

# — Introdução à Termodinâmica

## CITAÇÃO

Lage, E. (2019)  
Introdução à Termodinâmica,  
*Rev. Ciência Elem.*, V7 (02):020  
[doi.org/10.24927/rce2019.020](https://doi.org/10.24927/rce2019.020)

Eduardo Lage  
Universidade do Porto  
ejslage@gmail.com

## EDITOR

José Ferreira Gomes,  
Universidade do Porto

## EDITOR CONVIDADO

Paulo Fonseca,  
Universidade de Lisboa

## RECEBIDO EM

04 de março de 2019

## ACEITE EM

29 de março de 2019

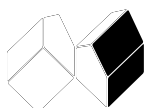
## PUBLICADO EM

21 de junho de 2019

## COPYRIGHT

© Casa das Ciências 2019.  
Este artigo é de acesso livre,  
distribuído sob licença Creative  
Commons com a designação  
[CC-BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/), que permite  
a utilização e a partilha para fins  
não comerciais, desde que citado  
o autor e a fonte original do artigo.

[rce.casadasciencias.org](http://rce.casadasciencias.org)



A Termodinâmica, a ciência do calor, é um dos mais importantes e mais antigos domínios da Física. Surgiu, inicialmente, da necessidade de estudar os rendimentos de máquinas térmicas, mas rapidamente se tornou num utensílio fundamental para estudar qualquer sistema. Assenta em dois Princípios - conservação da energia e o crescimento da entropia em sistemas isolados - com os quais se torna possível definir, com precisão, a temperatura absoluta e outras grandezas termodinâmicas. A fundamentação microscópica da Termodinâmica reside na Física Estatística que, aqui, só será considerada pontualmente.

A aprendizagem da termodinâmica é, habitualmente, áspera, caíndo rapidamente, numa profusão de derivadas e diferenciais, umas exatas e outras não, mais parecendo um capítulo de análise matemática do que de um importante ramo da Física, tão importante que sobreviveu incólume aos terramotos relativista e quântico que marcaram o século passado. Contudo, as suas raízes históricas não podiam ser mais utilitárias, centradas no estudo das trocas de calor em máquinas térmicas, no início da revolução industrial. É justo lembrar aqui as contribuições de Sadi Carnot e os seus ciclos térmicos (1824) e, em meados do séc. XIX, Rudolf Clausius, o criador do conceito de entropia e da 2ª lei da Termodinâmica, bem como William Thomson (Lord Kelvin), que formulou a 1ª lei, e Josiah W. Gibbs, que estendeu (1875) aqueles conceitos aos sistemas abertos e à Química. A interpretação estatística da Termodinâmica que, aqui, só será referida de passagem, iniciar-se-á, ainda naquele século, com as contribuições de J. C. Maxwell, L. Boltzmann e do próprio Gibbs.

A Termodinâmica considera sistemas macroscópicos, formados por grande número de partículas (da ordem do número de Avogadro). Essas partículas podem interagir entre si, bem como estar submetidas a forças externas, tais como tensões mecânicas (*e.g.* a pressão), o peso ou forças eletromagnéticas. É da experiência comum que, se nenhuma força externa variar no tempo, qualquer sistema está em equilíbrio ou evolui para um estado de equilíbrio termodinâmico. Um tal estado caracteriza-se pela ausência de fluxos no seio do sistema, *i.e.*, não há transporte macroscópico de matéria ou energia no equilíbrio. A Termodinâmica Clássica não trata da evolução para equilíbrio: aceita-o e dele obtém relações entre grandezas mensuráveis sem fazer qualquer apelo à constituição atômica do sistema. É esta a base da sua universalidade, mas, também, dos seus raciocínios mais abstratos. É,

também, da experiência comum que se dois sistemas estão em equilíbrio com um terceiro, então também estão em equilíbrio entre si, afirmação conhecida por Princípio Zero da Termodinâmica. Deverá, portanto, haver uma propriedade comum a esses corpos em equilíbrio térmico: essa propriedade é a temperatura e aquele princípio fundamenta toda a termodinâmica, um importante capítulo da Termodinâmica, mas que aqui não será desenvolvido.

