

Capítulo 1

Revisão de termodinâmica

Antes de iniciarmos a descrição da mecânica estatística, segundo a abordagem da teoria de ensemble de Gibbs, precisamos revisar alguns conceitos da termodinâmica. Ao invés de seguirmos a abordagem tradicional e histórica das leis da termodinâmica, usaremos a abordagem postulatória da termodinâmica, introduzida por Caratheodory em 1909. Nesta abordagem, conceitos como equilíbrio, entropia, são introduzidos na forma de postulados. Estes postulados têm como objetivo dar um caráter matemático formal à teoria termodinâmica, em geral ausente nas formulações históricas, de caráter puramente empírico.

1.1 Introdução

Antes de definirmos exatamente qual é o problema básico da termodinâmica, precisamos definir algumas características que são comuns a todos os sistemas com os quais estaremos envolvidos. Estas características dizem respeito ao caráter macroscópico da medida termodinâmica das propriedades dos sistemas. As primeiras destas características dizem respeito à **natureza temporal** e **espacial** da medida macroscópica:

Uma medida macroscópica é extremamente lenta na escala de tempo atômica, e de baixa resolução na escala de distâncias atômicas.

1. natureza temporal:

Embora do ponto de vista macroscópico os átomos do sistema possuam movimentos extremamente complexos, tais como uma distribuição de valores de velocidades bastante ampla, com valores muito baixos, até valores de velocidades extremamente altos, a duração típica da medida macroscópica impede que tal movimento complexo possa ser caracterizado apropriadamente. **Assim, por definição, devido à natureza da observação macroscópica, a termodinâmica descreve apenas os estados que são independentes do tempo** (por exemplo, a energia, as componentes do momento linear total).

2. natureza espacial:

Da mesma forma que o tipo de instrumento utilizado na medida temporal impede a caracterização dos movimentos rápidos dos átomos, a medida espacial também sofre da limitação de precisão. Assim, apenas o volume total do sistema termodinâmico pode ser apropriadamente caracterizado.

1.1.1 Composição do sistema termodinâmico

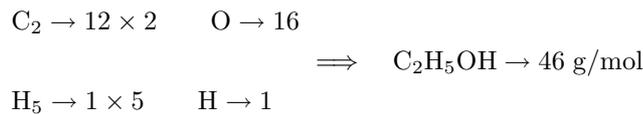
Começaremos estudando sistemas simples, definidos como sistemas que são:

1. macroscopicamente homogêneos,
2. isotrópicos,

3. não carregados,
4. que são grande o bastante para que efeitos da superfície sejam desprezíveis,
5. não são sujeitos à campos elétricos, campos magnéticos ou campos gravitacionais.

O que significa ser macroscópico? Do ponto de vista de escala de tamanhos, macroscópico significa que o sistema **não** pode ser pequeno, tais como átomos, moléculas, DNA, pois estes **não** podem ser representados apenas com a abordagem termodinâmica. Por outro lado, o sistema **não** pode ser muito grande, tais como os sistemas gravitacionais, pois o alcance infinito da interação gravitacional deixa de obedecer a abordagem termodinâmica (a extensividade é quebrada).

Do ponto de vista das variáveis termodinâmicas relevantes, a característica da medida macroscópica permite que apenas um número pequeno de grandezas possam ser consideradas. A primeira delas é o **volume** V do sistema. A segunda diz respeito à composição química do sistema. Neste caso, podemos usar o **número de moléculas** N , o **número de moles** n , definido como a razão entre o número de moléculas N e o número de Avogadro ¹ ($N_A = 6.02217 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Se quisermos eliminar a referência ao número de moléculas, pois queremos uma abordagem puramente macroscópica, podemos usar a **massa molar** ² da substância, como por exemplo para o isótopo ^{12}C : dizemos que 12 gramas é sua massa molar. Assim, a massa molar de outros isótopos pode ser definida da mesma forma, tal que a massa atômica de uma substância como o ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) é calculada através da soma das massas molares de cada substância:



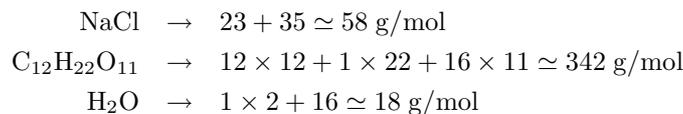
Ainda com relação à composição química, se o sistema é uma mistura de r componentes químicos, é interessante definir a **fração molar** X de cada componente, definida como a razão entre o número de moles de uma dada componente e o número total de moles de todas as espécies químicas na solução.

Exemplo 1: Callen, 1.3-1

Um décimo de um quilograma de NaCl e 0.15 kg de açúcar ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) são dissolvidos em 0.5 kg de água pura. O volume resultante do sistema termodinâmico é $0.55 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. Quais são os número de moles dos 3 componentes do sistema e suas respectivas frações molares? Qual é o volume molar do sistema?

Solução:

Massas molares:



Número de moles de cada substância:

$$\begin{array}{l} A : 0.10 \text{ kg (NaCl)} = \frac{100 \text{ g}}{58 \text{ g/mol}} \simeq 1.72 \text{ mol} \\ B : 0.15 \text{ kg (C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{150 \text{ g}}{342 \text{ g/mol}} \simeq 0.44 \text{ mol} \\ C : 0.5 \text{ kg (H}_2\text{O)} = \frac{500 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} \simeq 27.8 \text{ mol} \end{array}$$

$$\text{Número total de moles : } 1.72 + 0.44 + 27.8 = 29.9 \text{ moles} \simeq 30 \text{ moles}$$

¹1 mol = é a quantidade da substância que contém tantos objetos (átomos, moléculas, íons) quantos forem os átomos em 12 g de ^{12}C .

²Também chamada de massa atômica ou peso molecular.

Frações molares:

$$\begin{aligned} X_A &= \frac{1.72}{30} \simeq 0.057 \\ X_B &= \frac{0.4}{30} \simeq 0.013 \\ X_C &= \frac{28}{30} \simeq 0.93 \end{aligned}$$

Nota que $X_A + X_B + X_C = 1$. Podemos, então, calcular o volume molar total,

$$\text{Volume molar} = \frac{0.55 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{30 \text{ moles}} \simeq 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{moles}$$

Exemplo 2: Callen, 1.3-5

Uma solução de açúcar ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) em água é 20% açúcar por peso molecular. Qual é a fração molar de açúcar na solução?

Solução:

- peso molecular do açúcar: $\simeq 342 \text{ g/mol}$
- peso molecular da água: $\simeq 18 \text{ g/mol}$

Como é dito que na solução de açúcar em água 20% do peso molecular da solução é de açúcar, podemos considerar que em 100 g da mistura, existem 20 g de açúcar e 80 g de água. Assim,

$$\begin{aligned} X_{\text{açúcar}} &= \frac{\frac{20 \text{ g}}{342 \text{ g/mol}}}{\frac{20 \text{ g}}{342 \text{ g/mol}} + \frac{80 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}}} \simeq 0.013 \\ X_{\text{água}} &= \frac{\frac{80 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}}}{\frac{20 \text{ g}}{342 \text{ g/mol}} + \frac{80 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}}} \simeq 0.987 \end{aligned}$$

Nota que mais uma vez a soma das frações molares deve ser igual à 1.

A terceira variável termodinâmica é a **energia interna** do sistema, designada por U . É interessante observar que a partir de uma abordagem histórica da termodinâmica, somos obrigados a recorrer aos experimentos de Rumford (1798) e Joule (1840-1850) para justificar a existência de uma energia termodinâmica, uma vez que o modelo atômico da matéria surge apenas no final do século 19. É a partir deste modelo que se aceita que existem leis de conservação relativas às equações de movimento dos átomos, como a invariância temporal ($t \rightarrow t_+$) de translação: as equações da física são iguais ontem, hoje e no futuro mais remoto. A consequência desta invariância é a conservação da energia. Por outro lado, usando a abordagem postulatória da termodinâmica, a existência de uma energia interna é justificada na forma de um postulado, firmemente embasado nas idéias microscópicas de conservação de energia.

1.1.2 Equilíbrio termodinâmico

Experimentalmente, se verifica que um sistema, após sofrer algum tipo de alteração, tende para estados que independem da história prévia do sistema. Por exemplo, dois sistemas a temperaturas diferentes, quando colocados em contato térmico, tendem a mudar suas temperaturas até que uma configuração final, intermediária entre as temperaturas dos dois sistemas, é atingida. Olhando simplesmente para esta configuração final, é absolutamente impossível dizer quais eram as temperaturas iniciais dos dois sistemas. Esta evolução para estados mais simples pode ser muito rápida, ou mesmo ser extremamente lenta, mas podemos afirmar que:

Em todos os sistemas existe uma tendência de evolução para estados mais simples, nos quais as propriedades são determinadas por fatores intrínsecos e não pelas influências externas prévias. Estes estados são chamados, por definição, independentes do tempo ou estados de equilíbrio.

