



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO ACADÊMICO DO AGRESTE  
NÚCLEO DE FORMAÇÃO DOCENTE  
CURSO FÍSICA-LICENCIATURA

PEDRO FELIX DA SILVA JÚNIOR

**SOBRE O ENSINO DA TERMODINÂMICA CLÁSSICA E O FORMALISMO DE  
CARATHÉODORY**

Caruaru

2020

PEDRO FELIX DA SILVA JÚNIOR

**SOBRE O ENSINO DA TERMODINÂMICA CLÁSSICA E O FORMALISMO DE  
CARATHÉODORY**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Física-Licenciatura da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Física.

**Área de concentração:** Educação.

**Orientador:** Prof<sup>o</sup>. Dr. Ernesto Arcenio Valdés Rodriguez.

Caruaru

2020

Catálogo na fonte:  
Bibliotecária – Simone Xavier - CRB/4 - 1242

S586s Silva Júnior, Pedro Felix da.  
Sobre o ensino da termodinâmica clássica e o formalismo de Carathéodory. / Pedro Felix da Silva Júnior. – 2020.  
118 f. f. il. ; 30 cm.

Orientador: Ernesto Arcenio Valdés Rodriguez  
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA, Licenciatura em Física, 2020.  
Inclui Referências.

1. Termodinâmica. 2. Física – Estudo e ensino. 3. Temperatura. 4. Calor. I. Valdés Rodriguez, Ernesto Arcenio (Orientador). II. Título.

CDD 371.12 (23. ed.)

UFPE (CAA 2020-207)

PEDRO FELIX DA SILVA JÚNIOR

**SOBRE O ENSINO DA TERMODINÂMICA CLÁSSICA E O FORMALISMO  
DE CARATHÉODORY**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso de Graduação  
em Física-Licenciatura da  
Universidade Federal de  
Pernambuco, como requisito parcial  
para a obtenção do título de  
Licenciado em Física.

Aprovada em: 04 / 09 / 2020.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Ernesto Arcenio Valdés Rodriguez (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Gustavo Camelo Neto (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. João Pedro Braga (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Minas Gerais

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Luis Argel Poveda Calviño (Examinador Externo)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela conclusão dessa jornada.

À minha avó Sebastiana, pela inspiração e educação para a minha vida.

Aos meus pais, pelo apoio dedicado.

Ao professor Ernesto, pela instrução e amizade.

Aos meus colegas de curso e professores, pela essencial contribuição para a minha formação.

À minha namorada Laís, pelo incentivo sempre presente.

E, em especial, à minha carinhosamente amada tia Maria, pelo eterno amor oferecido.

“Nothing in life is certain, except death, taxes and the second law of thermodynamics”.

(Seth Loyd)

## RESUMO

A Termodinâmica Clássica é uma das áreas mais firmemente consolidadas da ciência, tanto pelo seu conteúdo teórico bem estabelecido, quanto pela sua aplicabilidade conceitual em várias outras disciplinas da Física. Entretanto, o seu ensino a nível de cursos de graduação em Física, e correlatos, apresenta uma reconhecida dificuldade no que se refere a apreensão dos alunos sobre os conceitos e interpretações fundamentais dessa teoria. Sobre isso, objetivou-se investigar no presente trabalho o papel do currículo e das consequentes problemáticas obtidas pelo ensino tradicional da Termodinâmica clássica, via o estudo das máquinas térmicas, fomentando, com isso, a exploração do formalismo alternativo de Carathéodory. Com efeito, este trabalho, revisou a literatura relacionada a alguns dos problemas do ensino da Termodinâmica Clássica, vinculando-os ao ensino tradicional do tema, via a introdução das máquinas térmicas para a Segunda Lei da Termodinâmica, e propondo o formalismo de Carathéodory como uma opção viável para superar esses obstáculos de aprendizagem. Em seguida, por uma breve pesquisa bibliográfica, num conjunto curto de 5 (cinco) livros didáticos de Termodinâmica Clássica a nível de cursos de graduação, analisou-se como cada livro trata e desenvolve os pontos problemáticos do ensino da Termodinâmica Clássica recuperados da literatura analisada. Assim, como resultado mais expressivo da pesquisa bibliográfica realizada, concluiu-se que 80% dos livros didáticos consultados falha em discutir a Termodinâmica Clássica e a Segunda Lei da Termodinâmica não necessariamente a partir da ideia das máquinas térmicas. Por fim, como fruto do estudo desenvolvido no presente trabalho, produziu-se um texto didático auxiliar de Termodinâmica Clássica, via o formalismo de Carathéodory. Sugere-se o uso do texto didático produzido como material auxiliar, ou complementar, para uma disciplina de Termodinâmica Clássica a nível de um curso de graduação em Física.

**Palavras-chave:** Termodinâmica Clássica; ensino de Termodinâmica Clássica; formalismo de Carathéodory.

## ABSTRACT

Classical Thermodynamics is one of the most firmly consolidated areas of science, both for its well-established theoretical content and for its conceptual applicability in several other disciplines in Physics. However, his teaching at the level of undergraduate courses in Physics, and related ones, presents a recognized difficulty with regard to student's apprehension about the fundamental concepts and interpretations of this theory. About this, the objective was to investigate in the present work the role of the curriculum and the consequent problems obtained by the traditional teaching of classical thermodynamics, via the study of thermal machines, thus encouraging the exploration of the alternative formalism of Carathéodory. In effect, this work reviewed the literature related to some of the problems of teaching Classical Thermodynamics, linking them to the traditional teaching of the theme, via the introduction of thermal machines for the Second Law of Thermodynamics, and proposing the Carathéodory formalism as a viable option to overcome these learning obstacles. Then, by a brief bibliographic search, in a short set of 5 (five) textbooks on Classical Thermodynamics at the level of undergraduate courses, it was analyzed how each book deals with and develops the problematic points of the teaching of Classical Thermodynamics recovered from the analyzed literature. Thus, as a more expressive result of the bibliographic research carried out, it was concluded that 80% of the textbooks consulted failed to discuss Classical Thermodynamics and the Second Law of Thermodynamics, not necessarily from the idea of thermal machines. Finally, as a result of the study developed in the present work, an auxiliary didactic text of Classical Thermodynamics was produced, via the formalism of Carathéodory. It is suggested to use the didactic text produced as auxiliary or complementary material for a Classical Thermodynamics course at the level of an undergraduate course in Physics.

**Keywords:** Classical Thermodynamics; teaching of Classical Thermodynamics; Caratheodory formalism.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>9</b>
1.1	OBJETIVOS.....	11
1.1.1	Objetivo geral.....	11
1.1.2	Objetivos específicos.....	11
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>12</b>
2.1	ENSINO TRADICIONAL DA TERMODINÂMICA.....	12
2.1.1	Calor e temperatura.....	13
2.1.2	Primeira lei da termodinâmica.....	13
2.1.3	Segunda lei da termodinâmica .....	13
2.2	FORMALISMO DE CARATHÉODORY.....	15
2.2.1	Contexto geral.....	15
2.2.2	Descrição e método.....	20
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>23</b>
3.1	PESQUISA BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.2	ETAPAS DA PESQUISA.....	24
3.3	TEXTO DIDÁTICO.....	26
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>27</b>
4.1	OBSERVAÇÃO DOS DADOS.....	27
4.2	DETALHAMENTO DOS DADOS.....	27
4.3	DISCUSSÕES.....	31
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>33</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>34</b>
	<b>APENDICE A - TEXTO DIDÁTICO AUXILIAR DE TERMODINÂMICA</b>	
	<b>CLÁSSICA VIA O FORMALISMO DE CARATHÉODORY.....</b>	<b>38</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A partir da convivência e da observação dos discursos dos alunos do curso de Licenciatura em Física (LF) do Centro Acadêmico do Agreste (CAA), que cursaram a disciplina de Fundamentos de Física 3 (FF3), ou também a disciplina eletiva de Introdução à Termodinâmica (IT), ambas ofertadas pelo curso de LF do CAA, percebi que muitos desses relatos apontavam para uma grande dificuldade dos alunos em relacionar, interpretar e dominar os conceitos básicos da Termodinâmica Clássica (TC), assim como em demonstrar domínio do cenário físico-matemático acerca desse tema.

Com efeito, observei que muitos desses discursos foram produto da apreensão deficitária por parte dos alunos de grande parte do conteúdo da TC. Dessa forma pude notar, por meio de consultas informais, que grande parte dos alunos do CAA que estudaram a TC, cursando as disciplinas mencionadas, relataram possuir dificuldades de compreensão dos conceitos da TC. Além disso, como uma consequência natural para essa situação, percebi que muitos alunos consultados também acabam rotulando a TC como uma teoria quase impossível de ser entendida em toda a sua generalidade, bem como de ser aplicada, em termos dos seus resultados teóricos, em problemas reais do cotidiano, e em outras áreas da Física.

Assim, notando a complexidade e a extrema relevância, tanto formativa e pedagógica quanto científica e tecnológica, da eficaz apreensão dos conceitos referentes à TC por parte dos alunos de um curso de graduação em Física, o presente trabalho vem do meu interesse pessoal de analisar as questões do ensino e promover investigações quanto a forma de se abordar esse assunto em aulas que dele tratem. Para tanto, procurei observar como a TC costuma ser apresentada em cursos de graduação em Física. Para tal, busquei identificar, inicialmente, quais são os fatores que podem, por ventura, influenciar a aprendizagem dos alunos quanto a TC.

Logo, almejei basear os estudos aqui desenvolvidos em pesquisas e produções já empreendidas ao longo dos últimos anos, tanto por professores de Física, quanto por pesquisadores e historiadores do ensino da TC, que objetivaram investigar os problemas e as possíveis soluções no que se refere a transmissão desse assunto em salas de aula. Nesse sentido, buscando analisar objetivamente os fatores que influenciam o Ensino de Ciências, Rosa (1999) assinala o papel fundamental que tem

o Currículo nessa missão, definindo-o como “*o que pode, potencialmente, ser apreendido de qualquer material instrucional: um livro, um experimento de laboratório, uma aula expositiva, um curso, um trabalho em grupo, uma atividade de campo, etc.*” (ROSA, 1999, p. 305).

Vemos que, nessa concepção, o Currículo é apresentado como a macroestrutura pedagógica que engloba, desde o livro didático utilizado, até uma atividade de ensino não-formal, no curso de um processo educacional. Além disso, Rosa (1999) atesta para a necessidade de habilitar o professor com métodos e alternativas dentro do Currículo que possibilitem um arranjo de práticas que melhor desenvolvam o processo de ensino-aprendizagem, ao concluir que “podemos verificar a imensa necessidade de instrumentalizar o Professor com o maior número de habilidades possíveis para que este, frente às mais diferentes realidades, possa encontrar caminhos para que o Ensino aconteça” (ROSA, 1999, p. 306).

Então, a partir disso, pode-se observar que o Material Didático (MD) utilizado no Ensino de Ciências, o livro, a apostila, ou similares, é, de fato, um dos fatores de grande relevância para o processo de ensino-aprendizagem de um determinado tema. Por conseguinte, com o presente trabalho, objetivei, a partir de uma breve revisão literária, problematizar e analisar a apresentação usual da TC ao longo dos anos em cursos de graduação em Física e correlatos, observando como autores e pesquisadores enxergam alguns dos problemas e equívocos relacionados à apresentação usual da TC. Em seguida, busquei averiguar, por uma pesquisa bibliográfica em um conjunto curto de livros didáticos, como se estabelece a exposição da TC, relacionando-a, para cada livro consultado, com o cenário da problemática levantada na análise feita na primeira parte desse trabalho.

Dessa forma, tomo como hipótese que a apresentação usual da termodinâmica clássica em livros didáticos do assunto corrobora com os problemas de ensino apontados na revisão da literatura feita. Logo, por fim, a partir das duas etapas anteriores supracitadas, busquei produzir um Texto Didático (TD) de TC que possa ser utilizado como um material auxiliar ou complementar, a nível de um curso de graduação que lide com uma disciplina de Termodinâmica. Tal que, esse TD possa, em alguma medida, harmonizar a redução da problemática levantada com os resultados da revisão literária e da pesquisa bibliográfica realizadas.

Finalmente, a produção do referido TD será baseada e justificada de acordo com a investigação das contribuições de Carathéodory (1909) para a apresentação e o ensino da TC. Assim, mostrarei que a perspectiva de Carathéodory (1909) para a apresentação da TC surge como uma opção natural para o objetivo do presente trabalho. Já que, globalmente, a mesma se debruça fortemente sobre os conceitos e a generalidade dos resultados obtidos pela TC, contrariamente a abordagem usual, majoritariamente utilizada, que se baseia na ideia de máquinas térmicas. Dessa forma, a abordagem inspirada por Carathéodory (1909), aqui chamada de formalismo de Carathéodory, dispensa os preceitos avindos da abordagem usual, aqui chamada de formalismo de Carnot, e, não obstante, consegue nos fornecer, igualmente ao formalismo de Carnot, todos os resultados teóricos da TC.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Problematizar o ensino tradicional da Termodinâmica Clássica em Livros Didáticos para a produção de um Texto Didático segundo o formalismo de Carathéodory.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Identificar, a partir da análise feita e da problemática recuperada da literatura, quais são alguns dos pontos problemáticos que expressam certos déficits relacionados ao processo de ensino-aprendizagem dos alunos da TC segundo o tratamento usualmente dado para o assunto.
- Realizar uma pesquisa bibliográfica sobre um conjunto curto de livros didáticos selecionados, analisando, em cada livro, como se dá a apresentação da TC no âmbito dos pontos problemáticos anteriormente levantados pela análise da literatura.
- Considerar os resultados da pesquisa bibliográfica realizada e, assim, buscar dimensioná-los no âmbito do formalismo de Carathéodory. Para, dessa forma, justificar o seu uso na produção de um TD de TC que vise auxiliar e/ou complementar o ensino desse conteúdo com uma roupagem alternativa a usual, a nível de um curso de graduação que dele trate.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 ENSINO TRADICIONAL DA TERMODINÂMICA

Frequentemente, a Termodinâmica como conteúdo teórico em cursos de graduação em ciências exatas se vê atrelada a descrição microscópica da matéria. Nesse plano, a Termodinâmica deve ser mais rigorosamente chamada de Termodinâmica Estatística, pois, se vale dos desenvolvimentos estatísticos da Física para ser estudada, considerando, assim, a estrutura atômica da matéria. Contudo, não é essa a visão da Termodinâmica a qual me refiro no presente trabalho. Trato aqui da Termodinâmica relacionada a investigação puramente macroscópica da natureza, comumente adjetivada de Termodinâmica Clássica, para a qual se entende o seguinte, segundo Pádua et al. (2008):

A essência da estrutura teórica da Termodinâmica Clássica está num conjunto de leis naturais que governam o comportamento de sistemas físicos macroscópicos. Essas leis foram formuladas a partir de generalizações de observações e são, em grande parte, independentes de quaisquer hipóteses relativas à natureza microscópica da matéria. (PÁDUA et al., 2008, p. 57).

Assim, fixada essa distinção, a partir de agora, estarei me referindo à Termodinâmica Clássica aqui tratada apenas como Termodinâmica. De forma geral, a respeito da contribuição e da relevância enorme que há o estudo e a aprendizagem da Termodinâmica para a compreensão das mudanças às quais a sua aplicação propicia a nossa realidade tecnológica e social, Weinberger (2013, p. 2576) nos diz que “Muito provavelmente, a termodinâmica foi, e é a parte (tecnologicamente) mais bem-sucedida da física nos últimos 200 anos.” Não obstante, como já mencionei, o ensino e, conseqüentemente, a aprendizagem da Termodinâmica, a níveis de uma formação primária e até secundária no assunto, historicamente ocorre de forma dificultada e, por vezes, ineficaz.

Acerca dos problemas enfrentados por alunos de cursos de graduação ao passarem pelos temas referentes à Termodinâmica, Mulop, Yusof e Tasir (2012, p. 704) afirmam que “Muitos estudantes têm dificuldades em aprender termodinâmica há décadas e vários pesquisadores escreveram sobre esses problemas”. Com efeito, segue abaixo um breve apanhado, baseado no extenso compilado de Dreyfus et al. (2014), de trabalhos que exploram algumas dessas dificuldades encontradas na aprendizagem da Termodinâmica, ao longo dos últimos anos, nas aulas de Física.

### 2.1.1 Calor e temperatura

Mak e Young (1987) pontuam que, como forma de tratar da ideia errônea de “calor contido” em um sistema no ensino da Termodinâmica, faz-se necessário enfatizar a diferença entre as concepções de estado e processo, vinculadas ao contexto da Termodinâmica. Pois, quantidades como temperatura e energia estarão associadas ao estabelecimento do estado do sistema termodinâmico, enquanto quantidades como calor e trabalho somente estarão associadas a ideia de processos termodinâmicos no curso da sua realização. Observando, assim, a diferença entre quantidades que de fato o sistema “possui”, em relação as quantidades que dependem do processo termodinâmico para serem mensuradas.

### 2.1.2 Primeira lei da termodinâmica

Meltzer (2004), debruçando-se em estudar as concepções referentes à Primeira Lei da Termodinâmica que os alunos de graduação em Física possuem, assim como nas concepções de calor e trabalho dos mesmos, concluiu que:

Muitas das dificuldades conceituais encontradas pelos estudantes no contexto da física térmica pareciam resultar de uma generalização excessiva do conceito de função de estado. Na física térmica, há quantidades (como transferência de calor e trabalho) que não são funções de estado, mas ao invés disso caracterizam processos termodinâmicos específicos, e são tão importantes quanto funções de estado para entender e aplicar princípios termodinâmicos. (MELTZER, 2004, p. 1436).

Percebe-se que uma melhor descrição a respeito da conexão que há entre quantidades como calor e trabalho e os processos termodinâmicos caracterizados por esses, assim como uma melhor distinção entre o comportamento dessas quantidades e o de uma função de estado, como a entropia, são passos almejavéis em uma metodologia que trate da Termodinâmica.

### 2.1.3 Segunda lei da termodinâmica

Já sobre a Segunda Lei da Termodinâmica, e a sua introdução usual em currículos de cursos de graduação, Christensen et al. (2009) constatou que:

Em contextos não técnicos, ideias relacionadas a entropia e a segunda lei são frequentemente introduzidas no contexto de eficiência energética e de sua conservação. Uma ideia central é que mesmo em condições ideais (por exemplo, em um ciclo reversível), o trabalho utilizável que pode ser obtido através de um processo cíclico a partir de uma dada quantidade de energia de aquecimento é menor que 100% da energia. Este conceito tem amplas implicações, mas facilmente leva a mal-entendidos e confusão. (CHRISTENSEN; MELTZER; OLGIVIE, 2009, p. 907).

O que vai de encontro com o trabalho de Cochran e Heron (2006) que realizaram um estudo investigando o pensamento dos estudantes sobre a entropia e o seu papel em restringir a eficiência das máquinas térmicas. Eles descobriram que, na maioria das vezes, os alunos não percebem a conexão entre as restrições nas eficiências do motor térmico e os aumentos na entropia total do sistema ou da vizinhança. Ou seja, o vínculo entre as ideias de entropia e da máxima eficiência de uma máquina térmica pode, frequentemente, não gerar frutos positivos.

Ainda sobre a Segunda Lei, Kesidou e Duit (1993) realizaram entrevistas com estudantes que receberam formação regular e tradicional de Termodinâmica, observando que “Os resultados do estudo sugerem que um mero aumento do currículo tradicional de física pela adição de ideias da Segunda Lei não é suficiente para familiarizar os alunos com essas ideias” (DUIT; KESIDOU, 1993, p. 85). Além disso, como conclusão do estudo que realizaram, Kesidou e Duit (1993) afirmam que “Uma abordagem de ensino totalmente nova para calor, temperatura e energia é necessária. Nessa abordagem, ideias qualitativas básicas sobre a Segunda Lei devem ser uma parte central e integral desde o início do ensino” (DUIT; KESIDOU, 1993, p. 85).

Por fim, Bucy, Thompson e Mountcastle (2005) realizaram uma série de questões com alunos avançados de graduação que receberam uma formação tradicional de Termodinâmica em um semestre, cobrindo boa parte do material da bibliografia principal utilizada no curso<sup>1</sup>. O curso contemplou tanto a Termodinâmica, como também a Termodinâmica Estatística, dando mais ênfase a primeira abordagem. As questões estavam relacionadas com processos de gases e ideias e o seu objetivo principal era avaliar a proficiência dos alunos relacionada a capacidade de conceituar e usar a ideia da entropia como uma função de estado. Os resultados das questões mostraram que praticamente todos os alunos não foram capazes de compreender o conceito da entropia.

Percebe-se, então, uma relevante dificuldade na aprendizagem da Termodinâmica segundo a apresentação desse tema com base em uma formação tradicional, principalmente no que se refere ao entendimento do conceito de entropia. Levanto, então, a seguinte questão: haveria uma abordagem alternativa à

---

<sup>1</sup> Carter (2001).

apresentada tradicionalmente para o ensino da Termodinâmica, que possa ser introduzida em um curso de graduação e que, por sua proposta, guie o processo de ensino da Termodinâmica no sentido de suplantar as questões acima problematizadas? Para isso, tal abordagem deveria dar enfoque aos seguintes pontos problemáticos, emergentes do que foi observado na literatura revisada:

- ênfase das noções fundamentais da Termodinâmica, destacando a diferença entre os conceitos de estado, processo e correlatos na Termodinâmica;
- conceituação de funções de estado, realizando a distinção entre essa ideia e os conceitos de calor e trabalho;
- apresentação da entropia não atrelada ao formalismo das máquinas térmicas. Existiria, então, tal abordagem para o ensino da Termodinâmica?

## 2.2 FORMALISMO DE CARATHÉODORY

### 2.2.1 Contexto geral

Em seu recente livro “Thermodynamics”, no início do décimo capítulo, intitulado “Caratheodory formulation”, Luscombe (2018) indaga que:

A entropia foi descoberta por um caminho um tanto tortuoso através da eficiência dos motores térmicos. Uma descoberta que, em retrospectiva, poderia parecer acidental. Tivemos a sorte de ter descoberto algo tão fundamental dessa maneira? Pode-se ver diretamente que a entropia como uma variável de estado está contida na estrutura da termodinâmica, sem a bagagem dos motores térmicos? Pode-se, como mostrado por Constantin Carathéodory em 1909. (LUSCOMBE, 2018, p. 149).

Como coloca Luscombe (2018), a história do descobrimento do conteúdo principal da Termodinâmica – a entropia – se iniciou a partir do estudo e do desenvolvimento dos motores térmicos. Isso ocorreu muito graças ao trabalho do engenheiro militar francês, Sadi Carnot (1824), que, se debruçou sobre as questões relacionadas a eficiência dos motores térmicos, estudando para isso um conjunto de processos específico em um motor térmico. O que indaga Luscombe (2018) é: existiria outra maneira, não por meio do estudo dos motores térmicos, que nos permitisse chegar ao conceito e ao conteúdo da entropia na Termodinâmica?

Em 1909, o matemático grego Constantin Carathéodory compôs, como uma alternativa à apresentação usual da Termodinâmica, uma nova abordagem que, lançando mão de axiomas, obtinha os exatos mesmos resultados da Termodinâmica que era usualmente apresentada pelo formalismo de Carnot. O trabalho de Carathéodory (1909) se tornou um marco na história da Termodinâmica, segundo Thess (2011) e Lieb e Yngvason (1999)<sup>2</sup>.

Historicamente, trabalhos como os de Born (1921), Landé (1926), Tisza (1966), Callen (1985) e Guggenheim (1986), apontam para a possibilidade clara de se explicar a Termodinâmica de forma axiomática. Nesse sentido, o trabalho de Gibbs (1928) apresentou as bases para que investigássemos os estados de equilíbrio termodinâmicos, anteriormente aos próprios processos termodinâmicos; inaugurando uma nova perspectiva sobre a Termodinâmica, diferente da que Kelvin e Clausius conceberam, conforme apontam Tisza (1966)<sup>3</sup> e Luscombe (2018). Essa nova perspectiva, baseada em axiomas, analisa as estruturas analíticas dos sistemas termodinâmicos, produzindo a dedução geral da teoria com base em primeiros princípios, não necessariamente a partir de experimentos.

Sobre um dos pontos cruciais que distinguem os dois formalismos, o de Carnot e o de Carathéodory, falando sobre as quantidades básicas envolvidas na dedução da Primeira Lei, Pogliani e Berberan-Santos (2000, p. 316) escrevem que o método de Carathéodory é vantajoso, pois “centrando a atenção na energia, e não no calor, torna o método bastante atraente do ponto de vista físico (já que é a energia que é conservada, e não o calor)”. Ou seja, dando-se destaque ao conceito de energia previamente ao conceito de calor, o formalismo de Carathéodory pode permitir uma melhor distinção entre as concepções de energia, calor e, conseqüentemente, trabalho.

---

<sup>2</sup> É notável que, mesmo emergindo em muitos trabalhos posteriores ao seu surgimento, bem como influenciando muitos outros, como citarei mais adiante, o trabalho de Carathéodory (1909), atualmente, não possui popularidade; nem mesmo é conhecido pela maioria dos professores e estudantes de Física.

<sup>3</sup> Tisza (1966), em seu livro, “Generalized Thermodynamics”, realiza uma breve revisão sobre formalismo de Carathéodory. Apontando, com isso, para algumas deficiências desse formalismo, na medida em que pontua que as mesmas deficiências também existem na teoria de Kelvin e Clausius (formalismo de Carnot). Porém, tais deficiências apenas se evidenciam explicitamente, no contexto da Termodinâmica (ênfase deve ser dada aqui a designação da Termodinâmica como uma teoria macroscópica e de equilíbrio), com o trabalho de Carathéodory. Sobre essas deficiências, Tisza (1966) cita, como exemplo, a colocação *ad hoc* das conclusões da terceira lei da Termodinâmica; isso ocorre em ambos os formalismos clássicos, seja o de Carnot, seja o de Carathéodory.

Já, sobre a Segunda Lei da Termodinâmica, Pogliani e Berberan-santos (2000) também relatam que, centrando-se no estudo da matemática das equações diferenciais, chamadas Pfaffianas, Carathéodory foi capaz de obter uma Termodinâmica formal e sólida, sem fazer uso do recurso já conhecido desde o princípio do século XIX, de se estabelecer a teoria perante o princípio de Kelvin, ou o princípio de Clausius. Além disso, no formalismo de Carathéodory não se presume o uso obrigatório de máquinas térmicas ou do ciclo de Carnot para a descrição geral da teoria; a entropia não é obtida com relação a existência de máquinas térmicas ou do ciclo de Carnot.

Outrossim, o ganhador do Prêmio Nobel de Física de 1983, o físico indiano Subrahmanyan Chandrasekhar, em seu livro de 1939, "An Introduction to the Study of Stellar Structure", compara os enunciados da Segunda Lei da Termodinâmica devidos a Kelvin e Clausius com aquele proposto por Carathéodory. Nas palavras de Chandrasekhar (1939):

[...] o ponto central da teoria de Carathéodory é que ele formula os fatos da experiência de uma maneira muito mais geral, nos possibilitando ao mesmo tempo obter todas as consequências matemáticas da segunda lei sem nenhuma discussão física adicional. De fato, com o objetivo de obter todo o conteúdo matemático da segunda lei, é suficiente que existam certos processos que não sejam fisicamente realizáveis. (CHANDRASEKHAR, 1939, p. 24).

Com efeito, como Chandrasekhar (1939) expõe, o formalismo de Carathéodory traz para a Segunda Lei da Termodinâmica uma apresentação mais geral, a partir dos fatos experimentais já estabelecidos pelos princípios de Kelvin e de Clausius, além de basear toda a apresentação da Termodinâmica na ideia central da obtenção da entropia e das suas propriedades. Nesse sentido, Pogliani e Berberan-Santos (2000) afirmam para a equivalência no que se refere aos princípios experimentais de Kelvin e de Clausius, ao axioma que é utilizado por Carathéodory para a dedução da Segunda Lei da Termodinâmica. Tal equivalência foi demonstrada por Landsberg (1964), Titulaer e Van Kampen (1965) e por Dunning-Davies (1965) e, posteriormente, reafirmada por Dunning-Davies e Sands (2011) e Luscombe (2018).

Além disso, outros trabalhos como os de Pippard (1957), Wilson (1957), Turner (1960), Sears (1963), Zemansky (1966), Buchdahl (1966), Pauli (1973), Sears e Salinger (1979), Braga (1998), Gayé (1998), Dunning-Davies (2007), Landsberg (2014), Luscombe (2018), entre outros, ratificam o formalismo Carathéodory, na

medida em que o expõem favoravelmente em suas produções sobre Termodinâmica. O formalismo de Carathéodory, em sua essência, clareia e enfatiza os conceitos de estado e processo na Termodinâmica. Com efeito, a respeito da relevância do formalismo de Carathéodory no panorama geral da Física e sobre como objetos da teoria, como funções, equações e coordenadas são tratados e especificados segundo esse formalismo, Zemansky (1966) afirma que:

[...] os métodos analíticos utilizados por Carathéodory são superiores aos do método convencional porque as etapas analíticas lidam diretamente com as coordenadas e equações dos sistemas, em vez de serem obscurecido pelo funcionamento do todo-poderoso mas misterioso motor de Carnot. (ZEMANSKY, 1966, p. 915).

Ainda sobre sua interpretação no panorama geral da Física, Pippard (1957) compara a relação do formalismo de Carathéodory com o formalismo advindo dos princípios de Kelvin e de Clausius na Termodinâmica, ao dizer que, em analogia com a Mecânica Clássica “Tem um pouco da mesma relação que tem o enunciado do princípio de Hamilton com as leis de Newton do movimento” (PIPPARD, 1957, p. 31). Ainda, em outro paralelo com a Mecânica Clássica, falando sobre o formalismo de Carathéodory e sua relação com o conceito de coordenadas termodinâmicas, Buchdahl (1966, p. 9) diz que “O elemento de arbitrariedade deixado na escolha das coordenadas as torna em certa medida análogas as coordenadas generalizadas da dinâmica analítica”.