<u>École Polytechnique</u>	<u>Glasgow school</u>	<u>Berlin school</u>	<u>Edinburgh school</u>
			
<a href="#"><u>Sadi Carnot</u></a> (1796-1832)	<a href="#"><u>William Thomson</u></a> (1824-1907)	<a href="#"><u>Rudolf Clausius</u></a> (1822-1888)	<a href="#"><u>James Maxwell</u></a> (1831-1879)
<u>Vienna school</u>	<u>Gibbsian school</u>	<u>Dresden school</u>	<u>Dutch school</u>
			
<a href="#"><u>Ludwig Boltzmann</u></a> (1844-1906)	<a href="#"><u>Willard Gibbs</u></a> (1839-1903)	<a href="#"><u>Gustav Zeuner</u></a> (1828-1907)	<a href="#"><u>Johannes der Waals</u></a> (1837-1923)

Regressemos ao sistema submetido a forças externas independentes do tempo. Diremos que tal sistema está isolado e a ele atribuiremos um volume  $V$ , um número de partículas  $N$  e uma energia interna  $U$  que se manterá constante no tempo. A nível microscópico, esta energia interna tem várias contribuições <sup>1</sup>: as energias cinéticas das partículas, as energias de interação entre as partículas e as energias de interação com os campos de força estáticos, como assumido. Mas esta interpretação microscópica não interessa à Termodinâmica: a energia interna de um sistema isolado permanece constante, mesmo quando o sistema evolui para equilíbrio. Temos, assim, que a descrição microscópica de um sistema isolado se reduz às variáveis  $U, V, N$ . Adicionalmente, haverá que incluir a interação com os campos de forças aplicados e estáticos, por exemplo <sup>2</sup>:

a) Interação com o campo gravítico

$$-\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \vec{g} \cdot \vec{r}$$

onde  $\rho(\vec{r})$  é a massa específica. Se o sistema estiver em rotação, deverá adicionar-se a energia centrífuga, mas não prosseguiremos aqui essa extensão;

<sup>1</sup> Em Física Estatística, esta energia interna não é mais do que o Hamiltoniano do sistema.

<sup>2</sup> Os integrais abaixo têm, por domínio, o espaço ocupado pelo sistema.

b) Interação com um campo eletrostático aplicado,  $\vec{E}_a$

$$-\int d\vec{r} \vec{P}(\vec{r}) \cdot \vec{E}_a(\vec{r})$$

onde  $\vec{P}$  é a polarização;

c) Interação com um campo magnetostático aplicado,  $\vec{H}_a$

$$-\mu_0 \int d\vec{r} \vec{M}(\vec{r}) \cdot \vec{H}_a(\vec{r})$$

onde  $\vec{M}$  é a magnetização ( $\mu_0$  é permeabilidade magnética do vácuo, uma constante fundamental).

Estes resultados não se obtêm na Termodinâmica: eles são deduzidos na Mecânica e no Eletromagnetismo. Se o primeiro é bem conhecido, já os outros exigirão uma exposição mais detalhada que será apresentada noutras publicações. Aqui, interessa realçar que o campo elétrico  $\vec{E}_a$  é o campo aplicado, aquele a que fica submetido um dielétrico colocado entre as armaduras de um condensador nas quais é mantida uma tensão constante; e que  $\vec{H}_a$  é o campo magnético aplicado, colocando, por exemplo, o magneto no interior de um solenoide onde passa uma corrente elétrica constante, mantida por um gerador de corrente apropriado.

É, agora, perceptível que um dos processos para alterar a energia interna consiste em alterar as grandezas que, no sistema isolado, se mantinham constantes. Esta alteração implica a realização de trabalho sobre o sistema; os exemplos a seguir são os mais comuns<sup>3</sup>:

i) alteração do volume:

$$\delta W = -p dV \quad (1)$$

onde  $p$  é a pressão (uniforme) aplicada;

ii) alteração do campo elétrico aplicado:

$$\delta W = -\int d\vec{r} \vec{P}(\vec{r}) \cdot \delta \vec{E}_a(\vec{r}) \quad (2)$$

iii) alteração do campo magnético aplicado:

$$\delta W = -\mu_0 \int d\vec{r} \vec{M}(\vec{r}) \cdot \delta \vec{H}_a(\vec{r}) \quad (3)$$