Esta observação experimental pode ser resumida na forma de um postulado:

Postulado I: Existem estados específicos (chamados de estados de equilíbrio) de sistemas simples que, macroscopicamente, são caracterizados completamente pela energia interna U , o volume V , e o número de moles N_1, N_2, \dots, N_r das componentes químicas.

Nota que não só U , V e N_i serão usados, pois eventualmente os sistemas podem envolver outras variáveis macroscópicas, necessárias para sua caracterização (momento de dipolo, propriedades elásticas, etc).

Como saber se o sistema está de fato em equilíbrio?

Primeiro, as propriedades do sistema devem independender da história prévia do sistema. Assim, um estado de equilíbrio deve ser alcançado a partir de qualquer posição prévia. Nota que a independência com a história prévia **não** é óbvia, pois quando olhamos para um pedaço de vidro pensamos que este esteja em equilíbrio, quando na verdade está preso num estado metaestável. Na verdade, não é nada fácil determinar se de fato o sistema está em equilíbrio absoluto. O que se costuma fazer é aplicar o ferramental da termodinâmica de equilíbrio para o sistema que se quer estudar. Se as conclusões advindas da teoria são consistentes com as observações experimentais, tal sistema é um bom candidato para um sistema em equilíbrio. Se discrepâncias surgirem, possivelmente estaremos tratando com sistemas fora do equilíbrio.

Assim, podemos dizer que um sistema está em equilíbrio se suas propriedades são consistentemente descritas pela termodinâmica. Nota que esta abordagem é semelhante àquela usada para descobrir sistemas não-inerciais, submetidas à forças de inércia: se as leis da dinâmica de Newton não forem capazes de descrever a física a partir de um referencial inercial, estaremos tratando com forças de inércia devidas à aceleração do referencial.

1.1.3 Paredes e vínculos

A descrição do sistema termodinâmico exige que o tipo de parede que separa o sistema de sua vizinhança seja especificado. É através do tipo de parede envolvida que os processos termodinâmicos serão definidos.

- **paredes fixas e móveis:** neste caso, o volume do sistema permanece inalterado no primeiro caso (fixas), enquanto é permitido variar no segundo (móveis).
- **impermeáveis e permeáveis:** neste caso, as paredes impedem a passagem de uma dada espécie química (impermeáveis), ou permitem sua passagem (permeáveis).
- **paredes diatérmicas e adiabáticas:** neste caso, a parede permite o fluxo de calor (diatérmica) entre o sistema e sua vizinhança ou é restritiva (adiabática) à este fluxo.

Assim, a partir destas definições dos tipos de paredes, podemos caracterizar um **sistema isolado** como todo sistema encerrado por paredes que são restritivas com respeito ao fluxo de energia, à variação do volume e do número de moles de uma dada espécie química. Outra consequência importante da existência destas paredes, é a possibilidade de controlarmos e medirmos a energia. No primeiro caso, o fluxo de energia pode ser facilmente evitado encerrando o sistema em estudo através de paredes adiabáticas. Uma vez encerrado por estas paredes, qualquer mudança na energia interna do sistema é devida exclusivamente à realização de trabalho (evidentemente, estamos supondo que as paredes são também impermeáveis). Como trabalho pode ser calculado a partir da mecânica, podemos afirmar que:

Existem paredes, chamadas de adiabáticas, com a propriedade de que o trabalho realizado ao levarmos um sistema encerrado por tais paredes entre dois estados é determinado completamente por estes estados, independentemente das condições externas. O trabalho neste caso é a diferença na energia interna dos dois estados.

1.1.4 Definição de calor e trabalho a partir da primeira lei da termodinâmica

A sentença anterior relativa às paredes adiabáticas pode ser considerada como um caso particular da primeira lei da termodinâmica. Num caso mais geral, o fluxo de calor em qualquer processo que leve um sistema de um dado estado de equilíbrio inicial para um outro estado de equilíbrio final, para um

número constante de moles ³, é calculado como a diferença na energia interna entre os dois estados, mais o trabalho feito no processo, ou seja,

$$dQ = dU + dW, \quad (1.1)$$

onde

$$dW = pdV \quad (1.2)$$

é o trabalho mecânico entre os dois estados (positivo, se o sistema realiza trabalho, por exemplo durante uma expansão, ou negativo, se o trabalho é realizado sobre o sistema, como numa compressão). Nota que a expressão (1.2) para o trabalho mecânico só é válida para processos dito **quase-estáticos**. Nestes processos, as modificações impostas ao sistema termodinâmico são realizadas de tal forma que o mesmo está sempre muito próximo de um estado de equilíbrio. Com isto, o sistema sofre um processo termodinâmico entre os estados inicial e final, definido como uma sucessão de estados de equilíbrio. Neste caso, a pressão p é bem definida e a equação (1.2) pode ser utilizada. De maneira geral, as perturbações sobre o sistema devem ser realizadas muito lentamente, de tal forma que o tempo de relaxação ⁴ seja muito menor do que o tempo envolvido nas sucessivas perturbações impostas ao sistema entre os estados inicial e final.

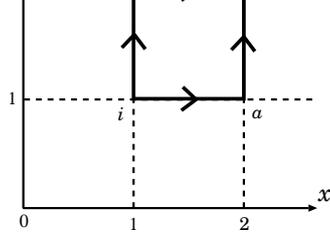
A equação (1.1) é uma lei de conservação de energia, chamada de primeiro lei da termodinâmica. Devemos observar que a partir desta equação, **não** podemos distinguir calor e trabalho, uma vez que ambos são formas de energia e modificam a energia interna. Outra observação a ser feita é a notação utilizada. Na equação (1.1) usamos dQ e dW para definir calor e trabalho. Tais **diferenciais** são chamadas de **não-exatas**, uma vez que tanto dQ quanto dW não significam diferenças de calor e trabalho entre dois estados. Tais quantidades são dependentes do processo termodinâmico envolvido. É preciso que digamos qual o processo envolvido entre dois estados, para daí calcularmos o trabalho, por exemplo, via integração do diagrama pV . Por outro lado, a quantidade dU é dita uma **diferencial exata**, pois seu valor independe do processo termodinâmico.

Vejamus um exemplo puramente do cálculo. Considere a quantidade infinitesimal,

$$dG = \alpha dx + \beta \frac{x}{y} dy = \alpha dx + \beta x d(\ln y), \quad (1.3)$$

onde α e β são constantes. Considere também a figura abaixo, onde os pontos i e f são conectados por caminhos diferentes. Primeiro, calculamos a integral dG ao longo do caminho $i \rightarrow a \rightarrow f$:

$$\int_{iaf} dG = \int_1^2 \alpha dx + \int_1^2 \beta \frac{2}{y} dy = \alpha + 2\beta \ln 2. \quad (1.4)$$



A seguir, calculamos a integral de dG ao longo do caminho $i \rightarrow b \rightarrow f$:

$$\int_{ibf} dG = \int_1^2 \beta \frac{1}{y} dy + \int_1^2 \alpha dx = \beta \ln 2 + \alpha. \quad (1.5)$$

Como as duas integrais (1.4) e (1.5) são diferentes, dizemos que dG é **inexata**, pois sua integração depende do caminho.

Nota, entretanto, que podemos transformar dG numa diferencial exata, usando o conceito do cálculo de fator integrante: sempre que a multiplicação por um fator qualquer transforma uma diferencial inexata numa diferencial exata, então este fator é dito um fator integrante para a diferencial inexata. No caso de dG dado pela equação (1.3), podemos verificar que

$$dF \equiv \frac{1}{x} dG = \frac{\alpha}{x} dx + \frac{\beta}{y} dy \quad (1.6)$$

é uma diferencial exata da função $F = \alpha \ln x + \beta \ln y$. Para os dois caminhos da figura acima, é fácil verificar que

$$\int_{iaf} dF = \int_{iaf} \frac{dG}{x} = \alpha \int_1^2 \frac{dx}{x} + \beta \int_1^2 \frac{dy}{y} = (\alpha + \beta) \ln 2, \quad (1.7)$$

³Se o número de moles é variável, precisamos incluir o trabalho químico μdN na expressão para a primeira lei.

