partículas $N$ |

Na tabela acima são dados alguns exemplos comuns de tais coordenadas. Observe que o deslocamento é geralmente uma quantidade extensiva, ou seja, proporcional ao tamanho do sistema, enquanto as forças são intensas e independentes do tamanho. Observe também que a pressão é, por convenção, calculada a partir da força exercida pelo sistema nas paredes,

diferente da força em uma mola, que é exercida na direção oposta. Essa é a origem do sinal negativo que geralmente acompanha o trabalho hidrostático.

Uma propriedade importante do gás ideal é o comportamento de sua energia interna. As observações indicam que se tal gás se expande adiabaticamente (mas não necessariamente quase-estaticamente), de um volume  $V_i$  para  $V_f$ , as temperaturas inicial e final são as mesmas. Como a transformação é adiabática ( $\Delta Q = 0$ ) e não há trabalho externo feito no sistema ( $\Delta W = 0$ ), a energia interna do gás permanece inalterada. Uma vez que a pressão e o volume do gás mudam no processo, mas sua temperatura não, concluímos que a energia interna depende apenas da temperatura, ou seja,  $E(V, T) = E(T)$ . Esta propriedade do gás ideal é de fato uma consequência da forma de sua equação de estado.

### 1.3.1 Funções resposta

As funções de resposta são o método mais utilizado para caracterizar o comportamento macroscópico de um sistema. Eles são medidos experimentalmente a partir das mudanças das coordenadas termodinâmicas com sondas externas. Algumas funções de resposta comuns são:

- Calores Específicos: obtidos a partir da mudança de temperatura após a adição de calor ao sistema. Uma vez que o calor não é uma função do estado, o caminho pelo qual ele é fornecido também deve ser especificado. Por exemplo, para um gás, podemos calcular o calor específico a volume ou pressão constante, denotados por

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V \quad C_P = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_P, \quad (1.12)$$

respectivamente.  $C_P$  é maior que  $C_V$  uma vez que parte do calor é usado no trabalho realizado nas variações de volume.

- Constantes de Força: medem a razão (infinitesimal) do deslocamento para a força e são generalizações da constante da mola. Os exemplos incluem a compressibilidade isotérmica de um gás

$$\kappa_T = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (1.13)$$

e a suscetibilidade magnética de um imã

$$\chi_T = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial M}{\partial B} \right)_T. \quad (1.14)$$

- Respostas Térmicas: investigam a variação nas coordenadas termodinâmicas com a temperatura. Por exemplo, o coeficiente de expansão isobárico de um gás é definido como

$$\alpha_P = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (1.15)$$

## 1.4 A Segunda Lei

O desenvolvimento histórico da termodinâmica segue a revolução industrial no século 19 e o advento dos motores térmicos. É interessante ver como considerações práticas, como a eficiência dos motores, podem levar a idéias abstratas como a entropia.

Um motor térmico ideal funciona absorvendo uma certa quantidade de calor  $Q_H$ , de uma fonte de calor (por exemplo, um fogo de carvão), convertendo uma parte dele para trabalho  $W$  e liberando o calor restante  $Q_C$  em um dissipador de calor (por exemplo, atmosfera). A eficiência do motor é calculada a partir de

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} \leq 1. \quad (1.16)$$

Um refrigerador ideal é como um motor térmico funcionando para trás, ou seja, usando o trabalho  $W$  para remover o calor  $Q_C$  de um sistema frio, despejando o calor  $Q_H$  em um reservatório a uma temperatura mais alta. Podemos definir, de forma semelhante a eficiência de um motor, para o refrigerador como

$$\omega = \frac{Q_H}{W} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C}. \quad (1.17)$$

A primeira lei exclui as chamadas "máquinas de movimento perpétuo de primeiro tipo", ou seja, motores que produzem trabalho sem consumir energia. No entanto, a conservação de energia não é violada por um motor que produz trabalho, por exemplo, ao converter água em gelo – o gelo é menos denso que a água, o que resulta numa expansão do sistema e na garrafa de cerveja explodindo. Tal "máquina de movimento perpétuo de segundo tipo" certamente resolveria os problemas de energia do mundo, mas é excluída pela segunda lei da termodinâmica. A observação de que a direção natural do fluxo de calor é dos corpos mais quentes para os mais frios é o conteúdo da segunda lei da termodinâmica. Existem várias formulações diferentes da segunda lei, sendo as duas mais famosas as de Kelvin e Clausius:

- Kelvin: Nenhum processo cujo único resultado seja a conversão completa do calor em trabalho é possível.
- Clausius: Nenhum processo é possível cujo único resultado é a transferência de calor de um corpo mais frio para um mais quente.

Embora estes enunciados possam parecer descrições bastante triviais e qualitativas, elas têm implicações quantitativas importantes, conforme demonstrado nas próximas seções.

## 1.5 Máquinas de Carnot e Temperatura Termodinâmica

Uma máquina de Carnot é qualquer motor reversível que funciona em um ciclo, com todas as suas trocas de calor ocorrendo entre a temperatura  $T_H$  de uma fonte de calor e uma temperatura  $T_C$  do reservatório de baixa temperatura.

