

19. A formalização da Termodinâmica Clássica

A segunda metade do século XIX assistiu um intenso desenvolvimento da Termodinâmica, deixando de ser apenas uma teoria para explicar máquinas térmicas, passando a ser um novo ramo de estudo da Física com aplicações nos mais variados sistemas, adentrando na Química e abrindo espaço para a Mecânica Estatística, proporcionando importantes *insights* sobre a teoria atômica da matéria e o movimento browniano, que levaram a inúmeras outras descobertas. O protagonismo deixou de estar limitado ao continente europeu, entrando atores do Novo Mundo, isto é, do continente americano, além de atores de outros continentes com as mais variadas contribuições. Além da Termodinâmica, foram lançadas as sementes da Mecânica Estatística ou Termodinâmica Estatística, que se tornaria outra importante área de estudo com as mais variadas aplicações.

19.1. Sistemas Fechados

Um sistema é dito fechado quando não estão envolvidas trocas de partículas ou variação do número de partículas (ou de mols), ocorrendo apenas trocas de energia. Um sistema pode ser composto por diferentes tipos de partículas, cujos números podem variar com taxas diferentes, tal que sua influência na energia do sistema precisa ser levada em conta, tópico este que será abordado na seção 19.3. Por enquanto seguiremos considerando o número de partículas N , ou ainda, o número de mols n , como constantes, de modo que isto não aparecerá explicitamente nas derivadas parciais pois n (ou N) ainda não será considerado como uma variável.

- Equação fundamental da Termodinâmica

Comparando (323) com (95), vemos que $1/T$ é o fator integrante de δQ , e assim dS é uma diferencial exata. Podemos também escrever subentendendo processos reversíveis e então subtrair o índice “rev”, tal que:

$$\delta Q = T dS , \quad (329)$$

e

$$\delta W = -P dV , \quad (330)$$

assim, a 1ª Lei da Termodinâmica:

$$dU = \delta Q + \delta W , \quad (331)$$

com a já conhecida expressão para o trabalho mecânico em processo reversível (330) e agora combinada com o enunciado matemático da 2ª Lei da Termodinâmica (329), pode ser escrita como:

$$\boxed{dU = T dS - P dV} , \quad (332)$$

indicando, *a priori*, que podemos escrever $U=U(S,V)$, dito de outra maneira, S e V seriam as variáveis “naturais” de U . Vimos anteriormente que podemos expressar a função U de diferentes maneiras, $U=U(T,P)$, $U=U(T,V)$ ou ainda $U=U(P,V)$, o que abre uma série de novas possibilidades! O mesmo pode ser feito com a entropia, podemos escrever $S=S(U,V)$ ou ainda, $S=S(T,P)$, $S=S(T,V)$, $S=S(P,V)$, e assim por diante. Através de mudança de variáveis de maneira direta normalmente são perdidas informações, contudo, usando algum método de transformações de coordenadas será possível encontrar relações que poderão ser convenientes em diversas situações.

A eq (332) é chamada de **relação fundamental** ou **equação fundamental** da Termodinâmica⁷³ na representação da energia, para sistemas fechados. Uma equação é dita

⁷³ O termo “equação fundamental” aparece no artigo de Gibbs, de 1876, onde também introduz o que hoje chamamos de potencial químico, que será estudado em sistema abertos. O artigo foi publicado em duas partes, em 1876 e em 1878: Gibbs, J. W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, **Transactions of the Connecticut Academy**, vol. III, pp. 108-248, 1876; pp. 343-524, 1878.

fundamental pois a partir dela é possível obter todas as propriedades termodinâmicas de um sistema. De maneira análoga, pode-se escrever a partir de (332):

$$\boxed{dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV}, \quad (333)$$

que é a **relação fundamental** da Termodinâmica na representação da entropia, e ainda, veremos adiante outras relações fundamentais. Por (333) temos uma indicação natural de escrever $S=S(U,V)$, estudaremos como efetuar mudanças de variáveis a fim de representar as relações de outras maneiras, pois pode ser conveniente expressar S (ou U) em função de T , caso a descrição de um sistema envolva um processo com temperatura constante (sistema em contato com um reservatório térmico), ou em função de P para o caso de um processo com pressão constante (sistema em contato com um reservatório de pressão), neste caso tendo uma variável constante, trabalha-se com um número menor de variáveis, facilitando a descrição do sistema e a obtenção de suas propriedades termodinâmicas.

Dependendo da forma como é expressa uma relação termodinâmica a mesma pode deixar de ser fundamental por não conter toda a informação sobre o sistema. Se a mudança de variáveis ocorrer por simples substituição alguma informação pode ser perdida. Deste modo, veremos adiante transformações que preservam informações, as chamadas **transformações de Legendre**. Outra maneira de ilustrar a perda de informação é observar as expressões $\delta Q = C dT$ e $\delta Q = T dS$. Embora as duas expressões sejam válidas, $\delta Q = T dS$ é uma expressão mais geral, pois permite tratar alguns sistemas cujas transformações não são devidamente captadas pela primeira expressão.

Observando (332) e realizando um processo análogo ao visto em (96) ou (97), podemos escrever $U=U(S,V)$, e realizando uma variação infinitesimal em U , temos:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV, \quad (334)$$

comparando com (332), podemos identificar:

$$\rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad ; \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \quad (335)$$

que são as EoS (equações de estado) obtidas através da equação fundamental na representação da energia, lembrando ainda que o número de mols, n , também é constante embora não explicitado. Na representação da entropia (333), realizando o mesmo procedimento para $S=S(U,V)$, temos que:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV, \quad (336)$$

comparando com (333), temos que:

$$\rightarrow \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \quad ; \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U, \quad (337)$$

que são as EoS obtidas através da equação fundamental na representação da entropia. A partir de (335) e (337) podemos obter a pressão de duas formas, tal que:

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad (338)$$

indicando que devem existir relações entre as variáveis termodinâmicas que nos permitem calcular as propriedades termodinâmicas através de variados caminhos, usando diferentes representações a partir de U ou S . Veremos adiante as **Relações de Maxwell**, muito úteis em Termodinâmica, além de outras representações, como os potenciais termodinâmicos, por exemplo.

Lembrando que também é útil a forma $\bar{d}Q = C dT$ e ainda tínhamos visto que:

$$C_P = \frac{\bar{d}Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad ; \quad C_V = \frac{\bar{d}Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (339)$$

considerando que:

$$\int f(x) dx = F(x) + \text{cte} \quad ; \quad F'(x) = \frac{d}{dx} (F + \text{cte}) = f(x), \quad (340)$$

é possível perceber, a partir de (324), que podemos fazer:

$$\Delta S = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{\bar{d}Q_{\text{rev}}}{T} = \int_i^f \frac{C dT}{T} = \int_i^f \left(\frac{C}{T} \right) dT, \quad (341)$$

a fim de obter:

$$\frac{dS}{dT} = \frac{C}{T}, \quad (342)$$

o que nos permite escrever:

$$\boxed{C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} \quad ; \quad \boxed{C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}, \quad (343)$$

indicando mais uma vez que podemos ter $S=S(T,P)$ ou $S=S(T,V)$ e assim por diante. Assim como vimos em (39) e (40), o coeficiente de dilatação térmica a pressão constante e o coeficiente de compressibilidade isotérmica:

$$\boxed{\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} \quad ; \quad \boxed{\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}, \quad (344)$$

podemos definir:

$$\boxed{\beta_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_V} \quad ; \quad \boxed{\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S}, \quad (345)$$

isto é, o coeficiente de dilatação térmica a volume constante e o coeficiente de compressibilidade adiabática (ou isentrópica). Deste modo, com a entropia tem-se novos parâmetros e novas identidades termodinâmicas, além de outras maneiras de obter os parâmetros vistos anteriormente, como em (339) e (343). Deve-se levar em conta também o cálculo com as variáveis molares:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P, \quad (346)$$

$$c_P = \frac{C_P}{n} = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P, \quad (347)$$

$$c_v = \frac{C_v}{n} = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v, \quad (348)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T, \quad (349)$$

$$\kappa_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_s, \quad (350)$$

e assim por diante. Por fim, é possível expressar (332) e (333) na forma molar:

$$\boxed{du = T ds - P dv}, \quad (351)$$

e

$$\boxed{ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv}, \quad (352)$$

da mesma maneira, as relações vistas anteriormente também podem ser expressas na forma molar.

- Relações de Maxwell e equações Tds para sistemas fechados

→ Relações de Maxwell

A partir de (332) e assumindo $U=U(S,V)$, obtemos as EoS através de (335), na representação da energia. De maneira análoga, a partir de (333), com $S=S(U,V)$ obtemos as EoS através de (337), na representação da entropia. Sendo U e S funções bem comportadas, isto é, contínuas e diferenciáveis em todos os pontos de seus domínios, levando em conta o que vimos em (24) e (25), podemos usar o teorema de Clairaut-Schwarz:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}, \quad (353)$$

tal que para $S=S(U,V)$, obtemos:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} = \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}, \quad (354)$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \right]_U = \frac{\partial}{\partial U} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \right]_V, \quad (355)$$

e a partir de (337), obtemos:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \right)_U = \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{P}{T} \right)_V}, \quad (356)$$

indicando que com este procedimento também é possível chegar a novas relações entre as variáveis termodinâmicas, embora a partir da função entropia relações complicadas podem surgir.

