

5 Revisão de Termodinâmica

5.1 Algumas definições

O objetivo dessas notas é revisar alguns conceitos da termodinâmica que serão particularmente úteis para o desenvolvimento do curso. Não visa uma revisão da termodinâmica como um todo. Essas notas estão baseadas no cap. do Salinas (ref. 1) e nos caps. 1, 2 e 4 do Greiner (ref. 2) e na ref. 3. Vamos aproveitar para lembrar e frisar alguns conceitos importantes para nós.

Os sistemas físicos que consideraremos encontram-se confinados por algum tipo de “parede”. Essas paredes possuirão características específicas que isolam ou permitem transferências entre o sistema considerado e o resto do espaço e caracterizarão o sistema em estudo. Podemos classificá-las nos seguintes tipos:

- *Sistemas isolados.* Não há nenhum tipo de contato com o meio externo e o sistema encontra-se completamente impermeável para qualquer troca de energia e ou partículas. As paredes são rígidas e mantêm o volume fixo. A energia, E , é fixa e caracteriza o estado (macroscópico) do sistema. O mesmo acontece com o número de partículas, N , e o volume V .
- *Sistemas fechados.* Aqui as paredes continuam impermeáveis para troca de matéria mas permitem a troca de energia. A energia não se conserva mais, ao contrário, ela flutua trocando energia com o meio. No entanto, o sistema converge para uma energia média, associada a temperatura do sistema e/ou do meio. Podemos caracterizar o macroestado do sistema fechado pela temperatura, o número de partículas e o volume.
- *Sistemas abertos.* Nesse caso as paredes permitem a troca de energia e de partículas. Nem a energia nem o número de partículas são conservados e não podem ser utilizados para caracterizar o macroestado do sistema. Em equilíbrio, o sistema tende para macroestados com a energia média e o número médio de partículas, relacionados a tem-

peratura e ao potencial químico do sistema. Consequentemente, podemos caracterizar os macroestados pela temperatura, o volume e o potencial químico.

Um sistema onde suas propriedades são as mesmas em todo o lugar é chamado de *homogêneo*. Se o sistema apresenta descontinuidade em suas propriedades, ele é *heterogêneo* e suas propriedades são separadas em algumas superfícies as quais chamamos de *contorno de fases* e cada parte diferente do sistema é uma *fase* do mesmo.

As grandezas macroscópicas que descrevem o sistema são chamadas de *grandezas de estado*. Entre essas grandezas, as mais comuns são a energia E , volume V , número de partículas N , temperatura T , pressão p , potencial químico μ . Dependendo do sistema, outras grandezas podem também serem necessárias, como a carga, momento de dipolo, etc. No entanto, grandezas que caracterizam propriedades microscópicas, como por exemplo, a posição e o momento das partículas que constituem o sistema, não são grandezas de estado. O número de grandezas que definem inequivocamente o estado termodinâmico do sistema depende do número de fases existentes. Em geral, apenas algumas dessas grandezas são necessárias, sendo que as outras podem ser obtidas a partir dessas através de um conjunto de equações que denominamos de *equações de estado*. Distinguimos essas grandezas em duas grandes classes:

- *Grandezas de estado extensivas (aditivas)*. Essas grandezas são proporcionais a quantidade de matéria no sistema, o número de partículas ou a massa do sistema. Elas são aditivas e entre essas grandezas estão a energia, volume e, uma das mais características, a entropia, a qual está diretamente ligada a probabilidade dos estados microscópicos do estado, na descrição da física estatística. Em sistemas com diferentes fases, a grandeza extensiva é a soma do seu valor em cada fase, ela é aditiva.
- *Grandezas de estado intensivas*. Essas grandezas não dependem da quantidade e não são aditivas para uma fase particular do sistema. Elas podem ser definidas localmente e variar espacialmente. Entre essas grandezas estão a temperatura, pressão, potencial químico.

5.2 Leis da Termodinâmica

5.2.1 Lei zero da termodinâmica

Grandezas de estado termodinâmico são definidas e medidas somente em *equilíbrio*. Por *estado de equilíbrio* definimos como o estado macroscópico de um sistema fechado que o sistema alcança após passar um tempo suficientemente longo de tal maneira que possamos afirmar que as grandezas de estado não variam mais com o tempo. Na prática, em muitas situações, se o sistema permanece por um tempo longo o suficiente (dentro da escala temporal de interesse), podemos dizer que ele está em equilíbrio mesmo que saibamos que essa não é a situação rigorosa ou em escala de tempo maiores que as de interesse. Dizemos que temos um sistema em um *estado de quase-equilíbrio*. Da experiência, sabemos que todos os sistemas que estão em equilíbrio térmico com um sistema também estão em equilíbrio térmico entre si. Essa é a *lei zero da termodinâmica*. Caracterizamos o equilíbrio térmico por uma grandeza de estado intensiva *a temperatura*. Portanto, os sistemas que estão em equilíbrio térmico possuem a mesma temperatura.

5.2.2 Primeira lei da termodinâmica

A primeira lei essencialmente estabelece a conservação de energia. Essa conservação deve incluir tanto as dimensões macroscópicas como as microscópicas. O trabalho está associado às variações macroscópicas enquanto que o calor está associado a distribuição estatística da energia (velocidades) dos constituintes microscópicos do sistema (teoria cinética dos gases, por exemplo). Portanto, para expressarmos a conservação de energia, temos que considerar a troca de trabalho e calor do sistema com o ambiente. Para isso, associamos uma *energia interna* U ao sistema macroscópico. Para sistemas isolados que não trocam calor ou trabalho com o meio, a energia interna U é idêntica a energia total E do sistema, como a conhecemos da mecânica ou da eletrodinâmica. No entanto, se o sistema pode trocar calor ou trabalho com o meio, a energia interna tem seu significado estendido e escrevemos a primeira lei da termodinâmica na forma

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1)$$

ou seja, a variação da energia interna para uma mudança qualquer de estado é igual a soma do trabalho e do calor trocado com o ambiente. A energia interna é uma grandeza de estado e depende apenas dos estados iniciais e finais, não dependendo da forma como a variação ocorreu (por isso, a diferencial exata). No entanto, o trabalho e o calor não são grandezas de estado e sua variação depende de como o processo ocorreu; essas grandezas não possuem diferenciais exatas. No entanto, para processos reversíveis, o trabalho realizado tem a forma $\delta W_{rev} = -pdV$, e temos uma diferencial exata nesse caso (o sinal negativo tem sua origem no fato que para acrescentarmos energia ao sistema devemos realizar trabalho sobre o sistema, ou seja, comprimir o seu volume). Da mesma forma, para processos reversíveis temos $\delta Q_{rev} = C_V dT$, e temos uma diferencial exata para a troca de calor.