Um processo reversível é aquele que pode ser executado para trás no tempo simplesmente revertendo suas entradas e saídas. É o equivalente termodinâmico do movimento sem atrito na mecânica. Uma vez que a reversibilidade no tempo implica em equilíbrio, uma transformação reversível deve ser quase estática, mas o inverso não é necessariamente verdadeiro (por exemplo, se houver dissipação de energia devido ao atrito). Um motor que funciona em um ciclo retorna ao seu estado original no final do processo. A característica do motor Carnot que o difere dos demais é que as trocas de calor com a vizinhança são realizadas apenas em duas temperaturas. A lei zero nos permite selecionar duas isothermas nas temperaturas  $T_H$  e  $T_C$  para essas trocas de calor. Para completar o ciclo de Carnot, temos que conectar essas isothermas por caminhos adiabáticos reversíveis no espaço de coordenadas. Uma vez que o calor não é uma função do estado, não sabemos como construir tais caminhos em geral. Felizmente, temos informações suficientes neste ponto para construir um motor Carnot usando um gás ideal como sua substância de trabalho interna. Para fins de demonstração, vamos calcular as curvas adiabáticas para um gás monatômico ideal com uma energia interna

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}PV. \quad (1.18)$$

Ao longo de um caminho quasi-estático,

$$dQ = dE - dW = d\left(\frac{3}{2}PV\right) + PdV = \frac{5}{2}PdV + \frac{3}{2}VdP. \quad (1.19)$$

Ao longo de uma adiabática,  $dQ = 0$ , o que implica num caminho

$$\frac{dP}{P} + \frac{5}{3} \frac{dV}{V} \Rightarrow PV^\gamma = \text{constante}, \quad (1.20)$$

com  $\gamma = 5/3$ . As curvas adiabáticas são claramente distintas das isotérmicas, e podemos selecionar duas dessas curvas para interceptar nossas isotérmicas, completando assim um ciclo de Carnot.

### 1.5.1 Teorema de Carnot

*Nenhuma máquina térmica operando entre dois reservatórios a temperaturas  $T_H$  e  $T_C$  é mais eficiente que um motor de Carnot operando entre estas temperaturas.*

**Prova:** Como um motor Carnot é reversível, ele pode funcionar para trás como uma geladeira. Use o motor não-Carnot para rodar o motor Carnot para trás. Vamos denotar as trocas de calor dos motores não-Carnot e Carnot por  $Q_H, Q_C$  e  $Q'_H, Q'_C$ , respectivamente. O efeito resultante dos dois motores é a transferência de calor igual a  $Q_H - Q'_H = Q_C - Q'_C$  de  $T_H$  para  $T_C$ . De acordo com o enunciado de Clausius, a quantidade de calor transferido não pode ser negativa, ou seja,  $Q_H \geq Q'_H$ . Uma vez que a mesma quantidade de trabalho  $W$  está envolvida neste processo, concluímos que

$$\frac{W}{Q_H} \leq \frac{W}{Q'_H} \Rightarrow \eta_{\text{Carnot}} \geq \eta_{\text{não-Carnot}} \quad (1.21)$$

**Corolário:** Todos os motores reversíveis (Carnot) têm a mesma eficiência universal  $\eta(T_H, T_C)$ , pois cada um pode ser usado para girar o outro para trás.

### 1.5.2 Escala de temperatura termodinâmica

Como mostrado anteriormente, é possível (pelo menos teoricamente) construir um motor Carnot usando um gás ideal (ou qualquer outro sistema de dois parâmetros) como substância de trabalho. Agora descobrimos que, independentemente do material usado, design e construção, todos esses motores cíclicos e reversíveis têm a mesma eficiência teórica máxima. Como essa eficiência máxima depende apenas das duas temperaturas, ela pode ser usada para construir uma escala de temperatura. Essa escala de temperatura tem a propriedade atrativa de ser independente das propriedades de qualquer material (por exemplo, o gás ideal). Para construir tal escala, primeiro descobrimos como  $\eta(T_H, T_C)$  depende das duas temperaturas. Considere dois motores Carnot funcionando em série, um entre as temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  e o outro entre  $T_2$  e  $T_3$ , tal que  $T_1 > T_2 > T_3$ . Denote as trocas de calor e saídas de trabalho dos dois motores por  $Q_1, Q_2, W_{12}$  e  $Q_2, Q_3, W_{23}$ , respectivamente. Observe que o calor liberado pelo primeiro motor é absorvido pelo segundo, de modo que o efeito combinado é outro motor Carnot (uma vez que cada componente é reversível) com trocas de calor  $Q_1, Q_3$  e trabalho  $W_{13} = W_{12} + W_{23}$ . Os três calores estão relacionadas pelo conjunto de equações

$$Q_2 = Q_1 - W_{12} = Q_1[1 - \eta(T_1, T_2)],$$

$$Q_3 = Q_2 - W_{23} = Q_2[1 - \eta(T_2, T_3)] =$$

$$Q_3 = Q_1[1 - \eta(T_1, T_2)][1 - \eta(T_2, T_3)], \quad (1.22)$$

$$Q_3 = Q_1 - W_{13} = Q_1[1 - \eta(T_1, T_3)], \quad (1.23)$$



Comparando as eqs. [1.22] e [1.23], obtemos

$$[1 - \eta(T_1, T_3)] = [1 - \eta(T_1, T_2)][1 - \eta(T_2, T_3)]. \quad (1.24)$$

Esta relação implica que  $1 - \eta(T_1, T_2)$  pode ser escrita como uma razão de duas funções,  $f(T_2)/f(T_1)$ , que por convenção pode ser definida como  $T_2/T_1$ . Assim,

$$\begin{aligned} 1 - \eta(T_1, T_2) &= \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \\ \Rightarrow \eta(T_H, T_C) &= \frac{T_H - T_C}{T_H}. \end{aligned} \quad (1.25)$$

A eq. [1.25] define a temperatura até uma constante de proporcionalidade, que pode ser definida escolhendo o ponto triplo de água, gelo e vapor para 273,16 K. Ao longo deste capítulo foram utilizados os símbolos  $\Theta$  e  $T$  alternadamente. Na verdade, executando um ciclo de Carnot para um gás ideal, pode-se provar que o gás ideal e as escalas de temperatura termodinâmica são equivalentes. Claramente, a escala termodinâmica não é útil do ponto de vista prático; sua vantagem é conceitual, na medida em que independe das propriedades de qualquer substância. Todas as temperaturas termodinâmicas são positivas, pois de acordo com a eq. [1.25] o calor extraído de uma temperatura  $T$  é proporcional a ela. Se existisse uma temperatura negativa, um motor operando entre ela e uma temperatura positiva extrairia calor de ambos os reservatórios e converteria a soma total em trabalho, violando a declaração de Kelvin da Segunda Lei.