⁴Definido como o intervalo de tempo necessário para que o sistema atinja novamente o equilíbrio, uma vez que tenha sido perturbado

e

$$\int_{ibf} dF = \int_{ibf} \frac{dG}{x} = \beta \int_1^2 \frac{dy}{y} + \alpha \int_1^2 \frac{dx}{x} = (\beta + \alpha) \ln 2. \quad (1.8)$$

Neste exemplo, $1/x$ é o fator integrante de dG . No caso da termodinâmica, vemos que a diferencial inexata dQ pode ser transformada numa diferencial exata dS através do fator integrante $1/T$, pois para processos quase-estáticos podemos escrever

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (1.9)$$

1.2 O problema básico da termodinâmica

A formulação da termodinâmica introduzida por Caratheodory admite a existência de um problema básico da termodinâmica, cuja solução é possível a partir da introdução de alguns postulados. O primeiro deles já foi enunciado na seção anterior. Antes de enunciarmos o segundo postulado, enunciemos primeiro o problema da termodinâmica:

O problema da termodinâmica se resume na determinação do estado de equilíbrio que eventualmente será produzido após a remoção dos vínculos internos de um sistema isolado

Por exemplo, considere o sistema composto ⁵ da figura abaixo, isolado do mundo exterior por paredes adiabáticas, rígidas e impermeáveis. Inicialmente os dois sistemas estão separados por um pistão fixo, adiabático e impermeável. Neste caso, tanto 1 e 2 estão em equilíbrio, definidos pelo conjunto de suas variáveis termodinâmicas,

$$U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)} \quad e \quad U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)}.$$

Se permitirmos que o pistão se movimente, o sistema composto será levado para uma nova situação de equilíbrio, tal que as variáveis de 1 e 2 provavelmente irão mudar. O problema da termodinâmica se resume a encontrar tal conjunto de novas variáveis de equilíbrio.

A forma como iremos responder à esta questão será na forma de postulados (que irão se somar ao postulado I, que afirma a existência de um estado de equilíbrio), que serão verificados a partir da comparação de suas previsões com os resultados experimentais.

Postulado II: Existe uma função, chamada de **entropia** S , dos parâmetros extensivos de qualquer sistema composto, definida para todos os estados de equilíbrio, que possui a seguinte propriedade: os valores assumidos pelos parâmetros extensivos, na ausência de um vínculo interno, são aqueles que maximizam a entropia sobre os possíveis estados de equilíbrio.

De forma matemática, o postulado II introduz a função entropia

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r), \quad (1.10)$$

como uma equação fundamental, válida apenas para estados de equilíbrio.

Postulado III: A entropia de um sistema composto é aditiva sobre os subsistemas que definem o sistema composto. A entropia é uma função contínua, diferenciável e monotonicamente crescente com a energia.

Este postulado permite que calculemos a entropia como a soma das entropias dos sistemas simples que constituem um sistema composto,

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}, \quad (1.11)$$

onde

$$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N^{(\alpha)}, \dots, N_r^{(\alpha)}). \quad (1.12)$$

⁵Um sistema composto é formado por 2 ou mais sistemas simples.

A propriedade da aditividade pode ser expressa através da relação

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r), \quad (1.13)$$

ou seja, se todos os parâmetros extensivos do sistema são multiplicados por uma constante λ , a entropia é multiplicada pela mesma constante: a entropia de um sistema simples é uma função homogênea de 1ª ordem dos parâmetros extensivos.

A propriedade da monotonicidade com a energia, pode ser expressa como

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0. \quad (1.14)$$

Mais adiante veremos que tal relação implica que a temperatura termodinâmica é uma quantidade sempre positiva, embora para sistemas de spin (sem grau de liberdade de translação) temperaturas negativas possam ser obtidas.

Outra consequência da monotonicidade e da continuidade da entropia é que podemos inventar a equação fundamental que define a **representação de entropia**, a fim de encontrar outra equação fundamental,

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r), \quad (1.15)$$

que define a **representação de energia**. Ambas as representações serão analisadas, e produzem essencialmente a mesma resposta para o problema básico.

Por fim, podemos usar a equação (1.13), com $\lambda = 1/N$, tal que

$$S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, \frac{N_1}{N}, \dots, \frac{N_r}{N}\right) = \frac{1}{N} S(U, V, N_1, \dots, N_r), \quad (1.16)$$

ou

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = NS\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, \frac{N_1}{N}, \dots, \frac{N_r}{N}\right). \quad (1.17)$$

Para um sistema com apenas um componente químico,

$$S(U, V, N) = NS\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, 1\right), \quad (1.18)$$

ou

$$S(U, V, N) = Ns(u, v), \quad (1.19)$$

onde $v \equiv U/N$ é a energia por mol, $v \equiv V/N$ o volume por mol e $s(u, v) \equiv S(u, v, 1)$ a entropia por mol. Nota que tais quantidades molares são, por definição, **quantidades intensivas**.

Postulado IV: A entropia de qualquer sistema se anula num estado para o qual

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} = 0, \quad (1.20)$$

ou seja, à temperatura zero.

Este postulado define o teorema de Nernst, também chamado de 3ª lei da termodinâmica. Mais adiante voltaremos a tratar deste postulado.

1.2.1 Variáveis intensivas e equações de estado

Antes de aplicarmos tais postulados, é interessante definir algumas quantidades. Para tanto, partimos da equação fundamental na formulação de energia,

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r). \quad (1.21)$$

Tomando uma variação qualquer,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \underbrace{\sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \dots, N_r}}_{(j \neq r)} N_j . \quad (1.22)$$

Definimos algumas quantidades intensivas a partir desta equação, comparando-a com a primeira lei da termodinâmica,

$$dU = T dS - p dV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j , \quad (1.23)$$

tal que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv T , \text{ a temperatura} \quad (1.24)$$

$$- \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} \equiv p , \text{ a pressão} \quad (1.25)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \dots, N_k, \dots} \equiv \mu_j , \text{ o potencial eletroquímico da } j\text{-ésima componente} . \quad (1.26)$$

Tais quantidades são, por enquanto, definições, que serão testadas com nosso conhecimento intuitivo, como por exemplo a definição de temperatura.

A equação (1.23) pode ser invertida facilmente, tal que

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu_1}{T} dN_1 - \dots - \frac{\mu_r}{T} dN_r , \quad (1.27)$$

ou seja, obtemos a representação de entropia

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r) , \quad (1.28)$$

onde os parâmetros intensivos na representação de entropia são definidos como

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv \frac{1}{T} , \quad (1.29)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_1, \dots, N_r} \equiv \frac{p}{T} , \quad (1.30)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U, V, \dots, N_k, \dots} \equiv - \frac{\mu_j}{T} . \quad (1.31)$$

Podemos reescrever as equações nas formulações de energia e entropia, definindo uma notação mais condensada. Nesta, as variáveis extensivas V, N_1, \dots, N_r são substituídas pelos símbolos X_1, X_2, \dots, X_r , tal que na formulação de energia,

$$U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_r) . \quad (1.32)$$

Nesta notação, os parâmetros intensivos são definidos como

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X_1, \dots, X_r} \equiv T = T(S, X_1, X_2, \dots, X_r) , \quad (1.33)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)_{S, X_1, \dots, X_k, \dots} \equiv p_j = p_j(S, X_1, X_2, \dots, X_r) , \quad (1.34)$$

tal que

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^r p_j dX_j . \quad (1.35)$$

Nota que com esta notação condensada, X_j pode ser tanto o volume V quanto o número de partículas N . No primeiro caso, se $X = V$, a variável intensiva generalizada p_j se transforma em $-p$, o negativo da pressão. Se $X_j = N_j$, teremos $p_j = \mu_j$.

É importante ressaltar que as duas formulações podem ser desenvolvidas em paralelo. A diferença de aplicação reside na facilidade com que determinados problemas podem ser resolvidos numa dada representação. Outra observação importante é que na representação de energia, os parâmetros intensivos são T , p e μ_j , enquanto que na representação de entropia as variáveis intensivas são $1/T$, p/T e $-\mu_j/T$.

Da mesma forma que as grandezas extensivas possuem suas equações fundamentais,

$$S = S(U, V, N) \quad \text{e} \quad U = U(S, V, N) , \quad (1.36)$$

as grandezas intensivas também podem ser reunidas na forma de equações, chamadas de **equações de estado**,

$$T = T(S, V, N_1, \dots, N_r) , \quad (1.37)$$

$$p = p(S, V, N_1, \dots, N_r) , \quad (1.38)$$

$$\mu_j = \mu_j(S, V, N_1, \dots, N_r) . \quad (1.39)$$

Como tais quantidades são obtidas via derivação da equação fundamental (dita homogênea de 1ª ordem), as equações de estado são ditas **homogêneas de ordem zero**, condição expressa através da seguinte relação,

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = T(S, V, N_1, \dots, N_r) , \quad (1.40)$$

que serve como uma definição para as grandezas intensivas.