A primeira lei verifica-se tanto para processos reversíveis ou irreversíveis de mudança de estado:

$$dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev} = \delta W_{irr} + \delta Q_{irr} \quad (2)$$

O trabalho *realizado* (p.ex., expansão) é maior para processos reversíveis do que para processos irreversíveis em valores absolutos. Da mesma forma, o trabalho *necessário* (p.ex., compressão) para um processo irreversível é sempre maior do que para processos reversíveis. Levando-se em conta o sinal, temos, em geral,

$$\delta W_{irr} > \delta W_{rev} = -pdV \quad (3)$$

Temos também que para processos irreversíveis, o valor (negativo) do calor perdido irradiado é sempre maior que o do processo reversível,

$$\delta Q_{irr} < \delta Q_{rev} \quad (4)$$

Em outras palavras, processos reversíveis exigem menos trabalho ou produzem mais trabalho, respectivamente, enquanto que processos irreversíveis parte do trabalho é sempre convertido em calor o qual é irradiado para fora do sistema (de onde o sinal negativo). Com isso a entropia do sistema aumenta. Como o aumento da entropia não pode ser revertido, temos a “irreversibilidade” do processo. Introduzimos a entropia a seguir.

5.2.3 Segunda lei da termodinâmica

O estado de equilíbrio foi definido como o estado que o sistema atinge após um tempo longo e não se altera mais. O processo de evolução do sistema para esse estado sempre conserva a energia total. Portanto, é necessário associar uma outra grandeza termodinâmica ao sistema que caracteriza o estado de equilíbrio. Essa grandeza é a entropia. Ela é definida como a quantidade de calor trocado em um processo reversível quando a temperatura varia,

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (5)$$

Para processos irreversíveis, temos,

$$\delta Q_{irr} < \delta Q_{rev} = TdS \quad (6)$$

Para sistemas isolados, temos,

$$\delta Q_{rev} = 0 \quad (7)$$

Ou seja, em um sistema isolado a entropia é uma constante do equilíbrio termodinâmico e possui um valor extremo ($dS = 0$). Toda experiência mostra que esse extremo é um *máximo*. Portanto, em um sistema isolado, todos os processos irreversíveis que levam o sistema ao equilíbrio tem um aumento de entropia, até que essa atinge seu valor máximo, quando alcança o equilíbrio. Essa é a segunda lei da termodinâmica, que podemos expressar na forma

$$dS = 0, \quad S = S_{max} \quad (8)$$

para um sistema isolado em equilíbrio, e para um processo irreversível temos,

$$dS > 0 \quad (9)$$

A entropia é uma grandeza extensiva, uma vez que o calor é uma grandeza extensiva e faz parte das grandezas de estado que caracterizam o sistema em equilíbrio.

5.3 Representação de energia e de entropia de um estado em equilíbrio

Vamos expressar agora a variação da energia interna em um processo reversível. Utilizando o que discutimos, temos,

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = TdS - pdV + \mu dN + \phi dq + \dots \quad (10)$$

onde consideramos o trabalho realizado pela compressão do sistema contra a pressão p , o trabalho realizado pela variação de partículas no sistema (potencial químico), pela transferência de carga, etc. Note que a entropia desempenha um papel semelhante ao volume (por exemplo), quando se troca calor a uma certa temperatura ou se realiza trabalho contra uma pressão. As grandezas de estado extensivas (S, V, N, q, \dots) descrevem a variação da energia interna sob a influência das grandezas intensivas localmente definidas, (T, p, μ, ϕ, \dots). A energia interna é uma função das *variáveis naturais*, S, V, N, q, \dots . Essas são as variáveis necessárias e suficientes para definir univocamente o estado do sistema. A função $U(S, V, N, q, \dots)$ é conhecida como a *relação fundamental* do sistema. Podemos escrever,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N,q,\dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N,q,\dots} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V,q,\dots} dN + \left(\frac{\partial U}{\partial q}\right)_{S,V,N,\dots} dq + \dots \quad (11)$$

de onde podemos expressar as grandezas intensivas, comparando com a equação 10:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N,q,\dots} \quad (12)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N,q,\dots} \quad (13)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V,q,\dots} \quad (14)$$

$$\phi = \left(\frac{\partial U}{\partial q}\right)_{S,V,N,\dots} \quad (15)$$

As equações 12-15 são conhecidas como *equações de estado* (na representação da energia).

Podemos escolher representar o estado a partir da entropia e não da energia interna.

Nesse caso, escrevemos,

$$S \equiv S(U, V, N, q, \dots) \quad (16)$$

Rearranjando a equação 10,

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN + \dots \quad (17)$$

e escrevendo

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N,q,\dots} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N,q,\dots} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V,q,\dots} dN + \left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_{U,V,N,\dots} dq + \dots \quad (18)$$

temos,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N,\dots} \quad (19)$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{S,N,\dots} \quad (20)$$

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{S,V,\dots} \quad (21)$$

Entropia de um gás ideal

Antes de prosseguirmos, vamos considerar o exemplo do gás ideal. A equação de estado é bem conhecida (não a deduziremos aqui),

$$pV = NkT \quad (22)$$

e para a energia interna,

$$U = \frac{3}{2}NkT \quad (23)$$

Para uma variação reversível de estado, a primeira lei se escreve na forma,

$$dU = TdS - pdV \quad (24)$$

Resolvendo para a entropia, temos,

$$dS = \frac{3}{2}Nk \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V} \quad (25)$$

de onde podemos calcular a partir de um estado inicial caracterizado por T_0, V_0 e com entropia S_0 ,

$$S(T, V) - S_0(T_0, V_0) = \frac{3}{2}Nk \ln \frac{T}{T_0} + Nk \ln \frac{V}{V_0} \quad (26)$$

e utilizando a eq. 22, temos,

$$S(T, p) - S_0(T_0, p_0) = Nk \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \quad (27)$$

Como a entropia é uma grandeza extensiva, podemos escrever,

$$S(N, T, p) = Nk \left[s_0(T_0, p_0) + \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right] \quad (28)$$

onde s_0 é uma função sem dimensões de T_0 e p_0 .