## 1.6 Entropia

O Teorema de Clausius diz que

*"Para qualquer transformação cíclica – reversível ou não,*

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

*onde  $dQ$  é o incremento de calor no sistema a temperatura  $T$ ."*

**Prova:** Podemos subdividir o ciclo em uma série de transformações infinitesimais nas quais o sistema recebe energia na forma de calor  $dQ$  e trabalho  $dW$ . O sistema não precisa estar em equilíbrio em cada intervalo. Direccionemos todas as trocas de calor do sistema para uma porta de um motor Carnot, que possui outro reservatório a uma temperatura fixa  $T_0$ . Como o sinal de  $dQ$  não foi especificado, a máquina de Carnot deve operar uma série de ciclos infinitesimais em qualquer direção. Para fornecer calor  $dQ$  ao sistema em algum estágio, o motor deve extrair calor  $dQ_R$  do reservatório

fixo. Se o calor for fornecido a uma parte do sistema que está localmente a uma temperatura  $T$ , então, de acordo com a eq. [1.25],

$$\bar{d}Q_R = T_0 \frac{\bar{d}Q}{T}. \quad (1.26)$$

Após um ciclo completo, o sistema e o motor de Carnot retornam aos seus estados originais. O efeito resultante do processo combinado é extrair calor  $Q_R = \oint \bar{d}Q_R$  do reservatório e convertê-lo em um trabalho externo  $W$ . O trabalho  $W = Q_R$  é a soma total dos elementos de trabalho realizados pelo motor de Carnot e o trabalho realizado pelo sistema em o ciclo completo. Pelo enunciado de Kelvin da segunda lei,  $Q_R = W \leq 0$ , e uma vez que  $T_0 > 0$ ,

$$T_0 \oint \frac{\bar{d}Q}{dT} \leq 0 \Rightarrow \oint \frac{\bar{d}Q}{dT} \leq 0. \quad (1.27)$$

Observe que  $T$  na eq. [1.27] se refere à temperatura de todo o sistema apenas para processos quasi-estáticos nos quais ela pode ser definida de forma única ao longo do ciclo. Caso contrário, é apenas uma temperatura local (digamos, em um limite do sistema) na qual o motor de Carnot deposita o elemento de calor.

#### Consequências do teorema de Clausius:

1. Para um ciclo reversível  $\oint \frac{\bar{d}Q_{rev}}{dT} \leq 0$ , uma vez que ao executar o ciclo na direção oposta  $\bar{d}Q_{rev} \rightarrow -\bar{d}Q_{rev}$ , e pelo teorema acima,  $\bar{d}Q_{rev}/T$  é não-negativo e não-positivo simultaneamente e, portanto, zero. Este resultado implica que a integral  $\int \bar{d}Q_{rev}/T$  entre os pontos A e B quaisquer é independente do caminho, uma vez que para dois caminhos (1) e (2)

$$\int_A^B \frac{\bar{d}Q_{rev}^{(1)}}{T_1} + \int_B^A \frac{\bar{d}Q_{rev}^{(2)}}{T_2} = 0 \rightarrow \int_A^B \frac{\bar{d}Q_{rev}^{(1)}}{T_1} = \int_B^A \frac{\bar{d}Q_{rev}^{(2)}}{T_2} \quad (1.28)$$

2. Usando a eq. [1.28], podemos construir outra função de estado, a entropia  $S$ . Uma vez que a integral é independente do caminho e depende apenas dos dois pontos finais, podemos definir

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\bar{d}Q_{rev}}{T}. \quad (1.29)$$

Para processos reversíveis, podemos agora calcular o calor de  $\bar{d}Q_{rev} = TdS$ . Isso nos permite construir curvas adiabáticas para um sistema geral (multivariáveis) a partir da condição de entropia constante. Observe que a eq. [1.29] apenas define a entropia até uma constante geral.

3. Considere uma mudança irreversível de A para B. Faça um ciclo completo voltando de B para A por um caminho reversível. Então

$$\int_A^B \frac{\bar{d}Q}{T} + \int_B^A \frac{\bar{d}Q_{rev}}{T} \leq 0 \Rightarrow \int_A^B \frac{\bar{d}Q}{T} \leq S(B) - S(A) \quad (1.30)$$

Na forma diferencial, isso implica que  $dS \geq \bar{d}Q/T$  para qualquer transformação. Em particular, considere isolar adiabaticamente uma série de subsistemas, cada um inicialmente separadamente em equilíbrio. À medida que chegam a um estado de equilíbrio conjunto, uma vez que  $\bar{d}Q = 0$ , devemos ter  $\delta S \geq 0$ . Assim, um sistema adiabático atinge um valor máximo de entropia em equilíbrio, uma vez que mudanças internas espontâneas só podem aumentar  $S$ . A direção de aumento a entropia, portanto, indica a seta do tempo e o caminho para o equilíbrio.

4. Para um processo irreversível e, portanto, quasi-estático,  $\bar{d}Q = TdS$  e  $\bar{d}W = \sum_i J_i dx_i$ , e a Primeira Lei pode ser escrita como

$$dE = \bar{d}Q + \bar{d}W = TdS + \sum_i J_i dx_i. \quad (1.31)$$

Embora a eq. [1.31] tenha sido obtida de uma transformação reversível, como uma relação entre funções de estado é uma identidade geralmente válida da termodinâmica. Observe também que nesta equação  $S$  e  $T$  aparecem como variáveis conjugadas, com  $S$  desempenhando o papel de um deslocamento e  $T$  como a força correspondente.