Procedendo de maneira similar a partir de U , vamos obter as chamadas relações de Maxwell (para sistemas fechados):

I) partindo de $U=U(S,V)$, fazemos:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} , \quad (357)$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right]_S = \frac{\partial}{\partial S} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right]_V , \quad (358)$$

por (335) vemos que:

$$\frac{\partial}{\partial V} [T]_S = \frac{\partial}{\partial S} [-P]_V , \quad (359)$$

ou seja:

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V} . \quad (360)$$

que é conhecida como a 1ª relação de Maxwell, para o caso de sistemas fechados. Considerado funções bijetoras, podemos usar a regra do inverso, eq (46), e cada relação pode ser escrita de outra maneira:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V . \quad (361)$$

II) Como em (360) temos $\partial T/\partial V$, vamos obter $\partial T/\partial P$, mantido S constante, como temos P, V e S do lado direito de (360), vamos utilizar a regra do produto triplo (49), com $x = S, y = P$ e $z = V$, tal que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = -1 , \quad (362)$$

usando (361):

$$\left[- \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \right] \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = -1 , \quad (363)$$

observando que:

$$\underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P}_{= 1} = 1 , \quad (364)$$

pela regra da cadeia temos:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = 1 , \quad (365)$$

e pela regra do inverso:

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P} , \quad (366)$$

que é a 2ª relação de Maxwell, sendo a sua inversa:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P . \quad (367)$$

III) Partindo da regra do produto triplo (49), agora com $x = S, y = V$ e $z = T$, escrevemos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = -1 , \quad (368)$$

usando (361):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left[-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V\right] \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -1, \quad (369)$$

assim:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = 1, \quad (370)$$

ou seja:

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}, \quad (371)$$

a 3ª relação de Maxwell, com a inversa dada por:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V. \quad (372)$$

IV) Usando a regra do produto triplo (49), desta vez com $x = S$, $y = P$ e $z = T$, escrevemos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = -1, \quad (373)$$

através de (367):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P}_{=1} = -1, \quad (374)$$

então:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1, \quad (375)$$

resultando em:

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}, \quad (376)$$

a 4ª relação de Maxwell, e a inversa dada por:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P. \quad (377)$$

→ **Equações TdS :**

Outros tipos de relações que podem ser úteis na solução de problemas são as equações TdS , obtidas a partir da combinação da 1ª e 2ª leis da Termodinâmica, a partir de (332) escrevemos:

$$T dS = dU + P dV, \quad (378)$$

que sugere inicialmente uma função do tipo $S=S(U,V)$, também podemos escrever P através de (338), por exemplo. Escrevendo S com dependência diversa, algumas relações interessantes aparecem:

I) Assumindo $S=S(T,V)$ e escrevendo uma variação infinitesimal:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV, \quad (379)$$

multiplicando por T:

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV, \quad (380)$$

através de (343) e (371) temos:

$$\boxed{T dS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV}. \quad (381)$$

II) Escrevendo $S=S(T,P)$, fazemos:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP, \quad (382)$$

multiplicando por T, usando (343) e (376), obtêm-se:

$$\boxed{T dS = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP}, \quad (383)$$

podendo ainda ser relacionado com (39).

III) Fazendo $S=S(P,V)$, temos:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dV, \quad (384)$$

multiplicando por T:

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dP + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dV, \quad (385)$$

usando a regra da cadeia:

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV, \quad (386)$$

e através de (343) temos:

$$\boxed{T dS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV}, \quad (387)$$

lembrando que:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{\kappa_T}{\beta} \quad ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{\beta V}, \quad (388)$$

e assim por diante, isto é, deve-se buscar meios que permitem relacionar com parâmetros que podem ser medidos em laboratório. Veremos algumas aplicações adiante.

- Entropia de um gás ideal (I)

Para um gás ideal sabemos que $PV = nRT$ e a energia interna é dada por $U = a nRT$, com C_V

= anR (e também $u = aRT$, $c_v = aR$) onde a está relacionada ao número de graus de liberdade (f) dos constituintes do gás, $a = f/2$ (exemplo: gás ideal monoatômico: $a = 3/2$; diatômico: $a = 5/2$, e assim por diante). Partindo de (333) e usando $dU = C_v dT$, escrevemos:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV, \quad (389)$$

isto é:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}, \quad (390)$$

integrando:

$$\int_i^f dS = C_v \int_i^f \frac{dT}{T} + nR \int_i^f \frac{dV}{V}, \quad (391)$$

obtemos:

$$\Delta S = S - S_i = C_v \ln\left(\frac{T}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_i}\right), \quad (392)$$

também:

$$S(T, V) = \ln\left[\left(\frac{T}{T_i}\right)^{C_v} \left(\frac{V}{V_i}\right)^{nR}\right] + S_i, \quad (393)$$

ou ainda, resolvendo uma integral indefinida:

$$S(T, V) = C_v \ln(T) + nR \ln(V) + S_0, \quad (394)$$

onde S_i (ou S_0) é uma constante indeterminada. Estabelecendo um ponto de partida (T_i, V_i) ou de referência, por meio de (392) calcula-se a variação da entropia e assim, é possível compilar uma tabela de “entropias”, na verdade de variação de entropia, a partir de um ponto de referência para diversas substâncias, que também permite obter a variação de entropia entre pontos quaisquer para cada substância. A partir de (390), lembrando de (352), podemos escrever:

$$dS = n c_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}, \quad (395)$$

sabendo que para n constante:

$$v = \frac{V}{n}; \quad dv = \frac{dV}{n}; \quad \frac{dV}{V} = \frac{n dv}{n v} = \frac{dv}{v}; \quad ds = \frac{dS}{n}, \quad (396)$$

assim:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}, \quad (397)$$

do qual obtemos:

$$\Delta s = c_v \ln\left(\frac{T}{T_i}\right) + R \ln\left(\frac{v}{v_i}\right), \quad (398)$$

ou resolvendo como integral indefinida:

$$s(T, v) = c_v \ln(T) + R \ln(v) + s_0, \quad (399)$$

e sabendo que $u = aRT$, também pode ser escrita como:

$$s(u, v) = c_v \ln(u) + R \ln(v) + s_j. \quad (400)$$

A partir de (398) também temos:

$$s(T, v) = \ln \left[\left(\frac{T}{T_i} \right)^{c_v} \left(\frac{v}{v_i} \right)^R \right] + s_i , \quad (401)$$

escrevendo $s_i = s_i(T_i, v_i)$ como o logaritmo natural de algum parâmetro, por exemplo, $s_i = \ln(\delta_i)$, é possível passar o parâmetro δ_i para dentro de um único \ln na função entropia molar (401), e algo análogo na função entropia, formato que usaremos em outro momento. Embora (394) e (399), pareçam similares, veremos que levam a resultados diferentes em uma determinada situação ao efetuarmos a transição de sistemas fechados para abertos. É possível ainda expressar a entropia das seguintes maneiras:

$$S(T, P) = C_p \ln(T) - nR \ln(P) + S_k , \quad (402)$$

também:

$$S(U, V) = C_v \ln(U) + nR \ln(V) + S_l , \quad (403)$$

e assim por diante, onde os índices j, k, l indicam termos ou constantes diferentes que são absorvidas pelos respectivos pontos de referência. Caso seja conhecida apenas a função entropia, por exemplo $S(U, V)$ como em (403), é possível usar (337), lembrando que para um gás ideal $C_v = anR$, e calcular:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{C_v}{U} = \frac{anR}{U} \Rightarrow \boxed{U = anRT} , \quad (404)$$

e

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{nR}{V} \Rightarrow \boxed{PV = nRT} , \quad (405)$$

tal que, a partir da função entropia, na forma $S(U, V)$, foi possível obter a equação do gás ideal e sua energia interna.

Observando as expressões acima para a entropia é possível perceber que quando $T \rightarrow 0$ temos dois problemas, $S \rightarrow -\infty$, isto é, a entropia fica negativa e além disso diverge. No entanto, deve-se levar em conta que a equação do gás ideal descreve sistemas em determinadas condições, gás rarefeito com pressão em torno de 1 atm e temperaturas da ordem da temperatura ambiente (~ 300 K). Deste modo, a equação para o gás ideal é adequada para uma certa faixa de temperaturas, indicando que as expressões para a entropia obtidas acima têm um domínio de validade limitado. Quando $T \rightarrow 0$ temos o escopo da 3ª Lei da Termodinâmica, implicando que em tal situação $S \rightarrow 0$. Retornaremos a este assunto em momento oportuno, por hora vamos nos concentrar na variação da entropia em temperatura distante do zero absoluto, no caso de um gás ideal em processos simples para fins de ilustração.