Agora, para explicitar melhor algumas das críticas feitas pelos defensores do formalismo de Carathéodory, ao formalismo de Carnot, cito o trabalho de Braga (1998). Inicialmente, Braga (1998) aponta para a necessidade de introduzir-se o conceito de máquinas térmicas irreversíveis para que somente então seja feita a prova de que a entropia aumenta em um processo irreversível pelo formalismo de Carnot. Com efeito, ao comentar sobre o quão trabalhoso e problemático esse caminho pode se mostrar, Braga (1998) aponta para um conjunto de cinco itens que evidenciam os problemas em se trabalhar com a Termodinâmica das máquinas térmicas, justificando o uso de um formalismo como o de Carathéodory, em detrimento ao de Carnot. Os dois primeiros itens apontados por Braga (1998) são:

a) O conceito de máquina térmica pode ser um conceito bastante abstrato, principalmente o conceito de máquina térmica irreversível. b) A seguinte pergunta, conveniente e justa, sempre aparece durante o ensino da segunda lei segundo Carnot: Se mudarmos a máquina térmica a segunda lei continua

válida? A resposta é certamente sim, mas para de fato provarmos isto temos que seguir o raciocínio novamente para esta nova máquina térmica. Ao terminarmos teremos provado a segunda lei da termodinâmica para esta nova máquina térmica e não de uma maneira geral [...]. (BRAGA, 1998, p. 499).

O item a) discorre sobre uma complexidade adicional a própria Termodinâmica, ao se expor os conceitos de máquinas térmicas e, principalmente, o de máquina térmica irreversível, os quais são necessários à dedução do conceito e das propriedades da entropia no formalismo de Carnot. O item b) aponta para um problema que, muito provavelmente, é pouco solúvel tomando como base o arcabouço das máquinas térmicas, que é aquele de se verificar a validade geral do conteúdo da Segunda Lei da Termodinâmica por esses meios.

Essa incapacidade, utilizando o formalismo de Carnot, de se observar a generalidade da Segunda Lei, fornece o diagnóstico da limitação conceitual que esse formalismo pode vir a fornecer, em uma exposição sobre o assunto. Esse problema proporciona o obscurecimento de uma das maiores forças da Termodinâmica, que é a sua generalidade na descrição inteiramente global dos fenômenos naturais. Mais dois itens denunciados por Braga (1998) são:

c) A segunda lei é desenvolvida para um processo no qual temos duas variáveis independentes, como T e V na equação acima. O que acontece com a segunda lei quando temos mais de duas variáveis independentes, como por exemplo num sistema no qual o número de partículas está variando? Usando o formalismo de Carnot dificilmente chegaremos a uma resposta adequada para esta pergunta. d) A associação do conceito de entropia com máquinas térmicas é bastante perigoso, pois mais tarde o aluno irá aprender o conceito de entropia associado com gases, líquidos, sólidos, reações químicas, etc. A analogia destes sistemas com máquinas térmicas nem sempre é possível, apesar de que em alguns casos isto pode ocorrer. Mas estes artifícios não resolvem completamente o problema. (BRAGA, 1998, p. 499)

O item c) evidencia uma complicação grave, ao considerarmos, por facilidade conceitual e didática, que o conjunto de coordenadas termodinâmicas comumente usadas para descrever uma máquina térmica é composto, somente, pela temperatura T e o volume V do sistema. Uma vez que, no mundo real, nenhuma máquina térmica segue tamanha simplicidade, o questionamento da validade da Segunda Lei para máquinas térmicas mais sofisticadas, como motores a combustão, com um número maior de coordenadas termodinâmicas, se torna absolutamente natural e de difícil elucidação.

Novamente, no item d), Braga (1998) alerta para o perigo da limitação imposta ao entendimento da generalidade dos conceitos construídos pela formalismo Carnot.

Dado que, posteriormente, o aluno irá se defrontar com a expressão e o conceito de entropia para sistemas que não são máquinas térmicas. O último item apontado por Braga (1998, p. 499) é o de que “e) A prova desta nova função de estado é invariavelmente dada utilizando-se gases ideais. Novamente a pergunta se a entropia existe para gases reais é bastante apropriada”. Braga (1998) ainda cita a experiência que obteve ao aplicar a abordagem de Carathéodory em um conjunto de notas de aula num curso superior de físico-química, em 1997:

O presente texto, com algumas modificações, foi adotado anteriormente para alunos de físico-química onde pudemos observar que as ideias acima foram facilmente absorvidas. A introdução histórica ao assunto servia também de motivação para aprender o formalismo de Carathéodory apesar do investimento matemático necessário. (BRAGA, 1998, p. 503).

Além disso, o formalismo de Carathéodory também consta nas ementas das disciplinas de Termodinâmica de cursos de Física em algumas universidades públicas do Brasil. Por exemplo, no curso de Física – Licenciatura da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL), na disciplina de Introdução à Termodinâmica e Física Estatística, segundo o Projeto Político Pedagógico da UNIFAL (2014) para o referido curso; bem como, no curso de Licenciatura em Física da Universidade Estadual Paulista (UNESP), na disciplina Termodinâmica e Física Estatística, conforme o Plano de Ensino de Disciplina da UNESP (2013).

Então, por fim, se o formalismo de Carathéodory surge, naturalmente, como uma metodologia conceitualmente equivalente à de Carnot, presumivelmente aplicável em um curso de graduação que lide com a Termodinâmica, e é capaz de solucionar alguns dos pontos problemáticos recuperados da literatura, relacionados a aprendizagem do assunto via o formalismo de Carnot, por que ele não se concretizou ao longo dos anos nos livros de Termodinâmica? Seria somente devido ao investimento matemático necessário para trabalhar-se com o formalismo de Carathéodory, como aponta Braga (1998)? O quão grande seria esse investimento?

### 2.2.2 Descrição e método

Explicitamente, o pilar do formalismo de Carathéodory é um axioma relativo as equações conhecidas como Pfaffianas<sup>4</sup>, conhecido como axioma de Carathéodory.

---

<sup>4</sup> Essas equações, são equações diferenciais lineares, e recebem esse nome em homenagem ao matemático alemão Johann Friedrich Pfaff (1765-1825).

Esse axioma valida o resultado matemático que fornece a temperatura absoluta e a entropia absoluta de um sistema termodinâmico e, por consequência, fornece, também, toda a descrição subsequente da Termodinâmica. Vale destacar que a construção matemática do formalismo de Carathéodory de forma alguma pretende promover qualquer tipo de predição autocontida, não baseada na experiência, para as leis da Termodinâmica, como apontam Pogliani e Berberan-Santos (2000):

[...] a diferença fundamental entre uma formulação matemática e uma derivação matemática deve ser mencionada. O que tem sido alcançado no tratamento de Carathéodory é uma formulação matemática e não uma derivação matemática das leis da termodinâmica que, como quaisquer leis da física, não podem ser derivadas matematicamente. (POGLIANI; BERBERAN-SANTOS, 2000, p. 314)

Então, ratificando a dúvida lançada ao final da subseção anterior, quais seriam os possíveis empecilhos para o formalismo de Carathéodory? Sobre isso, Zemansky (1966) explica que:

Devido ao fato de que o axioma de Carathéodory não se baseava diretamente na experiência e de que a prova de seu teorema era comprida e difícil, a maioria dos físicos e escritores de livros didáticos ignorou o tratamento de Carathéodory, apesar dos esforços de Born, Landé, Chandrasekhar, e Buchdahl para promovê-lo. (ZEMANSKY, 1966, p. 915).

Entretanto, em seguida, Zemansky (1966) menciona os avanços feitos para tornar o formalismo de Carathéodory mais manejável quando diz que:

Nos últimos anos, devido principalmente ao trabalho de Turner, Sears, e Landsberg, foi possível limpar fora alguns dos obstáculos matemáticos desnecessários, e assim se chegar aos resultados de Carathéodory que valem à pena, de uma maneira mais simples. (ZEMANSKY, 1966, p. 915).

Com efeito, os dois fatores complicadores denunciados por Zemansky (1966), a saber, o fato do axioma de Carathéodory não se basear diretamente da experiência, e o do teorema de Carathéodory possuir uma prova longa e difícil, foram, respectivamente, superados por Landsberg (1964), Titulaer e Van Kampen (1965), e por Born (1921), Born (1949). Portanto, a tempos já se é possível eliminar os dois pontos focais apontados por Zemansky (1966) que, historicamente, podem ter estagnado as tentativas de introduzir e levar adiante o ensino da Termodinâmica via o formalismo de Carathéodory.

Dito isso, constatei que, nos últimos anos, até onde minha pesquisa se estendeu, poucas foram as tentativas de se utilizar do formalismo de Carathéodory para o ensino da Termodinâmica levando-se em conta tais contribuições. Todavia, uma grata exceção a essa constatação foi o trabalho de Luscombe (2018) que, muito

didaticamente, discorre sobre o formalismo de Carathéodory; porém, Luscombe (2018) apenas trata do formalismo de Carathéodory como um tópico adicional em seu livro sobre Termodinâmica. Luscombe (2018) ratifica a equivalência entre os princípios de Kelvin e de Clausius para com o axioma de Carathéodory, além de demonstrar, detalhadamente, dois resultados muito importantes nesse contexto: o teorema de Carathéodory, conforme Born (1949), e a sua recíproca, costumeiramente chamado de teorema de Pfaff, conforme Díaz (2017).

Logo, tomando como base essa problemática para o ensino da Termodinâmica, mais precisamente a nível de cursos de graduação que tratem do assunto, o presente trabalho se propôs a introduzir o formalismo de Carathéodory, munido das contribuições dos autores supracitados, para a suavização dos possíveis entraves do formalismo de Carathéodory, na produção de um TD auxiliar de Termodinâmica. Como dito na subseção 1.1.2, tal material considerou a pesquisa bibliográfica realizada em alguns livros didáticos de Termodinâmica, que averiguou como cada um se coloca no âmbito dos pontos problemáticos levantados na seção 2.1, que denuncia alguns problemas com o ensino tradicional da Termodinâmica.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

Por pesquisa bibliográfica, no contexto do presente trabalho, entende-se a revisão bibliográfica sobre os temas de interesse, presentes nas mais diversas produções científicas; sejam elas livros, artigos, etc. Essa revisão é o que chamamos de levantamento bibliográfico ou revisão bibliográfica. De acordo com Boccato (2006):

[...] a pesquisa bibliográfica busca a resolução de um problema (hipótese) por meio de referenciais teóricos publicados, analisando e discutindo as várias contribuições científicas. Esse tipo de pesquisa trará subsídios para o conhecimento sobre o que foi pesquisado, como e sob que enfoque e/ou perspectivas foi tratado o assunto apresentado na literatura científica. (BOCCATO, 2006, p. 266).

É com esse foco que estabeleço as bases para a pesquisa feita neste trabalho, considerando os seguintes passos, segundo Pizzani et al. (2012):

- i) Delimitação do tema-problema;
- ii) Levantamento e fichamento de citações;
- iii) Aprofundamento e expansão da busca;
- iv) Relação das fontes obtidas;
- v) Localização das fontes;
- vi) Leitura e sumarização;
- vii) Redação do trabalho.

A primeira etapa é a delimitação dos temas a serem revisados, no contexto dos pontos problemáticos relativos ao ensino de Termodinâmica, levantados na seção 2.2. A segunda etapa é, basicamente, a delimitação dos termos a serem explorados, enquanto a terceira etapa não se fará necessária, uma vez que não será feito o aprofundamento em outras fontes que não as selecionadas, isto é, os livros didáticos selecionados. A quarta etapa se refere a dar-se a proveniência das fontes e, as classificando, identifiquei todas as fontes utilizadas como fontes terciárias. Pois, como estabelece Kragh (1989), se encaixam nessa classe produções bibliografias, serviços de indexação e resumos, catálogos coletivos, guias de literatura, diretórios entre outras, entre outros.

A quinta etapa trata da localização das fontes, que no caso da pesquisa aqui realizada se dá pela obtenção dos livros, seja fisicamente, seja em formato digital, através de buscas em sites que os disponibilizam dessa maneira. A sexta etapa e a sétima são, respectivamente, a leitura das fontes em busca dos temas selecionados e a transcrição do obtido ao final da pesquisa.

### 3.2 ETAPAS DA PESQUISA

A análise dos pontos problemáticos levantados, feita sob os livros didáticos selecionados, foi realizada de acordo com a descrição da seção 3.1. Primeiramente, recapitulemos os pontos problemáticos abarcados pela revisão da literatura quanto ao ensino e a aprendizagem da Termodinâmica. Dessa forma, materiais de Termodinâmica deveriam dar enfoque, segundo a revisão literária feita, à:

1. ênfase das noções fundamentais da Termodinâmica, destacando a diferença entre os conceitos de estado, processo e correlatos na Termodinâmica;
2. conceituação de funções de estado, realizando a distinção entre essa ideia e os conceitos de calor e trabalho;
3. apresentação da entropia não atrelada ao formalismo das máquinas térmicas.

Assim, para avaliar essa problemática, cinco livros didáticos de Termodinâmica foram selecionados tais que, esses não fazem parte de um grupo particular de livros didáticos, ou são, necessariamente, os preferidos pelos professores de Termodinâmica de cursos de graduação; foram selecionados simplesmente porque apresentam alguma frequência de utilização como bibliografia de Termodinâmica nas instituições de ensino superior do Brasil.<sup>5</sup> O livro de Carter (2001) foi escolhido pois, apesar de não ser verificado popular o seu uso em cursos de Termodinâmica no Brasil, foi a bibliografia base do curso relacionado ao estudo conduzido por Bucy, Thompson e Mountcastle (2005). Assim, é razoável a sua inclusão nesse breve estudo. Além disso, com o intuito de diversificar um pouco esse curto espaço amostral estipulado,

---

<sup>5</sup> O que se verifica com uma breve análise das ementas de cursos de Termodinâmica, encontradas e disponibilizadas online pelos programas dos respectivos cursos no Brasil. Ademais, essa escolha particular de livros didáticos não tem o objetivo de definir minimamente qual livro é, ou não, mais utilizado, ou mais utilizável no ensino da Termodinâmica. A escolha foi feita com o único intuito de observar algumas perspectivas distintas para apresentações da Termodinâmica.

procurei selecionar livros que também apresentassem propostas de abordagem da Termodinâmica que diferissem entre si.

Os livros selecionados foram, a saber: *Termodinâmica* (OLIVEIRA, 2012); *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (CALLEN, 1985); *Termodinâmica* (ÇENGEL; BOLES, 2013); *Classical and Statistical Thermodynamics* (CARTER, 2001); *Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics* (SEARS; SALINGER, 1975). Para não me dirigir aos referidos livros diretamente, chamei-os de L1, L2, L3, L4 e L5, sem seguir a ordem descrita nesse parágrafo.

Assim, considerando-se os três pontos problemáticos apresentados previamente, e os livros didáticos de Termodinâmica selecionados, avalei a apresentação desses pontos em cada livro conforme a seção 3.1. Delimitei, para tal, dois parâmetros a serem observados nessa pesquisa, a saber: i) a resolução, ou não, do que estipula os pontos problemáticos levantados por cada livro e ii) o detalhamento a respeito de como cada livro trata do contexto de cada um desses pontos. A pesquisa foi então dividida em duas etapas, respectivamente relacionadas aos passos i) e ii): primeira etapa – observação dos dados; segunda etapa – detalhamento dos dados.

#### Primeira etapa – observação dos dados

A primeira etapa tem como objetivo recolher dos livros didáticos dados relevantes dos pontos problemáticos previamente apontados. Isto é, trata-se de observar se cada livro satisfaz em sua apresentação, ou não, as demandas mencionadas nos pontos problemáticos levantados.

#### Segunda etapa – detalhamento dos dados

A segunda etapa se encarrega de discutir, brevemente, a estratégia de cada livro didático analisado no que se refere ao contexto de cada ponto problemático estudado. Ou seja, trata-se de relatar como cada livro didático, em sua abordagem particular da Termodinâmica, lida com cada um dos quatro pontos problemáticos.

### 3.3 TEXTO DIDÁTICO

A produção do TD foi feita conforme a consideração dos pontos problemáticos levantados, assim como de acordo com os resultados das etapas da análise dos livros didáticos de TC selecionados, justificando a produção do TD e o uso do formalismo de Carathéodory. Até onde estendi a revisão da literatura feita no presente trabalho,

não encontrei nenhum material bibliográfico relacionado às orientações quanto a produção de um TD no contexto do objetivo aqui proposto. Logo, o TD de Termodinâmica elaborado se propôs a apresentar os elementos comuns que caracterizam esse tipo de material em cursos de graduação em Física, a saber: texto expositivo, enunciados de forma clara e objetiva do conteúdo, exemplos e exercícios resolvidos, referência à bibliografia utilizada.

Ainda, o escopo do TD produzido se deu a partir do conteúdo primordial da Termodinâmica – quadro matemático utilizado para o formalismo, noções fundamentais da teoria, leis da termodinâmica – destacando-se as bases conceituais da teoria que diferem do formalismo de Carnot, para o formalismo de Carathéodory. A terceira lei da termodinâmica, pelo seu caráter *ad hoc* no contexto da Termodinâmica, como aponta Tisza (1966), não foi considerada na produção do TD. Por último, a escolha pela estrutura dos capítulos, proposta no TD elaborado, levou em conta uma busca por simplicidade quanto a separação dos tópicos da teoria, facilitando a identificação de cada conteúdo abordado.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 OBSERVAÇÃO DOS DADOS

No Quadro 1 está exposta a observação dos dados conforme descrito na seção 3.2. Ou seja, no que se refere a cada um dos livros didáticos de Termodinâmica selecionados, satisfazerem, ou não, as questões que emergem dos pontos problemáticos delimitados em decorrência da revisão da literatura previamente feita. No Quadro 2 está exposto o detalhamento da estratégia de cada livro didático quanto a essa conjuntura. Em ambos os quadros consta a organização dos livros didáticos, rotulados de forma aleatória pela identificação L1, L2, L3, L4 e L5.

Quadro 1 – Dados obtidos dos livros didáticos selecionados

<b>Resolução dos pontos problemáticos</b>	<b>L1</b>	<b>L2</b>	<b>L3</b>	<b>L4</b>	<b>L5</b>
<b>1.</b>	X	X	X	X	X
<b>2.</b>	X	X	X	X	
<b>3.</b>	X				

Fonte: O autor, 2020

### 4.2 DETALHAMENTO DOS DADOS

Quadro 2 – Detalhamento dos dados averiguadas dos livros didáticos (continua)

<b>Detalhamento dos pontos problemáticos</b>	<b>L1</b>
<b>1.</b>	Inicializa a discussão da teoria relacionando o conceito de equilíbrio com o de <i>estado</i> termodinâmico. Em seguida, enfatiza o fato da energia interna variar em função apenas dos estados inicial e final de um <i>processo</i> termodinâmico, enquanto quantidades como o fluxo de calor variam, em geral, de acordo com o tipo particular de <i>processo</i> ao qual o sistema é submetido. Os outros conceitos iniciais da teoria são discutidos em seções próprias de forma geral.

Quadro 2 – Detalhamento dos dados averiguadas dos livros didáticos (continuação)

Detalhamento dos pontos problemáticos	L1
2.	A concepção de <i>função de estado</i> é discutida sob o ponto de vista das funções entropia e energia de um sistema termodinâmico. Também é discutido o fato de <i>funções de estado</i> conterem toda a informação do sistema termodinâmico, ao contrário de quantidades que, em geral, dependem do processo para serem avaliadas, como o <i>calor</i> e o <i>trabalho</i> .
3.	A teoria é apresentada utilizando-se como base inicial as propriedades da <i>entropia</i> , não fazendo referência a concepção de <i>máquinas térmicas</i> . Além disso, se faz a conceituação a priori da <i>entropia</i> como uma <i>função de estado</i> .
Detalhamento dos pontos problemáticos	L2
1.	Uma apresentação é dada no espaço reservado a introdução dos conceitos principais da teoria, no que se refere a discutir os conceitos de <i>estado</i> , <i>processo</i> , etc. No decorrer dos capítulos, por meio de exemplos, principalmente vinculados à gases ideais, mais é trabalhado sobre esses conceitos, discutindo-se propriedades não abordadas na análise inicial.
2.	O significado matemático de uma <i>função de estado</i> em ciclos termodinâmicos e o restante das suas propriedades são discutidas na medida em que grandezas como a energia e a entropia são apresentadas. Se fala do <i>calor</i> e do <i>trabalho</i> não serem <i>funções de estado</i> com base em argumentos matemáticos.
3.	A <i>entropia</i> é definida matematicamente com argumentações que sugerem sua evidencia, fazendo-se em seguida o uso da desigualdade de Clausius a partir do Teorema de Carnot para as <i>máquinas térmicas</i> , relacionando a entropia com uma diferencial exata.

Quadro 2 – Detalhamento dos dados averiguadas dos livros didáticos (continuação)

Detalhamento dos pontos problemáticos	L3
1.	As concepções de <i>estado</i> , <i>processo</i> e as demais noções fundamentais da teoria são apresentadas no início do texto e são dadas de forma geral, cobrindo uma grande quantidade de material para o esclarecimento desses conceitos.
2.	Destaque é dado as características que definem e distinguem funções de ponto ( <i>funções de estado</i> ), dos conceitos de <i>calor</i> e <i>trabalho</i> . Ao trabalhar-se o conceito da primeira lei da termodinâmica exemplos são dados quanto a independência do processo para a avaliação da energia, diferentemente das quantidades de <i>calor</i> e <i>trabalho</i> .
3.	A <i>entropia</i> é definida segundo a desigualdade de Clausius e é posteriormente relacionada às suas propriedades matemáticas no contexto das máquinas térmicas. Por meio de exemplos, a <i>entropia</i> é descrita como uma <i>função de estado</i> , e a <i>segunda lei da termodinâmica</i> é discutida mais conceitualmente.
Detalhamento dos pontos problemáticos	L4
1.	A noção de <i>estado</i> é trabalhada e definida sobre a ótica da especificação das variáveis termodinâmicas e, mais à frente, o conceito de <i>processo</i> termodinâmico é amplamente discutido por meio de exemplos com gases ideais. As outras noções fundamentais da teoria são melhor discutidas na medida em que se faz necessário ao seguimento do texto.
2.	Duas subseções completas são utilizadas para enfatizar a dependência da trajetória no que se refere a avaliação das quantidades de <i>calor</i> e <i>trabalho</i> relacionadas com um processo termodinâmico. A noção de <i>função de estado</i> é generalizada do ponto de vista matemático das diferenças exatas.

Quadro 2 – Detalhamento dos dados averiguadas dos livros didáticos (conclusão)

Detalhamento dos pontos problemáticos	L4
3.	O ponto de partida levantado para a discussão da <i>segunda lei da termodinâmica</i> são questionamentos a respeito dos processos dos sistemas termodinâmicos. Em seguida trata-se da obtenção da temperatura absoluta através do ciclo de Carnot e, posteriormente, da desigualdade de Clausius, a partir do que fora previamente trabalhado sobre máquinas térmicas. As propriedades matemáticas da <i>entropia</i> são então obtidas e a identificação da <i>entropia</i> como um <i>função de estado</i> é feita.
Detalhamento dos pontos problemáticos	L5
1.	A ideia de <i>estados</i> de equilíbrio termodinâmico é discutida amplamente com exemplos e por meio de analogias com o caso de sistemas mecânicos. Bem como ocorre com o conceito de <i>processos</i> termodinâmicos, que são detalhados segundo exemplos particulares com gases ideais. As outras noções fundamentais da termodinâmica são discutidas com pouco detalhamento.
2.	As definições de <i>calor</i> e <i>trabalho</i> são dadas pressupondo-se alguma familiaridade previa do leitor com esses conceitos. A discussão das propriedades que fazem essas quantidades diferirem das <i>funções de estado</i> , bem como a própria conceituação das <i>funções de estado</i> não ocorre.
3.	Introduz-se o ciclo de Carnot no contexto das máquinas térmicas para a justificativa da existência da <i>entropia</i> como uma grandeza física que caracterize as curvas adiabáticas no diagrama termodinâmico de um gás. Em seguida, a <i>entropia</i> é discutida em processos irreversíveis e máquinas térmicas, estabelecendo-se a <i>segunda lei da termodinâmica</i> .

### 4.3 DISCUSSÕES

Sobre o primeiro ponto problemático considerado, o obtido da pesquisa bibliográfica demonstrou que a totalidade dos livros analisados apresenta material relacionado a exposição das noções fundamentais da Termodinâmica, como os conceitos de estado e processo termodinâmico. Além disso, os livros L1 e L3 tratam dessa exposição através de descrições gerais dessas noções fundamentais logo no início do material, enquanto os livros L2, L4 e L5 se valem de exemplos relacionados aos gases ideais ao longo dos seus respectivos textos para familiarizar o leitor com o tema.

Com relação ao segundo ponto problemático considerado na pesquisa, apenas o livro L5 não expôs o conceito de funções de estado, não realizando a distinção física e matemática entre uma função de estado e as quantidades física de calor e trabalho, estudadas na Termodinâmica. Todos os outros livros apresentaram a conceituação de funções de estado em determinadas seções dos seus textos, ou por meio de exemplos, ou por meio da caracterização matemática de uma função de estado. As propriedades que distinguem as funções de estado das quantidades de calor e trabalho também foram apresentadas e estudadas em todos os livros, sob maior ou menor destaque com relação ao todo a depender do livro, com exceção do livro L5.

Por fim, apenas o livro L1 correspondeu a superação da dificuldade levantada pelo terceiro ponto problemático, ao apresentar a Segunda Lei da termodinâmica e a entropia sem considerar a ideia das máquinas térmicas. Os demais livros analisados, em suma, traçaram como estratégia para a apresentação da Segunda Lei da termodinâmica e da entropia a mesma perspectiva, considerando previamente o ciclo de Carnot e/ou o funcionamento de uma máquina térmica como ponto de partida para discutir o conteúdo da teoria em seguida.

Do ponto de vista da revisão da literatura que fundamentou a construção dos pontos problemáticos considerados para a pesquisa bibliográfica, é curioso que o ponto de maior destaque quanto aos problemas de ensino da Termodinâmica – o terceiro ponto, quanto a apresentação da Segunda Lei da termodinâmica por máquinas térmicas – tenha sido superado por apenas um dos livros analisados. Levando em consideração que esse único livro didático é, também, o único que trata da Termodinâmica da forma não tradicional, ou seja, não considerando o formalismo

de Carnot, temos que nesse espaço curto de livros analisados a exposição tradicional da Termodinâmica tem relação com as problemáticas de ensino levantadas. Outrossim, destacaram-se como estratégias para as questões levantadas pelos outros dois pontos problemáticos considerados, o uso de exemplos ao longo do texto e de discussões baseadas na fenomenologia dos gases ideais, por parte dos livros analisados em sua maioria.

Assim, considerando o caráter diferenciador na sua abordagem para o ensino da Termodinâmica, o formalismo de Carathéodory se justifica na produção de um TD de Termodinâmica, na medida do que foi advogado pela literatura na seção 2.1, no que foi apresentado na seção 2.2 do presente trabalho, e de acordo com os resultados da pesquisa bibliográfica realizada. Isto é, o formalismo de Carathéodory, além de discutir analiticamente as definições conceituais iniciais da teoria, como pede o segundo ponto problemático considerado, também dispensa o conteúdo das máquinas térmicas ao apresentar a segunda lei da termodinâmica, como pede o terceiro ponto problemático considerado.

Dessa forma, a partir do caráter aqui pretendido para a produção do referido TD, como um material para contribuir com o ensino da Termodinâmica em nível de um curso de graduação, a produção do mesmo se baseou na tentativa de superação das questões dos pontos problemáticos considerados. Os livros de Termodinâmica que se baseiam no formalismo de Carathéodory, como Buchdahl (1966), Landsberg (2014), Luscombe (2018), entre outros, bem como os trabalhos de Born (1921), Titulaer e Van Kampen (1965), foram utilizados como base para a produção do TD apresentado no apêndice A.

## 5 CONCLUSÃO

No que se refere à produção de um TD que vise auxiliar o ensino da Termodinâmica em nível de um curso de graduação, o presente trabalho proporcionou a elaboração um texto fundamentado em alguns dos problemas relacionados com o ensino dessa área da física. Propondo, para isso, o formalismo de Carathéodory como uma opção alternativa para a apresentação da Termodinâmica, buscando, com isso, dimensionar essa nova roupagem segundo os problemas de ensino relatados na bibliografia que fora previamente revisada e analisada.

Com efeito, a revisão da literatura realizada demonstrou os possíveis efeitos benéficos, conceituais e pedagógicos, que existem ao trabalharmos com a Termodinâmica a partir do formalismo de Carathéodory. Efeitos esses que, naturalmente, se encaixam às demandas de melhoria que emergem dos pontos difíceis que surgem no ensino da Termodinâmica via a abordagem tradicional, a das máquinas térmicas.

Assim, de acordo com os dados obtidos e detalhados, e a partir das questões de ensino da Termodinâmica investigadas no presente trabalho, na perspectiva das melhorias obtidas pelo formalismo de Carathéodory para esse fim, produzi um TD de Termodinâmica que pretende contribuir para o ensino dessa área da Física. Por fim, sugiro o uso dessa produção – ver Apêndice A – como um material auxiliar, ou complementar, no decorrer de uma disciplina de Termodinâmica a nível de um curso de graduação em Física.

## REFERÊNCIAS

- BRAGA, J. P. A FORMULAÇÃO AB-INITIO DA SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA. **QUÍMICA NOVA**, Belo Horizonte, v. 21, n. 4, p. 499-503, 1998.
- BORN, Max. Critical reflections on the traditional exposition of thermodynamics. **Phys. Z**, Berlin, v. 22, n. 218, 249, 282, 1921.
- BORN, Max. **Natural Philosophy of Cause and Chance**. Oxford: Clarendon Press, 1949.
- BUCHDAHL, H. A. **The Concepts of Classical Thermodynamics**. London: Cambridge University Press, 1966.
- BUCY, B. R.; THOMPSON, J. R.; MOUNTCASTLE, D. B. What Is Entropy? Advanced Undergraduate Performance Comparing Ideal Gas Processes. **AIP Conference Proceedings**, v. 818, p. 81-84, 2005.
- CALLEN, H. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- CARATHÉODORY, C. Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik. **Math.** n. 67, p. 355-386, 1909.
- CARNOT, N. L. S. **Réflexions Sur la Puissance Motrice du Feu et Sur les Machines Propres a Développer Cette Puissance**. Paris: Chez Bachelier, 1824.
- CARTER, A. H. **Classical and Statistical Thermodynamics**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001.
- ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Termodinâmica**. 7 ed. Porto Alegre: AMGH, 2013.
- CHANDRASEKHAR, S. **An Introduction to the Study of Stellar Structure**. New York: Dover Publications, 1939.
- CHRISTENSEN, W. M.; MELTZER, D. E.; OGILVIE, C. Student ideas regarding entropy and the second law of thermodynamics in an introductory physics course. **American Journal of Physics**, v. 77, n. 10, 2009.
- COCHRAN, M. J.; HERON, P. R. L. Development and assessment of research-based tutorials on heat engines and the second law of thermodynamics. **American Journal of Physics**, v. 74, p. 734-741, 2006.