Tem-se, assim:

$$dU = \delta W$$

Mas existe uma outra maneira de variar a energia interna, mesmo quando não há alterações de volume ou dos campos aplicados. Com efeito, imaginemos que o nosso sistema é posto em contacto com outro sistema. Se, antes do contacto, a energia interna de cada

---

<sup>3</sup> É, também possível considerar uma alteração no número de partículas, como acontece em sistemas abertos, mas tal não será aqui desenvolvido. Se o número de partículas é fixo, o sistema diz-se fechado.

um dos sistemas era conhecida, após o contacto, apenas se mantém a soma daquelas energias, tendo, em geral, sido alteradas cada uma delas – houve troca de energia entre os sistemas e é a essa energia trocada que designamos por calor. A sua fundamentação microscópica assenta, precisamente, na energia mecânica das partículas que é modificada pelas colisões das partículas entre os dois sistemas. Com as contribuições do trabalho  $\delta W$  e do calor  $\delta Q$  recebido pelo nosso sistema, fica estabelecido o **1º Princípio da Termodinâmica**:

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (4)$$

Quando o sistema evolui, seja pela realização de um trabalho finito, seja pela troca de uma quantidade finita de calor, passa de um estado de equilíbrio inicial para um novo estado de equilíbrio final. A Termodinâmica Clássica nada informa sobre o tempo que demora esta evolução – apenas garante que os estados inicial e final são de equilíbrio e, portanto, quer um quer outro têm energias internas bem definidas, *i.e.*, a energia interna é uma função de estado<sup>4</sup>. Se, em cada passo da evolução, o sistema se mantiver em equilíbrio, a evolução diz-se reversível porque podemos recuperar o estado inicial efetuando a evolução inversa, também passo a passo. Por exemplo, um aumento gradual de pressão fará diminuir gradualmente o volume, recuperando-se o volume inicial se a pressão for diminuída lentamente até ao valor inicial. Por contraste, imagine-se um aumento súbito de pressão, atingindo-se um novo volume no equilíbrio; se, agora, reduzirmos a pressão ao valor inicial, o estado final não é o estado de que partimos, um exemplo de uma transformação irreversível. Contudo, podemos sempre realizar, ou imaginar, uma transformação reversível que ligue um estado final obtido irreversivelmente de um estado inicial. Esta observação, que é um teorema de que não se fará a demonstração, é importante porque a transformação reversível permite determinar grandezas que só dependem do estado de equilíbrio, *i.e.*, variáveis de estado, como é, por exemplo, o caso da energia interna. Mas então, dirá o leitor, o que distingue uma transformação irreversível de outra, reversível, quando, afinal, os mesmos dois estados de equilíbrio podem ser realizados? É aqui que entra o fundamental conceito de entropia (notada por  $S$ ) e o **2º Princípio da Termodinâmica**. Este tem várias formulações equivalentes das quais a mais universal será, talvez, a apresentada por Planck: num sistema isolado, qualquer evolução espontânea que nele ocorra conduz a um aumento de entropia. Há várias observações a fazer:

1ª A entropia é uma função de estado, sendo, pois, definida para estados de equilíbrio:  $S(U, V, N)$  e, no caso geral, também dos campos aplicados mas que serão doravante ignorados para simplificar a exposição.

2ª Como, num sistema isolado, a energia interna, volume e número de partículas permanecem constantes, o aumento de entropia tem de ser atribuído ao levantamento de restrições impostas ao sistema, como se verá no exemplo abaixo.

---

<sup>4</sup> Quer um trabalho finito, quer uma troca de calor finita, dependem, em geral, do processo utilizado para passar do estado inicial para o final, ao contrário da energia interna. Daí a utilização do símbolo  $\delta$  usado para o trabalho infinitesimal ou quantidade de calor infinitesimal, porque não são diferenciais exactas para as quais é usado o símbolo  $d$ , como se fez para a energia interna.

3ª O aumento de entropia, num sistema isolado, está intimamente relacionado com a identificação de um processo irreversível. Com efeito, se um processo levar o sistema de um estado inicial a outro final, o consequente aumento de entropia inibe a passagem inversa do estado final ao inicial porque isso se traduziria por uma diminuição de entropia, proibida pela 2ª Lei, e, portanto, o processo considerado é irreversível.