- Variação da entropia na expansão isotérmica de um gás ideal

Para um gás ideal sabemos que $U = anRT$, isto é, $U=U(T)$, e portanto em um processo isotérmico $\Delta U = 0$ ou $dU = 0$. Através de (392) temos que a variação de entropia para um processo isotérmico reversível é dada por:

$$\Delta S_{\text{gas}} = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) , \quad (406)$$

na expansão temos que $V_f > V_i$, portanto $\Delta S > 0$. Como a energia interna é constante, logo para realizar uma expansão em $T = \text{cte}$, o gás recebe energia (Q) do reservatório térmico, que está em temperatura T e em contato com o sistema, de modo que tal energia é totalmente utilizada para a realização de trabalho (W) a fim do sistema aumentar seu volume sem mudar sua energia interna,

assim: $Q = -\mathcal{W}$. O trabalho realizado pelo gás ideal em um processo isotérmico ($dU = 0$), a partir de (174), é dado por:

$$\mathcal{W} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right), \quad (407)$$

deste modo:

$$Q = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right), \quad (408)$$

o que é coerente com (406), pois:

$$\Delta S_{\text{gas}} = +\frac{Q}{T}, \quad (409)$$

onde Q representa a energia absorvida pelo gás em temperatura T , energia esta liberada pelo reservatório que possui temperatura T , portanto para o reservatório temos:

$$\Delta S_{\text{rvt}} = -\frac{Q}{T}, \quad (410)$$

assim, para o processo acima, a variação da entropia do universo (sistema + vizinhança) é dada por:

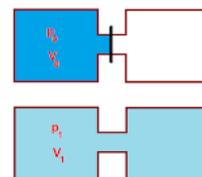
$$\Delta S_U = 0, \quad (411)$$

como esperado para um processo reversível.

Em um processo reversível, a entropia do universo permanece constante.

- Variação da entropia na expansão livre de um gás ideal (proc. adiabático irreversível)

A expansão livre pode ser imaginada em um recipiente dividido em duas partes com uma válvula conectando-as, sendo apenas um lado do recipiente preenchido com um gás. Ao ser aberta a válvula o gás passa a ocupar as duas partes do recipiente, contudo o gás se expande sem realizar trabalho ($\mathcal{W} = 0$). O processo ocorre rapidamente (não é quase estático) e não há energia térmica sendo absorvida ou liberada pelo sistema ($Q = 0$), neste caso a energia interna não deve variar ($\Delta U = 0$). Como a energia interna depende da temperatura do gás, logo a temperatura não deve variar ($T = \text{cte}$). A rapidez do processo não nos permite representá-lo em um diagrama PV , a não ser os pontos inicial e final, o caminho entre os pontos é indefinido pois a pressão é indefinida ao longo do processo.



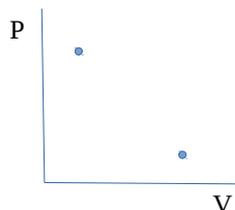
Aparentemente a entropia não varia, pois temos $Q = 0$ e $T = \text{cte}$, lembrando que $\delta Q = T dS$, contudo, esta relação é válida para processos reversíveis. A expansão livre é irreversível e esperamos que a entropia do sistema aumente, isto é, a variação da entropia seja maior do que zero. Por ser um processo irreversível, não podemos usar (324) para calcular a variação de entropia do gás. Neste caso resta observar que tanto a energia interna quanto a entropia são funções de estado, a variação em seus valores depende apenas dos estados final e inicial, assim, é possível imaginar um processo reversível entre estes mesmos estados final e inicial de modo a calcular a variação da entropia. Como temos $\Delta U = 0$, $T = \text{cte}$ e V mudando de valor, a variação da entropia neste processo é análoga ao processo isotérmico que conecta V_i a V_f :

$$\Delta S_{\text{gas}} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right). \quad (412)$$

O recipiente está isolado, portanto o sistema na expansão livre é considerado o próprio universo, neste caso:

$$\Delta S_U = n R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) > 0 , \quad (413)$$

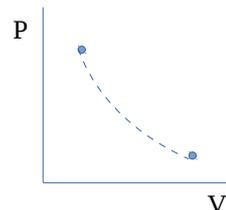
como esperado para um processo irreversível. A técnica é utilizar um processo reversível equivalente (no sentido de conectar os pontos inicial e final) que nos permita calcular as grandezas que dependem apenas dos pontos inicial e final.



(gás ideal)

Expansão livre

$$\begin{aligned} U &= \text{cte} \\ T &= \text{cte} \\ V_i \\ V_f \end{aligned}$$



Processo isotérmico
que conecta V_i a V_f

$$\begin{aligned} U &= \text{cte} \\ T &= \text{cte} \\ V_i \\ V_f \end{aligned}$$

Em um processo irreversível, a entropia do universo aumenta.

- Variação da entropia em processo isobárico

Quando a pressão é mantida constante o volume e a temperatura variam. No gás ideal a pressão e o volume estão conectados através da temperatura. A temperatura pode variar lentamente a fim de manter a pressão do sistema constante através de contato com reservatórios térmicos sucessivos com temperaturas que incrementam a temperatura do sistema em dT a cada porção de tempo, então $T_2 = T_1 + dT$, e assim por diante. Isto permite que o sistema absorva energia térmica por processos quase estáticos, praticamente de maneira isotérmica em cada passo, $\vec{d}Q_1/T_1$; $\vec{d}Q_2/T_2$... até atingir a temperatura final. No processo reversível, a soma sobre as porções vai representar a variação da entropia do sistema. Por (339) e (342) temos que $\vec{d}Q = C_P dT$, neste caso:

$$dS = \frac{\vec{d}Q}{T} = C_P \frac{dT}{T} . \quad (414)$$

e assim:

$$\Delta S = C_P \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_P \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) . \quad (415)$$

O resultado acima é válido tanto para processo reversível quanto para irreversível, desde que a pressão seja mantida constante, afinal a variação da entropia dependerá apenas dos pontos inicial e final, o caminho reversível imaginado entre estes pontos permite-nos efetuar o cálculo.

PROBLEMAS

1) Um objeto de massa m é liberado em queda livre em direção ao solo a partir de uma altura h . Considere que a temperatura do objeto, da atmosfera e do solo seja T e que varia pouco durante o choque com o solo (colisão inelástica \rightarrow processo irreversível). [$\Delta S = mgh/T$]

2) Escreva as equações para a variação da entropia na troca de energia que ocorre através de reservatórios térmicos em temperaturas diferentes, T_Q e T_F , e também a variação da entropia do universo. [$\Delta S_Q = -Q/T_Q$; $\Delta S_F = +Q/T_F$; $\Delta S_U = \Delta S_Q + \Delta S_F = Q/T_F - Q/T_Q > 0$]

3) Uma certa máquina de Carnot opera entre as temperaturas 500 K e 300 K, e em cada ciclo demanda 100 J do reservatório quente. Obtenha a variação de entropia do sistema, dos reservatórios e a variação da entropia do universo, sabendo que $\Delta S_U = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_Q + \Delta S_F$.

19.3. Sistemas Abertos

Os sistemas abertos são definidos como aqueles onde há troca de energia e matéria com a vizinhança, e a descrição do sistema deve levar em conta a variação do número de partículas (N), ou então, variação do número de mols (n), grandezas estas sempre tomadas como constantes nos capítulos anteriores. O número de partículas ou de mols também varia durante uma reação química, um sistema completamente diferente daqueles tratados até então. Durante uma reação química as grandezas termodinâmicas não estão bem definidas, e a mudança na constituição do sistema torna ainda mais desafiadora a descrição por meio da Termodinâmica que se estava desenvolvendo na segunda metade do século XIX, de modo que a aplicação em Química era deixada de lado por muitos cientistas. A grande mudança ocorreu com os trabalhos de Josiah Willard Gibbs (1839-1903) nos EUA, nascido em New Haven, Connecticut, sendo um grande admirador da obra de Clausius.

Gibbs tornou-se professor na Universidade de Yale em 1871, tendo anteriormente tido uma rápida passagem por instituições europeias, tanto na França quanto na Alemanha, estando em contato com Magnus, Kirchhoff, Helmholtz e outros. Publicou seus primeiros trabalhos em uma revista local de pouca circulação, *Transactions of the Connecticut Academy*, iniciando em 1873 [gibbs1, gibbs2], sobre métodos gráficos e geométricos em Termodinâmica, desenvolvendo raciocínios um tanto abstratos e que por sua vez o permitiam ter um entendimento ímpar sobre a os trabalhos de Clausius. A obra de Gibbs considerada divisora de águas na Termodinâmica, pois permitiu sua aplicação em Química, levando ao desenvolvimento de uma Termodinâmica Química, apareceu em duas partes, publicadas em 1876 [gibbs3] e 1878 [gibbs4], com o título “*On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*” (Sobre o Equilíbrio de Substâncias Heterogêneas), estando entre os mais importantes trabalhos de Física do século XIX, as vezes comparados ao *Principia* de Newton, pela profundidade do trabalho e pelo impacto em diferentes áreas. Gibbs enviou cópias de seus trabalhos para cientistas na Europa e logo passou a ser reconhecido por Maxwell, Clausius e outros, tendo contribuído também para o desenvolvimento da Mecânica Estatística.