5. O número de variáveis independentes necessárias para descrever um sistema termodinâmico também segue da eq. [1.31]. Se houver  $n$  formas de realizar trabalho em um sistema, representados por  $n$  pares conjugados  $(J_i, x_i)$ , então  $n+1$  coordenadas independentes são necessárias para descrever o sistema. (Devemos ignorar possíveis restrições entre as coordenadas mecânicas.) Por exemplo, escolhendo  $(E, x_i)$  como coordenadas, segue da eq. [1.31] que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\mathbf{x}} = \frac{1}{T}, \quad \text{and} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right)_{E, x_j \neq i} = -\frac{J_i}{T}. \quad (1.32)$$

onde  $\mathbf{x}$  é uma notação resumida de  $x_i$ .

## 1.7 Potenciais Termodinâmicos

A evolução dos sistemas de não equilíbrio em direção ao equilíbrio é governada pela Segunda Lei da Termodinâmica. Por exemplo, na seção anterior, mostramos que, para um sistema isolado adiabaticamente, a entropia deve aumentar em qualquer mudança espontânea e atingir um máximo no equilíbrio. E os sistemas fora de equilíbrio que não são adiabaticamente isolados e que também podem estar sujeitos a trabalho mecânico externo? Geralmente é possível definir outros potenciais termodinâmicos que são extremos quando o sistema está em equilíbrio.

### 1.7.1 Entalpia

A **entalpia** é a função apropriada quando não há troca de calor ( $dQ = 0$ ), e o sistema chega ao equilíbrio mecânico sob a ação de uma força externa constante. O princípio da entalpia mínima apenas formula a observação de que o equilíbrio mecânico estável é obtido minimizando a energia potencial líquida do sistema mais o agente externo. Por exemplo, considere uma mola de extensão natural  $L_0$  e constante de mola  $K$ , sujeita à força exercida por uma partícula de massa  $m$ . Para uma extensão  $x = L - L_0$ , a energia interna da mola é  $Kx^2/2$ , enquanto há uma variação de  $-mgx$  na energia potencial gravitacional da partícula. O equilíbrio mecânico é obtido minimizando  $Kx^2/2 - mgx$  em uma extensão  $x_{eq} = mg/K$ . A mola em qualquer outro valor de deslocamento oscila inicialmente antes de parar em  $x_{eq}$  devido ao atrito. Para deslocamentos gerais  $\mathbf{x}$ , em forças generalizadas constantes  $\mathbf{J}$ , a entrada de trabalho para o sistema é  $dW \leq \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x}$ . A igualdade é alcançada para uma mudança reversível, mas geralmente há alguma perda do trabalho externo em atrito. Uma vez que  $dQ = 0$ , temos da Primeira Lei que  $\delta E \leq \mathbf{J} \cdot \delta \mathbf{x}$ , e

$$\delta H \leq 0, \quad \text{onde} \quad H = E - \mathbf{J} \cdot \mathbf{x} \quad (1.33)$$

é a entalpia. As variações de  $H$  em equilíbrio são dadas por

$$dH = dE - d(\mathbf{J} \cdot \delta \mathbf{x}) = TdS + \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} - \mathbf{x} \cdot d\mathbf{J} - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} = TdS - \mathbf{x} \cdot d\mathbf{J} \quad (1.34)$$

Observe que a primeira das equações acima se refere às variações de  $H$  ao se aproximar do equilíbrio, pois algum parâmetro que não é uma função do estado é variado (por exemplo, a velocidade da partícula unida à mola no exemplo acima). Em contraste, a segunda descreve uma relação entre as coordenadas de equilíbrio. Para diferenciar os dois casos, denotarei as primeiras variações de não equilíbrio por  $\delta$ .

### 1.7.2 Energia Livre de Helmholtz

É útil para processos isotérmicos na ausência de trabalho mecânico ( $dW = 0$ ). Do Teorema de Clausius, o calor que entra no sistema a uma temperatura constante  $T$  satisfaz  $dQ \leq TdS$ . Então,  $\delta E = dQ + dW \leq TdS$ , e

$$\delta F \leq 0, \quad \text{onde} \quad F = E - TS \quad (1.35)$$

é a energia livre de Helmholtz. Como

$$dF = dE - d(TS) = TdS + \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} - SdT - TdS = -SdT + \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} \quad (1.36)$$

o conjunto de coordenadas  $(T, \mathbf{x})$  – as quantidades mantidas constantes durante uma transformação isotérmica sem realização de trabalho – e mais

adequado para descrever a energia livre. As forças de equilíbrio e a entropia podem ser obtidas de

$$J_i = \left( \frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{T, x_j \neq i}, \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}}. \quad (1.37)$$

A energia interna também pode ser obtida de  $F$

$$E = F + TS = F - T - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}} = -T^2 \left( \frac{\partial F/T}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}}. \quad (1.38)$$

### 1.7.3 Energia Livre de Gibbs

Aplica-se a transformações isotérmicas envolvendo trabalho mecânico com força externa constante. As desigualdades naturais para trabalho e entrada de calor no sistema são dadas por  $dW \leq \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x}$  e  $dQ \leq TdS$ . Então  $\delta E \leq T\delta S + \mathbf{J} \cdot \delta\mathbf{x}$ , o que nos leva a

$$\delta G \leq 0, \quad \text{onde } G = E - TS - \mathbf{J} \cdot \mathbf{x} \quad (1.39)$$

é a energia livre de Gibbs. As variações de  $G$  são dadas por

$$\begin{aligned} dG &= dE - d(TS) - d(\mathbf{J} \cdot \mathbf{x}) \\ &= TdS + \mathbf{J} \cdot \mathbf{x} - SdT - TdS - \mathbf{x} \cdot d\mathbf{J} - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} = -SdT - \mathbf{x} \cdot d\mathbf{J} \end{aligned} \quad (1.40)$$

As eqs. [1.33], [1.35] e [1.39] são exemplos de transformações de Legendre, usadas para alterar variáveis para o conjunto mais natural de coordenadas para descrever uma situação particular. Na tabela abaixo resumimos as inequidades satisfeitas pelos potenciais termodinâmicos.