4ª A entropia, tal como a energia interna, o volume ou o número de partículas, é uma grandeza extensiva, i.e., para dois sistemas independentes ou em equilíbrio, uma grandeza é extensiva se, para o conjunto dos dois sistemas, for a soma dessa mesma grandeza definida para cada um dos sistemas. Assim, a razão, ou derivada, de uma grandeza extensiva em relação a outra grandeza extensiva é uma grandeza intensiva, independente do "tamanho" do sistema.

Defina-se, sem, para já, atribuir significado físico, a seguinte derivada:

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial U} \quad (5)$$

Considerem-se, agora, dois sistemas isolados, com energias internas  $U_1$  e  $U_2$ , e entropias  $S_1(U_1)$  e  $S_2(U_2)$ , respetivamente. Coloquemos os dois sistemas em contacto térmico, de modo que troquem energia, sem alterar as outras grandezas definidas em cada sistema (tal como o volume ou o número de partículas, por exemplo). Atingido o equilíbrio, sejam  $U_1'$  e  $U_2'$  as respetivas energias internas. Como determinar cada uma delas quando apenas sabemos, pelo 1º Princípio, que  $U_1' + U_2' = U_1 + U_2 \equiv U_0$ ? A resposta obtem-se do 2º Princípio: a entropia do sistema total tem de ser máxima. Assim:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{U_1'} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{U_2'} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{T_1(U_1')} = \frac{1}{T_2(U_2')} \quad (6)$$

Esta relação, aliada à conservação da energia, determina as incógnitas  $U_1'$  e  $U_2'$ . Mas há duas outras conclusões, mais importantes, a tirar:

- O equilíbrio de dois sistemas que apenas trocaram energia interna, é definido pela igualdade das suas temperaturas. Assim, aquela grandeza  $T$  definida em (5) é a temperatura (absoluta) do sistema a que se reporta.
- Como a entropia do conjunto atinge um máximo, então:

$$S_1(U_1) + S_2(U_2) \leq S_1(U_1') + S_2(U_2')$$

Note-se que a igualdade só é possível se o estado inicial do conjunto já fosse o estado final de equilíbrio, i.e., se já fossem iguais as temperaturas iniciais dos dois sistemas. Vemos, aqui, o 2º Princípio em ação - a entropia do conjunto cresce porque foi levantada uma restrição: antes do contacto, cada sistema estava isolado; após o contacto, apenas o conjunto está isolado.

Um caso particular do anterior consiste em considerar um dos sistemas, por exemplo o designado por 2, como fonte de calor, *i.e.*, tão “grande” que permanece sempre em equilíbrio, com a mesma temperatura, mesmo quando troca calor com o sistema 1 (o mar é uma boa analogia). Imagine-se, então, que, após o contacto, a fonte cede calor  $\delta Q$ : a sua entropia diminuirá:  $dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_F}$  (usamos o índice  $F$ , em vez de 2, para frisar que se trata da fonte). Designando por  $dS_1$  a variação de entropia do “pequeno” sistema, então, pelo 2º Princípio, a entropia do conjunto não pode decrescer:  $dS_1 + dS_2 \geq 0$ , ou seja:

$$dS_1 \geq \frac{\delta Q}{T_F} \quad (7)$$

Este resultado é, muitas vezes, apresentado como formulação do 2º Princípio; vemos que é equivalente ao enunciado aqui utilizado. Repete-se que a igualdade, na relação anterior, só é possível se sistema e fonte já estiverem em equilíbrio quando o contacto é estabelecido, *i.e.*, se as temperaturas do sistema e da fonte já forem iguais.