1.3 Equilíbrio térmico entre dois sistemas termodinâmicos

Considere um sistema isolado, composto de dois subsistemas 1 e 2, separados por uma parede rígida e impermeável, mas diatérmica. Para o sistema composto, vale a conservação da energia total,

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{constante} . \quad (1.41)$$

É claro que as energias individuais podem mudar, desde que submetidas à equação (1.41).

Imagine agora que os dois sistemas são levados ao equilíbrio, quais serão os valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$? O postulado II diz que os valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ serão tais que a entropia do sistema composto será máxima, ou seja,

$$S = S^{(1)} + S^{(2)} \quad \implies \quad dS = 0 . \quad (1.42)$$

Assim,

$$S = S^{(1)} \left(U^{(1)}, V^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots \right) + S^{(2)} \left(U^{(2)}, V^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots \right) , \quad (1.43)$$

tal que

$$dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots} dU^{(2)} . \quad (1.44)$$

Usando a definição de temperatura,

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} , \quad (1.45)$$

e da equação de conservação da energia total, Eq. (1.41),

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)} , \quad (1.46)$$

teremos,

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)}. \quad (1.47)$$

Se a entropia é maximizada na nova situação de equilíbrio, da Eq. (1.42) teremos,

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}}, \quad (1.48)$$

ou seja, a condição de equilíbrio se resume na igualdade das temperaturas dos subsistemas 1 e 2. Teríamos que ainda analisar o sinal da segunda variação de S , pois se a entropia é máxima, deve valer a seguinte desigualdade,

$$d^2S < 0. \quad (1.49)$$

Isto será feito mais adiante quando analisarmos as condições de estabilidade dos sistemas termodinâmicos nas diferentes representações.

1.4 Equilíbrio mecânico entre dois sistemas termodinâmicos

Imagine agora que o sistema composto visto anteriormente possui uma parede interna móvel e diatérmica, mas ainda impermeável. Neste caso, devemos adicionar à lei de conservação da energia total a conservação do volume total do sistema,

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{constante}, \quad (1.50)$$

e

$$V^{(1)} + V^{(2)} = \text{constante}. \quad (1.51)$$

A condição de que a entropia seja um extremo implica que $dS = 0$, ou seja,

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots} dV^{(1)} + \\ &+ \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots} dU^{(2)} \\ &+ \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots} dV^{(2)} = 0. \end{aligned} \quad (1.52)$$

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} + \left(\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dV^{(1)} = 0. \quad (1.53)$$

Como estamos admitindo que a parede interna é móvel e diatérmica $dU^{(1)}$ e $dV^{(1)}$ são diferentes de zero, ou seja,

$$\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} = 0, \quad (1.54)$$

ou, na representação de energia, a condição de equilíbrio se escreve como

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad \text{e} \quad p^{(1)} = p^{(2)}, \quad (1.55)$$

como era de se esperar.

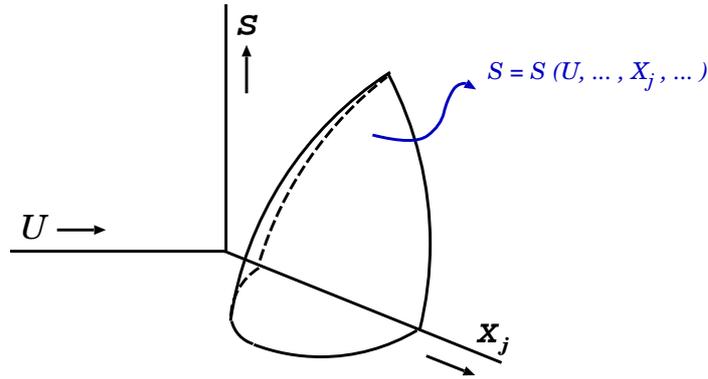


Figura 1.1: Representação pictórica do espaço de configuração termodinâmico para um sistema simples.

1.5 Espaço de configuração termodinâmico

Para um **sistema simples**, este espaço é formado por eixos coordenados que correspondem à entropia S e aos parâmetros extensivos U, V, N . A equação fundamental $S = S(U, V, N)$ define uma hiper-superfície no espaço de configuração termodinâmico, conforme representação pictórica da figura 1.1.

A hiper-superfície $S = S(U, \dots, X_j, \dots)$ deve satisfazer o postulado III, ou seja,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\dots X_j \dots} = \frac{1}{T} > 0, \quad (1.56)$$

e que a energia U é função única de S, \dots, X_j, \dots . Cada ponto neste espaço corresponde a uma situação de equilíbrio. Nota que na figura 1.1 usamos eixos ortogonais apenas por conveniência de representação, pois na verdade o espaço de configuração é altamente abstrato.

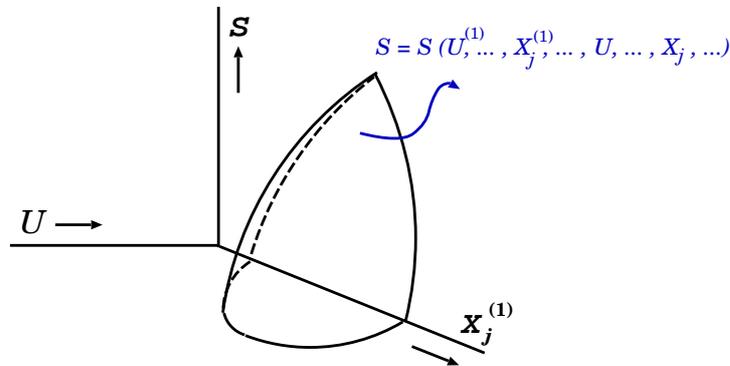


Figura 1.2: Representação pictórica do espaço de configuração termodinâmico para um sistema composto.

No caso de um **sistema composto**, a representação do espaço de configuração termodinâmico é ainda mais abstrata. Em geral, os eixos coordenados são escolhidos entre todos os parâmetros extensivos do sistema. Por exemplo, podemos representar uma seção deste espaço como na figura 1.2, para um caso de dois subsistemas simples,

$$S = S(U^{(1)}, \dots, X_j^{(1)}, U, \dots, X_j, \dots). \quad (1.57)$$

Neste caso, a entropia S , os parâmetros extensivos do primeiro subsistema, $(U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, N_2^{(1)}, \dots)$ e os parâmetros extensivos do sistema composto, (U, V, N_1, N_2, \dots) são as escolhas dos eixos coordenados. Evidentemente, esta não é a única escolha.

Como a superfície definida pelo espaço de configuração corresponde a uma situação de equilíbrio, um **processo quase-estático** é representado por uma curva através da hiper-superfície. Neste sentido, um processo quase-estático pode ser entendido como uma sucessão ordenada de estados de equilíbrio. Se o sistema é isolado, de tal forma que a remoção de um vínculo interno leva o sistema de A para B, podemos dizer que B tem uma entropia maior do que A. De fato, o sistema só irá evoluir de A para G se a sucessão de pontos A, B, C, ..., G corresponde a valores crescentes de entropia, conforme figura 1.3. Neste caso, o processo que leva de A para B é dito **irreversível**.

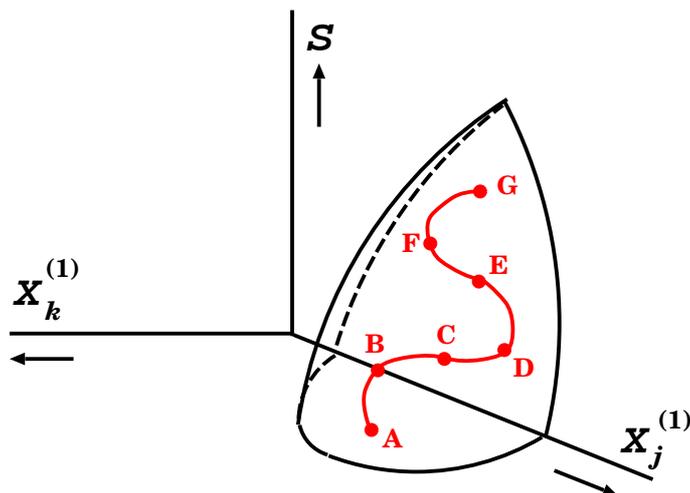


Figura 1.3: Representação pictórica de um processo quase-estático irreversível de A até G.

Já um **processo reversível** é definido como um caso limite para um processo quase-estático, onde a **entropia não varia**. Neste caso, a representação deste processo quase-estático é dada na figura 1.4, onde o processo de A para B é com entropia constante $S = S_0$.