|                        |                   |                   |
|------------------------|-------------------|-------------------|
|                        | $dQ = 0$          | $T$ constante     |
| $dW = 0$               | $\delta S \geq 0$ | $\delta F \leq 0$ |
| $\mathbf{J}$ constante | $\delta H \leq 0$ | $\delta G \leq 0$ |

### 1.7.4 Grande Potential

Até agora, assumimos implicitamente um número constante de partículas no sistema. Em reações químicas, e em equilíbrio entre duas fases, o número de partículas em um determinado constituinte pode mudar. A mudança no número de partículas envolve necessariamente mudanças na energia interna, que é expressa em termos de um trabalho químico  $dW = \mu d\mathbf{N}$ . Aqui,  $\mathbf{N} = \{N_1, N_2, \dots\}$  é o número de partículas de cada espécie e  $\mu = \{\mu_1, \mu_2, \dots\}$  os potenciais químicos associados que medem o trabalho necessário para adicionar partículas adicionais de cada espécie ao sistema. Tradicionalmente, o trabalho químico é tratado de forma diferente do trabalho mecânico e não é subtraído de  $E$  na energia livre de Gibbs, eq. [1.39]. Para o equilíbrio

químico em circunstâncias que não envolvem trabalho mecânico, a função de estado apropriada é o Grande Potencial  $\Phi$  dado por

$$\Phi = E - TS - \mu \cdot \mathbf{N}. \quad (1.41)$$

$\Phi(T, \mu, \mathbf{x})$  é minimizada no equilíbrio químico, e suas diferenças satisfazem (em geral)

$$d\Phi = -SdT - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} - \mathbf{N} \cdot d\mu. \quad (1.42)$$

**EXEMPLO:** Para ilustrar os conceitos desta seção, considere um sistema de  $N$  partículas de vapor supersaturado em um recipiente de volume  $V$  a uma temperatura  $T$ . Como podemos descrever a aproximação do vapor para uma mistura em equilíbrio com  $N_l$  partículas na fase líquida e  $N_v$  partículas na fase gasosa?

As coordenadas fixas que descrevem este sistema são  $V$ ,  $T$  e  $N$ . A função termodinâmica apropriada da Tabela (2) é a energia livre de Helmholtz  $F(V, T, N)$ , cujas diferenças satisfazem

$$dF = d(E - TS) = -SdT - PdV + \mu dN. \quad (1.43)$$

Antes de atingir o equilíbrio em um determinado valor de  $N_l$ , o sistema passa por uma série de estados de não equilíbrio com quantidades menores de água líquida. Se o processo for suficientemente lento, podemos construir um valor fora do equilíbrio para  $F$  como

$$F(V, T, N|N_l) = F_l(T, N_l) + F_v(V, T, N - N_l) \quad (1.44)$$

que depende de uma variável adicional  $N_l$  e assumimos que o volume ocupado pela água líquida é pequeno e irrelevante. De acordo com a eq. [1.37], o ponto de equilíbrio é obtido minimizando  $F$  em relação a essa variável. Como

$$\delta F = \left( \frac{\partial F_l}{\partial N_l} \right)_{T,V} \delta N_l - \left( \frac{\partial F_v}{\partial N_v} \right)_{T,V} \delta N_l, \quad (1.45)$$

e, da equação [1.43],  $(\partial F / \partial N)_{T,V} = \mu$ , a condição de equilíbrio é obtida pela igualdade entre os potenciais químicos, ou seja,

$$\mu_l(V, T) = \mu_v(V, T). \quad (1.46)$$

## 1.8 Alguns Resultados Matemáticos Úteis

### 1.8.1 Extensividade

Incluindo explicitamente o trabalho químico, a Primeira Lei, eq [1.31] é escrita como variações das coordenadas extensivas do sistema,

$$dE = TdS + \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} + \mu \cdot d\mathbf{N}. \quad (1.47)$$

Para coordenadas intensivas fixas, as quantidades extensas são simplesmente proporcionais ao tamanho ou ao número de partículas. Essa proporcionalidade é expressa matematicamente por

$$E(\lambda S, \lambda \mathbf{x}, \lambda \mathbf{N}) = \lambda E(S, \mathbf{x}, \mathbf{N}). \quad (1.48)$$

Calculando a diferença da equação acima em relação a  $\lambda$  em  $\lambda = 1$  leva a

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\mathbf{x}, \mathbf{N}} + \sum_i \left( \frac{\partial E}{\partial x_i} \right)_{S, x_{j \neq i}, \mathbf{N}} + \\ & \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial E}{\partial N_{\alpha}} \right)_{S, \mathbf{x}, N_{\beta \neq \alpha}} N_{\alpha} = E(S, \mathbf{x}, \mathbf{N}). \end{aligned} \quad (1.49)$$

As derivadas parciais na equação acima podem ser identificadas a partir da eq. [1.47] como  $T$ ,  $J_i$  e  $\mu_{\alpha}$  respectivamente. Substituir esses valores na eq. [1.49] leva à chamada equação fundamental da termodinâmica:

$$E = TS + \mathbf{J} \cdot \mathbf{x} + \mu \cdot \mathbf{N}. \quad (1.50)$$

Combinando a variação de [1.50] com [1.49] nos leva a um vínculo entre as variações das coordenadas intensivas,

$$SdT = \mathbf{x} \cdot d\mathbf{J} + \mathbf{N} \cdot d\mu = 0, \quad (1.51)$$

conhecido como a relação de Gibbs-Duhem.

**Exemplo:** Para uma quantidade fixa de gás ideal ( $dN = 0$ ), variações no potencial químico ao longo de uma isoterma pode ser obtido como segue. Como  $dT = 0$ , a relação de Gibbs-Duhem fica  $-VdP + Nd\mu = 0$ , e

$$d\mu = \frac{V}{N} dP = k_B T \frac{dP}{P}, \quad (1.52)$$

onde usamos a equação de estado do gás ideal  $PV = Nk_B T$ . Assim,

$$\begin{aligned} & \int_{\mu_0}^{\mu} d\mu = k_B T \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} \\ & \mu = \mu_0 + k_B T \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = \mu_0 - k_B T \ln \left( \frac{V}{V_0} \right), \end{aligned} \quad (1.53)$$

onde  $(P_0, V_0, \mu_0)$  são as coordenadas de um ponto de referência.