Embora Gibbs tenha escrito inicialmente em termos de variação da massa, vamos trabalhar com a variação do número de mols, e de maneira análoga, pode-se trabalhar com a variação do número de partículas. Observando a equação do gás ideal, $PV = nRT$, se agora permitirmos variar n , tanto P , V e T poderão mudar, assim como a energia interna, dada por $U = anRT$, esta não mais depende apenas da temperatura, agora passa a depender também de n , de modo que $U(T)$ passa agora a ser descrita como $U(T, n)$. A 1ª Lei da Termodinâmica expressa a conservação da energia, a qual podemos escrever da maneira generalizada, como em (82), levando-se em conta as diversas formas de trabalho (83):

$$dU = \delta Q + \delta W , \quad (418)$$

onde:

$$\delta W = \delta W_M + \delta W_E + \delta W_H + (\dots) , \quad (419)$$

representando o trabalho mecânico (hidrostático), elétrico, magnético e etc. Se imaginarmos uma certa quantidade de gás em um recipiente, a fim de aumentar o número de mols (n) da amostra, ou seu número de partículas (N), ou ainda, aumentar a massa (m) de gás no sistema, causando uma variação dn (ou dN , ou ainda, dm), deve-se bombear mais gás para o recipiente e para tal é necessário realizar trabalho. Desta forma, deve-se relacionar o trabalho com a variação da quantidade de substância ou de matéria no recipiente, tal que, em termos do número de mols escrevemos:

$$\delta W_n \propto dn , \quad (420)$$

e em analogia com $\delta Q = T dS$ e $\delta W_M = -P dV$, Gibbs propôs uma grandeza, um potencial, posteriormente chamado de **potencial químico** (μ), de modo que:

$$\delta W_n = \mu dn . \quad (421)$$

Considerando um sistema hidrostático onde seja possível variar o número de partículas, que por sua vez pode ser descrito como variação do número de mols, neste caso dizemos que o sistema está em contato com um reservatório de partículas, além de um possível reservatório térmico ou de pressão, e assim:

$$\delta\mathcal{W} = \delta\mathcal{W}_M + \delta\mathcal{W}_n , \quad (422)$$

neste caso (418) passa a ser escrita como:

$$\boxed{dU = T dS - P dV + \mu dn} , \quad (423)$$

indicando *a priori* uma função possível na forma $U=U(S,V,n)$, agora n aparece explicitamente como variável, e todas as relações obtidas até o momento devem ser reescritas e levar em conta esta grandeza que deixou de ser um parâmetro e passa a ser uma nova variável. A relação fundamental era dada em termos de pares de variáveis intensiva-extensiva, observando (423) e sabendo que n é extensiva, imaginamos que a nova grandeza - o potencial químico - deve ser intensiva, e está associada ao trabalho necessário para variar o número de partículas (ou o número de mols) de um sistema, ou de outra maneira, está associada à mudança na energia interna quando partículas são adicionadas ou retiradas do sistema. Em termos da entropia também podemos escrever:

$$\boxed{dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dn} . \quad (424)$$

As EoS podem ser obtidas através de um processo similar ao visto anteriormente:

I) Representação da energia, $U=U(S,V,n)$:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn , \quad (425)$$

comparando (425) com (423) vemos que:

$$\boxed{T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} ; \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} ; \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}} . \quad (426)$$

II) Representação da entropia, $S=S(U,V,n)$:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V} dn , \quad (427)$$

comparando (427) com (424) vemos que:

$$\boxed{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} ; \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} ; \quad \frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V}} . \quad (428)$$

Mais adiante serão apresentadas as relações de Maxwell abrangendo novos termos, dadas ainda em função dos potenciais termodinâmicos que serão obtidos através de transformações de Legendre, resultando em um número maior de relações quando comparado ao visto anteriormente.

Para a descrição de um sistema composto por diferentes tipos de partículas, como em uma mistura de gases, deve-se distinguir os diferentes tipos de componentes, por exemplo, indicando por n_1, n_2, n_3 e assim por diante, de modo que:

$$dW_{n_i} = \mu_i dn_i, \quad (429)$$

tal que cada tipo de gás tem o seu respectivo potencial químico, e a equação fundamental na representação da energia é escrita como:

$$dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (430)$$

podendo a mistura ser efetuada tanto entre gases **não reativos**, análogo ao visto anteriormente em mistura de gases ideais (e agora levando-se em conta a possibilidade de variação no número de mols de cada gás), quanto a mistura pode ocorrer entre gases **reativos**, isto é, onde é possível ocorrer uma reação química modificando completamente o sistema, neste caso os potenciais químicos dos gases desempenham um papel muito importante, estabelecendo um novo vínculo como veremos adiante. Esta proposta de Gibbs permitiu expandir enormemente o escopo da Termodinâmica, levando a aplicações em uma grande variedade de novos sistemas e viabilizando a Termodinâmica Química.

19.4. Paradoxo de Gibbs

A discussão sobre mistura de gases e a entropia tornou-se um tópico de intenso debate em função de resultados diferentes no cálculo da entropia do sistema quando em lugar de diferentes gases são colocados em contato gases do mesmo tipo, resultando na entropia do gás ideal não ser uma grandeza extensiva. Tal questão passou a ser conhecida como paradoxo de Gibbs. Quando o tamanho do sistema aumenta ou quando misturamos gases, como ficam as coordenadas termodinâmicas em cada caso? A questão principal gira ao redor da entropia, uma grandeza abstrata e sem analogia palpável como a pressão, o volume e a temperatura, neste caso: como obter a entropia de uma mistura de gases? Vejamos:

I) Mistura de gases do tipo 1 e 2:

Conforme a fig. 48, o sistema A contém gases ideais separados por uma partição que ao ser retirada permite a mistura dos gases 1 e 2, constituindo o sistema B. Antes da mistura a entropia do sistema A é dada pela soma das entropias de cada gás. O sistema B representa o estado final após a mistura dos gases.

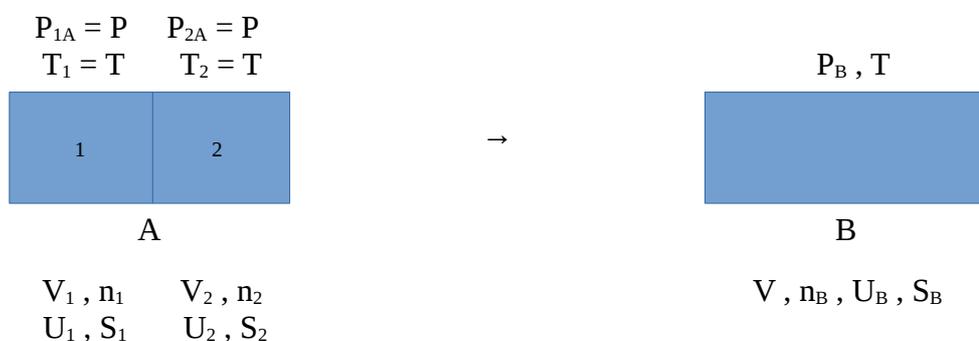


Figura 48: Mistura de gases ideais 1 e 2.

Usando as equações para o gás ideal, sabemos que:

$$PV = nRT \quad ; \quad U = anRT = aPV , \quad (431)$$

com os respectivos vínculos:

$$V = V_1 + V_2 \quad ; \quad V_1 = V_2 = \frac{V}{2} \quad ; \quad n_B = n_1 + n_2 , \quad (432)$$

no sistema B a temperatura deve permanecer a mesma, e como ficam as variáveis P, U e S para tal sistema? Como estamos lidando com gases ideais, cada gás comporta-se como se estivesse sozinho no recipiente, portanto, ao ser removida a partição os gases 1 e 2 sofrem expansões adiabáticas, onde sabemos que as temperaturas dos gases ideais permanecem as mesmas, e como o volume ocupado pelos gases passa a ser maior, suas pressões diminuem. Pela lei de Dalton, o sistema B deve ter pressão total dada pela soma das pressões parciais de cada gás:

$$P_B = P_{1B} + P_{2B} , \quad (433)$$

como:

$$P_{1A} V_1 = n_1 RT \quad ; \quad P_{2A} V_2 = n_2 RT , \quad (434)$$

quando a partição é removida os gases passam a ocupar um volume maior, assim:

$$P_{1B} V = n_1 RT \quad ; \quad P_{2B} V = n_2 RT , \quad (435)$$

e:

$$P_B V = n_B RT , \quad (436)$$

e como $V = 2V_1 = 2V_2$, temos que:

$$P_{1B} = \frac{P_{1A}}{2} \quad ; \quad P_{2B} = \frac{P_{2A}}{2} , \quad (437)$$

considerando que $P_{1A} = P = P_{2A}$, vemos que $P_B = P$. No caso da energia interna, intuitivamente podemos dizer que a energia total deve ser a soma das energias de cada subsistema, $U_A = U_1 + U_2$. Para a mistura sabendo que a temperatura permanece constante, a partir de (433), multiplicando tudo por aRT temos:

$$n_B aRT = n_1 aRT + n_2 aRT , \quad (438)$$

e por (431) vemos que:

$$U_B = an_B RT \quad ; \quad U_1 = an_1 RT \quad ; \quad U_2 = an_2 RT , \quad (439)$$

de onde temos que:

$$\boxed{U_B = U_1 + U_2} . \quad (440)$$

Um resultado também interessante pode ser observado a partir de (434) e lembrando que assumimos por simplicidade que $P_{1A} = P = P_{2A}$, então podemos observar que:

$$P_{1A} V_1 = n_1 RT \quad \Rightarrow \quad P V_1 = n_1 RT \quad \Rightarrow \quad \frac{V_1}{n_1} = \frac{RT}{P} , \quad (441)$$

e:

$$P_{2A} V_2 = n_2 RT \quad \Rightarrow \quad P V_2 = n_2 RT \quad \Rightarrow \quad \frac{V_2}{n_2} = \frac{RT}{P} , \quad (442)$$

de onde concluímos que:

$$\boxed{\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}} \quad ; \quad \boxed{v_1 = v_2} , \quad (443)$$

ou ainda:

$$\frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2} \quad \Rightarrow \quad \rho_{p1} = \rho_{p2} , \quad (444)$$

isto é, por (443) e (444) vemos que os volumes molares, ou as densidades de partículas, são iguais quando temos pressões e temperaturas iguais nos subsistemas. Podemos assumir $V_1 \neq V_2$, e mesmo assim obter $V_1/n_1 = V_2/n_2$, bastando ter as mesmas pressões e temperaturas. A entropia do sistema A, isto é, antes da mistura, é dada por:

$$S_A = S_1 + S_2 , \quad (445)$$

a partir de (394):

$$S_1(T, V_1) = n_1 c_v \ln(T) + n_1 R \ln(V_1) + n_1 s_{01} , \quad (446)$$

e:

$$S_2(T, V_2) = n_2 c_v \ln(T) + n_2 R \ln(V_2) + n_2 s_{02} , \quad (447)$$

e partindo do mesmo ponto de referência para os dois subsistemas, $s_{01} = s_{02} = s_0$ (ou $S_{01} = S_{02} = S_0$), assim:

$$S_A = (n_1 + n_2) c_v \ln(T) + n_1 R \ln(V_1) + n_2 R \ln(V_2) + (n_1 + n_2) s_0 . \quad (448)$$

Ao permitir a mistura dos gases, cada gás ideal passa a ocupar um volume maior, no caso o dobro do volume anterior, para o sistema B temos:

$$S_B = n_1 c_v \ln(T) + n_1 R \ln(V) + n_1 s_0 + n_2 c_v \ln(T) + n_2 R \ln(V) + n_2 s_0 , \quad (449)$$

$$S_B = (n_1 + n_2) c_v \ln(T) + n_1 R \ln(V) + n_2 R \ln(V) + (n_1 + n_2) s_0 , \quad (450)$$

e assim, por (450) e (448) temos:

$$S_B - S_A = n_1 R \ln(V) + n_2 R \ln(V) - n_1 R \ln(V_1) - n_2 R \ln(V_2) , \quad (451)$$

e, por simplicidade, como V_1 e V_2 são iguais a $V/2$, resulta em:

$$S_B - S_A = (n_1 + n_2) R \ln(2) , \quad (452)$$

isto é:

$$\Delta S_{\text{mistura}} = S_B - S_A > 0 , \quad (453)$$

indicando que a mistura, ou a difusão de gases, é um **processo irreversível**, pois a entropia do estado final é maior do que a entropia do estado inicial. Se tentarmos inserir a partição e dividir novamente em dois subsistemas não teremos cada gás ocupando novamente as diferentes partes⁷⁴ como na situação A, teremos gases misturados em cada subsistema. Deste modo, é possível escrever:

$$S_B = S_A + \Delta S_{\text{mistura}} , \quad (454)$$

onde:

$$\Delta S_{\text{mistura}} = (n_1 + n_2) R \ln(2) , \quad (455)$$

e se a mistura é efetuada com 1 mol de cada gás, temos que:

$$\Delta S_{\text{mistura}} = 2 R \ln(2) . \quad (456)$$

⁷⁴ A não ser que o sistema seja composto por um número pequeno de partículas, neste caso há uma certa probabilidade de ocorrência de tal situação - conseguir separar os gases - assim, diferentes configurações serão levadas em conta ao estudarmos este e outros sistemas através da abordagem da Mecânica Estatística.

II) Gases do tipo 1 e 2 são iguais:

Agora que sabemos calcular a entropia de uma mistura de gases nos deparamos com outra situação, caso os gases misturados tenham características cada vez mais próximas, e no caso limite, se em A cada subsistema for composto pelo mesmo gás, ao remover a partição o que ocorre? Teríamos uma “mistura”? O termo está entre aspas pois pensando de maneira newtoniana, partículas com diferentes rótulos estariam misturadas, contudo, em termos da Termodinâmica, não há como diferenciar esta “mistura” pois as coordenadas macroscópicas terão os mesmos valores independente das posições das partículas do sistema “misturado”, e neste caso a entropia em B deveria ser a mesma da situação em A. Ao inserir novamente a partição, teremos em média a mesma quantidade de partículas em cada subsistema, e neste caso o processo é dito **reversível**. No entanto, esta situação não é prevista nas equações anteriores. O mesmo pode ser obtido imaginando um sistema onde dobramos seu tamanho, isto é, dobra-se o volume, o número de mols, sua energia interna deve dobrar, assim como a entropia, permanecendo a pressão e a temperatura constantes. No entanto, ao efetuar o cálculo, verifica-se que a entropia não dobra de valor, atestando que a entropia para um gás ideal dada por (394) não é uma grandeza extensiva, o que representa um problema e que passou a ser conhecido como **paradoxo de Gibbs**.

Gibbs resolveu este problema propondo uma expressão extensiva para a entropia de um gás ideal, sem muitas justificativas, o que não foi bem recebido por alguns autores, suscitando debates desde aquela época [cc-ww] até recentemente [xx-yy]. Deve-se levar em conta que dobrando o tamanho do sistema, temos uma variação do número de mols, e a expressão (394) foi obtida considerando-se n fixo. Comparando (332) com (423), podemos imaginar que uma expressão para a entropia com n variável deve possuir novos termos que não estavam presentes ao efetuar o cálculo a partir de (332) e (333), passando por (389) a fim de obter a forma expressa na eq. (394). No âmbito da Mecânica Estatística o paradoxo é resolvido levando-se em conta a distinguibilidade ou indistinguibilidade dos gases ao efetuar o cálculo da contagem de microestados que representam o mesmo macroestado. Na Termodinâmica a solução mais simples ao paradoxo de Gibbs passa por observar que em (399) o número de mols está implícito, de modo que sendo n variável, por exemplo, dobrando-se o tamanho do sistema dobram V e n , neste caso mantém-se o volume molar constante, e a expressão (399) na prática mostra-se diferente de (394). A questão está em perceber que tanto a partir de (332) quanto de (423) chega-se na expressão (351), mas para isso é necessário conhecer mais uma ferramenta que será estudada no tópico seguinte, a relação de Euler e sua forma molar, sendo assim, a expressão (351) acaba por ser mais geral, pois é válida tanto para o caso onde o número de partículas ou de mols é fixo ou variável.

Por enquanto, a fim de verificar a extensividade da expressão (399) para a entropia de um gás ideal considerando n variável, é possível seguir por dois caminhos, “misturando-se” duas partes iguais do mesmo tipo de gás (em analogia ao ilustrado na fig. 48) ou simplesmente dobrando-se o tamanho do sistema. Sendo a temperatura a mesma por ser um parâmetro intensivo e lembrando que $s = S/n$, temos:

$$s(T, v) = c_v \ln(T) + R \ln(v) + s_0 , \quad (457)$$

ou:

$$S(T, V, n) = n c_v \ln(T) + n R \ln\left(\frac{V}{n}\right) + n s_0 , \quad (458)$$

que também pode ser escrita como:

$$S(T, V, n) = C_v \ln(T) + n R \ln\left(\frac{V}{n}\right) + S_0 , \quad (459)$$

ou ainda:

$$S(T, V, n) = C_v \ln(T) + n R \ln(V) - n R \ln(n) + S_0 , \quad (460)$$

onde em (460) destaca-se o termo extra $nR \ln(n)$ que não estava presente em (394) e por isso aquela expressão não é extensiva. Em (458) fica explícito que se dobrar o tamanho do sistema a entropia do novo sistema passa a ser o dobro da entropia inicial, comportando-se de maneira similar ao número de partículas ou de mols e também da energia interna.