5.4 Equilíbrio entre sistemas termodinâmicos

Para compreendermos melhor o equilíbrio térmico vamos considerar um sistema isolado mas dividido em duas partes (i.e., com uma partição). O sistema é caracterizado pelas variáveis S, V, N e a energia interna U é uma função dessas variáveis. Como o sistema é isolado, todas essas variáveis são constantes. Não há troca de calor ou trabalho com o ambiente. Cada parte do sistema, no entanto, pode trocar calor e trabalho uma com a outra. As variáveis que caracterizam essas partes são S_i, V_i, N_i, U_i , $i = 1, 2$ e não possuem um valor constante. No entanto, temos,

$$\begin{aligned} U &= U_1 + U_2 = \text{constante} \\ S &= S_1 + S_2 = \text{constante} \\ V &= V_1 + V_2 = \text{constante} \\ N &= N_1 + N_2 = \text{constante} \end{aligned} \quad (29)$$

A primeira lei para processos reversíveis, para cada parte do sistema, escreve-se como

$$\begin{aligned}
dU_1 &= T_1 dS_1 - p_1 dV_1 + \mu_1 dN_1 \\
dU_2 &= T_2 dS_2 - p_2 dV_2 + \mu_2 dN_2
\end{aligned}
\tag{30}$$

Mas, das equações 29, temos $dU_1 = dU_2$, $dS_1 = -dS_2$, $dV_1 = -dV_2$ e $dN_1 = -dN_2$. Com as equações 30, temos,

$$0 = (T_1 - T_2)dS_1 - (p_1 - p_2)dV_1 + (\mu_1 - \mu_2)dN_1 \tag{31}$$

Como as variações de S_1, V_1, N_1 podem ser arbitrárias, temos,

$$\begin{aligned}
T_1 &= T_2 \\
p_1 &= p_2 \\
\mu_1 &= \mu_2
\end{aligned}
\tag{32}$$

Essas são as condições de equilíbrio termodinâmico. Um sistema isolado tem, portanto, a mesma temperatura, pressão e potencial químico em todo o sistema. Se consideramos agora uma separação real, essas condições permanecem. Se a parede que separa as divisórias é rígida e não permite a troca de partículas ($dV_1 = 0$ e $dN_1 = 0$), então a única condição que permanece é

$$T_1 = T_2 \tag{33}$$

As condições 32 podem valer em conjunto, dependendo da natureza da divisória e de sua permeabilidade. Em geral, o sistema atinge inicialmente o equilíbrio mecânico (mesma pressão), seguindo o equilíbrio térmico (temperatura). O equilíbrio químico (potencial químico) pode demorar mais.

Vamos considerar agora a segunda derivada da entropia total, $S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$, em relação a energia interna U_1 ,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} = \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} - \frac{\partial}{\partial U_1} \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) = \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \quad (34)$$

e utilizando a equação de estado para o inverso da temperatura,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} = \frac{\partial}{\partial U_1} \left(\frac{1}{T_1} \right) + \frac{\partial}{\partial U_2} \left(\frac{1}{T_2} \right) = -\frac{1}{T_1^2} \frac{\partial T_1}{\partial U_1} - \frac{1}{T_2^2} \frac{\partial T_2}{\partial U_2} \quad (35)$$

Para que a segunda derivada seja negativa (máximo de entropia), temos que ter

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} > 0 \quad (36)$$

Podemos inverter a função implícita,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \right]^{-1} = \frac{1}{N c_V} \quad (37)$$

onde c_V é o calor específico a volume constante.

A maximização da entropia está, portanto, diretamente ligada a uma propriedade fundamental da *estabilidade da matéria*: em um sistema termicamente estável, o calor específico - proporcional à razão entre a quantidade de calor injetado no sistema e a consequente variação da temperatura - não pode ser negativo.

Podemos ainda escrever a condição de estabilidade na forma

$$\left(\frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} < 0 \quad (38)$$

A entropia é uma função *côncava* da energia. Essa é uma característica importante que exploraremos mais adiante. Convém lembrar algumas características das funções. Uma função $f(x)$ é *convexa* em relação a x se sua derivada segunda for positiva para qualquer valor de x ; se for negativa, será *côncava*. Exemplo: a função $f(x) = \exp(x)$ é convexa e a

função $f(x) = \ln x$ é côncava.

5.5 Equação de Euler e relação de Gibbs-Duhem

Vamos partir da primeira lei para um processo reversível,

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (39)$$

As grandezas extensivas são aditivas, ou seja, se dobrarmos todas as grandezas extensivas, a energia interna também dobra. Podemos escrever então,

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N) \quad (40)$$

onde λ é um fator que amplia o tamanho da variável. Funções que obedecem a eq. 40 são *funções homogêneas de primeira ordem*. Por outro lado, as grandezas intensivas são *funções homogêneas de ordem zero*, ou seja,

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = T(S, V, N) \quad (41)$$

Vamos agora escrever λ na forma,

$$\lambda = 1 + \epsilon, \quad \epsilon \ll 1 \quad (42)$$

Expandindo em série de Taylor,

$$U((1 + \epsilon)S, \dots) = U + \frac{\partial U}{\partial S} \epsilon S + \frac{\partial U}{\partial V} \epsilon V + \frac{\partial U}{\partial N} \epsilon N \quad (43)$$

e utilizando as eqs. 12-14,

$$U((1 + \epsilon)S, \dots) = U + \epsilon(TS - pV + \mu N) \quad (44)$$

de onde temos que

$$U = TS - pV + \mu N \quad (45)$$

que é a *equação de Euler*.

Essencialmente, o resultado nos diz que podemos integrar diretamente a equação 39. Esse resultado não é trivial uma vez que as grandezas T, p, μ são funções de S, V, N .

Vamos calcular agora a diferencial total da equação de Euler:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + SdT - Vdp + Nd\mu \quad (46)$$

Utilizando a eq. 39, temos,

$$0 = SdT - Vdp + Nd\mu \quad (47)$$

que é a *relação de Gibbs-Duheim*. Esse resultado nos diz que as variáveis intensivas, T, p, μ , que são conjugadas com as variáveis extensivas, S, V, N , não são todas independentes uma das outras. O resultado pode ser compreendido se observarmos que, partindo das variáveis extensivas, S, T, N , podemos construir apenas duas variáveis intensivas, $S/N, V/N$. Na equação 47 S, V, N são funções das variáveis de T, p, μ , e a equação permite eliminar uma dessas variáveis.

5.6 Potenciais termodinâmicos

Vamos revisar aqui o significado dos potenciais termodinâmicos e as diferentes descrições e variáveis do estado termodinâmico que podemos considerar em diferentes situações. Vamos começar com o caso que já conhecemos, do sistema isolado.