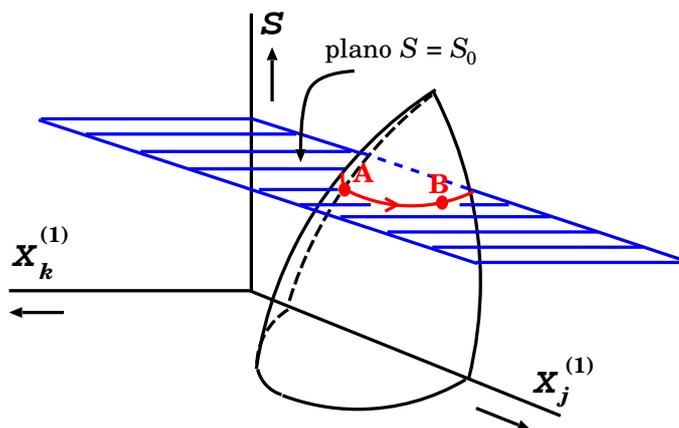


Figura 1.4: Representação pictórica de um processo reversível de A para B.

1.6 Formulações alternativas e transformações de Legendre

Já temos duas formulações da Termodinâmica: entropia e energia. No primeiro caso, o equilíbrio é dado pelo máximo da entropia, quando o sistema em estudo está isolado. Para ver como isto pode ser

representado, considere um sistema isolado, composto por dois subsistemas. Neste caso, a energia total U do sistema composto é constante. Para representar o espaço de configuração, podemos tomar como eixos a entropia S e a energia U do sistema composto, e um terceiro eixo como algum dos parâmetros extensivos $X_j^{(1)}$ do primeiro subsistema. Neste caso, como a energia U deve permanecer constante em $U = U_0$, por exemplo, o equilíbrio é definido para o ponto A , a intersecção do plano $U = U_0$ com a hiper-superfície, ponto este que corresponde a um **máximo** da entropia total S , conforme figura 1.5. Nota que na figura 1.5 omitimos os outros eixos, correspondentes às demais variáveis extensivas $U^{(1)}$, X_j

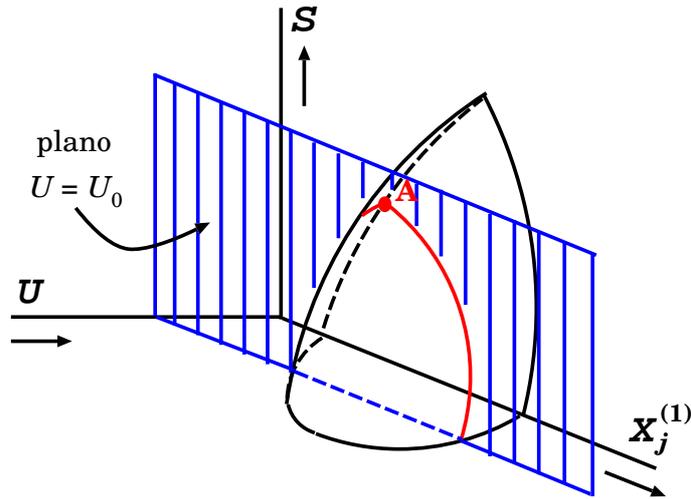


Figura 1.5: Representação pictórica de um estado de equilíbrio com entropia máxima em A .

e $X_k^{(1)}$, X_k .

No caso da formulação de energia, o equilíbrio é definido como o estado de **mínima energia**, para um dado valor de entropia, como aquele definido pelo plano de entropia constante da figura 1.6. A curva nesta figura corresponde a uma sucessão de estados de mesma entropia, $S = S_0$, e é a intersecção deste plano com a hiper-superfície. O ponto A é aquele com mínima energia U , ou seja, o ponto de equilíbrio. Evidentemente, o processo definido pela curva deve ser reversível.

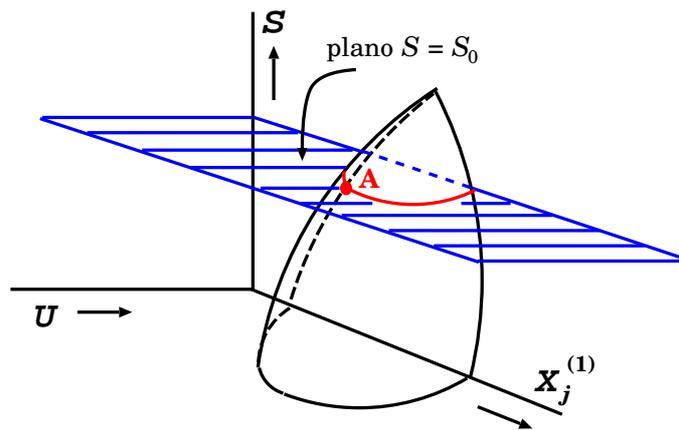


Figura 1.6: Representação pictórica de um estado de equilíbrio com energia mínima em A .

Para mostrar que estas duas condições de equilíbrio são equivalentes, partimos do princípio de máxima

entropia,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0, \quad (1.58)$$

onde X é um dos parâmetros extensivos ($X_j^{(1)}$, por exemplo), sendo que os demais são mantidos fixos. Neste caso, a função entropia $S = S(U, X)$ é mantida constante no plano $S = S_0$. Assim,

$$S(U, X) = \text{constante} \quad (1.59)$$

define uma condição de vínculo ao sistema. Assim, as variações em U e X **não** são independentes. Para verificar isto, fazemos uma variação em (1.59),

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X dU + \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U dX = 0. \quad (1.60)$$

Dividindo por dX ,

$$0 = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S + \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U, \quad (1.61)$$

ou

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X}. \quad (1.62)$$

Esta relação é absolutamente geral e muito útil como veremos adiante. Podemos simplificá-la ainda mais, identificando a derivada no denominador com $1/T$, ou seja,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\frac{1}{T}} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0, \quad (1.63)$$

onde usamos a relação (1.58). Assim, vemos que U tem um extremo.

Para verificar se este extremo é máximo, mínimo ou ponto de inflexão, analisamos a segunda variação,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S &= \frac{\partial}{\partial X} \left[\frac{\partial U}{\partial X}\right]_S = \frac{\partial}{\partial X} \left[-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} \right]_U \\ &= -\frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}_{=0} \frac{\frac{\partial^2 S}{\partial X \partial U}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X^2} \\ &= -T \underbrace{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U}_{<0} > 0, \end{aligned} \quad (1.64)$$

ou seja, U é mínimo no equilíbrio, para um valor máximo na entropia.

1.6.1 Relações de Euler e de Gibbs-Duhem

Sempre é útil ter uma equação que envolva variáveis extensivas e intensivas. Para encontrar tal relação, usamos a postulado III para a propriedade aditiva para a energia,

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N), \quad (1.65)$$

que derivada em relação à λ produz

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} V + \frac{\partial U}{\partial(\lambda N)} N = U . \quad (1.66)$$

Se tomarmos $\lambda = 1$,

$$\frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \frac{\partial U}{\partial N} N = U , \quad (1.67)$$

obtemos a **relação de Euler** da termodinâmica,

$$TS - pV + \mu N = U . \quad (1.68)$$

Podemos, então, procurar uma equação que envolva apenas variáveis intensivas, tomando a forma diferencial da equação de Euler,

$$TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu = dU , \quad (1.69)$$

juntamente com a primeira lei da termodinâmica,

$$dU = TdS - pdV + \mu dN , \quad (1.70)$$

para obter a **relação de Gibbs-Duhem**

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 , \quad (1.71)$$

ou, dividindo por N , na sua forma molar ,

$$d\mu = vdp - sdT , \quad (1.72)$$

onde $v \equiv V/N$ e $s \equiv S/N$. Esta última relação nos diz que a variação no potencial químico não é independente das variações em T e p .

1.6.2 Transformações de Legendre

Nas representações de entropia e energia, os parâmetros extensivos são as variáveis termodinâmicas independentes. Os parâmetros intensivos são tomados como conceitos derivados, como em

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_S , \quad \text{e} \quad p \equiv - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S . \quad (1.73)$$

Como em geral temos acesso experimental aos parâmetros intensivos (como os acima), é conveniente encontrar outras representações onde as variáveis independentes são estes parâmetros intensivos. Este é o objetivo das **transformações de Legendre**.