DÍAZ, Andrea Antón. **Las ecuaciones de Pfaff**. Sevilla: Universidad de Sevilla, Departamento de Ecuaciones Diferenciales y Análisis Numérico, 2017.

DREYFUS, B. W.; GELLER, B. D.; MELTZER, D. E.; SAWTELLE, V. Resource Letter TTSM-1: Teaching thermodynamics and statistical mechanics in introductory physics, chemistry, and biology. **American Journal of Physics**, v. 83, n. 1, 2014.

DUNNING-DAVIES, J. Carathéodory's Principle and the Kelvin Statement of the Second Law. **Nature**, v. 208, p. 576-577, 1965.

DUNNING-DAVIES, J.; SANDS, D. Confusion in Thermodynamics. **eprint arXiv:1103.4360**, 2011. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/1103.4360>. Acesso em: 20 jun. 2020.

DUNNING-DAVIES, J. **Concise Thermodynamics: Principles and Applications in Physical Science and Engineering**. 2 ed. Sawston: Woodhead Publishing Limited, 2007.

FONSECA, J. J. S. **Metodologia da pesquisa científica**. Fortaleza: UEC, 2002.

GAYÉ, J. B. **Curso sobre el formalismo y los métodos de la Termodinámica**. Barcelona: Editorial Reverté, 1998.

GIBBS, J. W. **The Collected Works of J. Willard Gibbs. Volume I: Thermodynamics**. London: Longmans, 1928.

GUGGENHEIM, E. A. **Thermodynamics: An Advanced Treatment for Chemists and Physicists**. 8 ed. Amsterdam: North-holland, 1986.

KESIDOU, S; DUIT, R. Students' Conceptions of the Second Law of Thermodynamics—An Interpretive Study. **Journal of Research in Science Teaching**, v. 30, n. 1, p. 85-106, 1993.

KRAGH, H. **An introduction to the historiography of science**. Cambridge: Cambridge University Press, 1989.

LANDÉ, A. **Handbuch der Physik, Vol. 9**. Berlin: Springer, 1926.

LANDSBERG, P. A Deduction of Carathéodory's Principle from Kelvin's Principle. **Nature**, v. 201, p. 485-486, 1964.

LANDSBERG, P. **Thermodynamics and Statistical Mechanics**. New York: Dover Publications: 2014.

LIEB, E. H.; YNGVASON, J. The Physics and Mathematics of the Second Law of Thermodynamics. **Physics Reports**, v. 310, n. 1, p. 1-96, 1999.

LUSCOMBE, J. H. **Thermodynamics**. Boca Raton: CRC Press, 2018.

MAK, S. Y.; YOUNG, K. Misconceptions in the teaching of heat. **School Science Review**, v. 68, p. 464-470, 1987.

MELTZER, D. E. Investigation of students' reasoning regarding heat, work, and the first law of thermodynamics in an introductory calculus-based general physics course. **American Journal of Physics**, v. 72, n. 11, p. 1432-1446, 2004.

MULOP, N.; MOHD, K.; TASIR, Z. A Review on Enhancing the Teaching and Learning of Thermodynamics. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 56, p. 703-712, 2012.

OLIVEIRA, M. J. **Termodinâmica**. São Paulo: Livraria da Física, 2012.

PÁDUA, A. B.; PÁDUA, C. G.; SILVA, J. L. C.; MARTINS, R. S.; POSTALI, F. B.; TIRITAN, L. A. C. Termodinâmica clássica ou termodinâmica do equilíbrio: aspectos conceituais básicos. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 29, n. 1, 2008.

PAULI, W. **Thermodynamics and the Kinetic Theory of Gases**. New York: Dover Publications, 1973.

PIPPARD, A. B. **Elements of Classical Thermodynamics**. New York: Cambridge University Press, 1957.

PIZZANI, L.; SILVA, R. C.; BELLO, S. F.; HAYASHI, M. C. P. I. A ARTE DA PESQUISA BIBLIOGRÁFICA NA BUSCA DO CONHECIMENTO. **Rev. Dig. Bibl. Ci. Inf.**, Campinas, v. 10, n. 1, p. 53-66, 2012.

POGLIANI, L.; BERBERAN-SANTOS, M. Constantin Carathéodory and the axiomatic thermodynamics. **Journal of Mathematical Chemistry**, v. 28, n. 1-3, p. 313-324, 2000.

ROSA, P. R. S. Fatores que influenciam o ensino de ciências e suas implicações sobre os currículos dos cursos de formação de professores. **Cad. Cat. Ens. Fís.**, v. 16, n. 3, p. 287-313, dez. 1999.

SEARS, F. W. A Simplified Simplification of Carathéodory's Treatment of Thermodynamics. **American Journal of Physics**, v. 31, n. 10, p. 1963.

SEARS, F. W.; SALINGER, G. L. **Termodinâmica, Teoria Cinética e Termodinâmica Estatística**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.

TISZA, L. **Generalized Thermodynamics**. Massachusetts: MIT Press, 1966.

TITULAER, U. M.; VAN KAMPEN, N. G. On the deduction of Carathéodory's axiom from Kelvin's principle. **Physica**, v. 31, n. 7, p. 1029-1032, 1965.

THESS, A. **The Entropy Principle: Thermodynamics for the Unsatisfied**. New York: Springer, 2011.

TURNER, L. A. Simplification of Carathéodory's Treatment of Thermodynamics. **American Journal of Physics**, v. 28, n. 9, p. 1960.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. Campus de Ilha Solteira. Departamento de Física e Química. **Resolução UNESP nº 55/2004 Curso 6 - Currículo: 3, de 26 de março de 2013**. Programa de ensino do curso de Licenciatura em Física. São Paulo, 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS. Conselho de Ensino, Pesquisa e Extensão. Alterado pela **Resolução CEPE n.024/2014 em 14 de julho de 2014**. Projeto Político Pedagógico do curso de Física-Licenciatura. Alfenas, 2014.

WEINBERGER, P. The discovery of thermodynamics. **Philosophical Magazine**, v. 93, n. 20, p. 2576–2612, 2013.

WILSON, A. H. **Thermodynamics and Statistical Mechanics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1957.

ZEMANSKY, M. W. Kelvin and Caratheodory - A Reconciliation. **American Journal of Physics**, v. 34, n. 10, p. 914-920, 1966.

**APÊNDICE A – PROPOSTA DE TEXTO DIDÁTICO AUXILIAR DE  
TERMODINÂMICA CLÁSSICA VIA O FORMALISMO DE CARATHÉODORY**

**APÊNDICE A - SUMÁRIO**

<b>1</b>	<b>Quadro Matemático.....</b>	<b>40</b>
3.1	Equações de Pfaff.....	40
3.2	Equações de Pfaff exatas e integrabilidade.....	41
3.3	Equações de Pfaff em duas variáveis.....	44
3.4	Teorema da unicidade das soluções.....	46
3.5	Teorema de Carathéodory.....	48
	Exercícios.....	50
	Bibliografia.....	51
<b>2</b>	<b>Noções Fundamentais I.....</b>	<b>52</b>
2.1	Introdução à teoria da termodinâmica.....	52
2.2	Quantidades termodinâmicas.....	53
2.3	Condições terminais.....	55
2.4	Sistemas termodinâmicos.....	56
2.5	Equilíbrio termodinâmico.....	57
2.6	Coordenadas termodinâmicas.....	57
2.7	Estados termodinâmicos.....	58
	Bibliografia.....	59
<b>3</b>	<b>Noções Fundamentais II.....</b>	<b>60</b>
3.1	Espaços representativos.....	60
3.2	Invólucros adiabáticos e partições.....	61
3.3	Processos termodinâmicos.....	63
3.4	Ciclos termodinâmicos.....	65
3.5	Sistemas padrão.....	65
3.6	Funções de estado.....	69
	Exercícios.....	70
	Bibliografia.....	71
<b>4</b>	<b>Lei Zero e Primeira Lei da Termodinâmica.....</b>	<b>72</b>
4.1	Lei Zero.....	72
4.2	Primeira Lei.....	73
4.3	Aplicações simples da Primeira Lei.....	78
	Exercícios.....	83
	Bibliografia.....	84
<b>5</b>	<b>Segunda Lei da Termodinâmica.....</b>	<b>85</b>
5.1	Segunda Lei.....	85
5.2	Axioma de Carathéodory.....	86

5.3 Revisitando o teorema de Carathéodory.....	89
5.4 Função $\mu$ e a temperatura absoluta.....	91
5.5 Propriedades da entropia.....	96
5.6 Aplicações simples da Segunda Lei.....	105
Exercícios.....	110
Bibliografia.....	111
<b>Respostas dos exercícios.....</b>	<b>113</b>

## 1 Quadro Matemático

De início, será dada uma apresentação do quadro matemático que é utilizado no decorrer desse texto, com o intuito de familiarizar o leitor com algumas das notações, ferramentas e conceitos que serão necessários mais à frente. Assim, com esse primeiro capítulo, espera-se aproximar o leitor dos principais resultados matemáticos que serão empregados nos capítulos posteriores, bem como, espera-se apresentar a perspectiva matemática que surge dessa exposição, ao associarmos com a estrutura da termodinâmica clássica. Em particular, o teorema de Carathéodory, utilizado na construção da segunda lei da termodinâmica via o formalismo de Carathéodory, deve ser aqui justificado. Ademais, os exercícios ao longo dos capítulos foram extraídos de vários livros didáticos de termodinâmica clássica a nível de cursos de graduação. Por último, como requisito matemático prévio para o bom entendimento desse texto é suficiente o conteúdo de um curso tradicional de cálculo em muitas variáveis.

### 1.1 Equações de Pfaff

Para as formas diferenciais lineares  $\delta F$  que se expressam da forma,

$$\delta F = F_1 dx_1 + F_2 dx_2 + \dots + F_N dx_N = \sum_{i=1}^N F_i dx_i, \quad (1.1.1)$$

onde as  $F_i$  são funções das variáveis independentes  $x_1, x_2, \dots, x_N$ ,

$$F_i = F_i(x_1, \dots, x_N), \quad (1.1.2)$$

damos o nome de formas diferenciais Pfaffianas<sup>6</sup> em  $N$  variáveis (DÍAZ, 2017). A notação da expressão (1.1.1), com o símbolo  $\delta$ , vem dizer que  $\delta F$  não denota, necessariamente, a diferencial total de uma função  $F = F(x_1, \dots, x_N)$ . Do contrário,  $F$  seria, de fato, uma função de várias variáveis como estamos acostumados, e, como de costume, teríamos  $\delta F \equiv dF$ .

#### Exemplo 1.1.1

Considere a forma diferencial Pfaffiana em três variáveis:

$$\delta F = (x^2 - y + z)dx - xdy + (z - x)dz.$$

---

<sup>6</sup> Recebem esse nome em homenagem ao matemático alemão Johann Friedrich Pfaff (1765-1825).

Ela representa, analogamente a equação (1.1.1), três funções, a saber:

$$(x^2 - y + z); -x; (z - x)$$

que são multiplicadas por diferenciais das variáveis  $x, y$  e  $z$ , respectivamente; toda essa composição é chamada de  $\delta F$ . Se, por ventura, existisse uma função  $F = F(x, y, z)$  tal que:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = (x^2 - y + z); \frac{\partial F}{\partial y} = -x; \frac{\partial F}{\partial z} = (z - x),$$

então poderíamos escrever:

$$\delta F = (x^2 - y + z)dx - xdy + (z - x)dz = \frac{\partial F}{\partial x}dx + \frac{\partial F}{\partial y}dy + \frac{\partial F}{\partial z}dz.$$

Observando que teríamos, do lado direito do segundo sinal de igual, a diferencial total da função  $F$ , comumente representada por  $dF$ . E, então, nesse caso:

$$\delta F \equiv dF = \frac{\partial F}{\partial x}dx + \frac{\partial F}{\partial y}dy + \frac{\partial F}{\partial z}dz.$$

Ou seja, nesse caso, a quantidade  $\delta F$  de fato estaria representando a diferencial total de uma função  $F$ , e seria representada por  $dF$ .

Quando fazemos  $\delta F = 0$  na equação (1.1.1) temos as chamadas equações diferenciais Pfaffianas, ou apenas equações de Pfaff, em  $N$  variáveis (DÍAZ, 2017),

$$\delta F = F_1 dx_1 + F_2 dx_2 + \dots + F_N dx_N = \sum_{i=1}^N F_i dx_i = 0. \quad (1.1.3)$$

## 1.2 Equações de Pfaff exatas e integrabilidade

Quando uma equação de Pfaff em  $N$  variáveis, exemplificada na equação (1.1.3), é tal que  $\delta F$  representa de fato a diferencial total  $dF$  de uma função  $F = F(x_1, \dots, x_N)$ , como no **Exemplo 1.1.1**, fica claro que as funções  $F_i$  são,

$$F_i = \frac{\partial F}{\partial x_i} \quad (1.2.1)$$

para toda variável  $x_i$ . E, então, nesse caso, a equação (1.1.3) é chamada de equação de Pfaff exata. Ou, ainda,  $\delta F$  é chamada de uma diferencial exata, e passará a ser representada pela simbologia usual para diferenciais de funções,  $dF$ , ao invés de  $\delta F$ . Entretanto, quando não pudermos concluir a validade da igualdade (1.2.1) para toda toda variável  $x_i$ , continuaremos a escrever  $\delta F$  para a forma diferencial Pfaffiana da expressão (1.1.1), e a chamaremos de diferencial inexata. A partir da equação (1.2.1),

e se  $F$  for “bem comportada”, ou seja, possuir suas derivadas parciais contínuas até a ordem que quisermos, temos a verificação do teorema de Clairaut-Schwarz,

$$\frac{\partial F_i}{\partial x_k} = \frac{\partial F_k}{\partial x_i} \quad (1.2.2)$$

para toda variável  $x_i$  e  $x_k$   $k$ , com  $i \neq k$ . Agora, a equação (1.2.2) parece nos servir de critério para designar uma forma diferencial Pfaffiana, em qualquer dimensão, de diferencial exata ou inexata (BUCHDAHL, 1966). Uma vez que as funções com que a física lida são, geralmente, todas funções “bem comportadas”, basta testarmos a forma diferencial Pfaffiana de interesse na equação (1.2.2), para sabermos se ela constitui uma diferencial exata ou não. A partir de agora, para uma maior simplicidade, as formas diferenciais Pfaffianas passarão a ser chamadas, apenas, de Pfaffianas.

### Exemplo 1.2.1

Verifique a equação (1.2.2), se for possível, na Pfaffiana do Exemplo 1.1.1:

$$\delta F = (x^2 - y + z)dx - xdy + (z - x)dz.$$

A quantidade  $\delta F$  é de fato uma diferencial exata  $dF$ , isto é,  $\delta F$  de fato é a diferencial total de um função  $F$ ?

Em geral, a Pfaffiana da equação (1.1.1) não é uma diferencial exata. Mas, em muitos casos, pode-se multiplicar  $\delta F$  por uma função  $\mu = \mu(x_1, \dots, x_N)$  tal que,

$$d\varphi = \mu\delta F. \quad (1.2.3)$$

Onde, na equação (1.2.3),  $d\varphi$  é uma diferencial exata. Nesse caso, se a função  $\mu$  existir,  $\delta F$  é dita integrável, e a função  $\mu$  é chamada de fator integrante de  $\delta F$ . Além disso, as derivadas parciais de  $\varphi$  devem ser identificadas, naturalmente, como:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x_i} = \mu F_i, \quad (1.2.4)$$

para toda variável  $x_i$ .

### Exemplo 1.2.2

Seja a Pfaffiana em duas variáveis::

$$\delta F = (3xy + y^2)dx + (x^2 + xy)dy.$$

Verifique se ela constitui uma diferencial exata. Se não, teste o fator integrante  $\mu = \mu(x) = x$  como função a ser multiplicada a  $\delta F$  para torná-la, assim, uma diferencial exata.

Quando a equação (1.2.1), ou a equação (1.2.4), são válidas, ou seja, quando a diferencial é exata, ou pode se tornar exata, as soluções da respectiva equação de Pfaff associada, obedecem à expressões do tipo  $\varphi = \text{constante}$ . Onde  $\varphi$  é uma função de  $N$  variáveis,  $\varphi = \varphi(x_1, \dots, x_N)$ . Por exemplo, se  $\delta\varphi = Xdx + Ydy + Zdz$  for uma Pfaffiana em três variáveis das coordenadas cartesianas  $x$ ,  $y$  e  $z$ , as soluções da respectiva equação de Pfaff associada serão<sup>7</sup>:

$$\varphi = \varphi(x, y, z) = \text{constante.} \quad (1.2.5)$$

Definindo assim, pela equação (1.2.5), um conjunto de superfícies vizinhas, no espaço relacionado, o  $\mathbb{R}^3$ . De tal forma que os pontos soluções da equação  $\delta\varphi = 0$  devem estar contidos nessas superfícies (DÍAZ, 2017). Suponha que, nesse primeiro exemplo,  $\delta\varphi$  é uma diferencial exata,  $\delta\varphi \equiv d\varphi$ . Logo, se formos integrar  $d\varphi$ , de um ponto  $A = (x_0, y_0, z_0)$  até outro ponto  $B = (x_1, y_1, z_1)$ , no  $\mathbb{R}^3$ , para obtermos a variação  $\Delta\varphi$  entre  $A$  e  $B$  nesse espaço, teremos:

$$\Delta\varphi = \int_{(x_0, y_0, z_0)}^{(x_1, y_1, z_1)} d\varphi = \int_{(x_0, y_0, z_0)}^{(x_1, y_1, z_1)} Xdx + Ydy + Zdz. \quad (1.2.6)$$

A princípio, se  $d\varphi$  não fosse uma diferencial exata, o resultado da equação (1.2.6) dependeria, não somente dos limites de integração estabelecidos pelos pontos  $A$  e  $B$ , mas também do caminho escolhido no  $\mathbb{R}^3$  para a integração.<sup>8</sup> Contudo, por hipótese,  $d\varphi$  é uma diferencial exata e, por tanto, é a diferencial total de uma função  $\varphi$ . Além disso, como  $d\varphi$  é uma diferencial exata, a equação (1.2.1) se aplica para todas as variáveis,  $x$ ,  $y$  e  $z$ , logo:

$$\int_{(x_0, y_0, z_0)}^{(x_1, y_1, z_1)} d\varphi = \int_{(x_0, y_0, z_0)}^{(x_1, y_1, z_1)} \frac{\partial\varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial\varphi}{\partial y} dy + \frac{\partial\varphi}{\partial z} dz. \quad (1.2.7)$$

Logo, a partir da equação (1.2.7) concluímos que:

<sup>7</sup> É importante dizer que a existência de soluções para a equação de Pfaff iguais as da equação (1.2.5) não nos garante dizer que a Pfaffiana associada é exata, e sim que, no mínimo, ela é integrável. Ou seja, a Pfaffiana que é uma diferencial inexata integrável possui soluções análogas as da Pfaffiana originada pela sua integração. Contudo, apenas a Pfaffiana obtida pela integração, constitui, de fato, uma diferencial exata, satisfazendo então o teorema de Clairaut-Schwarz, como especificado pela igualdade (1.2.2).

<sup>8</sup> Obviamente, se escolhermos como caminhos para avaliarmos  $\Delta\varphi$  aqueles que estejam contidos na expressão (1.2.5), ou seja, no conjunto dos pontos em que  $\varphi$  é constante, teremos  $\Delta\varphi = 0$ .

$$\Delta\varphi = \int_{(x_0, y_0, z_0)}^{(x_1, y_1, z_1)} d\varphi = \varphi(x_1, y_1, z_1) - \varphi(x_0, y_0, z_0). \quad (1.2.8)$$

Ou seja, as seguintes declarações são equivalentes entre si: uma Pfaffiana é uma diferencial exata; uma Pfaffiana varia com dependência exclusiva dos seus valores inicial e final.

Logo, se uma Pfaffiana é uma diferencial exata, ou pode se tornar exata, as soluções da sua respectiva equação de Pfaff associada definem objetos vizinhos entre si que obedecem às relações análogas à da equação (1.2.5), num espaço mais geralmente relacionado, o  $\mathbb{R}^N$ . Além disso, a dimensão de cada um desses objetos será, naturalmente, determinada pela dimensão da respectiva Pfaffiana que o originou, ou seja, pelo número de variáveis na expressão (1.1.1) (DÍAZ, 2017). Frequentemente, no caso mais geral, em  $N$  variáveis, dar-se o nome de hipersuperfícies para esses objetos, formados pelas soluções das equações de Pfaff,  $\varphi(x_1, \dots, x_N) = c$ .

Por fim, se uma Pfaffiana é uma diferencial inexata, as soluções da sua respectiva equação de Pfaff associada formam objetos que não necessariamente obedecem às relações como aquela dada na equação (1.2.5). Além disso, para as Pfaffianas que constituem uma diferencial inexata, integrável ou não, não necessariamente é verdade que a sua variação somente depende dos seus valores inicial e final.

Então, as seguintes declarações são equivalentes entre si: uma Pfaffiana é uma diferencial inexata; uma Pfaffiana varia com dependência não necessariamente exclusiva dos seus valores inicial e final.

### 1.3 Equações de Pfaff em duas variáveis

Há um resultado relevante advindo das equações de Pfaff em duas variáveis (BRAGA, 1998). Seja a Pfaffiana  $\delta F$ , em duas variáveis, expressa por,

$$\delta F = Xdx + Ydy, \quad (1.3.1)$$

com  $X$  e  $Y$  funções de  $x$  e  $y$ . A respectiva equação de Pfaff associada é,

$$Xdx + Ydy = 0. \quad (1.3.2)$$

A princípio não sabemos se  $\delta F$  é exata. Mas, a equação (1.3.2) é equivalente a,

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{X}{Y}, \quad (1.3.3)$$

ou, ainda,

$$dy = -\frac{X}{Y} dx. \quad (1.3.4)$$

Ou seja, as soluções da equação (1.3.2) devem ser, necessariamente, curvas tais que, suas tangentes  $\frac{dy}{dx}$  sejam iguais a  $-\frac{X}{Y}$ . Supondo agora uma Pfaffiana  $d\varphi$ , em duas variáveis, exata. Podemos escrever  $d\varphi$  como sendo, então<sup>9</sup>,

$$d\varphi = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)_x dy, \quad (1.3.5)$$

com, a respectiva equação de Pfaff associada,

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)_x dy = 0. \quad (1.3.6)$$

Mas, como  $\varphi = c$ , com  $c$  uma constante, é solução da equação (1.3.6) e, portanto, satisfaz a equação (1.3.4) para  $dy$ , temos que, substituindo a equação (1.3.4) na (1.3.6):

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_y dx - \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)_x \frac{X}{Y} dx = 0. \quad (1.3.7)$$

Logo, da equação (1.3.7), obtemos que,

$$\frac{1}{X} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{Y} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)_x. \quad (1.3.8)$$

Define-se então a função  $\mu = \mu(x, y)$ , por:

$$\mu(x, y) \equiv \frac{1}{X} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{Y} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)_x. \quad (1.3.9)$$

Agora, podemos reescrever a equação (1.2.4) utilizando que,

---

<sup>9</sup> Em termodinâmica clássica a notação  $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_y$  significa que está tomando-se a derivada parcial de  $\varphi$  com respeito à  $x$ , com  $y$  mantido constante; enfatizando-se sempre a quantidade mantida constante.

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_y = \mu(x,y)X; \quad (1.3.10)$$

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)_x = \mu(x,y)Y, \quad (1.3.11)$$

obtendo, por fim,

$$d\varphi = \mu(x,y)Xdx + \mu(x,y)Ydy = \mu(x,y)(Xdx + Ydy) = \mu\delta F. \quad (1.3.12)$$

**Teorema da Integrabilidade para Duas Variáveis.** *A equação de Pfaff em duas variáveis,  $\delta F = 0$ , sempre possui um fator integrante  $\mu$ .*

Porém, para equações de Pfaff em  $N$  variáveis, com  $N > 2$ , em geral, não há um resultado que garanta que haja sempre a integrabilidade. Contudo, se a equação de Pfaff satisfizer uma certa condição geométrica, há um resultado, devido a Carathéodory, que garante a integrabilidade (Díaz, 2017). Esse resultado seguirá logo após a discussão a respeito da unicidade das soluções das equações de Pfaff.

#### Exemplo 1.3.1

Retome a equação de Pfaff do **Exemplo 1.2.3**,

$$ydx - xdy = 0.$$

Como visto, a Pfaffiana que lhe origina é uma diferencial inexata. Encontre um fator integrante possível para a equação de Pfaff acima, observando, com isso, o teorema da integrabilidade para duas variáveis.

**Resposta:** Um fator integrante possível é  $\frac{1}{x^2}$ .

#### 1.4 Teorema da unicidade das soluções

Busquemos avaliar melhor o resultado obtido na seção 1.3 para as equações de Pfaff em duas variáveis. Vimos que, para elas, sempre é verdade que existe uma função  $\mu$  tal que,

$$d\varphi = \mu\delta F, \quad (1.4.1)$$

onde  $d\varphi$  é uma diferencial exata. O que advinha do fato de que, nesse caso, as soluções da equação de Pfaff são sempre curvas, com tangentes dadas pela igualdade (1.3.4). Com isso, fica a pergunta: haveriam duas curvas solução  $\gamma$ , de uma mesma equação de Pfaff em duas variáveis, passando no mesmo ponto  $A = (x_0, y_0)$

do espaço relacionado? Ou seja, em duas variáveis, as soluções da equação de Pfaff são únicas? Suponha duas curvas  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , ambas soluções de uma equação de Pfaff qualquer em duas variáveis, dadas por,

$$\gamma_1 = c_1, \quad (1.4.2)$$

$$\gamma_2 = c_2. \quad (1.4.3)$$

Agora, suponha que  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  passam ambas pelo mesmo ponto  $A = (x_0, y_0)$ , no espaço relacionado, o  $\mathbb{R}^2$ . Ou seja,

$$\gamma_1(x_0, y_0) = \gamma_2(x_0, y_0). \quad (1.4.4)$$

Seja então uma terceira curva  $\gamma_3 \equiv \gamma_1 - \gamma_2 = c_1 - c_2 = c_3$ . Mas, pela equação (1.4.4),

$$\gamma_3(x_0, y_0) = \gamma_1(x_0, y_0) - \gamma_2(x_0, y_0) = 0. \quad (1.4.5)$$

Então, para qualquer ponto  $(x, y)$  no  $\mathbb{R}^2$  devemos ter que,

$$\gamma_3(x, y) = 0. \quad (1.4.6)$$

Mas, isso nos informa que, para qualquer ponto  $(x, y)$  no  $\mathbb{R}^2$ , tem-se,

$$\gamma_1(x, y) = \gamma_2(x, y). \quad (1.4.7)$$

Ou seja, as soluções de uma equação de Pfaff em duas variáveis são únicas. Agora, isso também se aplica para um número maior de variáveis? Por simplicidade inicial, suponha, uma equação de Pfaff em três variáveis,

$$\delta F = Xdx + Ydy + Zdz = 0, \quad (1.4.8)$$

cujas soluções são superfícies  $S$  dadas por  $\varphi(x, y, z) = c$ , ou seja,  $\delta F$  é, no mínimo integrável. Sejam então as seguintes parametrizações para  $S$ ,

$$S(u, v) = (x(u, v), y(u, v), z(u, v)) = \varphi(x, y, z), \quad (1.4.9)$$

com algum par de parâmetros quaisquer  $(u, v)$ , para cada superfície  $S$ . Pela diferenciação dos elementos  $dx$ ,  $dy$  e  $dz$ , tem-se que,

$$dx = \frac{\partial x}{\partial u} du + \frac{\partial x}{\partial v} dv; \quad (1.4.10)$$

$$dy = \frac{\partial y}{\partial u} du + \frac{\partial y}{\partial v} dv; \quad (1.4.11)$$

$$dz = \frac{\partial z}{\partial u} du + \frac{\partial z}{\partial v} dv. \quad (1.4.12)$$

Assim a equação (1.4.8) se torna,

$$\delta F = X \left( \frac{\partial x}{\partial u} du + \frac{\partial x}{\partial v} dv \right) + Y \left( \frac{\partial y}{\partial u} du + \frac{\partial y}{\partial v} dv \right) + Z \left( \frac{\partial z}{\partial u} du + \frac{\partial z}{\partial v} dv \right) = 0. \quad (1.4.13)$$

Observe que, nesse contexto, X, Y e Z são funções implícitas de (u,v). Reagrupando a equação (1.4.13), temos,

$$\delta F = \left( X \frac{\partial x}{\partial u} + Y \frac{\partial y}{\partial u} + Z \frac{\partial z}{\partial u} \right) du + \left( X \frac{\partial x}{\partial v} + Y \frac{\partial y}{\partial v} + Z \frac{\partial z}{\partial v} \right) dv = 0. \quad (1.4.14)$$

Onde podemos escrever, a partir da equação (1.4.14), o seguinte,

$$\delta F = f(u,v)du + g(u,v)dv = 0. \quad (1.4.15)$$

Logo, como para cada superfície S, solução da equação (1.4.8), podemos associar uma parametrização apropriada (u,v), a equação (1.4.15) caracteriza uma equação de Pfaff em duas variáveis no espaço das variáveis de parametrização (u,v). Tal espaço é totalmente equivalente ao espaço das variáveis cujos pontos são (x,y), de onde partimos inicialmente. Portanto, como já foi mostrado que as soluções de uma equação de Pfaff em duas variáveis são únicas no espaço, segue que esse resultado também é válido em três dimensões. Assim, para o caso mais geral, em que temos Pfaffianas em N variáveis, esse raciocínio se aplica naturalmente, por sucessivas argumentações como a que foi feita aqui (BRAGA, 1998).

**Teorema da Unicidade das Soluções das Equações de Pfaff.** *As soluções da equação de Pfaff,  $\delta F = 0$ , com  $\delta F$  integrável, são únicas; isto é, em cada ponto do espaço relacionado somente passará uma única solução da equação de Pfaff.*

### 1.5 Teorema de Carathéodory

Resumindo o que fora visto até aqui de mais relevante: mesmo que a Pfaffiana  $\delta F$  não seja uma diferencial exata, a sua equação de Pfaff associada ainda definirá, como solução, um conjunto de pontos no espaço das variáveis  $(x_1, \dots, x_N)$ . Mas, por outro lado, se  $\delta F$  é uma diferencial exata e, portanto,  $\delta F \equiv dF$ , ou  $\delta F$  é integrável, então, as suas soluções serão análogas a expressão (1.2.5), e definirão hipersuperfícies no espaço relacionado. Em ambos os casos, as soluções serão

únicas no espaço relacionado, graças ao teorema da seção 1.4. Dito isso, vamos ao teorema de Carathéodory.