- Entropia de um gás ideal (II)

Como visto anteriormente, podemos escrever de diversas maneiras a equação para a entropia de para um gás ideal, bastando usar diferentes variáveis que estão conectadas através da energia interna e da equação do gás ideal. Neste caso registramos apenas algumas expressões extensivas para a entropia de um gás ideal:

$$S(T, V, n) = n c_v \ln(T) + n R \ln \left(\frac{V}{n} \right) + n s_0 , \quad (461)$$

ou então:

$$S(T, V, n) = n \ln \left[\left(\frac{T}{T_i} \right)^{c_v} \left(\frac{V}{V_i} \right)^R \left(\frac{n}{n_i} \right)^{-R} \right] + n s_i , \quad (462)$$

e assim por diante. Veremos que a forma $S=S(U,V,n)$ ou $s=s(u,v)$ representa uma equação fundamental.

Uma vez mais podemos perceber a diferença entre manter n constante ou permitir que o mesmo varie ao realizar um processo infinitesimal:

- n constante:

$$P V = n R T \quad \Rightarrow \quad P dV + V dP = n R dT , \quad (463)$$

- n variável:

$$P V = n R T \quad \Rightarrow \quad P dV + V dP = n R dT + R T dn , \quad (464)$$

podemos ainda considerar:

- n implícito:

$$P v = R T \quad \Rightarrow \quad P dv + v dP = R dT , \quad (465)$$

embora (465) aparenta ser análoga a (463), na verdade (465) é igual a (464), pois partindo de (465) e considerando que:

$$P d \left(\frac{V}{n} \right) + \frac{V}{n} dP = R dT , \quad (466)$$

e:

$$d \left(\frac{V}{n} \right) = \frac{dV}{n} - \frac{V}{n^2} dn , \quad (467)$$

percebe-se que é possível partir de (465) e chegar a (464).

19.5. Relação de Euler

Como visto anteriormente, imagine dois sistemas com o mesmo volume, mesmo número de mols (ou mesmo número de partículas), mesma pressão e temperatura. Unindo os dois sistemas, dobram o volume, o número de mols e o número de partículas mas a pressão e a temperatura permanecem os mesmos. Esta diferença entre grandezas extensivas e intensivas pode ser observada no grau de homogeneidade de uma função, e isso possibilita obtermos novas representações.

- Funções homogêneas

Uma função $f(x_i)$, é dita homogênea de ordem m (ou de grau m) se:

$$f(k x_i) = k^m f(x_i) , \quad (468)$$

ou:

$$f(k x_1, k x_2, \dots, k x_n) = k^m f(x_1, x_2, \dots, x_n) , \quad (469)$$

para $m \in \mathbb{R}$, com x_i e $k x_i$ pertencentes ao domínio de f . Com efeito, percebe-se por (468) ou (469) que uma função homogênea ao passar por uma certa mudança de variáveis resulta em uma nova função que é proporcional à função original. Por exemplo, para $G(x,y) = x \cdot y^2$, multiplicando x e y por um fator k , $G(kx, ky) = (kx) \cdot (ky)^2 = k^3 \cdot x \cdot y^2$, assim, $G(kx,ky) = k^3 G(x,y)$, sendo $m = 3$, portanto G é uma função homogênea de ordem 3.

Sabemos que as variáveis extensivas dependem do tamanho do sistema, enquanto que as variáveis intensivas não dependem, deste modo, as funções $U(S,V,n)$ e $T(S,V,n)$, por exemplo, devem comportar-se da seguinte maneira:

$$U(k S, k V, k n) = k U(S, V, n) , \quad (470)$$

$$T(k S, k V, k n) = k^0 T(S, V, n) , \quad (471)$$

sendo $k^0 = 1$, vemos que para T (que é intensiva) temos que $m = 0$, então T é homogênea de ordem 0, e para U (que é extensiva), temos que $m = 1$, ou seja, U é homogênea de ordem 1. Podemos dizer de modo geral que **as propriedades intensivas devem ser funções homogêneas de ordem 0 e as extensivas devem ser de ordem 1**. Se fizermos $k = \frac{1}{n}$ obtemos:

$$U\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}, \frac{n}{n}\right) = \frac{1}{n} U(S, V, n) , \quad (472)$$

isto é:

$$u(s, v) = \frac{1}{n} U(S, V, n) , \quad (473)$$

de maneira análoga, para $S(U,V,n)$:

$$s(u, v) = \frac{1}{n} S(U, V, n), \quad (474)$$

de modo que obtemos as variáveis em suas versões molares, que acabam por independem do tamanho do sistema comportando-se como se intensivas fossem, no entanto, não se deve esquecer que o número de mols está implícito. O número de partículas pode ser utilizado de maneira similar, caso esta representação seja escolhida ao invés do número de mols.

- Teorema de Euler para funções homogêneas

Para a função homogênea $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ de grau m , tem-se que:

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = m f(x_1, x_2, \dots, x_n) . \quad (475)$$

Sabendo que $f(k \dots) = k^m f(\dots)$, derivando (469) em relação a k :

$$\frac{d}{dk} [f(k x_1, k x_2, \dots, k x_n)] = \frac{d}{dk} [k^m f(x_1, x_2, \dots, x_n)] , \quad (476)$$

fazemos:

$$\frac{\partial f}{\partial(k x_1)} \frac{\partial(k x_1)}{\partial k} + \frac{\partial f}{\partial(k x_2)} \frac{\partial(k x_2)}{\partial k} + \dots + \frac{\partial f}{\partial(k x_n)} \frac{\partial(k x_n)}{\partial k} = m k^{m-1} f(\dots) , \quad (477)$$

onde:

$$\frac{\partial f(k \dots)}{\partial(k x_1)} x_1 + \frac{\partial f(k \dots)}{\partial(k x_2)} x_2 + \dots + \frac{\partial f(k \dots)}{\partial(k x_n)} x_n = m k^{m-1} f(\dots) , \quad (478)$$

assumindo $k = 1$, obtemos:

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f(\dots)}{\partial x_i} = m f(\dots) . \quad (479)$$

Se conhecermos as derivadas de f , basta multiplicá-las pelas respectivas variáveis e efetuando o somatório é possível recuperar a função f . Em Termodinâmica lidamos diversas vezes com derivadas de funções que muitas vezes representam parâmetros que podem ser medidos experimentalmente, assim este teorema pode ser útil ao permitir a obtenção de novas relações, pois a partir das derivadas é possível obter a função em questão.

Exemplo: a função $f(x,y) = x^2 + y^2$ é homogênea de grau 2, pois podemos verificar facilmente que $m = 2$, através de $f(kx,ky)$. De outra maneira, usando o teorema de Euler, podemos escrever:

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} = m \cdot f ,$$

$$x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} = m \cdot f ,$$

$$x(2x) + y(2y) = m \cdot f ,$$

$$2(x^2 + y^2) = m \cdot f ,$$

$$2 f = m \cdot f ,$$

logo:

$$m = 2 .$$

Consideremos uma função extensiva, como a energia interna, fazendo $f(x_1, x_2, x_3) = U(S, V, n)$, lembrando que U deve ser homogênea de ordem 1, logo em (479) devemos ter $m = 1$, com $x_1 = S$, $x_2 = V$ e $x_3 = n$, deste modo:

$$U = \sum_{i=1}^3 x_i \frac{\partial U}{\partial x_i} = S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} + V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} + n \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} , \quad (480)$$

identificando as derivadas de U , obtemos:

$$\boxed{U = TS - PV + \mu n} , \quad (481)$$

que é a **Relação de Euler** ou Equação de Euler na representação da energia, que também pode ser escrita na forma molar:

$$u = Ts - Pv + \mu . \quad (482)$$

Se ao invés de U utilizarmos S , tal que $f(x_1, x_2, x_3) = S(U, V, n)$, sendo S homogênea de ordem 1, logo em (479) devemos ter $m = 1$, com $x_1 = U$, $x_2 = V$ e $x_3 = n$, assim:

$$S = \sum_{i=1}^3 x_i \frac{\partial S}{\partial x_i} = U \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n} + V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n} + n \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{U,V} , \quad (483)$$

que após a identificação das derivadas de S , temos que:

$$S = \frac{U}{T} + \frac{PV}{T} - \frac{\mu n}{T}, \quad (484)$$

sendo esta a equação ou Relação de Euler na representação da entropia, vemos que também pode ser obtida isolando S em (481), sem esquecer de sua forma molar. Ainda a partir de (481) nota-se que temos produtos de pares de variáveis intensiva-extensiva, relações estas úteis para trabalharmos em outras representações, como veremos.