De maneira puramente abstrata, o problema das transformações de Legendre pode ser colocado da seguinte forma: temos uma equação do tipo

$$Y = Y(X_0, X_1, \dots, X_t) , \quad (1.74)$$

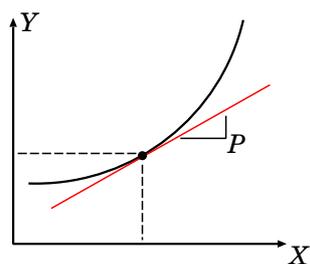
onde X_0, X_1, \dots, X_t são as variáveis independentes. Definimos, então, as derivadas de Y com relação aos X_k ,

$$P_k \equiv \frac{\partial Y}{\partial X_k} . \quad (1.75)$$

O objetivo é encontrar uma maneira de expressar uma equação onde os P_k são as variáveis independentes.

Para verificar isto, considere o caso mais simples de uma única variável X ,

$$Y = Y(X) , \quad (1.76)$$



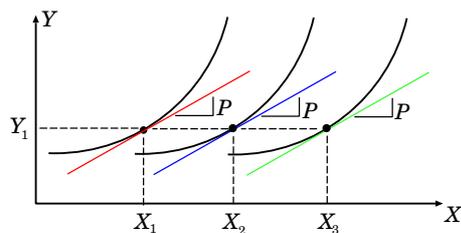
tal que sua derivada,

$$P = \frac{\partial Y}{\partial X} \quad (1.77)$$

é a inclinação da reta tangente à curva. Nota que não podemos tomar simplesmente

$$Y = Y(P), \quad (1.78)$$

pois o conhecimento de Y em função de sua derivada, $dY/dX = P$, não permite a reconstrução da função original $Y = Y(X)$.



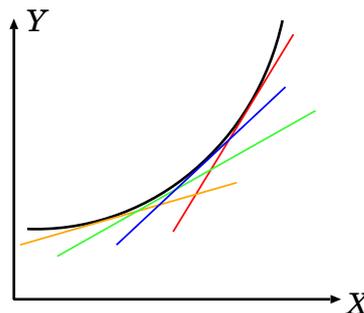
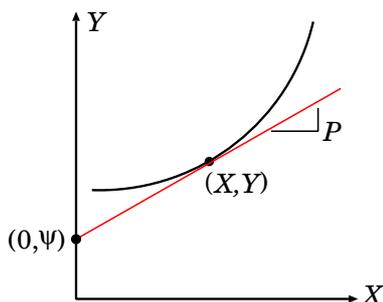
Isto é fácil de verificar, pois as 3 curvas na figura ao lado têm a mesma relação $Y = Y(P)$, embora sejam distintas.

A solução para este problema é obtida quando tomamos em conjunto a inclinação da curva e o ponto em que a reta tangente com esta inclinação intercepta o eixo Y ,

$$P = \frac{Y - \psi}{X - 0}, \quad (1.79)$$

tal que a transformada de Legendre de Y se escreve como

$$\psi = Y - PX. \quad (1.80)$$



Com isto, a curva original $Y = Y(X)$ pode ser obtida através da família de retas tangentes à curva original. Cada uma destas retas define uma inclinação P e um ponto de intersecção ψ com o eixo Y . Assim, suponha que é dada a equação

$$Y = Y(X), \quad (1.81)$$

que derivada produzirá

$$P = P(X) = \frac{dY}{dX}. \quad (1.82)$$

Eliminando X e Y nas equações (1.80), (1.81) e (1.82) produziremos, então, a equação $\psi = \psi(P)$. A função ψ é a transformada de Legendre de Y .

Tomando a forma diferencial da Eq. (1.80),

$$d\psi = dY - PdX - XdP. \quad (1.83)$$

Mas $P = dY/dX$, ou seja,

$$d\psi = -XdP, \quad (1.84)$$

tal que

$$-X = \frac{d\psi}{dP}. \quad (1.85)$$

Tabela 1.1: Resumo da transformada de Legendre de $Y = Y(X)$.

$Y = Y(X)$	$\psi = \psi(P)$
$P = \frac{dY}{dX}$	$-X = \frac{d\psi}{dP}$
$\psi = -PX + Y$	$Y = XP + \psi$
eliminando X e Y temos: $\psi = \psi(P)$	eliminando P e ψ produzimos: $Y = Y(X)$

Esta última equação pode ser traduzida da seguinte forma: dado $\psi = \psi(P)$, podemos achar $Y = Y(X)$, ou o problema inverso. Podemos resumir as operações acima na tabela 1.1:

Usamos as transformadas em vários contextos. Um muito conhecido é na formulação hamiltoniana da mecânica clássica. O problema pode se formulado como se segue: dada a função de Lagrange

$$L = L(q, \dot{q}, t), \quad (1.86)$$

podemos obter uma formulação alternativa, a hamiltoniana, via transformada de Legendre,

$$-H(q, p, t) = L(q, \dot{q}, t) - p\dot{q}. \quad (1.87)$$

1.7 Potenciais termodinâmicos

Os potenciais d termodinâmicos, introduzidos por Gibbs em 1875, são as transformadas de Legendre da equação fundamental na formulação de energia ⁶, $U = U(S, V, N)$. Existem vários potenciais termodinâmicos, cada um deles obtido quando substituímos uma ou mais variáveis extensivas por suas correspondentes variáveis intensivas, como grandezas independentes na nova representação. Apresentaremos a seguir 4 deles, que recebem nomes especiais, e letras específicas, dada sua grande aplicabilidade: Helmholtz, entalpia, Gibbs e grande potencial.

1.7.1 Potencial de Helmholtz ($F \equiv U[T]$)

É a transformada de Legendre parcial de U que substitui a entropia S pela temperatura T como variável independente na representação,

$$F = F(T, V, N_1, N_2, \dots). \quad (1.88)$$

Para obter F m partimos de equação fundamental para U , eliminando S via transformada de Legendre. Isto é conseguido seguindo a receita da tabela 1.1, primeiro tomando um diferencial de U (isto corresponderia submeter o sistema à um processo termodinâmico qualquer),

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N_1}\right)_{S, V, N_2, \dots} dN_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial N_2}\right)_{S, V, N_1, \dots} dN_2 + \dots \quad (1.89)$$

Se lembrarmos das definições para as variáveis intensivas, teremos

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots \quad (1.90)$$

Agora, o que significa a equação acima? Os diferenciais dS , dV e $d\mu_i$ indicam que S , V e μ_i são variáveis independentes da representação de energia U . Assim, se queremos uma nova representação onde $T = (\partial U / \partial S)_{V, N}$ é a nova variável independente, precisamos inserir um dT na equação (1.90), fazendo

$$\begin{aligned} dU &= d(TS) - SdT - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots \\ d(U - TS) &\equiv dF = -SdT - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots, \end{aligned} \quad (1.91)$$

⁶O análogo dos potenciais termodinâmicos na formulação de entropia são chamadas de funções de Massieu, em homenagem à Massieu, que as introduziu em 1869

onde

$$F \equiv U - TS \quad (1.92)$$

é o potencial de Helmholtz.

Tabela 1.2: Resumo da transformada de Legendre de $F = F(T, V)$.

$U = U(S, V)$	$F = F(T, V)$
$T = (\partial U / \partial S)_V$	$-S = (\partial F / \partial T)_V$
$F = -TS + U$	$U = TS + F$
eliminando S e U temos: $F = F(T, V)$	eliminando T e F produzimos: $U = U(S, V)$

A equação (1.91) pode ser escrita como $F = F(T, V, N)$, que diferenciada para N fixo produzirá

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV, \quad (1.93)$$

que comparada com a Eq. (1.91), para N fixo, resulta em

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S, \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p \quad (1.94)$$

A obtenção do potencial de Helmholtz pode ser resumido na tabela 1.2.

1.7.2 Entalpia $H \equiv U[p]$

É a transformada de Legendre de U que substitui o volume V pela pressão p como variável independente na nova representação. Assim, dado U , tomando um processo qualquer,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N_1} \right)_{S, V, N_2, \dots} dN_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial N_2} \right)_{S, V, N_1, \dots} dN_2 + \dots \quad (1.95)$$

ou

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots \\ &= TdS - d(pV) + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots \\ d(U + pV) &\equiv dH = TdS + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots, \end{aligned} \quad (1.96)$$

onde usamos o mesmo procedimento acima para produzir um dp , já que agora é a pressão que deve ser nossa nova variável independente. A entalpia é então definida como

$$H = U + pV. \quad (1.97)$$

Agora, como $H = H(S, p, N)$, tomando o caso mais simples de N fixo, podemos considerar um processo qualquer, tal que

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp, \quad (1.98)$$

que comparada com a Eq. (1.96) resulta

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T, \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V. \quad (1.99)$$

Da mesma forma que no caso do potencial de Helmholtz, podemos resumir a transformada de Legendre para obter H como na tabela 1.3.