5.6.1 Energia e entropia como potenciais termodinâmicos

Para sistemas isolados, vimos que a função de estado pode ser escrita na forma $U(S, V, N, \dots)$ ou $S(U, V, N, \dots)$. Vimos também que podemos encontrar as equações de estado a partir do conhecimento de $U(S, V, N, \dots)$ e da primeira lei da termodinâmica. Vamos procurar entender como a energia interna e a entropia se relacionam para um sistema isolado. Para isso, consideremos inicialmente um exemplo simples, de um pêndulo. Inicialmente, o pêndulo é posto a oscilar. Com o passar do tempo, a oscilação amortece devido principalmente a fricção com o eixo (também a resistência do ar), até que o pêndulo pare. Se considerarmos o pêndulo isolado, o resultado mostra a tendência a buscar o estado de menor energia, como esperaríamos de uma análise mecanicista clássica. No entanto, se consideramos o sistema todo - pêndulo, eixo, ar - a energia total conserva-se. O sistema evoluiu para um estado de maior entropia, isto é, quando a energia ficou distribuída em um maior número de elementos do que inicialmente. Esse exemplo sugere que a busca do estado de menor energia está intimamente ligado ao princípio de máxima entropia. Vamos analisar essa correlação de uma forma mais geral. Consideremos um sistema isolado, mas separados em um subsistema 1 e um subsistema 2 (fig. 1). Removemos agora uma quantidade de trabalho $\delta W_1 < 0$ do sistema, por exemplo, por meio de uma diferença de energia potencial. Consideremos ainda que o subsistema 1 não troca calor com o meio (subsistema 2), isto é,

$$\delta Q_1 = T dS_1 = 0 \quad (48)$$

O processo é reversível e a entropia permanece constante no subsistema 1. Consideremos agora que uma fração ϵ do trabalho retirado é transferido para o subsistema 1 como calor e uma fração $(1 - \epsilon)$ é transferida como trabalho. Temos então,

$$dU_2 = \delta Q_2 + \delta W_2 = dU_1 = -\delta W_1 > 0 \quad (49)$$

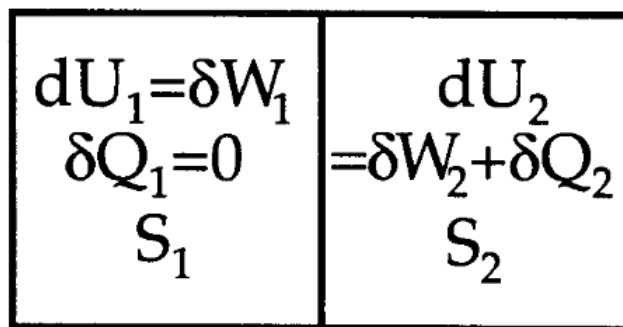


Figura 1: Sistema composto dos subsistemas 1 e 2.

$$\begin{aligned} \delta Q_2 &= -\epsilon \delta W_1 > 0 \\ \delta W_2 &= -(1 - \epsilon) \delta W_1 \end{aligned} \tag{50}$$

Se a transferência de calor ocorre a temperatura constante, temos,

$$\delta Q_2 = T dS_2 > 0 \tag{51}$$

Como S_1 permanece constante, o resultado final é que o sistema isolado (subsistemas 1 e 2 somados) tem sua entropia aumentada quando trabalho é transferido do subsistema 1 parcialmente em calor para o subsistema 2 enquanto que a energia interna do subsistema 1 diminui. O processo pode ocorrer espontaneamente enquanto o subsistema é capaz de fornecer trabalho, ou seja, até que atinja seu estado de máxima entropia. A transformação de trabalho em calor é sempre um processo irreversível e ocorre até que não seja mais possível realizar trabalho. O exemplo do pêndulo ilustra bem o que discutimos.

Podemos resumir a discussão observando que *um sistema não-isolado que mantém a entropia constante ($\delta Q = 0$) evolui para o estado de menor energia. Para isso, pelo menos uma parte do trabalho transferido deve transformar-se em calor. Se, no entanto, $\epsilon = 0$, ou seja, $\delta W_1 = -\delta W_2$ e $S_1 = \text{constante}$ e $S_2 = \text{constante}$, o processo é reversível e não pode*

ocorrer espontaneamente. O princípio de mínima energia decorre naturalmente do princípio de máxima entropia.

Chamamos a entropia de *potencial termodinâmico*. Ela atua de forma semelhante a energia potencial na mecânica. Ela nos informa sobre o estado de equilíbrio (posição mais estável na mecânica) e, como a diferença de energia potencial, a diferença de entropia nos diz quando um processo ocorre em um sistema isolado. E, por último, a função $S(U, V, N, \dots)$ (ou, equivalentemente, $U(S, V, N, \dots)$) contém toda a informação sobre o sistema que pode ser obtida por meio das equações de estado.

Podemos imaginar que o conjunto de variáveis extensivas S, U, V, N, \dots que discutimos não são necessariamente sempre as melhores opções para descrevermos o sistema. Para um sistema isolado, esse é o caso e, como vimos, nos permite relacionar a entropia com a minimização da energia. Consideremos, por exemplo, um sistema fechado, isto é, que pode trocar energia com um reservatório (assumimos que o reservatório+sistema formem um sistema isolado). Nesse caso, é mais fácil trabalharmos com uma variável intensiva, a temperatura, do que sua correspondente extensiva, a entropia. Da mesma forma, se as paredes não são rígidas, optamos por descrever o sistema utilizando a pressão e não o volume, e assim por diante. A ideia aqui é procurar potenciais termodinâmicos que possuam propriedades semelhantes àsquelas da entropia ou da energia. No caso da energia interna, $U(S, V, N, \dots)$, procuramos uma transformação que permita substituir a entropia S pela sua variável intensiva conjugada, $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N, \dots}$. Essa transformação é bem conhecida da mecânica clássica, a *transformada de Legendre*. Ela nos permite escrever uma função completamente equivalente a Lagrangiana, $L(q_\nu, \dot{q}_\nu)$ utilizando novas variáveis, $p_\nu = \partial L / \partial \dot{q}_\nu$, no lugar das velocidades generalizadas \dot{q}_ν . Essa nova função é a hamiltoniana $\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu)$. Essa transformada escreve-se na forma

$$\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) = \sum_\nu \dot{q}_\nu p_\nu - L(q_\nu, \dot{q}_\nu) \quad (52)$$

A função \mathcal{H} é completamente equivalente a função L , mas depende da nova variável p_ν .

Verificamos isso diferenciando a nova função,

$$\begin{aligned} d\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) &= \sum_\nu \left\{ p_\nu d\dot{q}_\nu + \dot{q}_\nu dp_\nu - \frac{\partial L}{\partial q_\nu} dq_\nu - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\nu} d\dot{q}_\nu \right\} \\ &= \sum_\nu \left\{ \dot{q}_\nu dp_\nu - \frac{\partial L}{\partial q_\nu} dq_\nu \right\} \end{aligned} \quad (53)$$

e observamos que só há variações em q_ν e p_ν .