### 1.8.2 Relações de Maxwell

Combinar as regras matemáticas de diferenciação com as relações termodinâmicas leva a vários resultados úteis. O mais importante deles são as relações de Maxwell que decorrem da propriedade comutativa

$$\partial_x \partial_y f(x, y) = \partial_y \partial_x f(x, y)$$

das diferenças. Pro exemplo, de [1.47]

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\mathbf{x},\mathbf{N}} = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial x_i}\right)_{S, x_j \neq i, \mathbf{N}} = J_i. \quad (1.54)$$

A segunda derivada conjunta de  $E$  é então

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial x_i} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial x_i}\right)_S = \left(\frac{\partial J_i}{\partial S}\right)_{x_i}. \quad (1.55)$$

Como  $(\partial y / \partial x) = (\partial x / \partial y)^{-1}$ , podemos inverter a equação acima e obter

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial J_i}\right)_{x_i}. \quad (1.56)$$

Identidades similares podem ser obtidas a partir das variações de outras funções de estado. Supondo que estejamos interessados em encontrar uma identidade envolvendo  $(\partial S / \partial x)_T$ . Gostaríamos de encontrar uma função de estado cujas variações incluem  $SdT$  e  $Jdx$ . A escolha apropriada é  $dF = d(E - TS) = -SdT + Jdx$ . Olhando para a segunda derivada de  $F$  obtemos a relação de Maxwell

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_x. \quad (1.57)$$

Para calcular  $(\partial S / \partial J)_T$  considere  $d(E - TS - Jx) = -SdT - x dJ$ , que leva à identidade

$$\left(\frac{\partial S}{\partial J}\right)_T = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_J. \quad (1.58)$$

Existem uma variedade de métodos para ajudar a lembrar e construir relações de Maxwell, como Quadrados Mágicos e Jacobianos – que eu nunca decorei. Mas qualquer relação pode ser obtida se lembrarmos das Leis da Termodinâmica, especialmente a eq. [1.31] e então manipular até obter a diferença apropriada usando as regras da diferenciação.

**Exemplo:** Para obter  $(\partial \mu / \partial P)_{N,T}$  para um gás ideal, comece com  $d(E - TS + PV) = -SdT + VdP + \mu dN$ . Então,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{N,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{P,T} = \frac{V}{N} = \frac{k_B T}{P} \quad (1.59)$$

da mesma forma que obtido em [1.52]. Da eq. [1.31]],

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{P}{T} = -\frac{(\partial E / \partial V)_{S,N}}{(\partial E / \partial S)_{V,N}}, \quad (1.60)$$

onde usamos a eq. [1.49]. Podemos reorganizar a equação acima para obter

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{S,N} = -1, \quad (1.61)$$

que é um exemplo típico da regra da cadeia para a diferenciação.



## 1.9 Condições de Estabilidade

As condições obtidas na seção 1.8 são semelhantes aos requisitos bem conhecidos para estabilidade mecânica. Uma partícula se movendo em um potencial externo  $U$  está em equilíbrio estável em um valor mínimo de  $U$ . Além do desaparecimento da força  $-\vec{\nabla}U$ , isso é uma consequência da perda de energia para os processos de fricção. O equilíbrio estável ocorre no mínimo da energia potencial. Para um sistema termodinâmico, o equilíbrio ocorre no extremo do potencial apropriado, por exemplo, no valor máximo de entropia para um sistema isolado. O requisito de que mudanças espontâneas devem sempre levar a um aumento da entropia coloca restrições importantes nas funções resposta de equilíbrio, discutidas nesta seção.

Considere um sistema homogêneo em equilíbrio, caracterizado por funções de estado intensivas  $(T, \mathbf{J}, \mu)$  e variáveis extensivas  $(E, \mathbf{x}, \mathbf{N})$ . Agora imagine que o sistema está dividido arbitrariamente em duas partes iguais e que uma parte transfere espontaneamente alguma energia para a outra na forma de trabalho ou calor. Os dois subsistemas, A e B, inicialmente têm os mesmos valores para as variáveis intensivas, enquanto suas coordenadas extensivas satisfazem  $E_A + E_B = E$ ,  $\mathbf{x}_A + \mathbf{x}_B = \mathbf{x}$ , e  $\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B = \mathbf{N}$ . Após a troca de energia entre os dois subsistemas, as coordenadas de A mudam para

$$(E_A + \delta E, \mathbf{x}_A + \delta \mathbf{x}, \mathbf{N}_A + \delta \mathbf{N}), \quad e(T_A + \delta T_A, \mathbf{J}_A + \delta \mathbf{J}_A + \mu_A - \delta \mu_A) \quad (1.62)$$

e as de B para

$$(E_B - \delta E, \mathbf{x}_B - \delta \mathbf{x}, \mathbf{N}_B - \delta \mathbf{N}), \quad e(T_B + \delta T_B, \mathbf{J}_B + \delta \mathbf{J}_B + \mu_B - \delta \mu_B) \quad (1.63)$$

Note que  $E, \mathbf{x}, \mathbf{N}$  são mantidos constantes no sistema como um todo. Como as variáveis intensivas são funções das variáveis extensivas, para diferenças de primeira ordem de  $(E, \mathbf{x}, \mathbf{N})$  temos

$$\delta T_A = -\delta T_B \equiv \delta T, \quad \delta \mathbf{J}_A = -\delta \mathbf{J}_B \equiv \delta \mathbf{J}, \quad \delta \mu_A = -\delta \mu_B \equiv \delta \mu. \quad (1.64)$$