Tabela 1.3: Resumo da transformada de Legendre de $H = H(S, p)$.

$U = U(S, V)$	$H = H(S, p)$
$-p = (\partial U / \partial V)_S$	$V = (\partial H / \partial p)_S$
$H = pV + U$	$U = -pV + H$
eliminando V e U temos: $H = H(S, p)$	eliminando p e H produzimos: $U = U(S, V)$

1.7.3 Potencial de Gibbs $G \equiv U[T, p]$

É a transformada de Legendre de U que substitui a entropia S pela temperatura T , e o volume V pela pressão p como variáveis independentes da representação. Como antes, partimos de U ,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N_1}\right)_{S, V, N_2, \dots} dN_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial N_2}\right)_{S, V, N_1, \dots} dN_2 + \dots \quad (1.100)$$

ou

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots \\ &= d(TS) - SdT - d(pV) + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots \\ d(U - TS + pV) &\equiv dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots, \end{aligned} \quad (1.101)$$

onde

$$G = U - TS + pV \quad (1.102)$$

é o potencial termodinâmico de Gibbs. Neste caso,

$$G = G(T, p, N), \quad (1.103)$$

que diferenciada para N fixo resulta em

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp, \quad (1.104)$$

e que comparada com a Eq. (1.101) resulta

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \quad (1.105)$$

1.7.4 Grande potencial $U[T, \mu]$

O último potencial que recebe um nome especial é o chamado grande potencial termodinâmico, obtido da energia livre U via transformada de Legendre, onde S é substituído por T e N pelo potencial químico μ ,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V} dN. \quad (1.106)$$

ou

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mu dN \\ &= d(TS) - SdT - pdV + d(\mu N) - Nd\mu \\ d(U - TS - \mu N) &\equiv dU[T, \mu] = -SdT - pdV - Nd\mu, \end{aligned} \quad (1.107)$$

onde

$$U[T, \mu] = U - TS - \mu N \quad (1.108)$$

é o grande potencial termodinâmico. Neste caso,

$$U[T, \mu] = U[T, \mu](T, V, \mu), \quad (1.109)$$

que diferenciada resulta em

$$dU[T, \mu] = \left(\frac{\partial U[T, \mu]}{\partial T} \right)_{V, \mu} dT + \left(\frac{\partial U[T, \mu]}{\partial V} \right)_{T, \mu} dV + \left(\frac{\partial U[T, \mu]}{\partial \mu} \right)_{T, V} d\mu, \quad (1.110)$$

e comparada com a Eq. (1.107) resulta em

$$\left(\frac{\partial U[T, \mu]}{\partial T} \right)_{V, \mu} = -S, \quad \left(\frac{\partial U[T, \mu]}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -p, \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial U[T, \mu]}{\partial \mu} \right)_{T, V} = -N. \quad (1.111)$$

1.8 Relações de Maxwell

As diferentes representações da termodinâmica introduzem um número muito grande de derivadas parciais. Muitas delas podem ser relacionadas, tal que um número menor de derivadas pode ser considerado como essencialmente independentes.

Como exemplo, tomemos a propriedade fundamental da igualdade nas derivadas mistas da equação fundamental U ,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}, \quad (1.112)$$

pois S e V são as variáveis naturais de U . Não é difícil verificar que esta equação pode ser escrita como

$$\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right), \quad (1.113)$$

ou

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, N}. \quad (1.114)$$

Outro exemplo pode ser encontrado na representação de Helmholtz, cujas variáveis naturais (independentes) são T e V ,

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}. \quad (1.115)$$

Mas vimos anteriormente que

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = -p \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = -S, \quad (1.116)$$

tal que

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right), \quad (1.117)$$

ou

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N}. \quad (1.118)$$

As equações (1.114) e (1.118) pertencem a uma classe conhecida como **relações de Maxwell** da termodinâmica.

De maneira geral, dado um potencial termodinâmico qualquer, expresso em termos de suas $(t + 1)$ variáveis naturais, existem $t(t + 1)/2$ pares separados de 2^{as} derivadas mistas, tal que cada potencial produzirá $t(t + 1)/2$ relações de Maxwell. Por exemplo, para um sistema com uma única componente, a energia interna é função de S , V e N , ou seja, temos 3 variáveis naturais ($t = 2$). Com isto, serão $2(2 + 1)/2 = 3$ pares de 2^{as} derivadas parciais mistas,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N} = \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S} \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N} = \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial V}. \quad (1.119)$$

Vejamos algumas relações de Maxwell nas representações de energia e do potencial de Helmholtz. No primeiro caso, para um sistema de uma única componente,

$$dU = TdS - pdV + \mu dN . \quad (1.120)$$

Já derivamos a Eq. (1.114), obtida da derivada mista em S e V . Faltam e equações,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N} = \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S} , \quad (1.121)$$

ou

$$\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right) = \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) \implies \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,V} , \quad (1.122)$$

e

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N} = \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial V} , \quad (1.123)$$

ou

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right) = \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \implies \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{S,V} . \quad (1.124)$$

No caso do potencial de Helmholtz

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN . \quad (1.125)$$

Já derivamos a Eq. (1.118), obtida da derivada mista de U em relação à T e V . Restam outras duas,

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial N} = \frac{\partial^2 F}{\partial N \partial T} , \quad (1.126)$$

ou

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right) = \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \implies \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} , \quad (1.127)$$

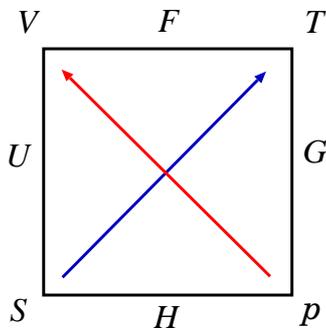
e

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N} = \frac{\partial^2 F}{\partial N \partial V} , \quad (1.128)$$

ou

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right) = \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) \implies \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} . \quad (1.129)$$

Outras relações poderiam ser obtidas a partir de outros potenciais termodinâmicos, como pode ser visto no Callen, capítulo 7.1.



O procedimento anterior é absolutamente geral, podendo inclusive ser usado para sistemas de mais de uma componente. Entretanto, existe uma maneira bem rápida de obter tais relações, usando o diagrama mnemônico de Max Born (1929). O diagrama de Max Born mais conhecido (e mais usado) é aquele apresentado na figura abaixo. As variáveis F , G , H e U são colocadas no sentido horário, com o potencial de Helmholtz F no topo. Nota que cada uma destas variáveis é “flanqueada” por suas variáveis naturais.

Para lembrar a ordem das variáveis, use a seguinte frase:

“Valid Facts and Theoretical Understanding Generate Solutions to Hard Problems”.

Nota que no diagrama acima está implícito que N é variável natural de cada uma das funções F , G , H e U . As setas são usadas para fixar o sinal das derivadas, obtidas em junção com as formas diferenciais,

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mu dN, \\ dF &= -SdT - pdV + \mu dN, \\ dG &= -SdT + Vdp + \mu dN, \\ dH &= TdS + Vdp + \mu dN. \end{aligned} \quad (1.130)$$

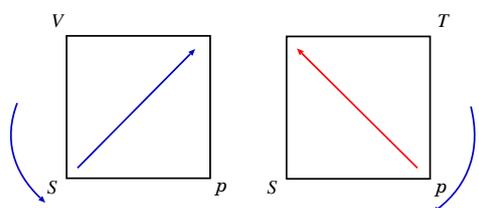
Com isto, uma seta “saindo” de uma variável natural indica um coeficiente positivo, com na derivada

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} = V. \quad (1.131)$$

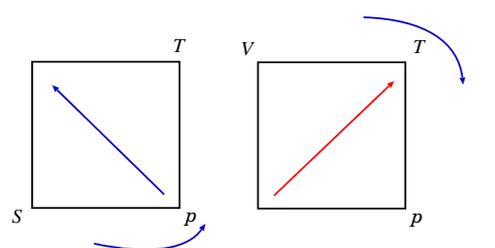
Por outro lado, uma seta “chegando” numa variável natural indica um sinal negativo, como em

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S. \quad (1.132)$$

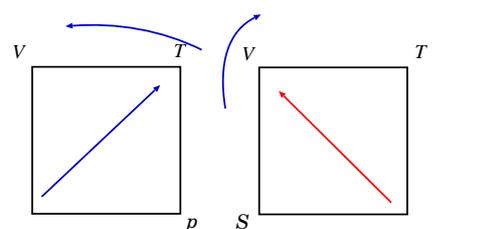
As relações de Maxwell também podem ser obtidas do quadrado, como nos exemplos abaixo.