**Teorema de Carathéodory.** *Se uma equação de Pfaff,  $\delta F = 0$ , é tal que em qualquer vizinhança de um ponto  $P$  do espaço formado por suas variáveis, haja uma infinidade de pontos inacessíveis desde  $P$  pelas soluções da referida equação, então, tal equação é integrável.*

Antes de argumentar sobre a validade desse teorema, vamos torná-lo mais claro. O teorema de Carathéodory submete como condição à integrabilidade da equação de Pfaff  $\delta F = 0$ , a propriedade de que existam infinitos pontos inatingíveis a partir de um dado ponto qualquer do espaço relacionado, em uma vizinhança ilimitadamente pequena desse ponto, se quisermos usar como caminho para isso as soluções dessa equação. Por exemplo, se a equação de Pfaff  $\delta F = 0$  é em três variáveis, suas soluções formarão um conjunto de pontos no espaço tridimensional relacionado. Agora, se não for possível, partindo de um ponto  $P$  arbitrário do espaço tridimensional relacionado, chegar-se a outro ponto  $R$  do mesmo espaço, com  $R$  tão próximo quanto se queira de  $P$ , pelas soluções de  $\delta F = 0$ , então,  $\delta F = 0$  será integrável. Em outras palavras, se só existem alguns pontos acessíveis, desde um ponto  $P$  arbitrário do espaço relacionado, a partir de uma vizinhança arbitrariamente pequena, através das soluções da equação de Pfaff  $\delta F = 0$ , então,  $\delta F = 0$  é integrável.

Prova-se agora o teorema de Carathéodory, novamente, por simplicidade, para três variáveis, de acordo com o argumento de Born (1921).

Considere, por hipótese, que um ponto arbitrário  $R$  é inacessível desde um ponto também arbitrário  $P$  pelas soluções de  $\delta F = 0$ , em uma situação no espaço relacionado tridimensional. Digamos agora que exista um segundo ponto  $Q$ , acessível a  $P$ , por  $\delta F = 0$ . Então  $P$  e  $Q$  são acessíveis um ao outro pelas soluções de  $\delta F = 0$ . Mas  $R$  tem que ser também inacessível a  $Q$  por essas soluções, pois, se ele fosse acessível, então, através da passagem por  $Q$ ,  $R$  seria acessível a  $P$ , o que contradiz a nossa hipótese. Logo, os pontos acessíveis a  $P$ , definem uma superfície no espaço, contendo  $P$ , tal que, essa superfície também contém todos os pontos acessíveis a  $P$ . Agora, como essa propriedade da inacessibilidade de pontos no espaço foi exemplificada por  $P$ , com  $P$  arbitrário, ela deve valer também para qualquer outro ponto no espaço. Definindo assim, para cada ponto escolhido, e pelo fato de sempre

existirem pontos infinitamente próximos a esse, uma superfície no espaço  $\varphi(x, y, z) = c$  que contém todos os respectivos pontos acessíveis desde o ponto escolhido. Assim, existem, como consequência da hipótese da inacessibilidade e de existirem pontos inacessíveis arbitrariamente próximos do ponto que seja escolhido, várias superfícies vizinhas, que não se intersectam,  $\varphi(x, y, z) = c$ , contendo os pontos que são acessíveis entre si. Sob estas superfícies temos que ter  $d\varphi = 0$  e  $\delta F = 0$ , donde concluímos que  $\delta F$  e  $d\varphi$  são proporcionais, isto é:

$$d\varphi = \mu \delta F, \quad (1.5.1)$$

com  $\mu$  uma função da tripla  $(x, y, z)$ . Provando, assim, o teorema de Carathéodory. Se passarmos de três para  $N$  dimensões, a prova aqui apresentada será a mesma, substituindo apenas o conceito de superfície pelo de hipersuperfície. Existem várias outras formas de provar-se o teorema de Carathéodory, como em Luscombe (2018), Díaz (2017), Sneddon (2006) ou em Buchdahl (1966). Por último, é interessante que se diga que vale a recíproca do teorema de Carathéodory, ou seja:

*Se uma equação de Pfaff,  $\delta F = 0$ , é integrável, então, em qualquer vizinhança de um ponto  $P$  do espaço formado por suas variáveis, há uma infinidade de pontos inacessíveis desde  $P$  pelas soluções da referida equação.*

Esse resultado é visto por Luscombe (2018) como a totalidade do teorema de Carathéodory, enquanto Díaz (2017) o trata como um resultado separado, chamando-o de teorema de Pfaff.

## Exercícios

1.1. Seja a equação de Pfaff  $\delta Q = 0$  em duas variáveis, dada por,

$$\delta Q = \frac{3}{2} dT + \frac{T}{V} dV = 0.$$

As soluções dessa equação são  $\varphi(T, V) = c$ ,

$$T^{\frac{3}{2}} V = c,$$

que são da forma da equação (1.2.5). O que indica que  $\delta Q = 0$  é integrável, como garante o teorema da seção 1.3. Dessa forma, i) prove que  $\delta Q$  é uma diferencial inexata; ii) prove o teorema da seção 1.3 para esse caso particular; iii) qual foi o fator integrante encontrado?

Dica: Provar o teorema da seção 1.3 significa mostrar que  $d\varphi = \mu \delta Q$ . Comece tomando a diferencial total de  $\varphi$ , depois, igualando-a a zero, busque encontrar a função  $\mu$  tal que  $d\varphi = \mu \delta Q$ .

### **Bibliografia**

BORN, Max. Critical reflections on the traditional exposition of thermodynamics. **Phys. Z**, Berlin, v. 22, n. 218, 249, 282, 1921.

BUCHDAHL, Hans Adolf. **The Concepts of Classical Thermodynamics**. London: Cambridge University Press, 1966.

BRAGA, João. A FORMULAÇÃO AB-INITIO DA SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA. **QUÍMICA NOVA**, Belo Horizonte, v. 21, n. 4, p. 499-503, 1998.

LUSCOMBE, James. **Thermodynamics**. New York: CRC Press, 2018.

DÍAZ, Andrea Antón. **Las ecuaciones de Pfaff**. Sevilla: Universidad de Sevilla, Departamento de Ecuaciones Diferenciales y Análisis Numérico, 2017.

SNEDDON, Ian. **ELEMENTS OF PARTIAL DIFFERENTIAL EQUATIONS**. International student edition. New York: Dover Publications, 2006.

## 2 Noções Fundamentais I

### 2.1 Introdução à teoria da termodinâmica

A termodinâmica clássica é caracterizada por ser uma teoria geral e inerentemente de difícil entendimento quanto às suas ferramentas e conceitos. A termodinâmica clássica aqui tratada lida com sistemas macroscópicos que podem ser estudados em condições que chamaremos de situações de equilíbrio. Segundo Landsberg (2014):

Termodinâmica é um estudo que busca estabelecer relações quantitativas entre variáveis macroscópicas. Essas variáveis descrevem um sistema físico arbitrário, o qual é muito grande comparado às dimensões atômicas, quando esse sistema está em qualquer um de um grande número de estados de equilíbrio. (LANDSBERG, 2014, p. 1).

A termodinâmica clássica se baseia num conjunto de quatro princípios empíricos fundamentais para buscar estabelecer as relações entre essas variáveis macroscópicas que, de início, chamaremos de quantidades termodinâmicas. Relativo a isso, e comparando-a a outras áreas da física, Wilson (1957) aponta que, na termodinâmica clássica, “Nenhuma tentativa é feita para derivar esses princípios de equações que governam o comportamento dos corpos materiais e, nesse aspecto, a termodinâmica difere fundamentalmente da mecânica e do eletromagnetismo” (WILSON, 1957, p. 1). Ou seja, não há uma lei de movimento dos sistemas na termodinâmica clássica.

Nesse sentido, como um exercício de comparação e motivação, Buchdahl (1966) nos lembra que a mecânica clássica estuda o movimento dos corpos materiais sob a influência das suas interações mútuas. Logo, nesse aspecto inicial, a mecânica clássica não difere tanto da termodinâmica clássica. Entretanto, Buchdahl (1966) também nos lembra que, se por um lado em muitos casos a energia de um sistema mecânico é conservada, por outro uma investigação ligeiramente mais profunda revela que a energia mecânica, como definida na mecânica clássica, não é frequentemente conservada em fenômenos naturais. Buchdahl (1966) dá o exemplo de um fluido sofrendo um movimento de agitação dentro de um invólucro rígido e, eventualmente, indo ao repouso.

Nesse exemplo, será verdade que a energia mecânica não foi conservada; mas isso significará apenas que o sistema físico em questão não é um sistema mecânico conservativo. Tradicionalmente, nos referimos a tais sistemas como sistemas mecânicos não conservativos, ou apenas como sistemas mecânicos dissipativos. No entanto, para Buchdahl (1966), no estudo da termodinâmica, é mais apropriado que não chamemos esses sistemas de sistemas mecânicos, pois: (i) em sistemas mecânicos não se pode, descuidadamente, pressupor conceitos ainda a serem definidos (como o de temperatura); (ii) porque é preciso o reconhecimento da existência de sistemas não mecânicos que, por existirem, dão origem à teoria da termodinâmica clássica, uma vez que, algumas das conclusões gerais que são tiradas sobre o comportamento desses sistemas não mecânicos, chamados de sistemas termodinâmicos, vão além das leis que regem o comportamento dos sistemas mecânicos macroscópicos.

Com a caracterização inicial da teoria aqui tratada, o texto que segue pretende se guiar por uma apresentação que objetiva enfatizar o protagonismo do formalismo de Carathéodory na termodinâmica clássica. Para isso, busca-se dar foco nas definições prévias importantes para a termodinâmica clássica e para o estudo da entropia desligada da ideia das máquinas térmicas como forma de apresentação do conteúdo. Por fim, todo o exposto na sequência do presente texto foi extraído, principalmente, de Buchdahl (1966), com contribuições adicionais de Born (1921), Titulaer e Van Kampen (1965), Landsberg (2014), Luscombe (2018), entre outros.

## **2.2 Quantidades termodinâmicas**

Imagine que a energia mecânica de um sistema físico macroscópico varie, e que tanto inicialmente, quanto finalmente, esse sistema se encontre em equilíbrio estático, segundo a visão mecânica de equilíbrio. Logo, essa variação depende apenas do deslocamento relativo das partes componentes do sistema, ou seja, da sua deformação, associada a algum tipo de energia potencial e, conseqüentemente, a algum tipo de trabalho mecânico.

Essa deformação é definida pela mudança nos valores de certas quantidades macroscópicas "deformativas". Essas quantidades são determináveis por medições geométricas diretas, como, por exemplo, alterações no comprimento do sistema, na área, no volume, na orientação ou na posição do seu centro de massa com relação a

um referencial inercial. Essa concepção generaliza a ideia usual de trabalho mecânico tal que, isso será mais bem exemplificado e discutido na seção 3.5.

**Definição 2.2.1:** *Para as quantidades físicas macroscópicas relacionadas as medições geométricas diretas de um sistema físico, como medições de comprimento, área, volume, orientação ou da posição do seu centro de massa em relação a um referencial inercial, damos o nome de quantidades deformativas.*

O ponto central aqui é o seguinte: nesses casos, as mudanças na energia mecânica provocadas pelas interações externas são produzidas inteiramente pelas deformações promovidas no sistema. Contudo, como foi dito anteriormente, a nossa situação geral é diferente; nossos sistemas de interesse não são, apenas, mecânicos. Em um simples exemplo, considere um fluido preenchendo parcialmente um invólucro rígido, como um jarro de barro. Trabalho pode ser feito no fluido, por exemplo, balançando o jarro. Tal que, inicialmente e finalmente, o sistema se encontra em repouso; ou seja, após algum tempo a agitação produzida pelo ato de balançarmos o jarro e, conseqüentemente o fluido em seu interior, terá macroscopicamente cessado. Preliminarmente, para essas situações, iniciais e finais, de repouso do sistema, daremos o nome de condições terminais.

Logo, perceba que algum trabalho foi feito no sistema, ao o balançarmos, porém, nenhuma deformação nele ocorreu, uma vez que não se pôde perceber mudanças nos valores das suas quantidades deformativas. O volume do fluido não mudou, por exemplo. Entretanto, observe que, de fato, o mecanismo de agitação promovido não deve ser considerado como parte das propriedades deformáveis do sistema. Portanto, é motivo de experiência que alguma outra quantidade macroscópica, classificada como não-deformativa, deve ser associada ao sistema com o objetivo de caracterizar as suas condições terminais.

Ou seja, somente quando essa nova quantidade macroscópica é considerada podemos ter uma caracterização completa das condições terminais do sistema. No nosso exemplo, o volume  $x_1$  de fluido no jarro pode ser escolhido como a única quantidade deformativa relevante; a pressão  $x_2$  exercida pelas paredes do jarro no fluido, por outro lado, servirá como a quantidade não-deformativa anunciada.

**Definição 2.2.2:** *Para as quantidades físicas macroscópicas não relacionadas as medições geométricas diretas de um sistema físico, damos o nome de quantidades não-deformativas.*

Observe que, em geral, os sistemas físicos considerados pela termodinâmica clássica não estão envolvidos com quantidades dinâmicas, como a velocidade; ou seja, tanto inicialmente, quanto finalmente, o estudo de tais sistemas se dará em uma situação de equilíbrio estático, ou seja, em situações que observamos condições terminais. Logo, temos interesse no conjunto das quantidades físicas macroscópicas, constituído de quantidades deformativas e não-deformativas, para caracterizar um sistema mais complexo que um sistema puramente mecânico. Assim, à essas quantidades que, como um todo, compõem esse conjunto, dar-se o nome de quantidades termodinâmicas.

**Exemplo 2.2.1** Fonte: Adaptado de (BUCHDAHL, 1975).

Se o sistema é apenas um gás, você consegue pensar em alguma outra quantidade não-deformativa que não a pressão  $P$ ?

**Resposta:** A temperatura  $\theta$  do gás.

### 2.3 Condições terminais

Como exemplificado e discutido na seção anterior, a termodinâmica clássica estuda sistemas físicos que compartilham da propriedade de serem capazes de atingir situações mecânicas de equilíbrio estático. Contudo, como também fora dito, a termodinâmica lida com sistemas físicos mais amplos do que, apenas, sistemas mecânicos. Logo, naturalmente, situações análogas a de equilíbrio estático devem ser consideradas no escopo do estudo das quantidades termodinâmicas. E, como já anunciado, essas situações são as chamadas condições terminais. As condições terminais, por tanto, estendem para a termodinâmica o conceito de equilíbrio estático da mecânica.

**Definição 2.3.1:** *As condições terminais existem quando não se conseguir observar, macroscopicamente, nenhuma variação nas quantidades termodinâmicas do sistema físico.*

Há aqui, no entanto, questões a serem levadas em conta. Esse “conseguir observar” dependerá da nossa própria capacidade e precisão de mensuração

experimental feita sob as quantidades termodinâmicas avaliadas para então estabelecermos, ou não, as condições terminais. Ou seja, a depender da nossa precisão experimental poderemos, ou não, no curso de uma mensuração das quantidades termodinâmicas de interesse, avalia-las em condições terminais. Por outro lado, ironicamente, é a impossibilidade de uma precisão ilimitada dessas mensurações experimentais que permite a termodinâmica clássica existir (SCHROEDER, 1999). Do contrário, se fosse possível realizarmos mensurações experimentais das quantidades termodinâmicas com precisão ilimitada, observaríamos o aparecimento de flutuações nos valores das quantidades, as quais não possibilitariam a existência das condições terminais de forma alguma. Além disso, dada uma perturbação arbitrária em um sistema físico que o retire de uma condição terminal, sempre levará um certo tempo para que o mesmo retorne a uma nova condição terminal. À esse tempo, característico de cada sistema, damos nome de tempo de relaxação (REIF, 2009).

## 2.4 Sistemas termodinâmicos

Se torna natural a seguinte definição para os sistemas físicos que estamos lidando na termodinâmica clássica, do ponto de vista da ideia de quantidades deformativas e não-deformativas.

**Definição 2.4.1:** *Um sistema termodinâmico  $K$  é caracterizado pelo fato de que as condições terminais de  $K$  são definidas por um conjunto finito de  $n$  quantidades termodinâmicas  $x_1, x_2, \dots, x_n$ .*

Por praticidade, daqui para frente, todo sistema termodinâmico estudado será chamado apenas de sistema, com exceções para os casos onde se desejará dar ênfase nessa especificação. Além disso, no intuito de explicitar considerações usualmente feitas a esse nível de apresentação da teoria, porém, por vezes deixadas sem muita clareza por materiais de ensino, apenas estará sob nosso foco os sistemas que não apresentam fricção – formas de atrito – interna relevante. Todo o entorno físico passível de interação com o sistema estudado, e que não faz parte dele, chamamos de vizinhança.

### Exemplo 2.4.1

Um projétil (pense em uma partícula) em queda livre na superfície da Terra é um sistema termodinâmico? Agora, não mais pense em uma partícula, mas em um projétil com alguma

dimensão, em queda livre na superfície da Terra, porém, desconsiderando o atrito com o ar. Esse novo sistema é um sistema termodinâmico? Justifique ambas as respostas.

**Resposta:** No primeiro caso, para uma partícula, não podemos associar nenhuma quantidade não-deformativa, logo, esse não é um sistema termodinâmico. Já, no segundo caso, mesmo mantendo-se o projétil livre de atrito, podemos, agora, associar alguma quantidade não-deformativa a ele, como a sua temperatura  $\theta$ . Logo, nesse caso, o projétil é um sistema termodinâmico.

## 2.5 Equilíbrio Termodinâmico

Relembrando que, por serem situações que estendem o conceito de equilíbrio estático mecânico, as condições terminais permitem a observação experimental das quantidades termodinâmicas de um sistema no curso de uma eventual mudança das mesmas. Então, faz-se natural a seguinte definição.

**Definição 2.5.1** *Se um sistema  $K$  está em uma condição terminal será dito se encontrar em equilíbrio termodinâmico.*

Assim como foi para o caso dos sistemas termodinâmicos, o termo equilíbrio termodinâmico será substituído daqui em diante apenas pelo termo equilíbrio.

## 2.6 Coordenadas termodinâmicas

Em acordo com as definições anteriores, se torna natural a busca por uma caracterização do conjunto finito das quantidades termodinâmicas que caracterizam as condições terminais de um sistema  $K$  e, conseqüentemente, a sua situação de equilíbrio. Pode ser, entretanto, que a escolha dessas quantidades revele uma configuração de redundância, uma vez que podemos, eventualmente, escolher quantidades termodinâmicas já relacionadas entre si. Logo, se for esse o caso, a especificação de uma primeira dessas quantidades, nos dará univocamente a especificação de uma segunda. Dessa forma, faz-se necessário buscar um “conjunto mínimo” das quantidades termodinâmicas para o sistema  $K$ , que não proporcionem essa redundância e, portanto, sejam independentes entre si, para que, assim, possam definir a configuração de  $K$  da forma mais simples possível.

**Definição 2.6.1.** *As  $n$  quantidades termodinâmicas de um sistema  $K$ , que formam qualquer conjunto mínimo de quantidades independentes, são chamadas de coordenadas termodinâmicas de  $K$ .*

Naturalmente, dentro das coordenadas termodinâmicas, enquanto as quantidades deformativas serão referidas agora como coordenadas termodinâmicas, as não-deformativas o serão como coordenadas não-deformativas. Aqui também, de forma geral, as coordenadas termodinâmicas serão meramente chamadas de coordenadas.

## 2.7 Estado termodinâmico

Definida a ideia de coordenadas, podemos definir em seguida o conceito de estado termodinâmico como segue.

**Definição 2.7.1** *Qualquer conjunto particular de valores das coordenadas de um sistema  $K$  é um estado  $\lambda$  de  $K$ .*

Como de costume, o termo estado termodinâmico será encurtado para simplesmente estado. No que diz respeito a essa definição, deve ser mantido em mente que a noção de estado termodinâmico claramente somente faz sentido na presença do equilíbrio. Se as coordenadas de  $K$  forem indicadas por  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , a frase “ $K$  está em tal estado” significa necessariamente que  $K$  está em equilíbrio; ou seja, qualquer coordenada  $x_k$  tem um certo valor fixo e bem definido, para todo  $k$  entre 1 e  $n$ . Não é necessário dizer (exceto por uma questão de ênfase) que  $K$  está em um “estado de equilíbrio”, pois, estritamente falando, isto parece sugerir que existe a noção de um “estado de não equilíbrio”. Ainda assim, esta noção é sem sentido, pois quando  $K$  não está em equilíbrio, algumas das quantidades termodinâmicas dos sistemas (se não todas) não possuem nem valores definidos.

**Exemplo 2.5.1** Fonte: Adaptado de (BUCHDAHL, 1966).

Nenhum conjunto finito de números, destinados a representar a pressão  $P$  de um gás, pode ser a ele atribuído se o gás está em um movimento turbulento dentro de um compartimento. A pressão, nesse caso, como uma grandeza termodinâmica do sistema de interesse, nem ao menos está definida, já que em cada ponto do gás pode haver uma pressão local diferente.

Coerentemente com isso, exceto em circunstâncias especiais, mesmo que um sistema não esteja em equilíbrio no curso de um conjunto sucessivo de mensurações experimentais das suas coordenadas, consideraremos que ele estará em equilíbrio na sua situação inicial e final, após uma perturbação qualquer; isto é, por tratarmos de sistemas termodinâmicos como definimos, esses sempre possuíram condições terminais ao final de uma perturbação qualquer no sistema.

**Bibliografia**

BUCHDAHL, Hans Adolf. **The Concepts of Classical Thermodynamics**. London: Cambridge University Press, 1966.

BUCHDAHL, Hans Adolf. **Twenty Lectures on Thermodynamics**. Oxford: Pergamon Press, 1975.

CALLEN, Hebert. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.

REIF, Frederick. **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**. Long Grove: Waveland Press, 2009.

SCHROEDER, Daniel. **An Introduction to Thermal Physics**. Boston: Addison-Wesley, 1999.

### 3 Noções Fundamentais II

#### 3.1 Espaços representativos

Introduz-se agora a noção de um espaço representativo. Essa concepção é mais usualmente vista de forma mascarada, por exemplo, na forma de diagramas  $P \times V$ , pressão  $\times$  volume. Para tal, considere o conjunto de coordenadas  $x_1, x_2, \dots, x_n$  como definidor do estado  $\lambda$  de um sistema  $K$  tal que, tais coordenadas são, naturalmente, números reais. Assim, o estado  $\lambda$  de  $K$  é agora univocamente associado a um ponto  $\Lambda$ , cujas coordenadas são as próprias coordenadas  $x_1, x_2, \dots, x_n$  definidoras de  $\lambda$ . O conjunto total dos pontos univocamente associados aos estados que  $K$  pode assumir forma um espaço  $n$ -dimensional.

Contudo, o significado da palavra “espaço” nesse contexto não tem nada a ver com o significado de espaço usualmente observado na física. Por exemplo, na mecânica, o espaço de configurações é o espaço que define as trajetórias assumidas pelo sistema na medida em que suas coordenadas de posição mudam com o tempo. Logo, vemos o sistema “se mover” no espaço de configurações. Mas, aqui, nesse espaço em questão, é nos dada a “história das medidas” assumidas pelo sistema representada pela sucessão dos estados que o sistema assume. Não vemos nada “se mover” no espaço que estamos considerando.

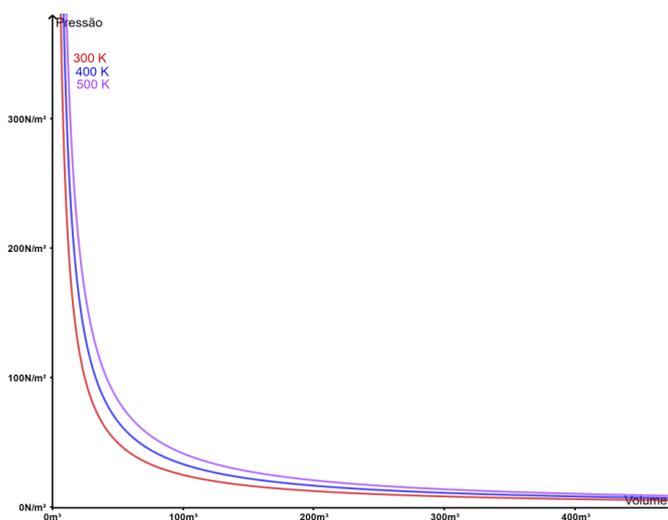
Dessa forma, identifica-se cada estado  $\lambda$  como um ponto desse espaço considerado tal que, cada ponto desse espaço é identificado como  $\Lambda = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ . Quando isso é feito, esse espaço  $n$ -dimensional é chamado de espaço representativo, e é denotado pelo símbolo  $\mathcal{R}_n$ . Agora é possível falar indiscriminadamente de “estados de  $K$ ”, denotados por  $\lambda$ , ou de “pontos do  $\mathcal{R}_n$ ”, denotados por  $\Lambda = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ , sendo o primeiro representado no  $\mathcal{R}_n$  pelo último. Podemos ainda definir uma vizinhança de um dado estado  $e$ , por consequência, seus estados vizinhos nessa vizinhança. O conceito de vizinhança aqui se refere a ideia geométrica de estados (pontos) vizinhos entre si no espaço representativo, e não tem a ver com a noção de vizinhança de um sistema.

A menor distância possível entre os pontos no  $\mathcal{R}_n$ , que são dados pelas coordenadas dos sistemas, terá relação com a precisão experimental empregada para

a mensuração dos valores de tais coordenadas.<sup>10</sup> Por exemplo, ao medirmos as dimensões de um sistema no espaço representativo com uma régua, se o sistema se expandir, assumindo um novo estado, somente seremos capazes de observar alterações nas dimensões do sistema e, portanto, um novo estado, se nossa régua for capaz de medir essa expansão com a precisão que estamos usando pelo uso do espaçamento de medidas que a régua assume. Por último, e naturalmente, o número de coordenadas escolhidas para se estudar um sistema determinará a dimensão do respectivo espaço representativo.

### Exemplo 3.1.1

Para um gás ideal, com as coordenadas que definem seu estado dadas pela dupla pressão, volume,  $(P, V)$ , pode-se construir o seguinte espaço representativo, para diferentes valores da temperatura  $\theta$ , mantida constante:



**Figura 1:** Isothermas de um gás ideal com  $R = 8.31 \text{ J/K mol}$ ,  $N = 1 \text{ mol}$  e para três valores distintos de  $\theta$ . (Fonte: GeoGebra).

Observe que na **Figura 1** se vê um espaço representativo bidimensional, uma vez que a dupla ordenada  $(P, V)$  é suficiente para a caracterização do estado de um gás ideal. A temperatura  $\theta$  foi mantida constante para obtermos as conhecidas isothermas que habitam no “diagrama”  $P \times V$ .

## 3.2 Invólucros adiabáticos e partições

Seja um sistema  $K$  em equilíbrio, contido inteiramente dentro de um invólucro que não precisa ser rígido, mas deve ser impermeável à matéria. Então, é sabido por experiência que pode ser possível perturbar o equilíbrio de  $K$  apenas por fatores

<sup>10</sup> Para mais detalhes ver Buchdahl (1966).

mecânicos. Quando este é o caso, o invólucro é chamado adiabático. Normalmente, fazendo  $K$  entrar em contato com outros corpos, seu equilíbrio inicial geralmente será afetado. Quando outras interações são possíveis, do sistema com sua vizinhança, que não apenas interações que variem as coordenadas deformativas, o invólucro não será mais adiabático, e será chamado de diatérmico.

Chama-se um sistema que está contido em um invólucro adiabático de um sistema adiabaticamente isolado. Esta noção é diferente daquela que faz uso do termo apenas "isolamento", pois o último implica a ausência de todas as interações possíveis com os arredores do sistema. Resumidamente, existem dois tipos de interações possíveis entre um sistema e seus arredores: "mecânicas" e "térmicas"; isolamento adiabático implica a ausência da última<sup>11</sup>.

**Exemplo 3.2.1** Fonte: Adaptado de (BUCHDAHL, 1975).

Considere um sistema consistido de um bloco de ferro no qual trabalho pode ser feito sobre ele não somente comprimindo-o, mas também pela ação de um campo magnético externo. A interação descrita via o campo magnético deve ser considerada mecânica ou térmica?

**Resposta:** Mecânica. De forma simples, podemos pensar na manifestação magnética do ferro sendo realizada pelo movimento dos ímãs microscópicos de sua estrutura interna, devida a presença do campo magnético externo, magnetizando-o.

Dois sistemas estão ou não isolados adiabaticamente um do outro a depender das interações entre eles, que podem ser puramente mecânicas ou não. Se o isolamento adiabático mútuo é fisicamente fornecido por alguma parede divisória material, essa parede ou limitação de contato é chamada de uma partição adiabática. A ideia de partições que limitam também as interações devidas as coordenadas deformativas entre dois sistemas é comumente vinculada a um termo geral, chamado de vínculo termodinâmico, incluindo tanto as partições adiabáticas, quanto as não adiabáticas (CALLEN, 1985). Por fim, convenientemente, dois sistemas podem ser considerados como duas partes componentes de um sistema composto.

---

<sup>11</sup> Observe que não é verdade que interações mecânicas não podem alterar as propriedades térmicas de um sistema. O exemplo simples é o de friccionarmos as mãos em um ambiente frio e sermos capazes de aumentar a temperatura das mesmas dessa forma.

### 3.3 Processos Termodinâmicos

**Definição 3.3.1.** *A passagem de um estado  $\lambda'$  até outro estado  $\lambda''$  (equivalentemente de um ponto representativo  $\Lambda'$  até outro ponto  $\Lambda''$ ) chama-se processo termodinâmico  $\wp$ , e é indicada por  $\wp(\lambda \rightarrow \lambda')$  (equivalentemente  $\wp(\Lambda' \rightarrow \Lambda'')$ ).*

Muitas vezes, para não carregar a notação, apenas será denotado por  $\wp$  um processo, tal que, deve ser entender, em cada contexto, qual estado inicial e final estará sob consideração. Com o advento do espaço representativo, definido como o conjunto dos pontos, ou estados, acessíveis ao sistema, pode-se, naturalmente, ver um processo  $\wp$  de um estado  $\lambda'$  até outro estado  $\lambda''$  como uma curva no  $\mathcal{R}_n$  que conecta  $\Lambda'$  e  $\Lambda''$  por uma sucessão de pontos intermediários. Observe que isso sempre é verdade, desde que tenhamos processos que de fato, em cada uma de suas etapas intermediárias, estejamos passando por estados definidos no espaço representativo. Tais processos são detalhados a seguir.