A partir deste ponto podemos relacionar as expressões (351) e (423). Partindo de (351), podemos escrever:

$$du = T ds - P dv, \quad (485)$$

onde:

$$d\left(\frac{U}{n}\right) = T d\left(\frac{S}{n}\right) - P d\left(\frac{V}{n}\right), \quad (486)$$

assim:

$$\frac{1}{n} dU - \frac{U}{n^2} dn = \frac{T}{n} dS - \frac{TS}{n^2} dn - \frac{P}{n} dV + \frac{PV}{n^2} dn, \quad (487)$$

tal que:

$$dU = T dS - P dV + \underbrace{(U - TS + PV)}_{\mu n} \frac{dn}{n}, \quad (488)$$

e considerando a relação de Euler na representação da energia, eq. (481), a partir de (488) chega-se na expressão (423). Isto evidencia que (351) é válida tanto para n constante quanto n variável, e neste caso contém o potencial químico implícito, também contemplando sistemas abertos de tal forma que a entropia obtida desta equação é adequada para sistemas com n variável, e como vimos, acaba por ser uma grandeza aditiva como era esperado.

- **Exemplo:** (Callen, prob. 2.2.1) Dada a relação fundamental na representação da energia de um certo sistema:

$$U = K \frac{S^3}{nV},$$

onde K é uma constante, obtenha as EoS: T , P , μ , e faça o teste de homogeneidade das funções.

I) verificar se $U=U(S,V,n)$ é homogênea de ordem 1:

$$U(kS, kV, kn) = K \frac{(kS)^3}{(kn)(kV)} = k K \frac{S^3}{nV}, \quad (489)$$

assim:

$$U(kS, kV, kn) = k U(S, V, n), \quad (490)$$

e como $k^m = k$, temos que $m = 1$, ou seja, U é homogênea de ordem 1.

II) As EoS são dadas por:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = 3K \frac{S^2}{nV}, \quad (491)$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = K \frac{S^3}{nV^2}, \quad (492)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = -K \frac{S^3}{n^2 V} . \quad (493)$$

III) Testar a homogeneidade das EoS:

$$T(k S, k V, k n) = 3K \frac{(k S)^2}{(k n)(k V)} = k^0 T(S, V, n) , \quad (494)$$

$$P(k S, k V, k n) = K \frac{(k S)^3}{(k n)(k V)^2} = k^0 P(S, V, n) , \quad (495)$$

$$\mu(k S, k V, k n) = -K \frac{(k S)^3}{(k n)^2 (k V)} = k^0 \mu(S, V, n) , \quad (496)$$

sendo $m = 0$, assim todas são homogêneas de ordem 0.

Exemplo: Seguindo o caminho inverso. A partir do exemplo anterior, caso tivéssemos apenas as EoS: $T(S,V,n)$, $P(S,V,n)$ e $\mu(S,V,n)$, é possível, através da relação de Euler, obter a relação fundamental na representação da energia, sabendo que:

$$U = TS - PV + \mu n ,$$

usando (491), (492) e (493), temos:

$$U = \left(3K \frac{S^2}{nV} \right) S - \left(K \frac{S^3}{nV^2} \right) V + \left(-K \frac{S^3}{n^2 V} \right) n ,$$

$$U = 3K \frac{S^3}{nV} - K \frac{S^3}{nV} - K \frac{S^3}{nV} ,$$

resultando em:

$$U = K \frac{S^3}{nV} ,$$

onde obtemos $U(S,V,n)$ sem utilizar um método de integração, pois as EoS são dadas em termos de derivadas. É possível realizar o mesmo procedimento caso tivéssemos as EoS na forma $(1/T, P/T$ e $\mu/T)$, bastando utilizar a relação de Euler na representação da entropia $S(U,V,n)$, que também é uma relação fundamental.

Aproveitando os exemplos anteriores, é possível expressar as EoS uma em termos da outra, evidenciando que não são independentes, e também é possível expressá-las em termos molares, neste caso vamos realizar estas duas operações em conjunto. Assim, (491), (492) e (493) podem ser escritas como:

$$T = 3K \frac{s^2}{v} \quad ; \quad P = K \frac{s^3}{v^2} \quad ; \quad \mu = -K \frac{s^3}{v} , \quad (497)$$

onde $T(S,V,n) \rightarrow T(s,v)$; $P(S,V,n) \rightarrow P(s,v)$; $\mu(S,V,n) \rightarrow \mu(s,v)$. Percebe-se que podemos escrever a equação térmica e a mecânica em termos de μ :

$$T = -\frac{3\mu}{s} \quad ; \quad P = -\frac{\mu}{v} , \quad (498)$$

onde obtemos $T(s,v) \rightarrow T(s,\mu)$; $P(s,v) \rightarrow P(s,\mu)$. Dada a simplicidade das equações anteriores isso permite-nos escrever:

$$s = -\frac{3\mu}{T} \quad ; \quad v = -\frac{\mu}{P} , \quad (499)$$

tem-se agora que $s=s(T,\mu)$ e $v=v(P,\mu)$. É possível ainda escrever:

$$T = 3 \frac{P v}{s} \quad ; \quad \mu = -P v , \quad (500)$$

ou então, combinar as expressões e chegar a:

$$T^3 = 27 K \frac{\mu^2}{v} = -27 K \mu P , \quad (501)$$

indicando que T , P e μ não são independentes, isto é, se conhecermos duas EoS podemos determinar a terceira. Existe um método para tratar tais situações através de uma nova relação, assunto do próximo tópico.

19.6. Relação de Gibbs-Duhem

Através da relação de Euler é possível obter a relação fundamental se conhecermos todas as EoS, (T, P, μ) ou $(1/T, P/T, \mu/T)$, no entanto, vimos anteriormente que as variáveis intensivas podem não ser independentes o que nos permite obter uma nova relação. Partindo da relação de Euler, eq. (481), e realizando uma variação infinitesimal:

$$dU = T dS + S dT - P dV - V dP + \mu dn + n d\mu , \quad (502)$$

e lembrando de (423), onde $dU = T dS - P dV + \mu dn$, temos que:

$$\boxed{S dT - V dP + n d\mu = 0} , \quad (503)$$

ou

$$\boxed{s dT - v dP + d\mu = 0} , \quad (504)$$

onde (503) é chamada de **relação de Gibbs-Duhem**, sendo (504) sua forma molar, podendo ser escrita de outras formas, pois a relação permite obter uma variável intensiva em termos das outras, sendo geralmente mais fácil conhecer T e P , de modo que:

$$\boxed{d\mu = -\frac{S}{n} dT + \frac{V}{n} dP} , \quad (505)$$

ou então:

$$\boxed{d\mu = -s dT + v dP} , \quad (506)$$

que após integração resulta em μ , sendo assim, conhecendo as três EoS e usando a relação de Euler obtemos a relação fundamental na representação da energia. Normalmente conhecemos T e P pois estas grandezas podem ser medidas, é sempre bom ter em mente que não há um equipamento que nos permita medir o potencial químico pois este é obtido indiretamente, isto é, através de experimentos obtemos grandezas que nos permitem calcular μ .

No caso da representação da entropia, partimos de (484) realizando uma variação infinitesimal:

$$dS = \frac{1}{T} dU + U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{P}{T} dV + V d\left(\frac{P}{T}\right) - \frac{\mu}{T} dn - n d\left(\frac{\mu}{T}\right) , \quad (507)$$

e a partir de (424) obtemos:

$$\boxed{U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{P}{T}\right) - n d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0} , \quad (508)$$

ou:

$$\boxed{u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{P}{T}\right) - d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0} , \quad (509)$$

que é a **relação de Gibbs-Duhem** na representação da entropia, juntamente com sua forma molar, podendo também ser escrita como:

$$\boxed{d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{P}{T}\right)} , \quad (510)$$

conhecendo-se $1/T$ e P/T , basta integrar e encontrar μ/T , de onde é obtido o potencial químico, μ .