Antes de prosseguirmos, vamos analisar a transformada de Legendre no contexto termodinâmico.

5.6.2 Transformada de Legendre

Uma discussão interessante sobre a transformada de Legendre na termodinâmica e na física estatística encontra-se na ref. 4. Aqui, vamos resumir brevemente alguns pontos principais da discussão, baseado nas refs. 1-4.

Consideramos inicialmente o caso simples de uma função de uma única variável. Faremos a extensão para mais de uma variável posteriormente.

Consideremos $F(x)$ uma função da variável x com diferencial total dado por

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx = p(x) dx \quad (54)$$

A função F estabelece uma relação entre dois parâmetros, uma variável independente ou parâmetro de controle, x , e um valor dependente, F (por exemplo, T e S , respectivamente). Essa relação está contida no funcional $F(x)$. Muitas vezes é mais fácil ou conveniente expressar a informação contida nessa relação de outra forma. Exemplos desse tipo de transformação, provavelmente já discutidos em outras circunstâncias, são a transformação de Fourier e a transformação de Laplace. A transformada de Laplace também permite expressar a informação contida na função de outra forma. Para isso, duas condições têm que ser satisfeitas:

1. A função F (ou seu negativo) é estritamente convexa (segunda derivada sempre positiva) e sua (existem derivadas contínuas em “número suficiente”) (ver fig. 2);
2. É mais fácil medir, controlar, ou pensar em termos da derivada de F em relação a x do que em termos do próprio valor de x .

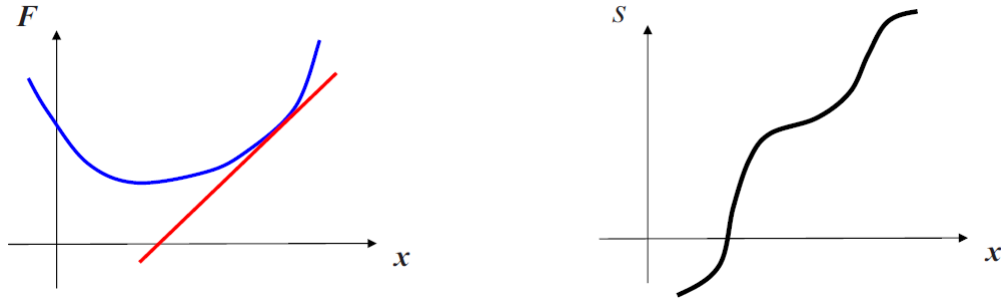


Figura 2: Esquerda: (azul) Função $F(x)$ convexa. (vermelho) A tangente calculada em um ponto x . Direita: Gráfico de $p(x)$, a inclinação da função convexa. Extraído da ref. 4.

A condição 1 estabelece a existência de um mapeamento um-a-um entre a variável x e a derivada $\partial F/\partial x$. A transformada de Legendre estabelece como podemos definir uma função G que contém a mesma informação que $F(x)$ mas em função de $\partial F/\partial x$.

Vamos chamar essa derivada da função F em relação a variável x de $p(x)$,

$$p(x) = \frac{\partial F}{\partial x} \quad (55)$$

Queremos encontrar uma função $G(p)$ que possui a mesma informação que $F(x)$. A função $G(p)$ deve ser calculada a partir de $F(x)$ de forma inequívoca e vice-versa. A função $G(p)$ é a transformada de Legendre de $F(x)$ e é dada por

$$G(p) = xp - F(x) \quad (56)$$

Como podemos interpretar $G(p)$? Para isso, vamos utilizar a fig. 3. A variável p é a inclinação da função $F(x)$. Consideremos a intersecção da tangente de F com o ponto $(x_0, F(x_0))$. Essa tangente se escreve na forma da equação

$$T(x) = F(x_0) + F'(x_0)(x - x_0) \quad (57)$$

A intersecção com o eixo- y é no ponto $(0, -G)$, ou seja, $-G(x_0) \equiv T(0)$. Temos então,

$$-G(x_0) = F(x_0) - x_0 G'(x_0) \quad (58)$$

A transformada de Legendre é a função $G(x)$ calculada em qualquer ponto x , ou seja,

$$G = xp - F \quad (59)$$

e é o valor (negativo) da intersecção da tangente de F no ponto $(x, F(x))$ com o eixo- y .

Temos um significado geométrico para a transformada de Legendre. A transformada inversa de Legendre é a própria transformada de Legendre, o que fica claro re-escrevendo a eq. 59 em uma forma simétrica:

$$F + G = xp \quad (60)$$

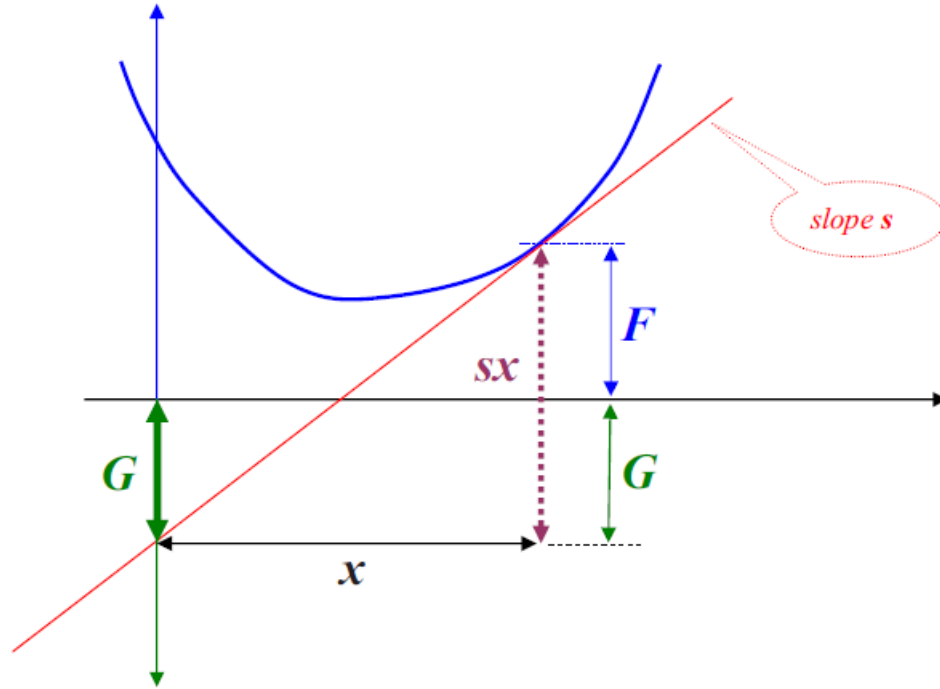


Figura 3: Transformada de Legendre na forma simétrica (extraído da ref. 4).