**Definição 3.3.2.** *Para processos que um sistema  $K$  realiza em que todas as etapas intermediárias são etapas de equilíbrio, dar-se o nome de processos quase-estáticos (LANDSBERG, 2014).*

Geralmente, usam-se os termos “quase-estático” e “reversível” como sinônimos para a designação do tipo de processo dado pela definição acima.<sup>12</sup> O termo “reversível” para os processos quase-estáticos será melhor compreendido mais à frente.

#### Exemplo 3.3.1

Considere uma amostra de gás confinada em um cilindro com um pistão que pode se mover sem atrito. Além disso, vamos considerar que tanto o cilindro quanto o pistão estão adiabaticamente isolados. Podemos comprimir essa amostra de gás através de um processo consistido de colocar grãos de areia sobre o pistão, um a um, lentamente. O pistão irá muito lentamente descer, comprimindo o gás no cilindro. O processo resultante é reversível porque pode ser invertido se retirarmos os grãos de areia um a um, lentamente, na ordem inversa de sua colocação. Além disso, em cada etapa do processo, podemos mensurar de forma global as coordenadas do sistema, ou seja, em cada etapa do processo temos uma situação de equilíbrio.

Observe que, como retratado no **Exemplo 3.3.1**, cada etapa intermediária de um processo quase-estático ocorre numa escala de tempo que permite o

---

<sup>12</sup> Para um maior rigor e distinção feita entre esses dois termos consultar Buchdahl (1966).

estabelecimento do equilíbrio do sistema. Em outras palavras, processos quase-estáticos ocorrem de forma “lenta” quando comparados com o tempo de relaxação do sistema (CALLEN, 1985). Contudo, geralmente, processos naturais ocorrem de forma que o tempo entre suas etapas intermediárias é da ordem do tempo de relaxação dos sistemas. Portanto, geralmente, não é verdade que processos naturais são processos quase-estáticos, pois, são tais que suas etapas intermediárias não são etapas de equilíbrio. Para esses processos damos o nome de processos não-estáticos, ou irreversíveis.

**Definição 3.3.3.** *Para processos que não são quase-estáticos que um sistema  $K$  realiza, dar-se o nome de processos não-estáticos.*

Aqui também, o termo “irreversível” será mais bem compreendido posteriormente. Por fim, em termos do  $\mathcal{R}_n$ , as considerações do não equilíbrio dos processos irreversíveis significam que não há pontos relacionados a tal processo no  $\mathcal{R}_n$ , tirando aqueles relacionados aos estados inicial e final. Portanto, mesmo que o estado inicial e final de um processo irreversível esteja representado como pontos no  $\mathcal{R}_n$ , esses pontos não são conectados por uma curva nesse espaço. Um exemplo de processo irreversível é o movimento turbulento de um gás num compartimento, como descrito no **Exemplo 2.5.1**.

Além disso, para processos que ocorrem com as coordenadas podendo variar tais que, para qualquer coordenada  $x_k$  existe um valor  $x_k + dx_k$  onde,

$$|dx_k| < \epsilon \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (3.3.1)$$

com  $\epsilon$  um número positivo apropriadamente pequeno, damos o nome de processos infinitesimais. O valor de  $\epsilon$  tem a ver com a precisão experimental a qual empregamos para medir a coordenada  $x_k$  e, conseqüentemente, regula, segundo a expressão (3.3.1), os possíveis valores próximos para essa coordenada, a partir de uma valor previamente mensurado da mesma.

Por último, um sistema  $K$  pode se encontrar adiabaticamente isolado durante um processo qualquer. Quando isso ocorrer, o processo ao qual  $K$  estará submetido se chamará de processo adiabático.

### 3.4 Ciclos termodinâmicos

Em muitas situações de interesse da termodinâmica clássica, analisam-se processos que descrevem uma sucessão de estados mais retornam até o estado inicial. Por exemplo, esse comportamento é típico de sistemas que se utilizam das leis da termodinâmica para converter formas de energia térmica em trabalho, como máquinas térmicas. Para esses processos, que retornam ao estado inicial de onde o sistema partiu damos o nome de processos cíclicos, ou apenas ciclos termodinâmicos.

**Definição 3.4.1.** *Processos que partem de um estado  $\lambda$  e retornam a  $\lambda$  passando por uma sucessão de outros estados são chamados de processos cíclicos.*

Perceba que um ciclo pode tanto ser um ciclo devido a um processo reversível, chamado de ciclo reversível, quanto um ciclo devido a um processo irreversível, chamado de ciclo irreversível. Para fixar as ideias, em um espaço representativo em 3 dimensões, um ciclo reversível aparece como uma curva fechada nesse espaço, enquanto um ciclo irreversível, assim como o próprio processo irreversível, não pode ser visualizados dessa forma.

#### Exemplo 3.4.1

O ciclo de Carnot é um ciclo reversível particular de processos. É composto por dois processos que mantem a temperatura do gás constante, chamados isotérmicos, e de dois processos adiabáticos, completando o ciclo. Foi descrito e analisado pelo engenheiro francês Sadi Carnot, em 1824, em seus estudos sobre as máquinas térmicas; dispositivos que usam de ciclos termodinâmicos para a produção de trabalho útil. O funcionamento e as implicações do ciclo de Carnot são uma das decorrências mais interessantes da segunda lei da termodinâmica.

### 3.5 Sistemas padrão

Se faz necessária uma melhor especificação das características dos sistemas estudados pela termodinâmica clássica, e que são aqui observados, começando pela descrição dos sistemas mais simples, chamados de sistemas padrão. São esses sistemas simples que estudaremos aqui, uma vez que os resultados obtidos a partir desses sistemas se generalizam para sistemas mais complexos. Logo, para o objetivo desse texto, é interessante que se definam as características desses sistemas padrão em estudo<sup>13</sup>. A primeira característica desses sistemas é a de preservarem o número

---

<sup>13</sup> Essas características dos sistemas em estudo são adotadas de forma implícita por vários livros didáticos de termodinâmica clássica. Mais claramente, vê-se tais características explicitamente no que é apresentado em Callen (1985) para os sistemas apresentados.

de partículas que os compõem. Ou seja, são sistemas cuja matéria se mantém constante. Outras características de um sistema padrão  $K$ , são:

- i. apenas uma das  $n$  coordenadas termodinâmicas de  $K$  é uma coordenada não-deformativa;
- ii. em  $K$  não há substâncias cujas propriedades dependem dos processos anteriores realizados pela substância;
- iii. em  $K$  não há substâncias cujas propriedades envolvem efeitos de tensões superficiais;
- iv. em  $K$  não há substâncias cujas propriedades são afetadas por interações de longo alcance entre as diferentes partes de  $K$ ;
- v. durante um processo quase-estático entre dois estados,  $\lambda^*$  e  $\lambda^{**}$ , o trabalho feito por  $K$ , sendo  $x_1$  a única coordenada não-deformativa, das  $n$  coordenadas de  $K$ , é dado por

$$W = \int_{\Lambda^*}^{\Lambda^{**}} \sum_{k=2}^n P_k dx_k. \quad (3.5.1)$$

Onde a integral da expressão (3.5.1) é avaliada por algum caminho que conecta os estados inicial e final  $\lambda^*$  e  $\lambda^{**}$ ; a soma sob os termos  $P_k dx_k$  considera apenas as coordenadas deformativas  $x_2, \dots, x_n$ , desprezando a coordenada não-deformativa. O valor da integral para o trabalho, em geral, depende do caminho escolhido para conectar os estados  $\lambda^*$  e  $\lambda^{**}$ , o que, em paralelo com a mecânica, ocorre pois o sistema  $K$  que realiza esse trabalho não é um sistema conservativo; os produtos  $P_k dx_k$  expandem nossa concepção de trabalho que, na mecânica, estava vinculada apenas a  $\mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$ , com  $\mathbf{F}$  representando a força que um sistema sofre, ou realiza, produzindo uma certa variação  $d\mathbf{r}$  na posição do sistema ao qual essa força  $\mathbf{F}$  foi aplicada. As funções  $P_k$  são, também por analogia com o caso do trabalho mecânico, chamadas de forças generalizadas, e são funções que dependem de todas as coordenadas de  $K$ ,  $P_k = P_k(x_1, \dots, x_n)$ . Observe que, com isso, a soma de produtos  $P_k dx_k$  dada pelo trabalho  $W$  constitui uma Pfaffiana em  $n$  variáveis, conforme o **Capítulo 1**.

Aparentemente, a única característica que não parece tão imediatamente compreensível é a característica v). A característica i) é natural, pois, escolhendo a temperatura de  $K$  como uma coordenada não-deformativa, sistemas com mais de uma coordenada não-deformativa poderiam contar com mais de um valor bem definido

para a temperatura, tais que esses valores diferentes estariam relacionados a diferentes partes do sistema. Por exemplo, seja um sistema composto e isolado adiabaticamente, formado por duas partes, delimitadas entre si por uma partição também adiabática. Esse sistema composto, mantido assim, não entrará em equilíbrio com relação a temperatura, uma vez que a partição adiabática não permite que tenhamos um único valor para temperatura, observando a partição adiabática dos sistemas componentes. Ou seja, se i) não fosse aplicada poderíamos ter sistemas que não entram em equilíbrio com relação a temperatura. Mais à frente chamaremos esse equilíbrio de equilíbrio térmico. Muitos dos resultados que seguirão vem da possibilidade de sempre alcançarmos o equilíbrio térmico para um dado sistema, daí a necessidade de i).

A característica ii) vem do objetivo de evitarmos comportamentos não usuais de algumas substâncias<sup>14</sup>. As características iii) e iv) são naturais na medida em que excluem aqui efeitos mais particulares a respeito da constituição de cada sistema, e das substâncias das quais eles são feitos. Um exemplo de algo diferente da característica iv) seriam sistemas de dimensões astronômicas, cujas massas das partes componentes do sistema são tais que há uma interação gravitacional mútua não desprezível entre elas.

Por último, a característica v) expande a nossa visão de trabalho, ao associar essa quantidade com produtos do tipo  $P_k dx_k$ . É importante que se atente, com a relação a característica v) que: 1) à cada coordenada deformativa  $x_k$  está associada uma força generalizada  $P_k$  e, conseqüentemente, um “tipo” de trabalho dado pelo produto  $P_k dx_k$  que, como era de se esperar, 2) a integral que fornece o valor do trabalho, em geral, depende da trajetória escolhida para ser avaliada, uma vez que os sistemas termodinâmicos são, por definição, sistemas não-conservativos. Essa última conclusão nos informa que, no geral, o trabalho  $W$  não constitui uma diferencial exata. Assim, como anunciado anteriormente, a Pfaffiana que dá o trabalho  $W$  constitui, em geral, uma diferencial inexata, e, então, infinitesimalmente é representada por  $\delta W$ .

---

<sup>14</sup> Mais detalhes sobre esse assunto podem ser observados em Buchdahl (1966, p. 20).

### Exemplo 3.5.1

Os produtos  $P_k dx_k$  que aparecem na expressão do trabalho envolvem grandezas não imediatamente reconhecidas como sendo de caráter mecânico, para diferentes sistemas termodinâmicos. Além do produto  $PdV$ , para o trabalho termodinâmico relacionado a coordenada do volume  $V$  do sistema, e a sua respectiva força generalizada a pressão  $P$ , conforme o **Exemplo 3.5.2**, podemos observar outros produtos  $P_k dx_k$  que podem compor as parcelas do trabalho termodinâmico. Por exemplo, como as coordenadas deformativas  $x_k$  de um sistema no produto  $P_k dx_k$  podemos ter a magnitude da magnetização  $\mathcal{M}$  e a magnitude da polarização  $\mathcal{P}$  do sistema tal que, assim, teremos como respectivas forças generalizadas  $P_k$  a magnitude do campo magnético  $\mathbf{B}$  e a magnitude do campo elétrico  $\mathbf{E}$  aplicado ao sistema.

### Exemplo 3.5.2

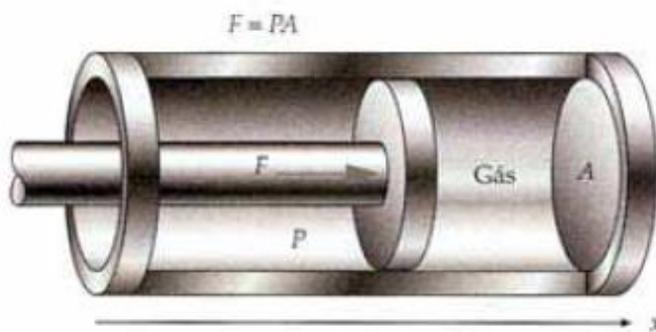
Gases ideais modelam aproximadamente bem a maioria dos gases reais para condições de temperatura e pressão atmosféricas normais. O modelo do gás ideal apenas começa a falhar no limite de baixas temperaturas ou altas pressões, quando forças intermoleculares e o tamanho molecular tornam-se importantes (REIF, 2009). Os gases ideais obedecem à equação de estado empírica:

$$PV = \nu R\theta,$$

onde  $P$  é a pressão,  $\theta$  é a temperatura,  $V$  o volume,  $\nu$  é o número de mols do gás, que é mantido fixo aqui, e  $R$  é uma constante. Além disso, a energia dos gases ideais somente depende da temperatura  $\theta$  do gás. No caso do gás ideal, a única coordenada deformativa relevante é o volume  $V$ . Logo, a expressão para o trabalho  $W$  que um gás ideal realiza durante um processo quase-estático entre dois estados,  $\lambda^*$  e  $\lambda^{**}$ , é dada por:

$$\int_{\lambda^*}^{\lambda^{**}} P_V dV.$$

Agora observe que a quantidade  $P_V$ , além de ter dimensão de pressão, de fato é a pressão relacionada a variação infinitesimal de volume  $dV$  do gás ideal que produz o trabalho infinitesimal  $\delta W$ . Com efeito, considere um gás ideal confinado num cilindro adiabaticamente isolado com um pistão móvel, sem atrito, conforme a **Figura 2**. Se o pistão se move por uma quantidade  $dx$  de deslocamento infinitesimal para a esquerda indicando a expansão do gás no cilindro, o volume do gás varia de  $dV = A dx$ , onde  $A$  é área do pistão móvel. O gás exerce uma força de magnitude  $F$  sobre o pistão para se expandir, que pode ser escrita como o produto da pressão  $P$  sobre o pistão com a área do pistão. O trabalho infinitesimal realizado pelo gás sobre o pistão nesse processo é então  $\delta W = P_V dV = F dx = P A dx = P dV$ .



**Figura 2:** Expansão do gás confinado no cilindro de pistão móvel. Fonte: (TIPLER. MOSCA., 2009).

### 3.6 Funções de estado

Como visto na seção anterior, o conceito expandido de trabalho  $W$  na termodinâmica clássica é concebido como uma Pfaffiana na forma:

$$\delta W = \sum_{k=2}^n P_k dx_k. \quad (3.6.1)$$

Onde, na expressão (3.6.1), as funções  $P_k$ , as forças generalizadas, são funções de todas as  $n$  coordenadas do sistema  $K$  em consideração,  $P_k = P_k(x_1, \dots, x_n)$ . Logo, o trabalho  $W$  que  $K$  poderá realizar, ou sofrer, também será uma quantidade que depende de todas as  $n$  coordenadas de  $K$ . Entretanto, como também já fora dito, o trabalho  $W$  não constitui um diferencial exata e, portanto, não varia em geral com dependência exclusiva dos estados inicial e final no curso de um processo, e seu infinitésimo é representado por  $\delta W$  ao invés de  $dW$ . Assim, para avaliarmos o trabalho  $W$  que um sistema  $K$  realiza, ou sofre, precisamos, em geral, dizer também qual foi o processo executado por  $K$ . Matematicamente, precisamos dizer qual é o caminho de integração utilizado para o trabalho  $W$  ser avaliado.

Entretanto, se o trabalho  $W$  constituísse uma Pfaffiana que representa uma diferencial exata, seria verdade também que o valor da sua variação não dependeria do processo particular escolhido, dependendo unicamente dos estados inicial e final do processo. Logo, se fosse esse o caso,  $W$  seria uma quantidade termodinâmica que depende das  $n$  coordenadas escolhidas para descrever um sistema  $K$ , e também varia apenas com dependência dos estados inicial e final no curso de um processo. Quantidades termodinâmicas assim existem na termodinâmica clássica, e são chamadas de funções de estado. Um exemplo característico de uma função de estado na termodinâmica clássica é a energia  $E$  de um sistema.

**Definição 3.6.1.** *Quantidades termodinâmicas que são funções de todas as coordenadas que definem o estado e cuja variação apenas depende dos estados inicial e final do processo realizado são chamadas de funções de estado.*

**Exemplo 3.6.1**

Talvez o exemplo mais importante de uma função de estado na termodinâmica clássica seja o da entropia absoluta  $\mathcal{S}$  de um sistema. Além disso, outra quantidade termodinâmica que é uma diferencial inexata como o trabalho  $W$ , ou seja, outra quantidade termodinâmica que não representa uma função de estado, é o calor  $Q$  que um sistema pode absorver, ou ceder, no curso de um processo. Esses conceitos, bem como o conceito de energia, serão tratados mais à frente.

**Exemplo 3.6.2**

Veremos que a função de estado entropia absoluta  $\mathcal{S}$  de um sistema  $K$  poderá expressar  $K$  em função das coordenadas  $E$  e  $V$ , a energia e o volume de  $K$ , respectivamente. Assim,  $\mathcal{S} = \mathcal{S}(E, V)$ , com a energia  $E$  sendo a coordenada não-deformativa de  $K$ . Logo, a diferencial total de  $\mathcal{S}$  pode ser escrita como:

$$d\mathcal{S} = \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial E} dE + \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V} dV.$$

Veremos também que as quantidades  $\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial E}$  e  $\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V}$ , através das leis da termodinâmica, são, respectivamente,  $\frac{1}{T}$  e  $\frac{P}{T}$ . Onde  $T$  e  $P$  são a temperatura absoluta e a pressão do sistema, respectivamente. Para as equações abaixo, que expressam a temperatura absoluta e a pressão do sistema  $K$  por meio das derivadas parciais da função de estado entropia  $\mathcal{S}$ , daremos o nome de equações de estado térmica e mecânica, respectivamente:

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial E} = \frac{1}{T} \qquad \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V} = \frac{P}{T}$$

A relação entre a temperatura  $\theta$  como vinha sendo aqui tratado e a temperatura absoluta  $T$  de um sistema será discutida no próximo capítulo.

**Exercícios**

**3.1.** O que podemos dizer sobre a diferencial  $df$  de uma função de estado  $f$  quando um sistema atinge uma situação de equilíbrio?

**3.2.** Argumente a respeito de como se dá a variação de uma função de estado em um ciclo termodinâmico reversível. E se o ciclo for irreversível?

**Bibliografia**

BUCHDAHL, Hans Adolf. **The Concepts of Classical Thermodynamics**. London: Cambridge University Press, 1966.

BUCHDAHL, Hans Adolf. **Twenty Lectures on Thermodynamics**. Oxford: Pergamon Press, 1975.

CALLEN, Hebert. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.

LANDSBERG, Peter. **Thermodynamics and Statistical Mechanics**. New York: Dover Publications, 2014.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física Para Cientistas e Engenheiros. Mecânica, Oscilações e Ondas, Termodinâmica - Volume 1**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

## 4 Lei Zero e Primeira Lei da Termodinâmica

### 4.1 Lei Zero

Para se discutir a lei zero é necessário se discutir antes o conceito de equilíbrio térmico. Sejam dois sistemas  $K_A$  e  $K_B$  postos juntos a interagir dentro de um invólucro adiabático formando um sistema composto  $K_C$ . Como não existem partições adiabáticas entre os sistemas  $K_A$  e  $K_B$ , o equilíbrio será atingido para o sistema composto  $K_C$  e, então, poderemos associar a  $K_C$  no equilíbrio uma quantidade não-deformativa  $\theta$ . A coordenada  $\theta$  é então chamada de temperatura empírica do sistema  $K_C$  e quando isso acontece dizemos que  $K_A$  e  $K_B$  estão em equilíbrio térmico, ou seja, possuem ambos o mesmo valor para a coordenada  $\theta$  (LANDSBERG, 2014). Vale destacar que, atingido o equilíbrio termodinâmico, vários serão os tipos de diferentes de equilíbrio que poderemos notar em  $K_C$ , a depender das quantidades que podem variar em  $K_A$  e  $K_B$  até esse equilíbrio ser atingido; podemos ter, por exemplo, o equilíbrio mecânico, relacionado a pressão, e o equilíbrio químico, relacionado ao potencial químico do sistema.

**Lei Zero:** *Se um sistema A está em equilíbrio térmico com um sistema B e o mesmo sistema B está em equilíbrio térmico com outro sistema C, então A está em equilíbrio térmico com C.*

A temperatura empírica  $\theta$  de um sistema é a grandeza que caracteriza o equilíbrio térmico. Um exemplo é a medição da temperatura por um termômetro constituído de uma coluna de mercúrio. Esse termômetro é, em geral, composto por um bulbo com uma coluna de mercúrio graduada com marcações na direção do bulbo. Essas marcações levam em conta como o mercúrio se dilata, graças a agitação das suas moléculas, na medida em que a temperatura empírica aumenta. Associa-se, assim, a cada marcação dessa coluna de mercúrio um valor correspondente para a temperatura empírica. Logo, quando alcançado o equilíbrio térmico entre o bulbo e o corpo que se deseja aferir a temperatura empírica, a coluna de mercúrio dilatada indicará o valor da temperatura empírica correspondente ao quanto a coluna de mercúrio se dilatou. A dilatação térmica e o uso do mercúrio para tal procedimento levam em conta a relativa grande dilatação do mercúrio com pequenas variações da sua temperatura empírica, o que pode ser verificado em um tubo pequeno que contém o mercúrio. Quase todas as escalas de temperatura, como as escalas Celsius e

Fahrenheit, medem a temperatura empírica. A escala Kelvin se distingue das demais por mensurar a temperatura chamada de temperatura absoluta  $T$  de um sistema. A diferença para as outras escalas e a importância da escala Kelvin serão discutidas mais à frente tal que, em momentos em que essa distinção entre as escalas de temperatura não seja imprescindível será mencionada essa grandeza, apenas, pelo nome temperatura.

## 4.2 Primeira Lei

Na física buscamos leis de conservação. Isso se deve, basicamente, por dois motivos. O primeiro, são numerosos os casos de grandezas físicas que apresentam o comportamento de preservação da sua magnitude total ao decorrer de um processo, a partir de mensurações experimentais. O segundo, essas grandezas expressam diretamente características permanentes do mundo, onde a conservação de uma quantidade física é sinônimo da sua constância no tempo, isso facilita dramaticamente a análise e a formalização dos problemas de uma teoria. Por exemplo, na mecânica clássica as componentes do momento linear total de um conjunto isolado de partículas são conservadas, ou seja, elas têm os mesmos valores antes e depois dessas partículas terem sofrido colisões. Da mesma forma, a energia total deste sistema é conservada, desde que o sistema seja puramente mecânico, ou seja, as colisões sejam elásticas.

A importância de tais quantidades conservadas reside na sua disponibilidade, mesmo quando o histórico detalhado do sistema é desconhecido. Como observado anteriormente, quando um sistema não é conservativo o trabalho realizado pelas forças externas reaparece como energia de movimento, ou então é representado pela ocorrência de deformações elásticas. Quando a energia cinética e as deformações elásticas desaparecem, o trabalho que originalmente os produziu é recuperado. A energia é, portanto, conservada, desde que se atribuam a corpos elasticamente deformados uma energia potencial igual ao trabalho realizado na produção de suas deformações. Isso deve ser entendido no sentido um pouco mais geral. Que a energia total, ou seja, a soma da energia cinética e da energia potencial de um sistema mecânico, muda com qualquer interação com a vizinhança por uma quantidade igual ao trabalho realizado por essa vizinhança sobre o sistema. Em particular, é constante quando o sistema como um todo é conservativo, ou seja, puramente mecânico.

Quando não há ação mecânica em um sistema, sua energia pode parecer não ser conservada. É assim, por exemplo, quando um corpo rígido está se movendo em um campo gravitacional. Nesse caso, é possível atribuir ao sistema outro tipo de energia potencial que depende da sua posição no campo, de tal maneira que, mais uma vez, sua energia total será conservada. A questão crucial em jogo aqui é que é preciso definir novas quantidades físicas, consideradas como “formas de energia”, para serem capazes de manter válida uma lei de conservação formulada anteriormente sob circunstâncias mais restritivas. De acordo com as observações do **Capítulo 2**, é a existência de sistemas não conservativos que motivam a teoria termodinâmica em primeira instância. Contudo, a disponibilidade de uma lei de conservação para a energia é uma característica tão desejável de uma teoria que surge imediatamente a questão de saber se afinal podemos, ou não, ser capazes de atribuir a um sistema termodinâmico uma energia que é conservada, pelo menos em uma classe restrita de processos.

Entre as possíveis classes restritas de processos aos quais se pode esperar ser relevante a busca de uma lei de conservação motivada anteriormente, a dos processos adiabáticos imediatamente vem à mente. É preciso refletir apenas que o isolamento adiabático de um sistema  $K$ , em um aspecto, restaura seu caráter mecânico, na medida em que (por definição) todas as interações entre ele e sua vizinhança se restringem a serem mecânicas, ou seja, dadas pelas coordenadas deformativas. Portanto, é natural estudar o trabalho  $W$  realizado por  $K$  em um processo adiabático entre estados  $\lambda$  e  $\lambda'$  arbitrários. Esses processos podem ocorrer de qualquer maneira, seja ela qual for. Isto é, eles certamente não precisam ser reversíveis. Os resultados de muitas experiências a esse respeito, então, encontram a seguinte conclusão, que identifica-se também como o princípio experimental de Joule:

**Primeira Lei:** *O trabalho  $W$  realizado por um sistema  $K$  em um processos adiabático depende apenas de seus estados inicial e final,  $\lambda$  e  $\lambda'$ .*

Isso é exatamente análogo ao caso puramente mecânico, onde existia uma função chamada energia que também representava o fato do trabalho das forças externas apenas depender dos estados inicial e final. Esse resultado para um sistema puramente mecânico, que dele decorria a conservação dessa quantidade chamada

energia, era o teorema do trabalho e da energia cinética. Então, matematicamente, o enunciado da primeira lei pode ser estabelecido como:

$$W(\lambda \rightarrow \lambda') = -(E(\lambda') - E(\lambda)). \quad (4.2.1)$$

Onde  $E$  é uma função de estado que expressa o fato de  $W$  somente depender dos estados inicial e final no curso de um processo adiabático. Deixa-se claro que  $W$ , por si só, não é uma função de estado, como previamente discutido na seção 3.6. Contudo, no curso de um processo adiabático,  $W$  se torna a função de estado  $E$ , assim como diz a primeira lei da termodinâmica. O sinal de menos na equação (4.2.1) é apenas uma convenção que diz que quando  $W$  é feito pelo sistema na vizinhança, a variação em  $E$  é negativa, e quando o  $W$  é feito pela vizinhança sobre o sistema, a variação em  $E$  é positiva. A equação (4.2.1) pode ser reescrita mais resumidamente como

$$W = -\Delta E, \quad (4.2.2)$$

onde o símbolo  $\Delta$  é utilizado no sentido usual, já que  $E$  é uma função de estado. Os símbolos  $\lambda$  e  $\lambda'$  dos estados inicial e final do processo estudado podem ser suprimidos, uma vez que sabemos quais são esses estados de ante mão. Assim, a primeira lei da termodinâmica associa diretamente a qualquer sistema  $K$  uma quantidade termodinâmica  $E$ , chamada energia, que é uma função de estado e que sua variação fornece, no curso de um processo adiabático, o trabalho envolvido nesse processo com respeito a  $K$  e sua vizinhança.

Mas ainda não chegamos à expressão geral para a primeira lei da termodinâmica em termos de um sistema  $K$ . Já que, considerando o caso de um processo adiabático, restringimos as interações do sistema estudado a interações puramente mecânicas. Restringindo assim o caráter de  $K$  a um sistema mecânico. No caso em que removemos a condição de um processo adiabático, tendo agora um processo qualquer, não vai mais ser verdade que  $W + \Delta E = 0$ . Pois, agora, deve entrar nessa relação outra quantidade termodinâmica, que será denotada por  $Q$  e que ocorre para dar conta do caso em que  $W \neq -\Delta E$ , ou seja, quando o processo não é adiabático. Assim, a quantidade termodinâmica  $Q$  se caracteriza como uma quantidade inerentemente térmica, além disso, o valor de  $Q$  depende do processo executado, assim é o valor de  $W$ . Dito de outro modo, assim como  $W$ ,  $Q$  não é uma

função de estado. A quantidade  $Q$  passará agora a ser chamada de calor, e deve ser entendida como sendo apenas outra forma de energia, assim como é o trabalho. Também,  $Q > 0$  significa calor absorvido pelo sistema a partir da vizinhança, e  $Q < 0$  significa calor cedido pelo sistema para a vizinhança. Então, temos

$$Q = W + \Delta E. \quad (4.2.3)$$

A expressão (4.2.3), é a expressão geral da primeira lei da termodinâmica, e quer dizer que: o calor absorvido por K, em qualquer processo, específica, entre estados dados, a diferença entre o trabalho realmente feito por K neste processo e o trabalho que teria sido feito se o processo entre os estados dados fosse adiabático. Dessa forma, processos adiabáticas de um sistema K são caracterizadas pela ausência de transferência de calor de, ou, para K. Ainda, para processos infinitesimais, a primeira lei da termodinâmica é escrita como,

$$\delta Q = \delta W + dE. \quad (4.2.3)$$

Ou seja, como era de se esperar, assim como  $W$ , o calor  $Q$  também recebe a notação  $\delta$  ao tomarmos o seu infinitésimo, pois, também configura uma quantidade termodinâmica que não é uma função de estado. Portanto, o calor  $Q$  também constitui uma forma diferencial Pfaffiana que é uma diferencial inexata. Observe que, para um processo adiabático, e que não há trabalho envolvido entre o sistema e a vizinhança, a equação (4.2.2) nos diz que a energia do sistema se conserva. Temos, então, nossa lei de conservação da energia. Sumarizando: calor e trabalho são ambas formas diferentes de energia, as quais um sistema pode adquirir ou perder com relação a sua vizinhança, podendo uma forma ser convertida na outra e vice-versa, e com o calor sendo uma forma de energia essencialmente devida a interações térmicas.