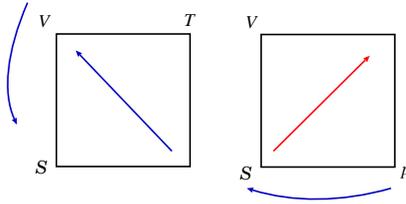
$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N}. \quad (1.133)$$



$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}. \quad (1.134)$$



$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}. \quad (1.135)$$



$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} . \quad (1.136)$$

1.9 Redução de derivadas para sistemas de uma única componente

As derivadas parciais simples, como $(\partial F/\partial T)_{V,N} = -S$, e as relações de Maxwell, como

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} , \quad (1.137)$$

permitem que se estabeleçam relações entre diferentes quantidades. Entretanto, na maior parte dos casos, tais relações não são de interesse experimental ou mesmo de fácil obtenção. Por exemplo, como tratar com uma derivada como $(\partial p/\partial U)_{G,N}$? Ou então, $(\partial \mu/\partial V)_{S,N}$? O ideal seria que tais derivadas pudessem ser reescritas em termos de quantidades mensuráveis experimentalmente, ou, na pior das hipóteses, reduzidas à derivadas mais simples. Para tanto, para sistemas de uma única componente com N fixo, o quadrado de Max Born sugere o procedimento de redução de derivadas apresentado a seguir.

Antes de apresentar o procedimento, devemos lembrar as identidades matemáticas envolvendo derivadas parciais abaixo,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \frac{1}{\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z} , \quad (1.138)$$

e

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Z \left(\frac{\partial W}{\partial Y}\right)_Z = \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Z}{\left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_Z} , \quad (1.139)$$

e

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X}{\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y} . \quad (1.140)$$

Regra 1 : Se a derivada contém qualquer potencial, leve-os um a um para o numerador e os elimine usando o diagrama de Born. Como exemplo, considere o caso abaixo,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_{G,N} = \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{G,N}} , \quad (1.141)$$

onde invertemos a derivada, pois dU pode ser obtido da primeira lei,

$$dU = TdS - pdV + \mu dN , \quad (1.142)$$

tal que como N é fixo, podemos reescrever a equação como

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_{G,N} &= \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{G,N} - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{G,N} \right]^{-1} \\ &= \left[-T \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{S,N}}{\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{p,N}} + p \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{p,N}} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (1.143)$$

Mas $dG = -SdT + Vdp + \mu dN = -SdT + Vdp$, pois N é fixo. Logo,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_{G,N} = \left[-T \frac{-S \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} + V}{-S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{p,N}} + p \frac{-S \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V,N} + V}{-S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p,N}} \right]^{-1}. \quad (1.144)$$

Eliminamos completamente o potencial da expressão. Precisamos agora de mais algumas regras para a reduzir ainda mais as derivadas que surgiram da regra 1.

Regra 2 : Se a derivada contém o potencial químico, leve-o para o numerador e o elimine usando a relação de Gibbs-Duhem,

$$d\mu - sdT + vdp. \quad (1.145)$$

Como exemplo, considere o caso abaixo,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} = -s \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} + v \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N}. \quad (1.146)$$

Regra 3 : Se a derivada contém a entropia, leve-a para o numerador. Se uma das relações de Maxwell elimina a entropia, use-a. Caso contrário, produza um calor específico, c_v ou c_p .

Como exemplo, considere o caso abaixo.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N}}. \quad (1.147)$$

Mas

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} = \frac{N}{T} c_p, \quad (1.148)$$

onde c_p é o calor específico molar a pressão constante, definido como

$$c_p = \frac{1}{N} \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \quad (1.149)$$

Além disto, a derivada $(\partial S/\partial p)_{T,N}$ pode ser identificada com a relação de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}. \quad (1.150)$$

Com isto,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} = \frac{N}{T} c_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}. \quad (1.151)$$

Nota que tal derivada pode ser encontrada na relação de Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{SN} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{pN}, \quad (1.152)$$

mas não é difícil mostra que (1.151) é obtida desta relação,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{SN} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{pN} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{pN} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{pN}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{pN}} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{pN}}{\frac{N}{T}c_p}, \quad (1.153)$$

como antes.

Regra 4 : Leve o volume para o numerador e expresse as derivadas em termos de α , o coeficiente de expansão térmica, e k_T , o coeficiente de compressibilidade isotérmica.

Como exemplo, tomemos a derivada abaixo.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{VN} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{TN}}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{pN}}. \quad (1.154)$$

Mas definimos α como

$$\alpha \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{pN}, \quad (1.155)$$

tal que o coeficiente de expansão térmica mede o aumento percentual no volume por unidade de aumento na temperatura, para um sistema mantido a pressão p e N fixos. Além disto, definimos k_T como

$$k_T \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}, \quad (1.156)$$

tal que o coeficiente de compressibilidade isotérmica mede a redução percentual no volume em função do aumento na pressão, a temperatura T e N fixos. Nota que $k_T > 0$. Com isto,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{VN} = \frac{k_T}{\alpha}. \quad (1.157)$$

Regra 5 : Uma vez que as derivadas estão expressas em termos de c_v , c_p , α e k_T , o calor específico a volume constante c_v pode ser eliminado usando

$$c_v = c_p - T \frac{v\alpha^2}{k_T}. \quad (1.158)$$

Para obter a relação acima, precisamos conhecer a relação entre c_v e c_p para qualquer substância homogênea. Para o caso ideal, sabemos que

$$c_p - c_v = R, \quad (1.159)$$

onde R é a constante universal dos gases ($R = 8.314 \text{ J/K}$). Para um gás qualquer, por outro lado, a capacidade térmica se escreve como

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{VN}, \quad (1.160)$$

pois $dQ = TdS$, e

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{pN}. \quad (1.161)$$

Para encontrar uma relação entre estas quantidades, podemos partir da equação para a entropia, tomando T e p como variáveis independentes, uma vez que são estas as quantidades medidas experimentalmente, ou seja, $S = S(T, p)$, tal que

$$dQ = TdS = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right], \quad (1.162)$$

ou

$$dQ = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp. \quad (1.163)$$

Como a equação de estado para p pode ser escrita em função de T e V , ou seja, $p = p(T, V)$, teremos

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV. \quad (1.164)$$

Com isto, substituindo (1.164) em (1.163), teremos

$$dQ = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \right]. \quad (1.165)$$

Para processos a V constante, podemos definir C_V a partir desta equação, simplesmente dividindo por dT (e fazendo $dV = 0$), ou seja,

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_p + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (1.166)$$

Podemos simplificar ainda mais esta equação, usando as relações de Maxwell, como por exemplo,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.167)$$

uma vez que $(\partial V/\partial T)_p$ pode ser relacionada com o coeficiente de expansão volumétrica da substância,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.168)$$

ou seja,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -V\alpha. \quad (1.169)$$

Já a expressão $(\partial p/\partial T)_V$ também pode ser reduzida usando a identidade matemática,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}, \quad (1.170)$$

uma vez que $(\partial V/\partial p)_T$ pode ser relacionada com a compressibilidade isotérmica da substância,

$$k_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0, \quad (1.171)$$

ou seja,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{k_T}. \quad (1.172)$$

Assim, reunindo todas estas expressões, teremos para a capacidade térmica

$$C_V = C_p + T(-V\alpha) \left(\frac{\alpha}{k_T}\right), \quad (1.173)$$

ou

$$C_V = C_p - TV \frac{\alpha^2}{k_T}, \quad (1.174)$$

que é a forma extensiva da equação (1.158). Para obter a forma molar, basta dividir por N . Nota que podemos reescrevê-la também como

$$C_p - C_V = VT \frac{\alpha^2}{k_T}. \quad (1.175)$$

Para gases ideais, onde $pV = NRT$, teremos

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{NRT}{p^2} = -Vk_T \implies k_T = \frac{NRT}{p^2V}, \quad (1.176)$$

e

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{NR}{p} = V\alpha \implies \alpha = \frac{NR}{pV}. \quad (1.177)$$

Com isto, em (1.175) teremos

$$C_p - C_V = VT \frac{N^2 R^2}{p^2 V^2} \frac{p^2 V}{NRT}, \quad (1.178)$$

ou

$$C_p - C_V = NR, \quad (1.179)$$

que é a forma conhecida para um gás ideal. Para sólidos e líquidos usuais, por outro lado, o fator

$$VT \frac{\alpha^2}{k_T} \quad (1.180)$$

é em geral muito pequeno, tal que

$$C_p - C_V \approx 0 \quad \text{ou} \quad C_p = C_V, \quad (1.181)$$

que significa que para sólidos e líquidos o calor é absorvido da mesma forma, quer seja a pressão ou o volume sejam mantidos constantes.