Admitindo o equilíbrio com a fonte, então o resultado anterior, inserido na eq. (4), dá a expressão genérica da variação da energia interna de um sistema em equilíbrio térmico:

$$dU = \delta W + \delta Q = -pdV + TdS \quad (8)$$

Continuando a considerar a fonte de calor, o conjunto dos dois sistemas deve evoluir para um máximo da entropia, do conjunto, após o contacto térmico. Quer dizer, o equilíbrio é definido pelo máximo (em relação  $U_1$ ) de  $S_1(U_1) + S_2(U_0 - U_1) \cong S_1(U_1) + S_2(U_0) - \frac{U_1}{T_F}$ , onde  $U_0$  é, como antes, a energia do conjunto e se invocou a definição de fonte para obter o resultado final. Como  $S_2(U_0)$  é constante, o máximo da expressão anterior é equivalente ao mínimo da seguinte função:

$$F_1(U_1) \equiv U_1 - T_F S_1(U_1) \quad (9)$$

Esta grandeza é designada por energia livre generalizada do sistema, sendo de sublinhar que toda a intervenção da fonte se reduziu à sua temperatura. O mínimo exige 1ª derivada nula:

$$\frac{dF_1}{dU_1} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad 1 - T_F \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = 1 - \frac{T_F}{T_1} = 0$$

Quer dizer, no equilíbrio, a temperatura do sistema iguala a temperatura da fonte, resultado que determina a energia interna  $U_1$  em função da temperatura da fonte. Mas o mínimo exige, também, 2ª derivada positiva:

$$\frac{d^2 F_1}{dU_1^2} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T_F} \frac{dT_1}{dU_1} \geq 0$$

Quer dizer, a capacidade calorífica de qualquer sistema é não negativa:  $C \equiv \frac{dU}{dT} \geq 0$ . Trata-se, evidentemente, da capacidade calorífica a volume (e campos aplicados) constante, pois que assim permaneceu no exposto. O valor, no equilíbrio, da energia livre generalizada é a energia livre de Helmholtz que deve, pois, ser considerada uma função da temperatura (da fonte ou do sistema, iguais no equilíbrio):

$$F(T, V) = F(U(T, V)) = U(T, V) - TS \quad (10)$$

Usando a eq. (8), vemos que os argumentos são, de facto os indicados:

$$dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT$$

Como  $F$  é uma função de estado, esta diferencial é exata, daqui resultando:

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial p}{\partial T}$$

Assim, se conhecermos a equação de estado  $p(T, V)$ , ficamos a conhecer como varia a entropia com o volume.

Exemplo 1: Para um gás perfeito<sup>5</sup>,  $p = \frac{N}{V}kT$ , obtém-se  $S = NkT \log V$ , ficando por determinar, apenas, a sua dependência completa na temperatura, o que poderá ser feito a partir do conhecimento da capacidade calorífica.

Exemplo 2: Para o campo de radiação de um corpo negro, a equação de estado é  $p(T) = \frac{U}{3V} \equiv \frac{u(T)}{3}$ , onde  $u$  é, pois, a densidade volúmica de energia eletromagnética. Como a entropia é extensiva, definamos a sua densidade volúmica,  $s(T) = \frac{S}{V}$ . Substituindo  $U = Vu$  e  $S = Vs$ , na eq. (8), identificando os termos multiplicados por  $V$  e os termos multiplicados por  $dV$ , obtem-se:  $u = -p + Ts$  e  $\frac{du}{dT} = T \frac{ds}{dT}$ ; da primeira, deduz-se, com a equação de estado,  $Ts = \frac{4u}{3}$ , que, inserido na segunda, origina  $u = \sigma T^4$ , com  $\sigma$  constante, que é a lei de Stefan-Boltzmann, e  $s = \frac{4}{3}\sigma T^3$  e  $p = \frac{1}{3}\sigma T^4$ , resultados de grande importância na teoria da radiação do corpo negro.

Não prosseguiremos aqui estas extensões, mas percebe-se o poder da Termodinâmica para relacionar quantidades mensuráveis.

Voltando à eq. (10), consideremos o caso mais geral estabelecido pela desigualdade (7), *i.e.*, um processo irreversível de troca de calor com a fonte. Obtemos:

$$dF = \delta W + \delta Q - T_r dS \leq \delta W$$

que se reescreve:  $-\delta W \leq -dF$ , isto é, o trabalho realizado pelo sistema é sempre menor (ou igual, se em equilíbrio) do que a diminuição da sua energia livre, um resultado de grande importância para o estudo da eficiência de máquinas térmicas.

---

<sup>5</sup> Aqui,  $k$  designa a constante de Boltzmann.