Em primeiro lugar, devemos verificar se a função G depende apenas da variável p (como já escrevemos). Para isso, vamos calcular o diferencial total de G ,

$$dG = dx dp + p dx - dF \quad (61)$$

Utilizando a eq. 55, temos,

$$dG = x dp \quad (62)$$

ou seja, a função G depende apenas da variável p .

Para calcularmos $G(p)$ explicitamente, temos que eliminar x da equação 56. Para isso, é necessário que exista a função inversa $(F')^{-1}$ de F' . Essa condição é satisfeita pela monotonicidade da função F' , o que garante a existência de uma única solução para $x(p)$. Isso garante a unicidade da função $G(p)$. Temos nesse caso,

$$x = F'^{-1}(p) \equiv x(p) \quad (63)$$

e temos finalmente,

$$G(p) = x(p)p - F(x(p)) \quad (64)$$

Vamos agora verificar se recuperamos a função $F(x)$ a partir de $G(p)$. Da equação 56 temos,

$$F(p) = +xp - G(p) \quad (65)$$

Temos que substituir p por x de forma única. Como $F'(x)$ é estritamente monotônica, sua função inversa também é. Logo a variável p pode ser substituída de forma única por x . Para isso, escrevemos da equação 62

$$x = \frac{dG}{dp} = G'(p) \quad (66)$$

e temos,

$$F(x) = G'^{-1}(x)x - G(-G'^{-1}(x)) \quad (67)$$

obtendo, de forma única, a função $F(x)$.

Exemplo: Vamos considerar a função

$$F(x) = x^2 \quad (68)$$

onde temos

$$F'(x) = p = 2x \quad (69)$$

A transformada de Legendre é,

$$G(x) = px - x^2 \quad (70)$$

A função inversa F'^{-1} pode ser calculada a partir da eq. 69,

$$F'^{-1}(p) = x = \frac{p}{2} \quad (71)$$

e temos,

$$G(p) = -\frac{1}{2}p^2 - \frac{1}{4}p^2 = \frac{1}{4}p^2 \quad (72)$$

e o diferencial de G é

podemos escrever

$$dG = \frac{1}{2}pdp = xdp \quad (73)$$

de acordo com a equação 62.

Consideremos agora como podemos obter $F(x)$ a partir de $G(p)$ por meio da transformada reversa. Para isso, calculamos

$$x = G'(p) = \frac{1}{2}p \Rightarrow p(x) = 2x \quad (74)$$

Logo,

$$F(p) = xp - G(p) = xp - \frac{1}{4}p^2 = x(2x) - x^2 = x^2 = F(x) \quad (75)$$

que é a função original de $F(x)$.

Exercício: Calcule a transformada de Legendre para $F(x) = x$. Comente.

A generalização da transformada de Legendre para uma função de muitas variáveis é

imediatamente. Consideremos a função $F(x, y)$. O diferencial total é,

$$dF = p(x, y)dx + q(x, y)dy \quad (76)$$

onde escrevemos

$$\begin{aligned} p(x, y) &= \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \\ q(x, y) &= \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \end{aligned} \quad (77)$$

Se quisermos trocar a variável x pela variação da função F em relação a x , escrevemos,

$$G(x, y) = xp - F(x, y) \quad (78)$$

com o diferencial total

$$\begin{aligned} dG &= dpdx + xdp - dF = xdp - qdy \\ \Rightarrow G &\equiv G(p, y) \end{aligned} \quad (79)$$

onde as mesmas condições necessárias anteriormente se aplicam nesse caso.

Podemos também substituir ambas as variáveis x, y por p, q . Para isso, escrevemos

$$H(x, y) = px + qy - F(x, y) \quad (80)$$

Para calcular $H(p, q)$ explicitamente temos que resolver o sistema de equações 77 para $x(p, q)$ e $y(p, q)$. A existência da transformada de Legendre está associada a existência de solução desse sistema.

5.6.3 Energia livre de Helmholtz

Consideremos um sistema que se encontra a uma temperatura T . Esse mesmo sistema possui uma energia interna U e entropia S . A *energia livre de Helmholtz*, F , desse sistema é definida como

$$F \equiv U - TS \quad (81)$$

Qual o significado dessa energia livre? Essencialmente, ela representa a energia total necessária para criar o sistema, U , menos o calor que pode ser extraído livremente do ambiente a temperatura T , ou seja, $Q = T\Delta S = TS$, onde S é a entropia final do sistema. Quanto maior a entropia, maior é a energia que pode entrar como calor. Ou seja, F é a energia que deve ser fornecida como trabalho para criar o sistema do nada. Ou, pensando no reverso, se aniquilamos o sistema, a energia que pode ser extraída como trabalho é F , uma vez que temos que liberar uma parte de energia ao ambiente na forma de calor para nos livrarmos da entropia do sistema, isto é, TS . A energia disponível ou “livre” (daí sua terminologia) é F .

A questão agora é o que representa F nas nossas grandezas termodinâmicas. Para isso, a primeira observação é que a eq. 81 é uma transformada de Legendre. Podemos escrevê-la de uma forma mais simétrica. Para isso, poderíamos utilizar as seguintes grandezas sem dimensões,

$$\begin{aligned} \mathcal{S} &= S/k_B \\ \mathcal{F} &= \beta F \\ \beta &= k_B T \end{aligned} \quad (82)$$

e re-escrever a eq. 81 na forma

$$\mathcal{F}(\beta) + \mathcal{S}(U) = \beta U \quad (83)$$

onde fica evidenciada a simetria da transformada de Legendre para as variáveis conjugadas U e β (que substitui a temperatura T).