Usando a Eq. Fundamental [1.50] podemos escrever a entropia como

$$S = S_A + S_B = \left( \frac{E_A}{T_A} - \frac{\mathbf{J}_A}{T_A} \mathbf{x}_A - \frac{\mu_A}{T_A} \mathbf{N}_A \right) + \left( \frac{E_B}{T_B} - \frac{\mathbf{J}_B}{T_B} \mathbf{x}_B - \frac{\mu_B}{T_B} \mathbf{N}_B \right). \quad (1.65)$$

Como assumimos que estamos expandindo em torno de um ponto de equilíbrio, diferenças de primeira ordem desaparecem. Para segunda ordem temos

$$\delta S = \delta S_A + \delta S_B = 2 \left[ \delta \left( \frac{1}{T_A} \right) \delta E_A - \delta \left( \frac{\mathbf{J}_A}{T_A} \right) \delta \mathbf{x}_A - \delta \left( \frac{\mu_A}{T_A} \right) \delta \mathbf{N}_A \right]. \quad (1.66)$$

Repare que, da eq. [1.65], a contribuição de segunda ordem do subsistema B é o mesmo que de A. Rearranjando,

$$\begin{aligned}\delta S &= -\frac{2}{T_A} \left[ \delta T_A \left( \frac{\delta E_A - \mathbf{J}_A \cdot \delta \mathbf{x}_A - \mu_A \cdot \delta \mathbf{N}_A}{T_A} \right) + \delta \mathbf{J}_A \cdot \delta \mathbf{x}_A + \delta \mu_A \cdot \delta \mathbf{N}_A \right] \\ &= -\frac{2}{T_A} [\delta T_A \delta S_A + \delta \mathbf{J}_A \cdot \delta \mathbf{x}_A + \delta \mu_A \cdot \delta \mathbf{N}_A]\end{aligned}\quad (1.67)$$

A condição para equilíbrio estável é que qualquer mudança deve levar a uma diminuição da entropia, ou seja

$$\delta T \delta S + \delta \mathbf{J} \cdot \delta \mathbf{x} + \delta \mu \cdot \delta \mathbf{N} \geq 0. \quad (1.68)$$

Agora removemos o subscrito A, pois a condição acima deve se aplicar a todo o sistema, bem como a qualquer parte dele. A condição foi obtida assumindo que o sistema geral foi mantido com  $E$ ,  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{N}$  constantes. Na verdade, uma vez que todas as coordenadas aparecem simetricamente nesta expressão, o mesmo resultado é obtido para qualquer outro conjunto de restrições. Por exemplo, variações em  $\delta T$  e  $\delta \mathbf{x}$  com  $\delta \mathbf{N} = 0$ , levam a

$$\begin{cases} \delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}} \delta T + \left( \frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_T \delta x_i; \\ \delta J_i = \left( \frac{\partial J_i}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}} \delta T + \left( \frac{\partial J_i}{\partial x_i} \right)_T \delta x_i. \end{cases} \quad (1.69)$$

Substituindo em [1.68], e após um pouco de álgebra

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}} (\delta T)^2 + \left( \frac{\partial J_i}{\partial x_i} \right)_T \delta x_i \delta x_j \geq 0. \quad (1.70)$$

Note que os termos cruzados proporcionais a  $\delta T \delta x_i$  se cancelam devido à relação de Maxwell na eq. [1.58]. Como a eq. [1.70] é quadrática deve ser positiva para todas as escolhas de  $\delta T \delta \mathbf{x}$ . Os vínculos resultantes nos coeficientes são independentes de como o sistema foi inicialmente dividido em dois subsistemas A e B e representam as condições para um equilíbrio estável. Se somente  $\delta T$  é diferente de zero, a eq. [1.68] exige que  $(\partial S / \partial T)_{\mathbf{x}} \geq 0$ , resultando em um calor específico positivo, pois

$$C_{\mathbf{x}} = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{\mathbf{x}} = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_{\mathbf{x}} \geq 0. \quad (1.71)$$

Se apenas um dos  $\delta x_i$  na eq. [1.68] for diferente de zero, a função resposta correspondente  $(\partial x_i / \partial J_i)_{T, x_j \neq i}$  deve ser positiva. No entanto, existe um requisito mais geral, uma vez que todos os valores  $\delta \mathbf{x}$  podem ser escolhidos como não-zero. O requisito geral é que a matriz de coeficientes  $(\partial J_i / \partial x_j)_T$  deve ser positiva definida. Uma matriz é positiva definida se todos os seus autovalores forem positivos. É necessário, mas não suficiente, que todos os elementos diagonais de tal matriz (as funções de resposta inversa) sejam

positivos, levando a outros vínculos entre as funções de resposta. Incluindo o trabalho químico para um gás, a matriz apropriada é

$$\begin{bmatrix} -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} & -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,N} \end{bmatrix} \quad (1.72)$$

Além da positividade das funções respostas compressibilidade isotérmica  $\kappa_{T,N} = -\frac{1}{V}(\partial V/\partial P)_{T,N}$  e  $(\partial N/\partial \mu)_{T,N}$ , o determinante da matriz deve ser positivo, o que é satisfeito se

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} \geq 0. \quad (1.73)$$

Outra consequência interessante da eq. [1.68] está relacionada com o ponto crítico do gás. Na temperatura crítica  $T_C$  devemos ter

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_C,N} = 0.$$

Assumindo que a isotherm crítica pode ser expandida analiticamente como

$$\delta P(T = T_C) = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_C,N} \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T,N} \delta V^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{T,N} \delta V^3 + \dots, \quad (1.74)$$

a condição de estabilidade  $-\delta P \delta V \geq 0$  implica que  $(\partial^2 P/\partial V^2)_{T_C,N}$  deve ser zero, e a terceira derivada negativa se a primeira derivada desaparece. Esta condição é usada para obter o ponto crítico do gás a partir de aproximações de campo médio para as isotérmicas (como as isotérmicas de van der Waals). De fato, geralmente não se justifica fazer uma expansão de Taylor em torno do ponto crítico como na eq. [1.74], embora a restrição  $-\delta P \delta V \geq 0$  permaneça aplicável.