- **Exemplo:** Obter a relação fundamental para o gás ideal a partir das equações conhecidas: $PV = nRT$ e $U = anRT$. Vemos que é possível expressar da seguinte maneira:

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \frac{R}{v} ,$$

$$\frac{1}{T} = \frac{anR}{U} = \frac{aR}{u} ,$$

indicando que é conveniente utilizar a representação da entropia. Vamos resolver o problema de três maneiras:

I) A partir de (352):

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv ,$$

$$ds = aR \frac{du}{u} + R \frac{dv}{v} ,$$

resultando em:

$$s(u, v) = aR \ln\left(\frac{u}{u_0}\right) + R \ln\left(\frac{v}{v_0}\right) + s_0 ,$$

ou seja:

$$\boxed{s(u, v) = R \ln\left[\left(\frac{u}{u_0}\right)^a \left(\frac{v}{v_0}\right)\right] + s_0} .$$

ou ainda:

$$\boxed{S(U, V, n) = nR \ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^a \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{n}{n_0}\right)^{-(a+1)}\right] + S_0} . \quad (511)$$

II) Usando a forma molar de (337):

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v ; \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u , \quad (512)$$

temos:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v = \frac{aR}{u} ,$$

e:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u = \frac{R}{v} ,$$

integrando obtemos:

$$s(u, v) = s_{0v} + aR \ln \left(\frac{u}{u_0} \right) + f(v) ,$$

e:

$$s(u, v) = s_{0u} + R \ln \left(\frac{v}{v_0} \right) + f(u) ,$$

ou seja:

$$s(u, v) = aR \ln \left(\frac{u}{u_0} \right) + R \ln \left(\frac{v}{v_0} \right) + s_0 .$$

ou seja:

$$s(u, v) = R \ln \left[\left(\frac{u}{u_0} \right)^a \left(\frac{v}{v_0} \right) \right] + s_0 .$$

III) Através da forma molar da relação de Gibbs-Duhem (510) na representação da entropia:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{P}{T}\right) ,$$

sendo:

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = d\left(\frac{aR}{u}\right) = -\frac{aR}{u^2} du ,$$

e:

$$d\left(\frac{P}{T}\right) = d\left(\frac{R}{v}\right) = -\frac{R}{v^2} dv ,$$

então:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u \left[-\frac{aR}{u^2} du \right] + v \left[-\frac{R}{v^2} dv \right] ,$$

integrando:

$$\int_{\left(\frac{\mu}{T}\right)_0}^{\left(\frac{\mu}{T}\right)} d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -aR \int_{u_0}^u \frac{du}{u} - R \int_{v_0}^v \frac{dv}{v} ,$$

resultando em:

$$\frac{\mu}{T} = -aR \ln \left(\frac{u}{u_0} \right) - R \ln \left(\frac{v}{v_0} \right) + \left(\frac{\mu}{T} \right)_0 ,$$

ou então:

$$\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\mu}{T} \right)_0 - R \ln \left[\left(\frac{u}{u_0} \right)^a \left(\frac{v}{v_0} \right) \right] . \quad (513)$$

Através da relação de Euler na representação da entropia (484), em sua forma molar:

$$s = \frac{u}{T} + \frac{P}{T} v - \frac{\mu}{T} , \quad (514)$$

temos que:

$$s = \frac{aR}{u} u + \frac{R}{v} v - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 + R \ln \left[\left(\frac{u}{u_0}\right)^a \left(\frac{v}{v_0}\right) \right],$$

assim:

$$s = \left[aR + R - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 \right] + R \ln \left[\left(\frac{u}{u_0}\right)^a \left(\frac{v}{v_0}\right) \right],$$

resultando em:

$$s(u, v) = s_0 + R \ln \left[\left(\frac{u}{u_0}\right)^a \left(\frac{v}{v_0}\right) \right].$$

Independente do caminho seguido, uma vez obtida a relação fundamental, em nosso exemplo $s(u,v)$ ou $S(U,V,n)$, a partir de (337) ou (512) é possível obter as equações $PV = nRT$ e $U = anRT$.

- O potencial químico de um gás ideal

A partir de (513) podemos escrever:

$$\mu = \mu_0 - RT \ln \left[\left(\frac{u}{u_0}\right)^a \left(\frac{v}{v_0}\right) \right], \quad (515)$$

onde μ_0 é um ponto de referência. Outras expressões podem ser escritas em termos das demais variáveis termodinâmicas.

19.7. Condições de Consistência

Estudamos anteriormente como obter as EoS através da relação fundamental, ou a partir de um par de EoS como construir a relação fundamental, e ainda, como obter diversos parâmetros a fim de relacionar o sistema descrito com dados experimentais. No entanto, dadas algumas EoS, antes mesmo de utilizar as relações de Euler e/ou Gibbs-Duhem, é importante saber se tais EoS estão de fato correlacionadas, isto é, se realmente descrevem o mesmo sistema. Pode acontecer de serem fornecidas EoS de sistemas diferentes, e neste caso, ao invés de perder tempo tentando obter uma relação fundamental, é possível efetuar uma checagem prévia, através de relações verificadas anteriormente como o teorema de Clairaut-Schwarz (353):

Representação da energia $U(S,V,n)$

$$dU = T dS - P dV + \mu dn$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,n}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,n}$$

Representação da entropia $S(U,V,n)$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dn$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T}\right]\right)_{U,n} = \left(\frac{\partial}{\partial U} \left[\frac{P}{T}\right]\right)_{V,n}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{1}{T}\right]\right)_{U,V} = -\left(\frac{\partial}{\partial U} \left[\frac{\mu}{T}\right]\right)_{V,n}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{P}{T}\right]\right)_{U,V} = -\left(\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{\mu}{T}\right]\right)_{U,n}$$

e assim por diante. Outras relações podem existir e também ajudam na verificação de consistência das EoS fornecidas, para então aplicar as prescrições vistas anteriormente, exemplo, a forma molar:

$$\left(\frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{1}{T} \right] \right)_u = \left(\frac{\partial}{\partial u} \left[\frac{P}{T} \right] \right)_v . \quad (516)$$

- **Exemplo:** nas EoS do gás ideal do exemplo anterior:

$$\frac{1}{T} = \frac{anR}{U} = \frac{aR}{u} \quad \text{e} \quad \frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \frac{R}{v} ,$$

a utilização do teste de consistência resulta em:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \right] \right)_{U,n} = \left(\frac{\partial}{\partial U} \left[\frac{P}{T} \right] \right)_{V,n} ,$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{anR}{U} \right] \right)_{U,n} = \left(\frac{\partial}{\partial U} \left[\frac{nR}{V} \right] \right)_{V,n} ,$$

$$anR \left(\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{U} \right] \right)_{U,n} = nR \left(\frac{\partial}{\partial U} \left[\frac{1}{V} \right] \right)_{V,n} ,$$

isto é:

$$0 = 0 ,$$

indicando que as EoS fornecidas são consistentes.

- **Exemplo:** obter a relação fundamental [isto é, $u=u(s,v)$ ou $s=s(u,v)$] do sistema que obedece às seguintes EoS:

$$s^3 = bTv \quad ; \quad u = Pv ,$$

onde temos $s=s(T,v)$ e $u=u(P,v)$, sendo b uma constante positiva. Neste caso podemos ter:

Representação da energia:

$$T = \frac{s^3}{bv} \quad ; \quad P = \frac{u}{v} ,$$

lembrando que:

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \quad ; \quad P = - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s ,$$

e:

$$du = T ds - P dv ,$$

então:

$$du = \frac{s^3}{bv} ds - \frac{u}{v} dv ,$$

ou seja:

Representação da entropia:

$$\frac{1}{T} = \frac{bv}{s^3} \quad ; \quad \frac{P}{T} = \frac{bu}{s^3} ,$$

lembrando que:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v \quad ; \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u ,$$

e:

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv ,$$

então:

$$ds = \frac{bv}{s^3} du + \frac{bu}{s^3} dv ,$$

ou seja:

$$s^3 ds = bv du + budv ,$$

$$s^3 ds = bv du + budv ,$$

evidenciando que as representações são equivalentes, pois neste caso foi igualmente fácil trabalhar com ambas as representações. Normalmente usar uma das representações pode ser mais conveniente para facilitar os cálculos, conforme veremos em algumas situações. Vamos obter a entropia na forma $s=s(u,v)$ de duas maneiras:

I) A partir de:

$$s^3 ds = bv du + budv ,$$

verifica-se que é possível escrevê-la na forma:

$$s^3 ds = bd(uv) ,$$

integrando:

$$\int s^3 ds = b \int d(uv) ,$$

onde:

$$\frac{s^4}{4} - \frac{s_0^4}{4} = b u v + f(u_0, v_0) ,$$

sendo s_0 e f constantes. Pode-se expressar também como:

$$s^4 = 4b u v + b_0 ,$$

com b_0 constante, resultando em:

$$s = (4b u v + b_0)^{\frac{1}{4}} .$$

II) Integrando a partir das EoS na representação da entropia:

$$\frac{1}{T} = \frac{bv}{s^3} \quad ; \quad \frac{P}{T} = \frac{bu}{s^3} ,$$

sabendo que:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v \quad ; \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u ,$$

ou seja:

$$(s^3 ds)_v = (bv du)_v \quad ; \quad (s^3 ds)_u = (bu dv)_u ,$$

$$\frac{s^4}{4} = b v u + f(v) + \frac{s_0^4}{4} \quad ; \quad \frac{s^4}{4} = b u v + f(u) + \frac{s_0^4}{4} ,$$

ou seja:

$$\frac{s^4}{4} = b u v + \text{cte} ,$$

$$s = (4b u v + \text{cte})^{\frac{1}{4}} .$$

→ PROBLEMAS:

1) Nas EoS a seguir obtenha b e k de modo que as equações sejam consistentes. Considere a , b , k e v_0 como constantes.

$$P = a \frac{T^3}{v} \quad ; \quad u = b T^k \ln \left(\frac{v}{v_0} \right)$$