Voltando a expressão utilizada usualmente na termodinâmica, e utilizando a equação de Euler (eq. 112), podemos escrever

$$F = U - TS = -pV + \mu N \quad (84)$$

A diferencial total de U é

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \dots \quad (85)$$

Já a diferencial total de F é

$$\begin{aligned} dF &= dU - SdT - TdS \\ &= -SdT - pdV + \mu dN + \dots \\ \Rightarrow F &\equiv F(T, V, N, \dots) \end{aligned} \quad (86)$$

Portanto, F possui a mesma informação que U exceto que agora depende da temperatura $(\partial U / \partial S|_{V, N, \dots})$ em vez de U . Utilizando a eq. 86 podemos escrever as equações de estado em termos de F ,

$$\begin{aligned} -S &= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N, \dots} \\ -F &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N, \dots} \end{aligned}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V,\dots} \quad (87)$$

Vamos analisar um sistema que encontra-se em contato com um banho térmico (reservatório), o qual mantém-se a temperatura constante T . Ou seja, um sistema fechado, que pode trocar energia com o banho mas este é grande o suficiente para que sua temperatura permaneça constante. O sistema total, reservatório mais sistema, sofre processos irreversíveis (espontâneos) até que o sistema total atinja o equilíbrio, quando a entropia total é máxima,

$$dS_{tot} = dS_{sis} + dS_{res} \geq 0 \quad (88)$$

Por estarem em contato, o reservatório e o sistema podem trocar calor e eventualmente trabalho. Com isso, a energia interna do sistema se altera. Temos então, pela primeira lei da termodinâmica,

$$\begin{aligned} dU_{sis} &= \delta Q_{sis} + \delta W_{sis} \\ dU_{res} &= \delta Q_{res} + \delta W_{res} \end{aligned} \quad (89)$$

Como o sistema total está isolado,

$$\begin{aligned} \delta Q_{sis} &= -\delta Q_{res} \\ \delta W_{res} &= -\delta W_{sis} \end{aligned} \quad (90)$$

Da segunda lei da termodinâmica, temos

$$TdS = \delta Q_{rev} \geq \delta Q_{irrev}$$

$$\delta W_{rev} \leq \delta W_{irrev} \quad (91)$$

Podemos escrever para o sistema,

$$dU_{sis} - TdS_{sis} = \delta W_{sis}^{rev} \leq \delta W_{sis}^{irrev} \quad (92)$$

A temperatura constante, temos,

$$dF_{sis} = d(U_{sis} - TS_{sis}) = \delta W_{sis}^{rev} \leq \delta W_{sis}^{irrev} \quad (93)$$

Ou seja, a variação na energia livre (de Helmholtz) para o sistema em um processo isotérmico (temperatura constante) é o trabalho realizado pelo ou sobre o sistema em um *processo irreversível*. Esse trabalho é menor (sinal considerado) que o realizado em um processo reversível.

Para processos reversíveis (quando a igualdade é válida), temos

$$dS_{res} = -dS_{sis} = -\frac{\delta Q_{sis}}{T} = -\frac{1}{T}(dU_{sis} - \delta W_{sis}^{rev}) \quad (94)$$

e,

$$\begin{aligned} TdS_{tot} &= TdS_{sis} - dU_{sis} + \delta W_{sis}^{res} \\ &= -dF_{sis} + \delta W_{sis}^{res} = 0 \end{aligned} \quad (95)$$

e para um processo irreversível,

$$TdS_{tot} = -dF_{sis} + \delta W_{sis}^{irrev} \geq 0 \quad (96)$$

A energia livre, para sistemas isotérmicos, desempenha o mesmo papel que a entropia para sistemas isolados. Se considerarmos que o trabalho realizado é nulo, $\delta W_{sis} = 0$, então a

entropia do sistema tota isolado tem um máximo se e somente se a energia livre do sistema (parcial) isotérmico tem um mínimo. Em particular, processos que diminuem a energia livre ocorrem de forma expontânea e irreversível,

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS \leq 0, \dots, \text{ se } \delta W = 0, \dots, \text{ e } T = \text{constante} \quad (97)$$

A energia livre representa uma combinação do princípio de entropia máxima e energia interna mínima. Para sistemas isotérmicos, no qual se pode trocar apenas calor mas não trabalho com o reservatório, o sistema tenta minimizar a energia livre, isto é, busca um compromisso entre minimizar a energia interna e maximizar a entropia simultaneamente. Um processo isotérmico no qual a energia interna aumenta - exige uma quantidade de energia - pode ocorrer expontaneamente se a uma dada temperatura o ganho em entropia TdS é maior que a energia interna dU extraída do reservatório.

Em resumo, em sistemas isotérmicos que não podem trocar trabalho com o reservatório buscam uma situação de mínimo de energia livre. Processos irreversíveis ocorrem expontaneamente até que o sistema alcance o mínimo,

$$dF = 0 \Rightarrow F = F_{min} \quad (98)$$

A energia livre é um *potencial termodinâmico* adequado para a descrição de sistemas isotérmicos, isto é, em contato com um reservatório com o qual pode trocar energia, mantendo-se a temperatura constante. Podemos construir outros potenciais termodinâmicos, para diferentes situações, e procedermos a análise semelhante. Não faremos os detalhes, cuja discussão pode ser encontrada na ref. 2. Vamos apenas mencionar apenas os principais resultados que nos serão úteis.

5.6.4 Entalpia

Processos químicos ocorrem frequentemente a pressão (atmosférica) constante. Nesse caso, é melhor trabalharmos com a variável p no lugar da variável V , na energia interna. A entalpia é definida por,

$$H = U + pV = TS + \mu N \quad (99)$$

onde o sinal aparece respeitando o sinal $-pdV$ na diferencial de U , de acordo com a nossa definição de trabalho realizado sobre ou pelo sistema. A diferencial total é,

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp + \mu dN \\ \Rightarrow H &\equiv H(S, p, N) \end{aligned} \quad (100)$$

e as equações de estado são,

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, N} \\ V &= \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, N} \\ \mu &= \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, p} \end{aligned}$$

A entalpia é particularmente útil para sistemas isobáricos (pressão constante). Seguindo análise semelhante que fizemos para a energia livre de Helmholtz, pode-se mostrar que em um processo adiabático, um sistema isobárico permite processos irreversíveis que diminuem a entalpia até que seja atingido o equilíbrio do mínimo de entalpia,

$$dH = 0 \Rightarrow H = H_{min} \quad (101)$$

A entalpia desempenha aqui o papel semelhante da entropia nos sistemas isolados.

5.6.5 Energia livre de Gibbs

Para sistemas que encontram-se em contato com um reservatório no qual é possível trocar energia e trabalho, ou seja, mantidos a temperatura e pressão constantes, é interessante introduzirmos a *energia livre de Gibbs* G ,

$$G = U - TS + pV \quad (102)$$

também conhecida por *entalpia livre*. A equação 102 pode ser vista como uma transformada de Legendre de duas variáveis em relação a energia interna ou de uma variável em relação a energia livre de Helmholtz. Seguindo os mesmos passos, temos,

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \mu dN \\ \Rightarrow G &\equiv G(T, p, N) \end{aligned} \quad (103)$$

e as equações de estado são,

$$\begin{aligned} -S &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} \\ V &= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} \\ \mu &= \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \end{aligned}$$

Da equação de Euler, tiramos que

$$G = \mu N \quad (104)$$

ou seja, a energia livre de Gibbs é o potencial químico por partícula do sistema. Para acrescentarmos uma partícula ao sistema temos que fornecer uma energia igual a energia livre de Gibbs.