## 1.10 A Terceira Lei

As diferenças na entropia entre dois estados podem ser calculadas usando a segunda lei,  $\Delta S = \oint \delta Q/T$ . Experimentos de baixa temperatura indicam que  $\Delta S(\mathbf{x}, T)$  desapareça conforme  $T \rightarrow 0$  para qualquer conjunto de coordenadas  $\mathbf{x}$ . Esta observação é independente das outras leis da termodinâmica, levando à formulação de uma Terceira Lei de Nernst, que afirma

*"A entropia de todos os sistemas no zero absoluto é uma constante universal que por ser assumida como nula."*

O enunciado acima implica em

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(\mathbf{x}, T) = 0, \quad (1.75)$$

que é um requisito mais forte do que o desaparecimento das diferenças  $\Delta S(\mathbf{x}, T)$ . Esta condição estendida foi testada para fases metaestáveis de uma substância. Certos materiais, como enxofre ou fosfina, podem existir em várias estruturas cristalinas semelhantes (alótropos). É claro que, a uma dada temperatura, apenas uma dessas estruturas é verdadeiramente estável. Vamos imaginar que à medida que a fase A de equilíbrio de alta temperatura é resfriada lentamente, ela faz uma transição a uma temperatura  $T^*$  para a fase B, liberando calor latente  $L$ . Em condições de resfriamento mais rápidas, a transição é evitada, e a fase A continua em equilíbrio metaestável. As entropias nas duas fases podem ser calculadas medindo as capacidades térmicas  $C_A(T)$  e  $C_B(T)$ . Vindo de  $T = 0$ , a entropia a uma temperatura ligeiramente acima de  $T$  pode ser calculada ao longo dos dois caminhos possíveis,

$$S(T^* + \epsilon) = S_A(0) + \int_0^{T^*} dT' \frac{C_A(T')}{T'} = S_B(0) + \int_0^{T^*} dT' \frac{C_B(T')}{T'} + \frac{L}{T^*}. \quad (1.76)$$

Tais medidas foram realizadas e de fato verificaram que  $S_A(0) = S_B(0)$ .

### 1.10.1 Consequências da Terceira Lei

1. Como  $S(T = 0, \mathbf{x}) = 0$  para qualquer coordenada  $\mathbf{x}$ ,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}} \right)_T = 0. \quad (1.77)$$

2. Calores específicos devem desaparecer conforme  $T \rightarrow 0$  pois

$$S(T, \mathbf{x}) - S(0, \mathbf{x}) = \int_0^T dT' \frac{C_{\mathbf{x}}(T')}{T'}, \quad (1.78)$$

e a integral diverge quando  $T \rightarrow 0$  a menos que

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_{\mathbf{x}}(T) = 0. \quad (1.79)$$

3. A expansão térmica também deve sumir quando  $T \rightarrow 0$  pois

$$\alpha_J = \frac{1}{x} \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_J = \frac{1}{x} \left( \frac{\partial S}{\partial J} \right)_T \quad (1.80)$$

onde usamos a relação [1.58].

4. É impossível resfriar qualquer sistema à temperatura do zero absoluto em um número finito de etapas. Por exemplo, podemos resfriar um gás por uma redução adiabática na pressão. Uma vez que as curvas de  $S \times T$  para diferentes pressões devem se juntar em  $T = 0$ , as etapas sucessivas envolvem mudanças progressivamente menores, em  $S$  e em  $T$ , ao se aproximar da temperatura zero. Alternativamente, a inatingibilidade de temperaturas zero implica que  $S(T = 0, P)$  é independente de  $P$ . Esta é uma afirmação mais fraca da terceira lei que também implica a igualdade de entropia de temperatura zero para substâncias diferentes.

Nas seções seguintes, tentaremos justificar as leis da termodinâmica de um ponto de vista microscópico. A primeira lei é claramente um reflexo da conservação da energia, que também opera no nível microscópico. A zero e a segunda lei sugerem uma abordagem irreversível do equilíbrio, um conceito que não possui análogo no nível das partículas. É justificado como refletindo o comportamento coletivo de um grande número de graus de liberdade. Na mecânica estatística a entropia é calculada como  $S = k_B \ln \Omega$ , onde  $\Omega$  é a degenerescência dos estados (número de configurações com a mesma energia). A terceira lei da termodinâmica, portanto, requer  $\Omega = 1$  em  $T = 0$ , ou seja, que o estado fundamental de qualquer sistema seja único. Esta condição não se aplica à estrutura da mecânica estatística clássica, pois há exemplos de sistemas não interagentes (como um gás ideal) e interagentes (os giros frustrados em um antiferroímã triangular) com estados fundamentais degenerados e um sistema finito entropia de temperatura zero. No entanto, a mecânica clássica é inaplicável em temperaturas e energias muito baixas, onde os efeitos quânticos se tornam importantes. A terceira lei é então equivalente à afirmação de que o estado fundamental de um sistema mecânico quântico é único. Embora isso possa ser provado para um sistema sem interação, não há prova geral de sua validade com as interações. Infelizmente, o início dos efeitos quânticos (e outras origens possíveis da quebra da degeneração clássica) são específicos do sistema. Portanto, não é a priori claro quão baixa deve ser a temperatura, antes que as previsões da terceira lei possam ser observadas. Outra deficiência da lei é sua inaplicabilidade às fases vítreas. Os vidros resultam do congelamento de líquidos super-resfriados em configurações com dinâmica extremamente lenta. Embora não sejam verdadeiramente fases de equilíbrio (e, portanto, sujeitas a todas as leis da termodinâmica), elas o são efetivamente devido à lentidão da dinâmica.