#### Exemplo 4.2.1

Calcule o trabalho relacionado com a expansão isotérmica entre o volume inicial  $V_i$  até o volume final  $V_f$  de um sistema constituído de um gás ideal, e interprete o resultado segundo a primeira lei da termodinâmica. Considere um processo isotérmico como aquele em que a temperatura se mantém constante. Considere também constante o número de mols do gás.

**Resposta:** Vale a equação de estado empírica do gás ideal, conforma a expressão  $PV = \nu R\theta$  no **Exemplo 3.5.2**. Além disso, sendo o trabalho  $W = \int PdV$ , temos:

$$W = \int PdV.$$

Utilizando da equação de estado empírica do gás ideal, fazendo  $P = \frac{\nu R\theta}{V}$  e integrando entre os limites relacionados a expansão de  $V_i$  até  $V_f$ , obtemos:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{\nu R\theta}{V} dV = \nu R\theta \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = \nu R\theta \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

Agora, uma vez que para um gás ideal a energia somente depende da temperatura, ou seja, com  $E = E(\theta)$ , então, para um processo isotérmico:

$$\Delta E = 0.$$

Logo, pela primeira lei da termodinâmica, durante uma expansão isotérmica de um gás ideal:

$$W = Q = \nu R\theta \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

Por fim, considere dois sistemas  $K_A$  e  $K_B$  tais que sejam mantidos em contato entre si e estejam sujeitos inicialmente a interações puramente mecânicas; isto é, estejam separados por uma partição adiabática. Suponha em seguida que os sistemas  $K_A$  e  $K_B$  são conjuntamente postos em um invólucro adiabático e, assim, componham um sistema composto maior  $K_C$ . No intuito de observarmos a propriedade aditiva da energia, vemos que a equação (4.2.2) descreve a energia, apenas, em termos da sua variação para um processo adiabático. Sendo assim, para o sistema composto  $K_C$  durante um processo qualquer, considerando-o um sistema isolado adiabaticamente, temos,

$$W_C = W_A + W_B. \quad (4.2.4)$$

Na equação (4.2.4) o trabalho  $W_A$  é o trabalho relacionado com a mudança das coordenadas de deformação do subsistema  $K_A$ , o trabalho  $W_B$  é o trabalho relacionado com a mudança das coordenadas de deformação do subsistema  $K_B$  e o trabalho  $W_C$  é o trabalho relacionado com a mudança das coordenadas de deformação do sistema composto  $K_C$ . Substituindo a equação (4.2.2) na equação (4.2.4), temos

$$\Delta E_C = \Delta E_A + \Delta E_B. \quad (4.2.5)$$

Observe que, assim como na mecânica clássica, somente será útil o valor da variação da energia de um sistema, uma vez que, independente da escolha do referencial para o “zero da energia”, o mesmo valor para a variação da mesma irá permanecer. Logo, escolhendo um estado de referência para uma constante de energia inicial apropriada em  $\Delta E_C$ , teremos

$$E_C = E_A + E_B, \quad (4.2.6)$$

Isso demonstra a aditividade da energia. Agora, perceba que podemos retirar a restrição do vínculo adiabático na equação (4.2.6), uma vez que a primeira lei da termodinâmica, dada na equação (4.2.3), nos garante a existência da função de estado energia para um sistema geral. Logo, como consequência, vale também que para os sistemas  $K_A$  e  $K_B$  em contato e sujeitos a interações também térmicas, compondo um sistema  $K_C$ , vale

$$Q_C = Q_A + Q_B. \quad (4.2.7)$$

Onde, na igualdade (4.2.7),  $Q_A$  e  $Q_B$  são as quantidades de calor, respectivamente, relacionadas com as interações térmicas dos sistemas A e B entre si mesmos, e  $Q_C$  é a quantidade de calor relacionada a interação térmica entre o sistema composto  $K_C$  e a vizinhança.

### 4.3 Aplicações simples da Primeira Lei

Trataremos aqui de algumas aplicações simples para a primeira lei da termodinâmica.

**Capacidade térmica e calor específico** Fonte: Adaptado de (TIPLER. MOSCA., 2009)

A capacidade térmica a volume constante  $C_V$  de um objeto é a constante de proporcionalidade entre o calor  $Q_V$  recebido, ou cedido, pelo sistema e a variação correspondente de temperatura do sistema, dado o volume do sistema, mantido constante. Ou seja,

$$C_V \equiv \frac{Q_V}{\Delta\theta}, \quad (4.3.1)$$

onde a capacidade térmica a volume constante  $C_V$  é medida em unidades de energia por grau ou energia por Kelvin. A palavra “capacidade” neste contexto pode ser enganosa, pois sugere uma analogia com a capacidade que um balde possui de conter certa quantidade de água. A analogia é falsa; você não deve pensar que um sistema “contém” calor ou possui uma capacidade limitada de absorver calor. É possível transferir uma quantidade ilimitada de energia na forma de calor para um sistema, contanto que uma diferença de temperatura seja mantida entre o sistema e

a sua vizinhança, por exemplo. É claro, porém, que o sistema pode fundir ou evaporar no processo, ou seja, pode ocorrer uma transição de fase.

Dois sistemas feitos do mesmo material (mármore, digamos) têm uma capacidade térmica a volume constante que é proporcional à sua massa. Assim, é conveniente definir a “capacidade térmica a volume constante por unidade de massa”, ou calor específico a volume constante  $c_V$ , que se refere não a um sistema, mas a massa unitária do material do qual o sistema é feito. Nesse caso, a equação (4.3.1) se torna,

$$Q_V = c_V m \Delta\theta. \quad (4.3.2)$$

A determinação da capacidade térmica a volume constante de uma substância fornece informações sobre a energia, que está relacionada à sua estrutura molecular. Para todas as substâncias que se expandem quando aquecidas, a capacidade térmica a pressão constante  $C_p$  é maior do que a capacidade térmica a volume constante  $C_V$ . Se calor é absorvido por uma substância à pressão constante, a substância se expande e realiza trabalho positivo sobre a vizinhança. Portanto, é preciso mais calor para se obter uma dada variação de temperatura à pressão constante do que para se obter a mesma variação de temperatura quando o volume é mantido constante. A expansão é geralmente desprezível para sólidos e líquidos e, portanto, para eles  $C_p \approx C_V$ . Mas um gás, quando aquecido à pressão constante, expande-se rapidamente e realiza uma quantidade significativa de trabalho, o que faz com que  $C_p - C_V$  não seja desprezível.

Se calor é absorvido por um gás a volume constante, nenhum trabalho é realizado, logo, a quantidade de calor transferida para o gás é igual ao aumento de energia do gás. Retomando, tomando o limite em que  $\Delta\theta$  vai a zero, podemos definir, equivalentemente à equação (4.3.1):

$$C_V \equiv \frac{\delta Q_V}{d\theta}. \quad (4.3.3)$$

Como  $W = 0$ , pois,  $dV = 0$ , temos, da primeira lei da termodinâmica,

$$dE = \delta Q_V - \delta W = \delta Q_V. \quad (4.3.4)$$

Logo, por se tratar de um gás ideal, a energia somente depende da temperatura,

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial \theta} \right)_V d\theta = \delta Q_V. \quad (4.3.5)$$

Logo, obtemos,

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial \theta} \right)_V. \quad (4.3.6)$$

Vamos, agora, calcular a diferença  $C_P - C_V$  para um gás ideal. Da definição análoga para  $C_P$ , a quantidade de calor transferido para o gás à pressão constante, temos,

$$C_P \equiv \frac{Q_P}{\Delta \theta}. \quad (4.3.7)$$

Novamente, da primeira lei,

$$\Delta E = Q_P - W = Q_P - P\Delta V = C_P\Delta\theta - P\Delta V. \quad (4.3.8)$$

Isolando  $C_P\Delta\theta$  e tomando o limite de quando  $\Delta\theta$  vai a zero,

$$C_P d\theta = dE + PdV. \quad (4.3.9)$$

Substituindo a equação (4.3.6) na equação (4.3.9),

$$C_P d\theta = C_V d\theta + PdV. \quad (4.3.10)$$

Lembrando da equação de estado empírica para o gás ideal e tomando a diferencial dos dois lados, temos uma relação entre  $PdV$  e  $d\theta$ ,

$$PdV + VdP = \nu R d\theta, \quad (4.3.11)$$

Fazendo  $dP = 0$  para um processo à pressão constante e substituindo na equação (4.3.10),

$$C_P d\theta = C_V d\theta + \nu R d\theta. \quad (4.3.12)$$

Ou seja,

$$(C_P - C_V)d\theta = \nu R d\theta, \quad (4.3.13)$$

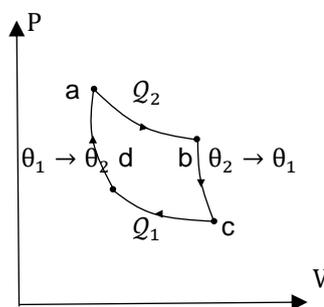
$$C_P = C_V + \nu R, \quad (4.3.14)$$

Mostrando que, para um gás ideal, a capacidade térmica à pressão constante é maior do que a capacidade térmica a volume constante pela quantidade  $\nu R$  (TIPLER. MOSCA., 2009).

**Ciclo de Carnot** Fonte: Adaptado de (CALLEN, 1985)

O ciclo de Carnot desenvolvido pelo engenheiro francês Sadi Carnot (1796-1832) fundamentou as bases técnicas da teoria da termodinâmica clássica. Costumeiramente aplicado às máquinas térmicas, as quais trataremos melhor mais à frente, o ciclo de Carnot pode ser aplicado a diversos sistemas. Consideraremos por simplicidade, no entanto, a descrição de um ciclo de Carnot para um gás ideal.

Um ciclo de Carnot é um processo reversível constituído de dois processos isotérmicos (processos em que a temperatura se mantém constante) e dois processos adiabáticos. Tal ciclo é esquematizado na **Figura 3** para um gás ideal em um espaço representativo usual de pressão x volume. Ciclos reversíveis como o ciclo de Carnot, são tais que os sistemas que o executam são chamados, costumeiramente, de substâncias de trabalho.



**Figura 3:** Ciclo de Carnot no espaço representativo pressão x volume, entre os pontos representativos a, b, c, d.

Conforme o esquema da **Figura 3**, temos: um processo isotérmico  $\wp(a \rightarrow b)$ , onde o sistema (gás ideal) com temperatura  $\theta_2$  absorve uma quantidade de calor  $Q_2$  de um corpo à temperatura  $\theta_2$  e, portanto, realiza um trabalho  $W_2$  se expandindo desde o volume  $V_a$  até o volume  $V_b$ ; um processo adiabático  $\wp(b \rightarrow c)$  onde o sistema diminui sua temperatura de  $\theta_2$  para  $\theta_1$ , aumentando seu volume mais uma vez de  $V_b$  até o volume  $V_c$ ; um processo isotérmico  $\wp(c \rightarrow d)$  onde o sistema com temperatura  $\theta_1$  rejeita uma quantidade de calor  $Q_1$  para um corpo à temperatura  $\theta_1$  e, portanto, sofre um trabalho  $W_1$  se contraindo desde o volume  $V_c$  até o volume  $V_d$ ; um processo adiabático  $\wp(d \rightarrow a)$  onde o sistema recupera sua temperatura inicial, saindo de  $\theta_1$  para  $\theta_2$ , diminuindo seu volume até o volume inicial, de  $V_d$  até  $V_a$ .

Sabemos que para um gás ideal, a partir do **Exemplo 3.5.2**, vale a equação de estado empírica:

$$PV = \nu R\theta, \quad (4.3.15)$$

com  $P$  a pressão,  $\theta$  a temperatura,  $V$  o volume,  $\nu$  o número de mols do gás, e  $R$  uma constante. Como visto, outra característica importante de um gás ideal é que a sua energia somente depende da temperatura, ou seja, tomando a diferencial da energia do gás, teremos:

$$dE = \frac{\partial E}{\partial \theta} d\theta. \quad (4.3.16)$$

Logo, considerando um gás com o número de mols fixo, a expansão do processo isotérmico  $\wp(a \rightarrow b)$  fornece, pela equação (4.3.15), de acordo com o **Exemplo 4.2.1**:

$$Q_2 = W_2 = \int_a^b PdV = \nu R\theta_2 \int_a^b \frac{1}{V} dV = \nu R\theta_2 \ln \frac{V_b}{V_a}. \quad (4.3.17)$$

Analogamente, a magnitude da quantidade de calor  $Q_1$  será igual ao trabalho  $W_1$  no processo isotérmico  $\wp(c \rightarrow d)$  sob a temperatura  $\theta_1$ :

$$Q_1 = W_1 = \int_c^d PdV = \nu R\theta_1 \int_c^d \frac{1}{V} dV = \nu R\theta_1 \ln \frac{V_d}{V_c}. \quad (4.3.18)$$

Será visto no **Exercício 4.3** que se um gás ideal realiza um processo adiabático vale a equação:

$$\theta V^{\gamma-1} = \text{constante}, \quad (4.3.19)$$

com  $\gamma \equiv \frac{c_p}{c_v}$ . Logo, para os processos adiabáticos do ciclo de Carnot  $\wp(b \rightarrow c)$  e  $\wp(d \rightarrow a)$  temos:

$$\theta_2 V_b^{\gamma-1} = \theta_1 V_c^{\gamma-1}; \quad (4.3.20)$$

$$\theta_2 V_a^{\gamma-1} = \theta_1 V_d^{\gamma-1}. \quad (4.3.21)$$

Agora, dividindo a equação (4.3.20) pela equação (4.3.21):

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}; \quad (4.3.22)$$

Relacionando a equação (4.3.22) com as equações (4.3.17) e (4.3.18), temos:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\theta_2}{\theta_1}. \quad (4.3.23)$$

Ou seja, para um gás ideal no ciclo de Carnot, a razão  $\frac{Q_2}{Q_1}$  somente depende das temperaturas,  $\theta_1$  e  $\theta_2$ . Além disso, a partir da equação (4.3.23), e por argumentos simples, por exemplo encontrados em Luscombe (2018), obtemos que:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.3.23)$$

Ou seja, a partir do ciclo de Carnot para gases ideais obtemos a escala de temperatura absoluta. Essa conclusão demonstra a segunda parte do teorema de Carnot para gases ideais. Esse tema será revisitado no **Capítulo 5**.

## Exercícios

**4.1.** Por que a frases comumente ditas como “o Sol está mais quente hoje do que estava ontem” não fazem sentido do ponto de vista da termodinâmica clássica?

**4.2.** A expansão livre de Joule consiste na expansão de um gás, inicialmente limitado mecanicamente a uma porção de um compartimento adiabático. Ou seja, o gás inicialmente se encontrava confinada a apenas uma parte de um compartimento adiabático. Quando retirado a partição mecânica o gás pode então expandir-se por todo o compartimento adiabático, onde a outra porção do compartimento se encontrava esvaziada, em vácuo. Discuta qual é a variação da energia do gás entre o estado inicial com uma partição mecânica, e o estado final sem a partição.

**4.3.** Seja um processo reversível adiabático de um gás ideal.

a) Escreva a primeira lei da termodinâmica para uma etapa infinitesimal desse processo. Usando a equação (4.3.16), relacione o infinitésimo da temperatura com o infinitésimo do volume. Deixe de um lado do sinal de igual somente as quantidades relacionadas ao volume do gás e do outro somente as quantidades relacionadas a temperatura, utilizando para isso a equação de estado empírica do gás ideal, equação (4.3.15).

b) Resolva e equação diferencial advinda do item a), mostrando que, com  $\alpha = \frac{\nu R}{C_V}$ :

$$TV^\alpha = \text{constante.}$$

c) Use a equação (4.3.14) para mostrar que  $\alpha = \gamma - 1$ , onde  $\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v}$  é chamado de coeficiente de expansão adiabática do gás ideal. Por fim, novamente usando a equação de estado empírica dos gases ideais, mostre que:

$$PV^\gamma = \text{constante.}$$

Essa expressão é chamada de equação da curva adiabática do gás ideal.

### **Bibliografia**

BUCHDAHL, Hans Adolf. **The Concepts of Classical Thermodynamics**. London: Cambridge University Press, 1966.

BUCHDAHL, Hans Adolf. **Twenty Lectures on Thermodynamics**. Oxford; Pergamon Press, 1975.

CALLEN, Hebert. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.

LANDSBERG, Peter. **Thermodynamics and Statistical Mechanics**. New York: Dover Publications: 2014.

LUSCOMBE, James H. **Thermodynamics**. Boca Raton: CRC Press, 2018.

PAULI, Wolfgang. **Thermodynamics and the Kinect Theory of Gases**. New York: Dover Publications, 1973.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física Para Cientistas e Engenheiros. Mecânica, Oscilações e Ondas, Termodinâmica - Volume 1**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

## 5 Segunda Lei da Termodinâmica

A segunda lei da termodinâmica recebeu muitas formulações ao longo dos anos na perspectiva da termodinâmica clássica. Uma delas, devida à Lord Kelvin, afirma que é impossível, por meio de um ciclo termodinâmico, converter completamente calor extraída de uma fonte totalmente em trabalho sem que ao mesmo tempo outros processos ocorram no ciclo. Ainda existem outros enunciados da segunda lei da termodinâmica, como o de Clausius. Mas, por enquanto, basta observar que esses enunciados são todos equivalentes no que se refere a fenomenologia do mundo macroscópico que os mesmos descrevem.

### 5.1 Segunda Lei

Para uma discussão mais clara, se enunciará então a segunda lei da termodinâmica segundo a formulação de Lord Kelvin, como se encontra em Chandrasekhar (1939), e se buscará entender que consequências gerais esse enunciado traz para o estudo dos sistemas e dos processos termodinâmicos:

**Segunda Lei (Princípio de Kelvin):** *Em um ciclo de processos é impossível transferir calor de um reservatório de calor e convertê-lo totalmente em trabalho, sem ao mesmo tempo transferir uma certa quantidade de calor de um corpo quente para um corpo frio (CHANDRASEKHAR, 1939).*

Vamos discutir mais detalhadamente o princípio de Kelvin. O termo “*ciclo de processos*” é extremamente importante e significa que o processo referido é um ciclo termodinâmico. Logo, pelo princípio de Kelvin, é impossível que, como único fim, um processo realize a conversão total de calor absorvido de um reservatório em trabalho, sem que mais algum processo ocorra no ciclo. Por reservatório se deve entender um sistema auxiliar de temperatura constante do qual o sistema que realiza o ciclo absorve calor e, assim, busca converter, a partir do mecanismo da primeira lei da termodinâmica, essa quantidade de calor em trabalho. Matematicamente, esse enunciado significa que, ao fim de um ciclo termodinâmico, se o calor absorvido de um reservatório pelo sistema é representado pela letra  $Q$ , com  $Q > 0$ , e o trabalho realizado pelo sistema durante esse mesmo ciclo é representado pela letra  $W$ , então, a seguinte igualdade tem que ser impossível:

$$Q = W. \quad (5.1.1)$$

## 5.2 Axioma de Carathéodory

Vamos agora buscar aplicar, de forma prática, essa conclusão experimental da segunda lei da termodinâmica, apresentada conforme o princípio de Kelvin, aos sistemas que vínhamos trabalhando. Por simplicidade, escolhemos apenas três coordenadas independentes  $\theta$ ,  $x_1$  e  $x_2$  para caracterizar um sistema inicial  $K$ . As coordenadas  $x_1$  e  $x_2$  são, como de costume, as coordenadas de deformação de  $K$ , e  $\theta$  é a temperatura empírica de  $K$ . Obviamente as conclusões gerais da análise que segue serão também válidas para um sistema caracterizado por um número maior de coordenadas. O nosso objetivo é mostrar que o princípio de Kelvin implica que:

**Axioma de Carathéodory:** *Arbitrariamente perto de qualquer estado dado existem estados que não podem ser alcançados a partir de um estado inicial por meio de processos adiabáticos (CHANDRASEKHAR, 1939).*

Em termos do espaço representativo, e de processos reversíveis, essa declaração diz que existem pontos que não podem ser alcançados por curvas no espaço representativo que ocorram de forma a termos  $Q = 0$ , partindo-se de pontos arbitrários. Logo, para processos reversíveis, o que se diz no axioma de Carathéodory é que existem estados que são inalcançáveis por processos adiabáticos, partindo-se de um estado inicial qualquer que seja dado. Ou seja, não se podem realizar processos reversíveis adiabáticos arbitrários. Queremos provar que essa declaração será válida graças à constatação experimental da segunda lei da termodinâmica, apresentada de acordo com o princípio de Kelvin. Para economizar em palavras, chamaremos o princípio de Kelvin de (K) e o axioma de Carathéodory de (AC). Vamos mostrar então que  $(K) \Rightarrow (AC)$  para processos reversíveis.

Para mostrarmos que  $(K) \Rightarrow (AC)$ , basta mostrarmos que se (AC) é falso, então (K) é violado. Suponhamos, então, que (AC) não é verdade. Ou seja, nossa hipótese inicial é a de que partindo-se de um estado arbitrário do sistema  $K$ , todos os estados são atingíveis por meio de processos reversíveis adiabáticos. Isso significa que um processo reversível adiabático pode sempre conectar quaisquer dois estados, por mais próximos que esses estados estejam um do outro. Geralmente um processo reversível pode sempre ser, ou adiabático, ou não adiabático; isto é, pode 1) ocorrer absorvendo ou ejetando calor, ou pode 2) ocorrer sem que haja trocas de calor com a vizinhança. Vamos então dividir nossa prova nessas duas possibilidades (TITULAER.

VAN KAMPEN., 1965). Juntando primeiro a possibilidade 2) com a nossa hipótese de (AC) ser falso, teríamos que, sempre, para qualquer processo reversível:

$$\Delta E = -W. \quad (5.2.1)$$

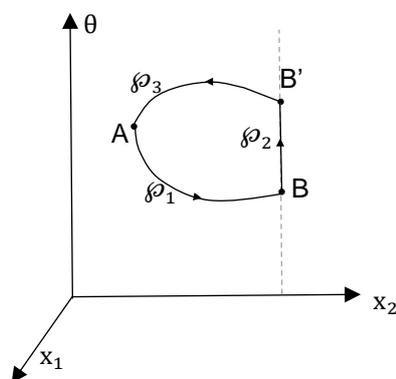
Como  $\delta W$  é dado pela soma dos produtos que envolvem os infinitésimos apenas das coordenadas deformativas, então, como a energia  $E$  é tal que  $E = E(\theta, x_1, x_2)$ , teremos

$$\delta Q = Q_\theta(\theta, x_1, x_2)d\theta + Q_1(\theta, x_1, x_2)dx_1 + Q_2(\theta, x_1, x_2)dx_2. \quad (5.2.2)$$

Ou seja, a quantidade que transporta a dependência de  $E$  com relação a temperatura empírica  $\theta$  do sistema  $K$  é o calor  $Q$ , Mas, na situação em estudo,  $Q = 0$ , pois os processos considerados são sempre adiabáticos. Logo, se isso acontecer, teremos que  $E = E(x_1, x_2)$ . Mas, se a dependência com  $\theta$  desaparece de  $E$ , o sistema  $K$  não caracteriza mais um sistema termodinâmico. Então, a junção da possibilidade 2) com a hipótese de (AC) ser falso, é inconsistente com a termodinâmica.

Nos resta a junção da possibilidade 1) com a hipótese de (AC) ser falso. Com isso em mente, podemos agora conceber processos reversíveis tais que esses não são mais apenas adiabáticos. Observação: para provar uma inconsistência entre a junção da possibilidade 1) com a hipótese de (AC) ser falso, basta que encontremos evidências a partir de um único processo reversível construído.

Considere, então, o seguinte ciclo reversível construído, representado no espaço representativo das coordenadas  $(\theta, x_1, x_2)$  do sistema  $K$ , conforme a **Figura 4**.



**Figura 4:** Processo cíclico construído que parte de um estado A, vai até B, B' e retorna até A. Nomeando esses processos intermediários como:  $\rho_1$  de A para B,  $\rho_2$  de B para B' e  $\rho_3$  de B' retornando até A.

Pela **Figura 4** construímos o ciclo reversível  $\wp = \wp_1 \cup \wp_2 \cup \wp_3$ . Perceba que em  $\wp_1$  temos a realização de um trabalho  $W_{\wp_1}$ , já que as coordenadas de deformação  $x_1$  e  $x_2$  variam. Façamos  $\wp_1$  ser um processo adiabático, ou seja,  $Q_{\wp_1} = 0$ . Em  $\wp_2$  temos  $x_1$  e  $x_2$  mantidas fixas, portanto não há realização de trabalho, mas há uma transferência de calor  $Q_{\wp_2}$  da vizinhança para o sistema K uma vez que a coordenada  $\theta$  varia positivamente. Em  $\wp_3$ , assim como em  $\wp_1$ , temos a realização de um trabalho  $W_{\wp_3}$ , advindo da variação das coordenadas de deformação  $x_1$  e  $x_2$ . Também façamos  $\wp_3$  ser um processo adiabático, ou seja,  $Q_{\wp_3} = 0$ . Observe que a hipótese de (AC) ser falso está presente quando escolhermos, arbitrariamente, os processos  $\wp_1$  e  $\wp_3$  como adiabáticos. Observe também que a consideração expressa na possibilidade 1) está presente quando se faz o processo  $\wp_2$ , que não é adiabático, ou seja, o ciclo completo  $\wp$  não é adiabático. Logo, conseguimos construir um processo que une a possibilidade 1) para processos reversíveis com a nossa hipótese inicial de (AC) ser falso.

Agora, apliquemos a primeira lei da termodinâmica ao ciclo  $\wp$  como um todo; observando que para um processo cíclico  $\Delta E = 0$ , ver **Exercício 3.1**,

$$\Delta E_{\wp} = \Delta E_{\wp_1} + \Delta E_{\wp_2} + \Delta E_{\wp_3} = -W_{\wp_1} + Q_{\wp_2} - W_{\wp_3} = 0. \quad (5.2.3)$$

Ou seja,

$$Q_{\wp_2} = W_{\wp_1} + W_{\wp_3}. \quad (5.2.4)$$

A equação (5.2.4) representa exatamente o mesmo que a equação (5.1.1), pois, as quantidades  $W_{\wp_1}$  e  $W_{\wp_3}$  se combinam para gerar o trabalho termodinâmico líquido  $W$  envolvido com o sistema K durante o ciclo  $\wp$ . Contudo, a igualdade  $Q_{\wp_2} = W$ , análoga a igualdade (5.1.1), é impossível por causa do princípio de Kelvin. Logo, a junção da possibilidade 1) com a hipótese de (C) ser falso para processos reversíveis é inconsistente com o princípio de Kelvin e, portanto, com a segunda lei da termodinâmica. Mas, se não é possível a junção da hipótese de (AC) ser falso com nenhuma das possibilidades, 1) ou 2), para processos reversíveis, então, na verdade, (AC) é verdadeiro. Mais do que isso, (AC) é verdadeiro por causa de (K). Portanto, (K)  $\Rightarrow$  (AC) para processos reversíveis (ZEMANSKY, 1966).

Mostramos então que para não violarmos o princípio empírico de Kelvin para a segunda lei da termodinâmica para processos reversíveis, devemos ter a validade do axioma de Carathéodory. Perceba, entretanto, que nenhuma especificação é feita no princípio de Kelvin a respeito da reversibilidade do processo cíclico considerado. De fato, a segunda lei da termodinâmica não se restringe a processos reversíveis. E, mesmo que tenhamos provado que  $(K) \Rightarrow (AC)$  apenas para processos reversíveis<sup>15</sup>, isso não será um problema no futuro. Uma vez que, devemos nos lembrar que tanto processos reversíveis, quanto processos irreversíveis na termodinâmica clássica do equilíbrio, são processos cujas condições terminais definem estados; isto é, situações de equilíbrio.

Então, os resultados importantes que serão advindos a partir de (AC), como a temperatura absoluta  $T$  e a entropia absoluta  $S$  de um sistema, que serão, a princípio, obtidos para processos reversíveis, também poderão ser analisados no contexto das condições terminais de um processo irreversível<sup>16</sup>. Ou seja, graças ao estudo da termodinâmica clássica do equilíbrio, o enunciado de (AC) também é válido para processos irreversíveis.

### 5.3 Revisitando o teorema de Carathéodory

No **Capítulo 1** discutimos o seguinte teorema:

**Teorema de Carathéodory.** *Se uma equação de Pfaff,  $\delta F = 0$ , é tal que em qualquer vizinhança de um ponto  $P$  do espaço formado por suas variáveis, haja uma infinidade de pontos inacessíveis desde  $P$ , pelas soluções da referida equação, então, tal equação é integrável.*

Lembrando que uma equação de Pfaff em  $N$  variáveis ocorre quando zeramos uma forma diferencial Pfaffiana em  $N$  variáveis,  $\delta F = 0$ :

$$\delta F = F_1(x_1, \dots, x_N)dx_1 + F_2(x_1, \dots, x_N)dx_2 + \dots + F_N(x_1, \dots, x_N)dx_N = 0. \quad (5.3.1)$$

---

<sup>15</sup> Perceba que não podemos de imediato concluir a recíproca dessa implicação, ou seja,  $(AC) \Rightarrow (K)$ . Com efeito, por meios do que foi mostrado aqui não se prova que  $(AC) \Rightarrow (K)$ . Uma vez que, para processos reversíveis, o ciclo  $\oint$  poderia ser invertido, gerando uma ambiguidade que impossibilita buscarmos falsear (AC) a partir da hipótese de (K) ser falso. Dunning-Davies (1965), no entanto, mostrou que, de fato,  $(AC) \Rightarrow (K)$ , logo,  $(K) \Leftrightarrow (AC)$ . Isto é, o axioma de Carathéodory é equivalente ao princípio de Kelvin e, portanto, é também uma apresentação da segunda lei da termodinâmica.

<sup>16</sup> Argumentos simples para a validade de (AC) a partir de (K) para processos irreversíveis podem ser encontrados em Landsberg (2014).