Podemos mostrar também que, para sistemas isotérmicos e isobáricos, processos irreversíveis ocorrem até que um estado de mínimo de energia livre de Gibbs é alcançado,

$$dG = 0 \Rightarrow G = G_{min} \quad (105)$$

Esses sistemas são particularmente úteis para descrever reações químicas que ocorrem em atmosfera aberta (pressão constante) e lentamente (quase isotermicamente).

5.6.6 Grande potencial

O último potencial termodinâmico que consideraremos é o *grande potencial* Φ , definido na forma

$$\Phi = U - TS - \mu N \quad (106)$$

que é útil para sistemas onde é possível trocar calor (banho térmico) e partículas (reservatório de partículas). Nesse último caso, o reservatório mantém o potencial químico constante.

Temos então,

$$\begin{aligned} d\Phi &= -SdT - pdV - Nd\mu \\ \Rightarrow \Phi &\equiv \Phi(T, V, \mu) \end{aligned} \quad (107)$$

e as equações de estado são

$$\begin{aligned}
-S &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} \\
-p &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} \\
-N &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, V}
\end{aligned} \tag{108}$$

E pela equação de Euler, temos

$$\Phi = -pV \tag{109}$$

E, da mesma forma, um sistema isotérmico mantido a potencial químico constante evolui por meio de processos irreversíveis até atingir o equilíbrio quando atinge o mínimo do grande potencial,

$$d\Phi = 0 \Rightarrow \Phi = \Phi_{min} \tag{110}$$

O que aconteceria se fizéssemos uma transformada de Legendre em todas as variáveis do sistema? Isto é, se calculássemos

$$\Psi = U - TS + pV - \mu N \tag{111}$$

Da equação de Euler,

$$U = TS - pV + \mu N \tag{112}$$

temos que

$$\Psi \equiv 0 \tag{113}$$

ou seja, não é possível fixar independentemente as variáveis T, p, μ . Se fixarmos duas delas, a terceira está automaticamente determinada. Esse resultado já era uma consequência da relação de Gibbs-Duhem. O potencia termodinâmico gerado dessa forma não nos traz nenhuma informação útil.

5.7 Relações de Maxwell

Os potenciais termodinâmicos U, F, H, G, Φ são funções de estado e, portanto, têm diferenciais exatas. Isso permite construir uma série de relações relacionando os potenciais termodinâmicos e as variáveis dos estado termodinâmicos. Essas são conhecidas como as *relações de Maxwell*. A grande quantidade de variáveis e funções de estados bem como os vínculos existentes entre elas podem tornar essas relações um tanto confusas. No entanto, elas são extremamente úteis, permitindo obter informações sobre grandezas desconhecidas a partir de algumas grandezas conhecidas. Não vamos apresentar elas aqui, podendo ser encontradas nas refs. 1-2.

Podemos obter uma representação auxiliar para as relações entre os estados e as variáveis termodinâmicas no caso de sistemas com N fixo. Essa representação é o conhecido *retângulo termodinâmico* (fig. 4), que é construído colocando as variáveis termodinâmicas restantes, V, T, p, S , nos extremos do retângulo, e ao longo dos lados colocamos os potenciais termodinâmicos que dependem das variáveis dos vértices do retângulo respectivo. Partindo do triângulo, construímos as derivadas parciais dos potenciais termodinâmicos: a derivada de um potencial em relação a uma variável (vértice) é a variável que se encontra no vértice oposto diagonalmente. O sinal é determinado pelo sentido da flecha das diagonais. Da mesma forma, podemos encontrar as relações de Maxwell (sem N): a derivada de uma variável de um vértice em relação a outro vértice (p.e. $\partial V/\partial S$), mantendo a variável do vértice oposto diagonalmente (no exemplo, p) é igual a derivada correspondente ao outro lado, $\partial T/\partial p|_S$, no nosso exemplo. Os sinais devem ser escolhidos de acordo com a direção que seguimos nas diagonais, isto é, indo de V para p temos um sinal menos, da mesma forma que indo de T

para S . Logo, temos,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \quad (114)$$

onde, lembramos, N foi deixado de lado (constante).

Se tivermos outras variáveis e potenciais físicos (por exemplo, campo magnético e dipolo magnético) temos que acrescentar outras relações.

Finalmente, convém salientar, no entanto, que sistemas com N variável são muito importantes na física estatística.

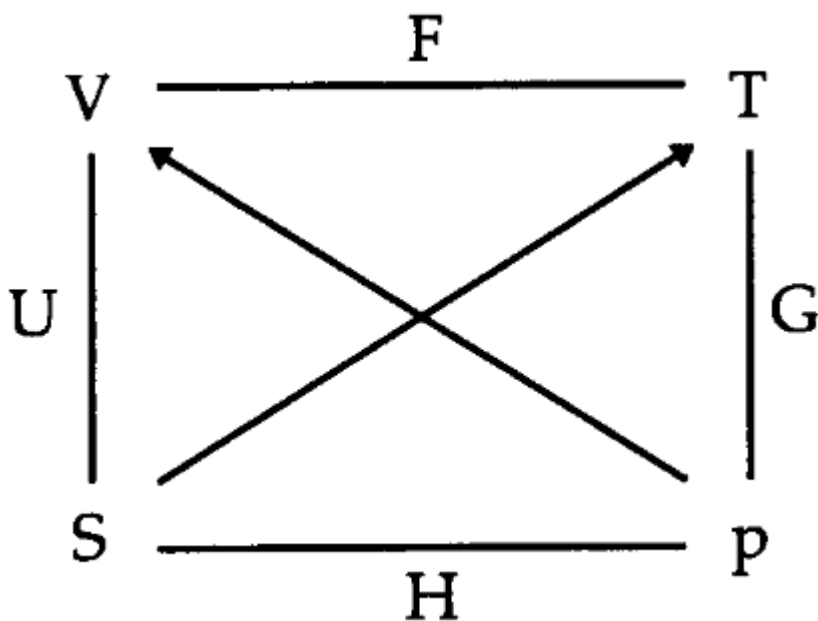


Figura 4: Retângulo termodinâmico para N constante. Extraído da ref. 2.

Referências

- [1] Sílvio R. A. Salinas, **Introdução à Física Estatística**, EdUSP, 1997.
- [2] Walter Greiner, Ludwig Neise e Horst Stöcker, **Thermodynamics and Statistical Mechanics**, Springer, 1994.
- [3] Daniel V. Schroeder, **An Introduction to Thermal Physics**, Addison&Wesley, 2000.
- [4] R.K.P. Zia, E.F. Redish, S.R. McKay, “Making sense of the Legendre transform”, *American Journal of Physics* **77**, 614 (2009).