Então, seja um sistema  $K$  geral, caracterizado por  $N$  coordenadas  $(\theta, x_1, \dots, x_{N-1})$ ; isto é, dotado do estado  $\lambda$  tal que  $\Lambda = (\theta, x_1, \dots, x_{N-1})$  é o ponto relacionado a  $\lambda$  no espaço representativo das  $N$  coordenadas  $(\theta, x_1, \dots, x_{N-1})$ . Logo, pela primeira lei da termodinâmica aplicada a  $K$  temos:

$$\Delta E(\theta, x_1, \dots, x_{N-1}) = Q(\theta, x_1, \dots, x_{N-1}) - W(x_1, \dots, x_{N-1}). \quad (5.3.2)$$

Uma vez que o trabalho  $W$ , conforme a equação (3.6.1), não porta a dependência explícita com as coordenadas não-deformativas de  $K$ . Ou seja, podemos escrever  $Q$  como uma forma diferencial Pfaffiana de tal forma que:

$$\begin{aligned} \delta Q = & Q_\theta(\theta, x_1, \dots, x_{N-1})d\theta + Q_1(\theta, x_1, \dots, x_{N-1})dx_1 + \dots \\ & + Q_{N-1}(\theta, x_1, \dots, x_{N-1})dx_{N-1}. \end{aligned} \quad (5.3.3)$$

Zerando a equação (5.3.3) temos a equação de Pfaff associada à  $Q$ . Agora, perceba que o axioma Carathéodory fala que processos adiabáticos não podem atingir estados arbitrários, dado um estado inicial escolhido. Enquanto a hipótese do teorema de Carathéodory fala que as soluções da equação de Pfaff  $\delta F = 0$  não podem acessar pontos arbitrários do espaço, dado um ponto inicial escolhido. Façamos uma conexão entre o axioma de Carathéodory e a hipótese do teorema de Carathéodory. Seja  $\delta F = \delta Q$ , então, um processo adiabático é o equivalente às curvas dadas pelas soluções da equação  $\delta Q = 0$  no espaço representativo das coordenadas consideradas. Além disso, estados são o equivalente a ponto no espaço representativo das coordenadas consideradas. E, por fim, pelo axioma de Carathéodory, processos adiabáticos não atingem estados arbitrários, a partir de um estado inicial escolhido, da mesma forma que, pela hipótese do teorema de Carathéodory, curvas no espaço representativo tais que  $\delta Q = 0$  não atingem pontos arbitrários, a partir de um ponto inicial escolhido.

Portanto, o axioma de Carathéodory, na linguagem da termodinâmica, corresponde a hipótese do teorema de Carathéodory, na linguagem das formas diferenciais Pfaffianas. Então, sendo verdadeiro o axioma de Carathéodory, também será a hipótese para o teorema de Carathéodory, na medida em que identificamos  $\delta Q$  como uma forma diferencial Pfaffiana. Logo, pelo teorema de Carathéodory, existem duas funções,  $\mu = \mu(\theta, x_1, \dots, x_{N-1})$  e  $\sigma = \sigma(\theta, x_1, \dots, x_{N-1})$  tais que:

$$d\sigma = \mu \delta Q. \quad (5.3.4)$$

A equação (5.3.4) diz que, para qualquer sistema  $K$ , e para qualquer estado  $\lambda$ , existe uma função de estado  $\sigma$  do sistema  $K$ , tal que sua diferencial é dada por  $\mu \delta Q$ , onde a função  $\mu$  é chamada de fator integrante. Por último, perceba que a escrita de  $\mu$  como uma função que se relaciona com as diferenciais  $d\sigma$  e  $\delta Q$  exatamente da forma expressa na equação (5.3.4) não é obrigatória. Em outras palavras, segundo o teorema de Carathéodory, matematicamente, apenas precisamos que  $\mu$  expresse a proporcionalidade que existe entre  $d\sigma$  e  $\delta Q$ . Dessa forma, por razões físicas, que ficaram claras mais à frente, escreveremos ao invés da equação (5.3.4):

$$\delta Q = \mu d\sigma. \quad (5.3.5)$$

Observe nesse ponto uma das características marcantes do formalismo de Carathéodory, que se repetirá em outros momentos: ambiguidades e conclusões matemáticas gerais estarão, necessariamente, sujeitas a avaliação física do seu significado (BRAGA, 1998). Vamos, agora, no intuito de entender melhor a igualdade (5.3.5), estudar a função  $\mu$ .

#### 5.4 A função $\mu$ e a temperatura absoluta

Vamos analisar a função  $\mu$  quanto ao seu comportamento na situação do equilíbrio térmico entre dois sistemas. Claro, equilíbrio térmico presume equilíbrio termodinâmico e, portanto, estados definidos. Suponha dois sistemas  $K_A$  e  $K_B$ , dotados de estados  $\lambda^A$  e  $\lambda^B$ , ambos com  $N$  coordenadas, representados, assim, por pontos no espaço representativo  $\Lambda^A = (\theta_A, x_1, \dots, x_{N-1})$  e  $\Lambda^B = (\theta_B, y_1, \dots, y_{N-1})$ , respectivamente. Aqui as coordenadas  $x_i$  e  $y_j$  são as respectivas coordenadas de deformação dos sistemas  $K_A$  e  $K_B$ ; as coordenadas  $\theta_A$  e  $\theta_B$  são as respectivas temperaturas empíricas dos sistemas  $K_A$  e  $K_B$ .

Suponha então que os sistemas  $K_A$  e  $K_B$  sejam postos a interagir apenas por uma situação que os permita trocar calor entre si. Podemos, assim, conceber um sistema composto  $K_C$ , dado pela interação térmica entre os subsistemas  $K_A$  e  $K_B$ . Alcançado o equilíbrio térmico entre  $K_A$  e  $K_B$ , o sistema composto  $K_C$  estará dotado do estado  $\lambda^C$  tal que  $\Lambda^C = (\theta, x_1, \dots, x_{N-1}, y_1, \dots, y_{N-1})$ . Onde  $\theta$  é a temperatura empírica do equilíbrio entre  $K_A$  e  $K_B$  que caracteriza  $C$ . Podemos então dizer que toda a energia na forma de calor que o sistema composto  $K_C$  troca com a vizinhança pode ser

expressa pela soma das energias na forma de calor que os subsistemas  $K_A$  e  $K_B$  trocam entre si. Logo, para uma transferência infinitesimal de calor:

$$\delta Q_C = \delta Q_A + \delta Q_B. \quad (5.4.1)$$

É muito importante que percebamos que a equação (5.4.1) só pode ser escrita por que a interação entre  $K_A$  e  $K_B$  é, por hipótese, apenas térmica. Do contrário, teríamos de escrever mais termos, relativos ao trabalho trocado entre  $K_A$  e  $K_B$ . Essa é a particularidade das interações térmicas, pois, remetem às trocas de energia na forma de calor. Apliquemos a equação (5.3.5) na equação (5.4.1):

$$\mu_C d\sigma_C = \mu_A d\sigma_A + \mu_B d\sigma_B, \quad (5.4.2)$$

e, reorganizando em termos de  $d\sigma_C$ ,

$$d\sigma_C = \frac{\mu_A}{\mu_C} d\sigma_A + \frac{\mu_B}{\mu_C} d\sigma_B. \quad (5.4.3)$$

Como mostrado a partir das equações (5.3.4) e (5.3.5), a quantidade  $d\sigma$  é uma diferencial exata válida para descrever qualquer sistema e qualquer estado. Logo,  $\sigma$  é uma função de estado e, da equação (5.4.3), tiramos que  $\sigma_C$  pode ser vista como uma função das quantidades  $\sigma_A$  e  $\sigma_B$ ; isto é,  $\sigma_C = \sigma_C(\sigma_A, \sigma_B)$ . Ou seja:

$$d\sigma_C = \frac{\partial \sigma_C}{\partial \sigma_A} d\sigma_A + \frac{\partial \sigma_C}{\partial \sigma_B} d\sigma_B, \quad (5.4.4)$$

e, da equação (5.4.3):

$$\frac{\mu_A}{\mu_C} = \frac{\partial \sigma_C}{\partial \sigma_A}; \quad (5.4.5)$$

$$\frac{\mu_B}{\mu_C} = \frac{\partial \sigma_C}{\partial \sigma_B}. \quad (5.4.6)$$

As equações (5.4.5) e (5.4.6) nos dizem que os quocientes  $\frac{\mu_A}{\mu_C}$  e  $\frac{\mu_B}{\mu_C}$  são tais que:

$$\frac{\mu_A}{\mu_C} = \frac{\mu_A}{\mu_C}(\sigma_A, \sigma_B); \quad (5.4.7)$$

$$\frac{\mu_B}{\mu_C} = \frac{\mu_B}{\mu_C}(\sigma_A, \sigma_B). \quad (5.4.8)$$

Mas, sabemos que, pelas equações (5.3.4) e (5.3.5), a função  $\mu$  tem, a princípio, dependência das quantidades que caracterizam o estado do seu respectivo sistema progenitor. Logo:

$$\mu_A = \mu_A(x_1, x_2, \dots, \sigma_A, \dots, \theta); \quad (5.4.9)$$

$$\mu_B = \mu_B(y_1, y_2, \dots, \sigma_B, \dots, \theta); \quad (5.4.10)$$

$$\mu_C = \mu_C(x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots, \sigma_A, \sigma_B, \dots, \theta). \quad (5.4.11)$$

Dessa forma, mais geralmente, para conciliar as equações (5.4.7) e (5.4.8) com as equações (5.4.9), (5.4.10) e (5.4.11), devemos ter:

$$\mu_A = \mu_A(\sigma_A, \theta) = t(\theta)f_A(\sigma_A); \quad (5.4.12)$$

$$\mu_B = \mu_B(\sigma_B, \theta) = t(\theta)f_B(\sigma_B); \quad (5.4.13)$$

$$\mu_C = \mu_C(\sigma_A, \sigma_B, \theta) = t(\theta)f_C(\sigma_A, \sigma_B). \quad (5.4.14)$$

Observe a coerência dessas equações, uma vez que as funções  $\mu$  não podem depender das coordenadas de deformação dos respectivos sistemas; do contrário as equações (5.4.7) e (5.4.8) não seriam verdadeiras. Assim, ainda pelo advento do equilíbrio térmico entre os sistemas  $K_A$  e  $K_B$ , se torna verdade que a forma mais geral das funções  $\mu$  é aquela dada pelas equações (5.4.12), (5.4.13) e (5.4.14). Ou seja, uma forma que expressa as funções  $\mu$  por funções das respectivas coordenadas  $\sigma$ , além de uma função de caráter universal, independente do sistema, que depende unicamente da temperatura empírica  $\theta$  de equilíbrio entre  $K_A$  e  $K_B$ , e, portanto, comum a ambos os sistemas  $K_A$  e  $K_B$  (ZEMANSKY, 1966).

O caráter universal dessa função  $t = t(\theta)$ , que independe dos sistemas em equilíbrio térmico, nos motiva a definir uma escala de temperatura absoluta, também chamada de escala de temperatura termodinâmica. Definindo-se, assim, a temperatura absoluta, ou temperatura termodinâmica  $T$ , a menos de uma constante arbitrária  $k$ , por:

$$T = k t(\theta). \quad (5.4.15)$$

A forma da função  $t(\theta)$  na equação (5.4.15) é, a princípio, desconhecida. Mas, ainda assim, podemos definir uma relação de dependência mais familiar para a

temperatura absoluta  $T$ , a partir da equação (5.4.15). Definimos então essa nova relação escolhendo a função  $t(\theta)$  como:

$$t(\theta) \equiv \theta, \quad (5.4.16)$$

logo:

$$T = k \theta. \quad (5.4.17)$$

Essa relação de direta proporcionalidade, entre a temperatura empírica  $\theta$  e a temperatura absoluta  $T$  acima definida, é o motivo para a escolha da equação (5.3.5) como o ponto de partida da presente seção, ao invés da equação (5.3.4). Lembre-se que a quantidade  $\theta$  é a temperatura empírica, medida segundo uma escala de temperatura arbitrária, segundo um fenômeno térmico apropriado; por exemplo, a dilatação térmica de uma coluna de mercúrio em um bulbo de vidro. A importância da temperatura absoluta se deve então por seus valores independermos das substâncias e das propriedades que sejam usadas para a sua mensuração, mesmo essa sendo proporcional a  $\theta$  e, portanto, podendo ser inferida segundo os mecanismos térmicos usuais (SEARS. SALINGER., 1979).

Contudo, a equação (5.4.17) não define totalmente essa nova escala de temperatura. Deve-se estabelecer para isso um valor de uma dada temperatura de referência,  $T_R$ . Escolheu-se para isso o valor da temperatura absoluta para o ponto triplo da água pura (NUSSENZVEIG, 2014), a saber:

$$T_R = 273,16 \text{ K}, \quad (5.4.18)$$

onde a letra  $K$  é a unidade de medida dos valores da temperatura absoluta, fazendo alusão a Lord Kelvin e, portanto, recebendo o nome Kelvin, em sua homenagem.

Perceba ainda que a constante arbitrária  $k$  determinará o sinal algébrico da temperatura absoluta. No escopo da termodinâmica clássica, o sinal da temperatura absoluta é, por convenção, positivo. Nessa perspectiva uma escolha contrária para o sinal algébrico da temperatura absoluta não estaria menos correta. Entretanto, essa ambiguidade matemática é corrigida com a mecânica estatística, que associa à temperatura absoluta o grau de agitação das partículas que compõem os sistemas tal que, assim, o sinal da temperatura absoluta deve ser, necessariamente, positivo.

A mesma ambiguidade surge no formalismo de Carnot, onde a temperatura absoluta é definida segundo o quociente entre as fontes de calor de uma máquina de Carnot (PAULI, 1973). Mais uma vez, fica evidente, e dessa vez em ambos os formalismos, tanto no de Carathéodory, quanto no de Carnot, que as ambiguidades e os resultados matemáticos na termodinâmica clássica devem, sempre, serem interpretados e adequados de acordo com as constatações físicas dos fenômenos estudados.

Substituindo o resultado advindo das equações (5.4.12), (5.4.13) e (5.4.14) na equação (5.3.5), temos, para qualquer sistema K, dotado de um estado geral  $\Lambda = (x_1, x_2, \dots, \theta)$ <sup>17</sup>:

$$\delta Q = \theta f(\sigma) d\sigma. \quad (5.4.19)$$

Podemos agora, finalmente, dar um nome à quantidade  $\sigma$ . Tomando como inspiração a temperatura empírica  $\theta$  do sistema, chamaremos  $\sigma$  de entropia empírica do sistema. Usando a equação (5.4.17) na equação (5.4.19), temos:

$$\delta Q = \frac{T}{k} f(\sigma) d\sigma, \quad (5.4.20)$$

e, reorganizando:

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{k} f(\sigma) d\sigma. \quad (5.4.21)$$

Define-se assim a diferencial entropia absoluta do sistema, denotada pela letra  $\mathcal{S}$ , por:

$$d\mathcal{S} \equiv \frac{1}{k} f(\sigma) d\sigma, \quad (5.4.22)$$

Assim como para a temperatura absoluta, os métodos de mensuração de  $\mathcal{S}$  não dependem dos sistemas, ou das propriedades específicas das substâncias usadas para tal mensuração. Substituindo a equação (5.4.22) na equação (5.4.21):

$$d\mathcal{S} = \frac{\delta Q}{T}. \quad (5.4.23)$$

---

<sup>17</sup> Aqui, e mais adiante, é preciso enfatizar a relação de equivalência ao nos referirmos a um estado pela letra  $\lambda$  ou pela letra  $\Lambda$ . Uma vez que  $\Lambda$  é a representação analítica de  $\lambda$ , relacionando as quantidades que caracterizam  $\lambda$  com as suas respectivas coordenadas em um ponto.

A equação (5.4.23) é o conteúdo matemático da segunda lei da termodinâmica que fornece a função de estado entropia para processos reversíveis<sup>18</sup>. Lembre-se que, por definição, é suficiente para a determinação do estado de um sistema o estabelecimento das coordenadas independentes que o caracterizam. Assim, podemos estudar o estado de qualquer sistema K descrito pela função de estado energia E do sistema, com o estado  $\Lambda = (x_1, x_2, \dots, \mathcal{S})$ , uma vez que  $\mathcal{S} = \mathcal{S}(x_1, x_2, \dots, \theta)$ . Ou seja, agora, estamos aptos a estudar os sistemas também segundo a função de estado entropia absoluta  $\mathcal{S}$  do sistema, costumeiramente chamada apenas de entropia do sistema.

### 5.5 Propriedades da entropia

Antes de tudo, devemos lembrar que tudo que foi discutido e obtido nas seções anteriores veio do teorema de Carathéodory que, por sua vez, somente pôde ser verificado pelo advento do princípio empírico de Kelvin para a segunda lei da termodinâmica. Ou seja, assim como o que já foi tratado anteriormente nesse capítulo, tudo o que segue deve ser entendido como uma consequência do princípio de Kelvin da segunda lei da termodinâmica. A seção anterior concluiu que para qualquer sistema, estudado pela função de estado energia, podemos associar o estado  $\Lambda = (x_1, x_2, \dots, \mathcal{S})$ .

Além disso, vimos que podemos, para qualquer processo, estudar nosso sistema de interesse com a função de estado entropia  $\mathcal{S}$ , que se relaciona com a temperatura absoluta T, para processos infinitesimais reversíveis por:

$$d\mathcal{S} = \frac{\delta Q}{T}. \quad (5.5.1)$$

---

<sup>18</sup> Como já fora dito, a entropia  $\mathcal{S}$  de um sistema, como consequência do teorema de Carathéodory, existe para qualquer processo da termodinâmica clássica, uma vez que, nesse contexto, qualquer processo atinge uma situação final de equilíbrio. Entretanto, quantitativamente, a entropia  $\mathcal{S}$  não pode ser dada unicamente pela expressão (5.4.23) para todos os processos, contando também com os irreversíveis. Observe que para processos irreversíveis a entropia  $\mathcal{S}$  não pode ser obtida pela simples integração da sua diferencial segundo a expressão (5.4.23), pois, em tais processos, quantidades como a temperatura absoluta T do sistema não estão definidas ao longo do processo. Ou seja, precisamos encontrar uma forma de avaliar  $\mathcal{S}$  no curso de um processo irreversível que não pela simples integração da expressão (5.4.23).

Vamos então analisar esses resultados. Primeiro, o fato de podermos estudar qualquer sistema com o uso da função de estado energia, escrita com respeito a dependência do estado  $\Lambda = (x_1, x_2, \dots, \mathcal{S})$ , significa que, a diferencial da energia será:

$$dE = dE(x_1, x_2, \dots, \mathcal{S}) = \frac{\partial E}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial E}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial E}{\partial \mathcal{S}} d\mathcal{S}. \quad (5.5.2)$$

É usual na termodinâmica clássica o estudo de sistemas segundo o estado  $\Lambda = (\mathcal{S}, V)$ , onde  $V$  é o volume do sistema em estudo (CALLEN, 1985). Vamos adotar esse estado em particular para exprimir algumas relações termodinâmicas úteis, mas, não perdendo de vista a generalidade desses procedimentos se um outro estado, com outras coordenadas, fosse utilizado. Assim, usando o estado  $\Lambda = (\mathcal{S}, V)$  para a energia  $E$ , teremos a diferencial:

$$dE = dE(\mathcal{S}, V) = \frac{\partial E}{\partial \mathcal{S}} d\mathcal{S} + \frac{\partial E}{\partial V} dV. \quad (5.5.3)$$

A primeira lei da termodinâmica, na sua forma geral, para processos infinitesimais, diz que:

$$dE = \delta Q - \delta W. \quad (5.5.4)$$

Substituindo a equação (5.5.1) na equação (5.5.4), temos:

$$dE = Td\mathcal{S} - \delta W. \quad (5.5.5)$$

Mas, lembrando que o infinitésimo do trabalho termodinâmico se escreve de acordo com a equação (3.6.1):

$$dE = Td\mathcal{S} - \sum_k P_k dx_k. \quad (5.5.6)$$

Onde a soma na equação (5.5.6) se dá sobre o conjunto das coordenadas deformativas do sistema. Comparando agora a equação (5.5.3) com a equação (5.5.6) temos:

$$\frac{\partial E}{\partial \mathcal{S}} d\mathcal{S} + \frac{\partial E}{\partial V} dV = Td\mathcal{S} - \sum_k P_k dx_k. \quad (5.5.7)$$

Disso tiramos que:

$$T = \frac{\partial E}{\partial \mathcal{S}}; \quad (5.5.8)$$

$$\sum_k P_k dx_k = \frac{\partial E}{\partial V} dV. \quad (5.5.9)$$

Para a igualdade (5.5.9), sabemos que  $P_V = P$  é a pressão do sistema. Reescrevendo então a equação (5.5.6) de acordo com essas considerações tem-se:

$$dE = Td\mathcal{S} - PdV. \quad (5.5.10)$$

Equações como a (5.5.10) são chamadas de equações “TdS” (SEARS, SALINGER., 1979). Em decorrência da equação (5.5.10), percebe-se que podemos escolher isolar a diferencial da entropia em função da diferencial da energia e, como a entropia é uma função de estado, se torna assim possível analisarmos o sistema pela entropia  $\mathcal{S}$  dado o estado  $\Lambda = (E, V)$ . Ou seja, para um sistema termodinâmico dotado das quantidades termodinâmicas  $\{E, \mathcal{S}, V\}$  será sempre igualmente válido escolhermos as coordenadas  $(E, V)$  ou  $(\mathcal{S}, V)$  para o estudo desse sistema, graças à relação entre  $E$  e  $\mathcal{S}$ , dada pela equação (5.5.8) (CALLEN, 1985). Então, isolando a diferencial da entropia na equação (5.5.10), temos:

$$d\mathcal{S} = d\mathcal{S}(E, V) = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV. \quad (5.5.11)$$

**Exemplo 5.5.1** Fonte: Adaptado de (CALLEN, 1985).

Observando essa equivalência em estudarmos nosso sistema de interesse utilizando o conjunto  $(E, V)$ , ou o conjunto  $(\mathcal{S}, V)$ , das coordenadas com, respectivamente, as funções de estado  $\mathcal{S}$  ou  $E$ , podemos assim definir as equações de estado dos sistemas de forma mais geral. As equações de estado do sistema relacionam as coordenadas advindas das derivadas parciais das funções de estado com as respectivas coordenadas utilizadas por cada função de estado. Ou seja, dado um conjunto de coordenadas, por exemplo,  $(\mathcal{S}, V)$ , da função de estado energia, as equações de estado serão:

$$T = T(\mathcal{S}, V);$$

$$P = P(\mathcal{S}, V).$$

E, graças à equivalência do estudo segundo a entropia ou a energia, podemos adquirir as mesmas equações de estado com o conjunto de coordenadas  $(E, V)$  e a função de estado entropia, na seguinte forma:

$$T = T(E, V);$$

$$P = P(E, V).$$

Ambos os conjuntos das equações de estado são equivalentes em ambos os estudos, segundo a energia ou segundo a entropia  $e$ , assim, descrevem equivalentemente as mesmas informações termodinâmicas do sistema em estudo, Além disso, as equações de estado se obtêm pelas derivadas parciais das funções de estado com respeito as suas coordenadas  $e$ , portanto, o conjunto das duas equações de estado, ou na representação por  $(S, V)$ , ou na representação por  $(E, V)$ , capturam toda a informação termodinâmica da sua respectiva função de estado geradora. Por último, as equações de estado de  $T$  e de  $P$  recebem os mesmos nomes dados no **Exemplo 3.6.2**: equação de estado térmica e equação de estado mecânica, respectivamente.

**Exemplo 5.5.2** Fonte: Adaptado de (CALLEN, 1985).

Encontre as duas equações de estado para o sistema com a função de estado energia dada por,

$$E = E(S, V) = \left(\frac{v_0 \theta}{R^2}\right) \frac{S^3}{V}$$

com  $v_0$ ,  $\theta$  e  $R$  constantes.

**Resposta:**

$$T = T(S, V) = \left(\frac{3v_0 \theta}{R^2}\right) \frac{S^2}{V} ;$$

$$P = P(S, V) = \left(\frac{v_0 \theta}{R^2}\right) \frac{S^3}{V^2}.$$

Em segundo lugar, vamos analisar o comportamento da entropia no curso de um processo. Para processos reversíveis, nos quais, por definição, as etapas intermediárias são todas etapas de equilíbrio, podemos integrar a equação (5.5.1), para obtermos assim a variação da função entropia  $S$  nesses processos. Isso é possível, pois, como todas as etapas do processo, compreendidas entre os limites de integração, são etapas de equilíbrio, então as quantidades termodinâmicas, como a temperatura absoluta  $T$ , estarão sempre definidas em toda a integração. Assim, a variação  $\Delta S$  da função entropia de um sistema entre dois estados  $\lambda$  e  $\lambda'$ , representados, respectivamente, por  $\Lambda$  e  $\Lambda'$ , no decorrer de um processo reversível é dada por:

$$\Delta S = S(\Lambda') - S(\Lambda) = \int_{\Lambda}^{\Lambda'} dS = \int_{\Lambda}^{\Lambda'} \frac{\delta Q}{T}. \quad (5.5.12)$$

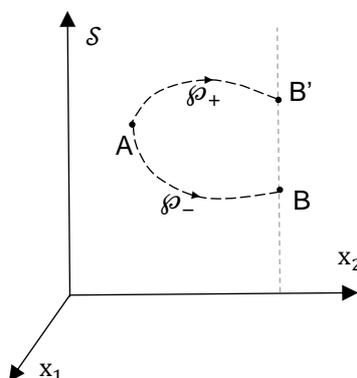
Para processos reversíveis adiabáticos a equação (5.5.12) se torna:

$$\Delta S = S(\Lambda') - S(\Lambda) = \int_{\Lambda}^{\Lambda'} dS = \int_{\Lambda}^{\Lambda'} \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (5.5.13)$$

Ou seja, para qualquer processo reversível adiabático a variação da entropia do sistema é sempre nula:

$$\Delta S = 0. \quad (5.5.14)$$

Agora, pensemos o caso dos processos irreversíveis. Busquemos analisar não a variação numérica da entropia em um processo irreversível, mas, ao invés disso, o sinal algébrico dessa variação. Para fazermos isso, lembremos do tipo especial de processos irreversível os quais já vínhamos estudando, os adiabáticos. Logo, seja um sistema  $K$  dotado de um estado  $\lambda$ ,  $\Lambda = (S, x_1, x_2)$ . Suponha que  $K$  se encontre num estado arbitrário que, no espaço representativo das suas coordenadas, será o ponto representado pela letra  $A$ . Suponha em seguida dois processos irreversíveis adiabáticos e arbitrários que, por hipótese, são processos possíveis para  $K$ , e estão na mesma linha com relação as coordenadas  $x_1$  e  $x_2$ . Tais processos são ambos iniciados desde o ponto  $A$ : um primeiro vai desde  $A$  até outro ponto  $B$ ; um segundo vai desde  $A$  até outro ponto  $B'$ . Queremos então estudar como a entropia poderá variar no curso desses dois processos idealizados, como representado na **Figura 5**.



**Figura 5:** Processos irreversíveis adiabáticos construídos:  $\phi_+$  que vai de  $A$  até  $B'$ ;  $\phi_-$  que vai de  $A$  até  $B$ .

Os processos irreversíveis estão representados por linhas tracejadas no espaço termodinâmico. Por hipótese, ambos os processos, tanto o que vai de  $A$  até  $B$ , quanto o que vai de  $A$  até  $B'$ , são processos irreversíveis adiabáticos arbitrários

possíveis. Então, a variação da entropia no curso desses dois processos poderá ser, a partir da **Figura 5**, positiva ou negativa. A variação da entropia é positiva durante o processo  $\wp_+$ , e negativa durante o processo  $\wp_-$ . Mas, se de fato  $\wp_+$  e  $\wp_-$  são processos irreversíveis adiabáticos arbitrários, e igualmente possíveis desde o estado inicial A, então, como consequência, devem existir outros infinitos processos possíveis desde A com essas mesmas características na mesma linha dos pontos B e B'. E, claro, essa linha pode ser aproximada arbitrariamente do ponto A, formando uma vizinhança arbitrariamente pequena em volta de A.

Contudo, isso não pode ser verdade, pois, estaríamos violando o axioma de Carathéodory e, por consequência, o princípio de Kelvin. Conclusão: no curso de um processo irreversível adiabático, a entropia somente pode variar positivamente, ou negativamente, jamais ambos os casos simultaneamente (PAULI, 1973). Essa conclusão vale, obviamente, para qualquer sistema, no curso de qualquer processo irreversível adiabático e, também, para qualquer conjunto de coordenadas escolhidas para a função entropia desse sistema. Observamos aqui o exemplo mais importante no sentido de demonstrar o caráter do formalismo de Carathéodory quanto a importância da correção que a física faz à matemática no âmbito da termodinâmica: o sinal da variação da entropia. Matematicamente, ambos os sinais, tanto o negativo quanto o positivo, são igualmente possíveis.

Entretanto, fisicamente, devemos escolher uma dessas duas possibilidades de acordo com o sentido físico dessa escolha. Congruentemente com a escolha do sinal para a temperatura, escolhe-se o sinal positivo para a variação da entropia em processos irreversíveis adiabáticos (PAULI, 1973). Ou seja, para qualquer processo irreversível adiabático a variação da entropia do sistema é sempre positiva:

$$\Delta S > 0. \quad (5.5.15)$$

Essa escolha para o sinal da variação da entropia fora justificada, novamente, pelo advento da mecânica estatística que, segundo a interpretação de Ludwig Boltzmann, estabeleceu a entropia como a quantidade física que mede o número de possibilidades possíveis para um sistema se configurar. Logo, quanto mais a entropia varia, maior é o número de formas possíveis para o sistema se organizar, tornando-se assim, de forma metafórica, mais desorganizado (TIPLER. MOSCA., 2009).

Perceba que, segundo essa ideia, a entropia, de fato, somente poderia variar de forma positiva.

Contudo, no nosso contexto, o da termodinâmica clássica, que dispensa as considerações a respeito da natureza microscópica da matéria, ao contrário da mecânica estatística, a equação (5.5.15) tem um significado emergente diferente e, de certa forma, impactante. A equação (5.5.15) nos diz que todos os sistemas termodinâmicos, quando submetidos a quaisquer processos irreversíveis adiabáticos, sempre o farão de tal forma que a sua entropia aumente. Acontece que, na natureza, praticamente todos os processos físicos são irreversíveis, como já discutido anteriormente. Além disso, em última instância, todos os sistemas físicos reais são sistemas termodinâmicos, uma vez que a eles poderemos sempre associar quantidades termodinâmicas, como a temperatura. Por último, sempre seremos capazes de capturar uma porção da realidade para estudarmos de forma a considerarmos essa porção um sistema adiabaticamente isolado do restante do universo

Perceba que generalizamos, para a totalidade do mundo físico real, as condições que fazem a entropia de um sistema termodinâmico sempre aumentar. O resultado disso é forte, e é o mais importante resultado advindo do princípio de Kelvin da segunda lei da termodinâmica. Inclusive, muitas vezes anunciado como a própria segunda lei da termodinâmica (YOUNG et al., 2012).

**Princípio do aumento da entropia:** *A entropia  $S$  de um sistema  $K$  em um processo adiabático qualquer nunca pode diminuir.*

Matematicamente, temos a famosa expressão para a variação da entropia num processo adiabático qualquer, juntando a equação (5.5.14) com a equação (5.5.15):

$$(\Delta S)_{Q=0} \geq 0. \quad (5.5.16)$$

Onde o subscrito  $Q = 0$  enfatiza que o processo é adiabático. Temos ainda, para um processo infinitesimal adiabático qualquer:

$$(dS)_{\delta Q=0} \geq 0. \quad (5.5.17)$$

E, como dito anteriormente, para qualquer sistema físico real, no âmbito da escolha sempre possível de visualizá-lo adiabaticamente isolado do resto do universo,

e para qualquer processo ao qual ele esteja submetido, valerão sempre as equações acima. Por exemplo, uma xícara com café que cai e se quebra, espalhando seus pedaços e o café pelo chão, ou um omelete que se produz ao fritarmos ovos em uma frigideira em contato com uma fonte de calor, são situações que, naturalmente, jamais veremos retornar até o seu estado inicial. Não podemos “desquebrar” a xícara com o café, nem podemos “desfritar” os ovos.

Perceba, entretanto, que existe uma outra quantidade física que variou em apenas um “sentido” no decorrer dos processos particulares citados acima e que, naturalmente, varia sempre nesse mesmo “sentido” para qualquer processo físico real: o tempo. Por esse motivo, por vezes, a entropia é entendida como a quantidade que justifica a passagem do tempo sempre para o mesmo “sentido”. Dessa forma, a segunda lei da termodinâmica, ao nos dizer que a entropia nunca poderá diminuir no curso de processos irreversíveis adiabáticos, nos diz também que nunca será possível um retorno ao “passado”.

Todavia, para processos reversíveis o sinal da igualdade nas expressões (5.5.16) e (5.5.17) é o que permanece. E, associando essa ideia de sentido temporal com a entropia para esses processos, vemos aqui a justificativa de os termos chamado de processos reversíveis. Já que, pelo que foi dito, são processos que podem retornar integralmente até os seus respectivos estados iniciais, enquanto os processos irreversíveis, não podem. Por fim, para caracterizarmos totalmente a função de estado entropia precisamos discutir duas propriedades adicionais, sua aditividade e sua concavidade.

A primeira pelos mesmos motivos do que foi discutido na seção 4.2, ao tratarmos da energia; a segunda para obtermos uma visualização do comportamento crescente da entropia dadas as equações (5.5.16) e (5.5.17), para processos adiabáticos. Da equação (5.4.2), para dois sistemas  $K_A$  e  $K_B$  que interagem termicamente entre si, formando um sistema composto  $K_C$  que interage termicamente com a vizinhança, temos:

$$T_C d\mathcal{S}_C = T_A d\mathcal{S}_A + T_B d\mathcal{S}_B. \quad (5.5.18)$$

Atingido o equilíbrio térmico,  $T_A = T_B = T_C = T$ . Logo:

$$d\mathcal{S}_C = d\mathcal{S}_A + d\mathcal{S}_B. \quad (5.5.19)$$

Assim como no caso da energia, apenas o valor da variação da entropia vai nos interessar. Então, escolhendo um estado de referência para uma constante de entropia inicial apropriada<sup>19</sup> em  $d\mathcal{S}_C$ , ao integrarmos a equação (5.5.19), teremos:

$$\mathcal{S}_C = \mathcal{S}_A + \mathcal{S}_B, \quad (5.5.20)$$

o que demonstra a aditividade da entropia que, sempre será válida para processos reversíveis de acordo com a equação (5.5.22), a partir da validade da aditividade da energia. Para processos adiabáticos no geral o máximo que podemos concluir é que,

$$\Delta\mathcal{S}_C = \Delta\mathcal{S}_A + \Delta\mathcal{S}_B \geq 0. \quad (5.5.21)$$

No caso do comportamento da concavidade da entropia, para a sua variação dada pelo princípio do aumento da entropia, temos duas possibilidades: a entropia cresce assumindo valores de máximo e, portanto, é uma função côncava, ou, cresce assumindo valores de mínimo e, portanto, é um função convexa. Mais uma vez, ambas as escolhas são matematicamente possíveis.

O significado microscópico da entropia, entretanto, estabelece que a entropia é uma função côncava das suas coordenadas, assumindo sempre valores extremos de máximo no curso de um processo adiabático no qual ela cresce. Uma vez que, na concepção microscópica, a entropia vai sempre variar para o estado de maior grau de desordem ao qual um sistema termodinâmico pode ser encontrado.

Logo, para tal situação, a matemática nos permite representar a diferencial segunda da entropia de um sistema para processos adiabáticos da seguinte forma:

$$(d^2\mathcal{S})_{\delta Q=0} \leq 0, \quad (5.5.22)$$

tal que, com a desigualdade (5.5.22) dizemos que no curso de um processo adiabático qualquer, as coordenadas termodinâmicas são tais que elevam a entropia do sistema a um valor máximo na situação de equilíbrio.

---

<sup>19</sup> Essa escolha para uma constante de entropia de referência se faz a partir do comportamento da entropia quando o sistema caminha para a situação em que a temperatura absoluta  $T$  do sistema vai a zero. Nessa situação observou-se experimentalmente que quando  $T \rightarrow 0$ , temos  $\mathcal{S} \rightarrow 0$ . Essa constatação experimental é chamada de terceira lei da termodinâmica (PAULI, 1973). A terceira lei da termodinâmica não será estudada nesse texto.

**Exemplo 5.5.3** Fonte: Adaptado de (CALLEN, 1985).

Considere, novamente, dois sistemas  $K_A$  e  $K_B$  que interagem unicamente de forma térmica entre si, formando assim um sistema composto  $K_C$  que consideraremos totalmente isolado da sua vizinhança; isto é, vale a seguinte equação para os sistemas  $K_A$  e  $K_B$ :

$$E_A + E_B = c,$$

com  $c$  uma constante relacionada com a energia do sistema composto  $K_C$ . Considere também, por simplicidade, que a única coordenada deformativa dos sistemas é o seu respectivo volume. Agora, para a entropia de  $K_A$  e  $K_B$  escrevemos:

$$\mathcal{S}_A + \mathcal{S}_B = \mathcal{S}_C,$$

onde,  $\mathcal{S}_A = \mathcal{S}_A(E_A, V_A)$  e  $\mathcal{S}_B = \mathcal{S}_B(E_B, V_B)$ . Os sistemas  $K_A$  e  $K_B$  irão interagir termicamente, assim, suas respectivas energias irão variar até que, no equilíbrio, além de  $d\mathcal{S}_C = 0$ , teremos também a maximização da entropia para o processo que ocorreu. Logo, no equilíbrio:

$$d\mathcal{S}_A + d\mathcal{S}_B = 0,$$

$$\frac{\partial \mathcal{S}_A}{\partial E_A} dE_A + \frac{\partial \mathcal{S}_A}{\partial V_A} dV_A + \frac{\partial \mathcal{S}_B}{\partial E_B} dE_B + \frac{\partial \mathcal{S}_B}{\partial V_B} dV_B = 0.$$

Uma vez que  $dV_A = dV_B = 0$  pela interação puramente térmica entre  $K_A$  e  $K_B$ , e  $dE_B = -dE_A$ , temos:

$$\left( \frac{\partial \mathcal{S}_A}{\partial E_A} - \frac{\partial \mathcal{S}_B}{\partial E_B} \right) dE_A = 0.$$

Mas, pela equação (5.5.11):

$$\left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dE_A = 0,$$

logo,

$$T_A = T_B.$$

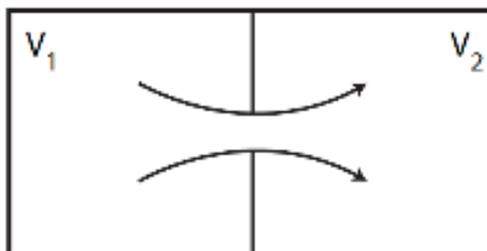
Ou seja, o equilíbrio advindo de uma interação puramente térmica (equilíbrio térmico) é caracterizado pela igualdade entre as temperaturas absolutas dos sistemas interagentes, como esperávamos.

## 5.6 Aplicações simples da Segunda Lei

Trataremos aqui de alguns exemplos simples de aplicações para a segunda lei da termodinâmica.

### Expansão livre de um gás Fonte: Adaptado de (LUSCOMBE, 2018)

O exemplo clássico para a variação da entropia de um sistema entre estados de equilíbrio durante um processo irreversível adiabático é a expansão livre de um gás.



**Figura 6:** Esquema da expansão livre de um gás entre dois compartimentos com volumes  $V_1$  e  $V_2$ . Fonte: (LUSCOMBE, 2018).

Uma expansão livre de um gás é um processo irreversível adiabático que ocorre quando o gás se expande sem realizar trabalho e sem trocar calor, logo, sem variar a sua energia. Observe a representação de uma expansão livre de um gás conforme a **Figura 6**. Um gás se encontra confinado em um compartimento de volume  $V_1$  que é separado de outro compartimento de volume  $V_2$  por uma membrana que pode ser rompida. No compartimento de volume  $V_2$  há apenas vácuo. Agora, se a membrana é rompida, o gás em  $V_1$  pode se expandir para  $V_2$  que, como em  $V_2$  somente há vácuo, não há trabalho sendo realizado pelo gás durante a expansão. Também não trocas de calor durante esse processo, uma vez que o compartimento composto está isolado da vizinhança.

Logo, para esse processo adiabático, temos para a energia do gás durante a expansão:

$$\Delta E = 0.$$

Agora, se a expansão livre fosse um processo reversível, como  $\delta Q = 0$ , teríamos para a entropia do gás  $\Delta S = 0$ , conforme a equação (5.5.14). Mas, a expansão livre é um processo irreversível. Com efeito, ao expandir-se, o gás não atinge o equilíbrio em cada etapa do processo, uma vez que, por exemplo, a temperatura do gás somente estará definida no compartimento composto quando o gás se expandir completamente para todo o compartimento. Ou seja, quantidades termodinâmicas, como a temperatura, somente estarão definidas ao final da expansão livre do gás, e não durante todas as etapas da expansão.

Então, para a expansão livre de um gás, temos:

$$\Delta S > 0.$$

A interpretação física desse resultado é a de que, espontaneamente, uma vez ocorrida a expansão, não veremos o gás retornar ao seu estado inicial confinado somente a um dos compartimentos.

### **Desigualdade de Clausius** Fonte: Adaptado de (BUCHDAHL, 1966)

A partir do princípio do aumento da entropia, representado na expressão (5.5.16), podemos extrair um resultado interessante e muito importante para a termodinâmica clássica, conhecido como a desigualdade de Clausius. Seja um sistema  $K_A$  em contato térmico com a sua vizinhança, descrevendo assim um ciclo reversível qualquer. Perceba que essa situação pode ser remodelada se pensarmos num outro sistema  $K_B$  em contato térmico com  $K_A$  de tal forma que o sistema  $K_C$  composto por  $K_A$  e  $K_B$  está isolado adiabaticamente. O sistema auxiliar  $K_B$  em contato térmico com  $K_A$  representa a vizinhança de  $K_A$  em contato térmico com  $K_A$ . Nesse contexto  $K_B$  serve de reservatório térmico em relação a  $K_A$ .

Logo, para qualquer troca de calor infinitesimal entre  $K_A$  e  $K_B$ , com o sistema composto  $K_C$  isolado adiabaticamente, temos, pelas expressões (5.5.21) e (5.5.17):

$$dS_C = dS_A + dS_B \geq 0,$$

que, reorganizando:

$$- dS_B \leq dS_A.$$

Agora, pela equação (5.4.23), temos:

$$- dS_B = - \frac{\delta Q_B}{T_B} \leq \frac{\delta Q_A}{T_A} = dS_A.$$

Integrando com o símbolo  $\oint$  para representar um ciclo e denotando com o subscrito  $\mathcal{R}$  o ciclo reversível de  $K_A$ , temos:

$$- dS_B = - \oint \frac{\delta Q_B}{T_B} \leq \oint_{\mathcal{R}} \frac{\delta Q_A}{T_A} = dS_A.$$

Mas, sabemos que  $\oint_{\mathcal{R}} \frac{\delta Q_A}{T_A} = 0$ . Logo:

$$-\oint \frac{\delta Q_B}{T_B} \leq 0.$$

Contudo, as trocas de calor se dão unicamente entre  $K_A$  e  $K_B$ , então,  $\delta Q_B = -\delta Q_A$ . Então:

$$\oint \frac{\delta Q_A}{T_B} \leq 0.$$

Essa é a desigualdade de Clausius. Perceba que nesse resultado nada é falado sobre o ciclo realizado por  $K_B$ , ou seja, se esse é reversível ou não. Com efeito, no caso reversível a igualdade se mantém na desigualdade de Clausius. É importante notar, no entanto, que para ciclos irreversíveis a desigualdade de Clausius preserva a desigualdade. Além disso, no curso do ciclo irreversível, a temperatura  $T_B$  do sistema auxiliar  $K_B$  é aquela que comparece na desigualdade de Clausius, uma vez que  $K_B$  atua como um reservatório térmico em contato com  $K_A$  durante o ciclo. Observe que a desigualdade de Clausius é também uma consequência da segunda lei da termodinâmica.

**Máxima eficiência de uma máquina térmica** Fonte: Adaptado de (BUCHDAHL, 1966)

Máquinas térmicas são mecanismos que buscam converter a energia advinda das trocas de calor com um reservatório em trabalho útil para um determinado fim. Um exemplo de máquina térmica são os motores a combustão interna, encontrados, por exemplo, em carros. Simplificadamente, esses motores utilizam a energia advinda da absorção de calor de um dado processo para a realização de trabalho mecânico. No caso dos carros a absorção de calor advém da queima do combustível no motor.

Observe que fica evidente, pelo princípio de Kelvin, que uma máquina térmica não pode operar trocando calor com um único reservatório; se isso fosse possível todo calor absorvido de um reservatório poderia ser convertido pela máquina em trabalho. Logo, dessa constatação, vamos montar o esquema para uma motor térmico e, em seguida, observar as implicações da segunda lei da termodinâmica para a eficiência dessa máquina.

Considere um sistema  $K_A$  que realiza um ciclo trocando calor com dois reservatórios de temperaturas constantes diferentes,  $T_+$  e  $T_-$ , com  $T_+ > T_-$ . O sistema

$K_A$ , durante o ciclo, absorve uma quantidade de calor  $Q_+$  do reservatório com temperatura  $T_+$  e rejeita uma quantidade de calor  $Q_-$  do reservatório com temperatura  $T_-$ . Perceba que esse é o modelo de um motor térmico como fora especificado anteriormente. No ciclo  $\Delta E = 0$ , logo  $Q = Q_+ - Q_- = W$ . Aplicando a desigualdade de Clausius para esse ciclo, observando a constância das temperaturas dos reservatórios e, portanto, a troca de  $\oint$  por  $\Sigma$ , temos:

$$\frac{Q_+}{T_+} - \frac{Q_-}{T_-} \leq 0,$$

ou,

$$\frac{Q_+}{T_+} \leq \frac{Q_-}{T_-}.$$

Escrevendo  $Q_- = Q_+ - W$ , temos:

$$\frac{Q_+}{T_+} \leq \frac{Q_+ - W}{T_-},$$

logo, isolando  $W$ :

$$W \leq Q_+ - Q_+ \frac{T_-}{T_+} = Q_+ \left(1 - \frac{T_-}{T_+}\right).$$

Definindo a eficiência  $\eta$  do motor como a razão da quantidade de trabalho mecânico obtido  $W$  a partir da quantidade de calor absorvida  $Q_+$  do reservatório com temperatura  $T_+$ , temos:

$$\eta \leq 1 - \frac{T_-}{T_+}.$$

Ou seja, essa é a máxima eficiência de um motor térmico e, conseqüentemente, de uma máquina térmica. Essa eficiência aumenta na medida em que  $T_-/T_+$  diminui. Esse desenvolvimento é parte do argumento para a demonstração da primeira parte do teorema de Carnot para gases ideais. Ver **Exercício 5.2**.

## Exercícios

**5.1.** A partir da expressão  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  e da equação de estado empírica do gás ideal  $PV = \nu RT$ , obtenha a função entropia do gás ideal  $S$  tal que  $S = S(V, T)$  para um processo cujo estado inicial é representado por  $(V_0, T_0)$ . Lembre-se que para um gás ideal  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ ; ou seja,  $E = E(T)$ . Deixe sua resposta em termos da capacidade térmica à volume constante do gás  $C_V$ , da constante dos gases  $R$ , e do número de mols do gás  $\nu$ .

**5.2.** Demonstre que o Ciclo de Carnot para gases ideais satisfaz à máxima eficiência de uma máquina térmica. Essa conclusão, aliada ao que já fora discutido com as aplicações da primeira e da segunda lei da termodinâmica, completa o conteúdo do teorema de Carnot para gases ideais. Uma demonstração geral do teorema de Carnot pode ser encontrada em Pippard (1957).

**5.3.** Considere  $dE = TdS - PdV$  e as seguintes definições para as diferenciais de novas funções de estado:

$$d\mathcal{F} \equiv d(E - TS);$$

$$d\mathcal{H} \equiv d(E + PV);$$

$$d\mathcal{G} \equiv d(E + PV - TS).$$

Mostre que:

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

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

A função  $\mathcal{F}$  é chamada de energia livre de Helmholtz, a função  $\mathcal{G}$  é chamada de energia livre de Gibbs e a função  $\mathcal{H}$  é chamada de entalpia. As expressões acima são chamadas de relações de Maxwell.

**5.4.** Um sistema está à temperatura  $T_1$ , maior que a temperatura  $T_2$  de uma fonte de calor (reservatório térmico). Suponha que uma máquina térmica funcione segundo um ciclo entre o sistema e a fonte, extraindo o calor  $Q$  do sistema à temperatura  $T_1$ , cedendo o calor  $Q - W$  da fonte à temperatura  $T_2$ , e realizando o trabalho  $W$  útil, de tal

forma que o sistema composto por essas duas partes está isolado adiabaticamente. Aplicando o princípio do aumento da entropia para a essa situação, demonstre que o trabalho máximo a ser realizado pela máquina durante o ciclo é:

$$W_{\text{máx}} = Q + T_2 \Delta S,$$

onde  $\Delta S$  é a variação da entropia do sistema à temperatura  $T_1$ . Esse resultado é conhecido como teorema do trabalho máximo.

### **Bibliografia**

BRAGA, João. A FORMULAÇÃO AB-INITIO DA SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA. **QUÍMICA NOVA**, Belo Horizonte, v. 21, n. 4, p. 499-503, 1998.

BUCHDAHL, Hans Adolf. **The Concepts of Classical Thermodynamics**. London: Cambridge University Press, 1966.

BUCHDAHL, Hans Adolf. **Twenty Lectures on Thermodynamics**. Oxford; Pergamon Press, 1975.

CALLEN, Hebert. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.

CHANDRASEKHAR, Subrahmanyan. **An Introduction to the Study of Stellar Structure**. New York: Dover Publications, 1939.

DUNNING-DAVIES, J. Carathéodory's Principle and the Kelvin Statement of the Second Law. **Nature**, v. 208, p. 576-577, 1965.

LANDSBERG, Peter. **Thermodynamics and Statistical Mechanics**. New York: Dover Publications: 2014.

LUSCOMBE, James H. **Thermodynamics**. Boca Raton: CRC Press, 2018.

NUSSENZVEIG, Herch Moysés. **Curso de Física Básica - Vol. 2: Fluidos, Oscilações e Ondas, Calor**. 5 ed. São Paulo: Blucher, 2014.

PAULI, Wolfgang. **Thermodynamics and the Kinect Theory of Gases**. New York: Dover Publications, 1973.

PIPPARD, Alfred Brian. **Elements of Classical Thermodynamics**. New York: Cambridge University Press, 1957.

SEARS, F. W.; SALINGER, G. L. **Termodinâmica, Teoria Cinética e Termodinâmica Estatística**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física Para Cientistas e Engenheiros. Mecânica, Oscilações e Ondas, Termodinâmica - Volume 1**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

TITULAER, U. M.; VAN KAMPEN, N. G. On the deduction of Carathéodory's axiom from Kelvin's principle. **Physica**, v. 31, n. 7, p. 1029-1032, 1965.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A.; SEARS, F. W.; ZEMANSKY, M. W. **FÍSICA II: TERMODINÂMICA E ONDAS**. 10 ed. São Paulo: Pearson, 2012.

ZEMANSKY, Mark W. Kelvin and Caratheodory - A Reconciliation. **American Journal of Physics**, v. 34, n. 10, p. 914-920, 1966.

## Respostas dos exercícios

### Capítulo 1

#### 1.1

i) Verificar se  $\delta Q = \frac{3}{2}dT + \frac{T}{V}dV$  é uma diferencial inexata equivale a comprovar que o teorema de Clairaut-Schwarz não vale para  $\delta Q$ . Logo, supomos que:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T dV,$$

então:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}; \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T = \frac{T}{V}.$$

Observamos que:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \frac{3}{2} \neq \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \frac{T}{V}.$$

O que demonstra a não verificação do teorema de Clairaut-Schwarz para  $\delta Q$ .

ii) Busquemos avaliar  $d\varphi = 0$ , com  $\varphi = T^{\frac{3}{2}}V = \text{constante}$ .

$$d\varphi = d\left(T^{\frac{3}{2}}V\right) = Vd\left(T^{\frac{3}{2}}\right) + T^{\frac{3}{2}}dV = \frac{3}{2}VT^{\frac{1}{2}}dT + T^{\frac{3}{2}}dV.$$

Perceba que podemos reescrever:

$$d\varphi = \frac{3}{2}VT^{\frac{1}{2}}dT + T^{\frac{3}{2}}dV = \frac{3}{2}\frac{T^{\frac{3}{2}}V}{T}dT + T^{\frac{3}{2}}\frac{V}{V}dV.$$

Mas  $T^{\frac{3}{2}}V = \text{constante} = c$ . Logo:

$$d\varphi = c\left(\frac{3}{2}\frac{1}{T}dT + \frac{1}{V}dV\right) = c\frac{\delta Q}{T}.$$

Onde a constante  $c$  pode ser arbitrariamente ajustada para  $c = 1$ . Então:

$$d\varphi = \frac{\delta Q}{T}.$$

iii) O fator integrante é o inverso da temperatura absoluta,  $\frac{1}{T}$ .

### Capítulo 3

**3.1.** No entorno de uma situação de equilíbrio o sistema é tal que as suas coordenadas não variam. Logo, a diferencial de uma função de estado é nula nessa situação.

**3.2.** Um ciclo termodinâmico sempre retorna a um estado inicial pertencente ao ciclo. Logo, a variação de uma função de estado durante um ciclo é termodinâmico é nula, independente do ciclo ser reversível ou irreversível.

### Capítulo 4

**4.1.** O sistema constituído pelo Sol não está em equilíbrio, nem aproximadamente. Logo, não é factível falar-se de uma temperatura para o Sol no contexto do que foi discutido sobre a termodinâmica clássica.

**4.2.** Na expansão livre do gás, aplicamos a primeira lei da termodinâmica e vemos que, como não há trocas de calor do gás com a sua vizinhança, e nem trabalho do gás na expansão, graças ao compartimento em vácuo, a variação da energia do gás é nula.

**4.3 a)** Pela primeira lei da termodinâmica para gases ideais durante um processo adiabático infinitesimal:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT = -PdV,$$

onde  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_V$  e  $PV = \nu RT$ . Logo:

$$C_V dT = -\frac{\nu RT}{V} dV.$$

Reorganizando:

$$\frac{1}{T} dT = -\frac{\nu R}{C_V} \frac{1}{V} dV.$$

b) Integrando os dois lados da equação sobre um processo qualquer, desde um estado representado por  $(V_0, T_0)$  até outro representado por  $(V, T)$ , temos:

$$\int_{T_0}^T \frac{1}{T'} dT' = -\int_{V_0}^V \frac{\nu R}{C_V} \frac{1}{V'} dV' = \int_V^{V_0} \frac{\nu R}{C_V} \frac{1}{V'} dV'.$$

Logo:

$$\ln\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{\nu R}{C_V}} = \ln\left(\frac{T}{T_0}\right),$$

então:

$$TV^{\frac{\nu R}{C_V}} = T_0 V_0^{\frac{\nu R}{C_V}} = \text{constante.}$$

Com  $\alpha = \frac{\nu R}{C_V}$ .

c) Temos que  $\gamma - 1 = \frac{C_P}{C_V} - 1 = \frac{C_P - C_V}{C_V}$ . Mas, sabemos que para gases ideais:  $C_P = C_V + \nu R$ . Logo:  $\gamma - 1 = \frac{\nu R}{C_V} = \alpha$ .

d) Obtemos que:

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante.}$$

Então, novamente por  $PV = \nu RT$ :

$$\frac{PV}{\nu R} V^{\gamma-1} = \frac{PV^\gamma}{\nu R} = \text{constante.}$$

Logo:

$$PV^\gamma = \text{constante.}$$

## Capítulo 5

**5.1** Combinando a primeira e a segunda lei da termodinâmica na forma diferencial, com o estado do sistema representado por  $(V, T)$ , temos:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dE + W}{T} = \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT - PdV}{T}.$$

Mas, para um gás ideal,  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$  e  $P = \frac{\nu RT}{V}$ . Logo:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT - \frac{1}{T} \frac{\nu RT}{V} dV = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT - \nu R \frac{1}{V} dV.$$

Além disso, sabemos que:  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_V$ , a capacidade térmica à volume constante.

Então:

$$d\mathcal{S} = C_V \frac{1}{T} dT - \nu R \frac{1}{V} dV.$$

Com  $C_V$  e  $\nu R$  constantes, podemos integrar desde o estado inicial  $(V_o, T_o)$  até o estado final arbitrário  $(V, T)$  para obtermos  $\mathcal{S} = \mathcal{S}(V, T)$ . Obtemos assim:

$$\mathcal{S}(V, T) - \mathcal{S}(V_o, T_o) = \int_{(V_o, T_o)}^{(V, T)} C_V \frac{1}{T'} dT' - \nu R \frac{1}{V'} dV'$$

$$\mathcal{S}(V, T) = C_V \ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + \nu R \ln\left(\frac{V}{V_o}\right) + \mathcal{S}(V_o, T_o).$$

**5.2** Sabemos que a máxima eficiência de uma máquina térmica é atingida quando o coeficiente de rendimento  $\eta$  é tal que:

$$\eta = 1 - \frac{T_-}{T_+},$$

onde  $T_-$  é a temperatura da fonte fria e  $T_+$  é a temperatura da fonte quente. Acontece que o ciclo de Carnot para um gás ideal nos forneceu:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1},$$

onde  $Q_1$  é o calor absorvido da fonte quente à temperatura  $T_1$ , e  $Q_2$  é o calor cedido à fonte quente à temperatura  $T_2$ . Mas, pela definição do coeficiente de rendimento  $\eta$ , temos:

$$\eta = 1 - \frac{Q_-}{Q_+}.$$

Logo, um gás ideal executando um ciclo de Carnot revela-se possuir o maior rendimento possível para a máquina térmica que opera sob esse ciclo.

### 5.3

i) Temos que  $dE = Td\mathcal{S} - PdV$ . Logo:

$$dE = Td\mathcal{S} - PdV = \left(\frac{\partial E}{\partial \mathcal{S}}\right)_V d\mathcal{S} + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\mathcal{S} dV.$$

Agora, pelo teorema de Clairaut-Schwarz, temos:

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

ii) Vamos desenvolver  $d\mathcal{F} \equiv d(E - TS)$ .

$$d\mathcal{F} = d(E - TS) = dE - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT,$$

$$d\mathcal{F} = -PdV - SdT.$$

Por  $\mathcal{F}$  se tratar de uma função de estado, temos:

$$d\mathcal{F} = -PdV - SdT = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_V dT.$$

Agora, pelo teorema de Clairaut-Schwarz, temos:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_V \Leftrightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.$$

iii) Vamos desenvolver  $d\mathcal{H} \equiv d(E + PV)$ .

$$d\mathcal{H} \equiv d(E + PV) = dE + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP,$$

$$d\mathcal{H} = TdS + VdP.$$

Por  $\mathcal{H}$  se tratar de uma função de estado, temos:

$$d\mathcal{H} = TdS + VdP = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P}\right)_S dP.$$

Agora, pelo teorema de Clairaut-Schwarz, temos:

$$\left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P}\right)_S \Leftrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P.$$

iv) Vamos desenvolver  $d\mathcal{G} \equiv d(E + PV - TS)$ .

$$d\mathcal{G} \equiv d(E + PV - TS) = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$= TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT,$$

$$d\mathcal{G} = VdP - SdT.$$

Por  $\mathcal{G}$  se tratar de uma função de estado, temos:

$$d\mathcal{G} = VdP - SdT = \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T}\right)_P dT.$$

Agora, pelo teorema de Clairaut-Schwarz, temos:

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

**5.4** O conjunto sistema-fonte está isolado adiabaticamente. Então, pelo princípio do aumento da entropia, temos, para um ciclo da máquina térmica constituída desse conjunto:

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{fonte}} \geq 0$$

onde  $\Delta S_{\text{sistema}}$  é a variação da entropia do sistema e  $\Delta S_{\text{fonte}}$  é a variação da entropia da fonte. Dado que a fonte funciona como um reservatório térmico, as trocas de calor entre a fonte e o sistema ocorrem de maneira reversível. Logo:

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \frac{Q_{\text{fonte}}}{T_{\text{fonte}}} \geq 0.$$

Mas,  $Q_{\text{fonte}} = Q - W$  e  $T_{\text{fonte}} = T_2$ . Então:

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \frac{Q - W}{T_2} \geq 0,$$

$$\frac{W - Q}{T_2} \leq \Delta S_{\text{sistema}},$$

$$W \leq Q + T_2 \Delta S_{\text{sistema}}.$$

Logo:

$$W_{\text{máx}} = Q + T_2 \Delta S_{\text{sistema}}.$$