

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO QUÍMICA**

**"Comparação Crítica de Livros Didáticos de
Termodinâmica".**

Alessandro Ranulfo Lima Nery

**Dissertação de Mestrado
Orientador: Adalberto B. M. S. Bassi
CAMPINAS – 2007**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

N359c Nery, Alessandro Ranulfo Lima.
Comparação crítica de livros didáticos de
termodinâmica / Alessandro Ranulfo Lima Nery. --
Campinas, SP: [s.n], 2007.

Orientador: Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Entropia. 2. Termodinâmica . 3. Livro didático.
4. Equilíbrio. I. Bassi, Adalberto Bono Maurizio Sacchi.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Título em inglês: Critical comparison of thermodynamics textbooks

Palavras-chaves em inglês: Entropy, Thermodynamics, Textbooks , Equilibrium

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi (orientador), Paulo Alves Porto (IQ-USP), José de Alencar Simoni (IQ-Unicamp)

Data de defesa: 30/01/2007

Agradecimentos

Ao Professor Adalberto Bassi pela orientação e confiança e apoio.

Aos amigos que me apoiaram em todos os momentos e nunca entenderam o que eu estudava.

A Paula Ordonhes que foi muito importante na finalização do trabalho.

Aos que nunca me apoiaram ou nunca me entenderam, pois me deram mais força para trabalhar.

A minha família que sempre me apoiou.

Currículo Vitae

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

1991 – 1997 Bacharelado em Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

1995 – 2001 Bacharelado em Administração Pública, Escola de Administração de Empresas do Estado de São Paulo, Fundação Getulio Vargas.

2003 – 2007 Mestrado em Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, “Comparação Crítica de Livros Didáticos de Termodinâmica”.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Curso e Colégio Objetivo

1996 – atual: Professor de Química.

Curso Objetivo

2005 – atual: Coordenador de Unidade.

Associação de Incentivo às Comunicações Papel Jornal

2001 – atual: Responsável pela elaboração de projetos.

Curso Etapa

1994 – 1996: Plantonista de Física.

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

1996 – 1998: Estagiário, pesquisa em modelagem matemática de coluna de troca iônica.

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

NERY, A. R. L.; BASSI, A. B. M. S. Comparação crítica de livros didáticos de termodinâmica. In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia.

NERY, A. R. L.; BASSI, A. B. M. S. Termodinâmica dos Meios Homogêneos: noções preliminares. In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia.

GONÇALVES, M. A.; NERY, A. R. L.; YAMAMURA, M.; FELINTO, M. C. C.; LOBÃO, A. S. T. Estudo do Parâmetros de Equilíbrio de Adsorção do Molibdênio em Resina AG1X8 no Processo de Obtenção do 99-Mo para Fins Médicos. In: IV Encontro de Aplicações Nucleares, 1997, Poços de Caldas.

RESUMO

COMPARAÇÃO CRÍTICA DE LIVROS DIDÁTICOS DE TERMODINÂMICA.

A termodinâmica clássica é utilizada, por muitos professores e autores, exclusivamente como um instrumento para a solução de problemas. Por isto, não costuma ser feita uma discussão aprofundada sobre seus conceitos, sobre suas equações matemáticas, ou sobre a limitação teórica da termodinâmica. Este trabalho é realizado dentro deste contexto. O intuito do trabalho é o de analisar e comparar livros didáticos de termodinâmica clássica, na definição dos conceitos e no tratamento matemático utilizado. Verificar se existe uma única termodinâmica clássica, ou se as idéias mais fundamentais apresentadas dependem fortemente do enfoque do autor, ou do que este quer mostrar. Foram escolhidos sete livros didáticos bem conhecidos (Atkins, Callen, Guggenheim, Levine, McQuarrie et al., Moran et al. e Sonntag et al.) e, além destes autores, outros também foram utilizados, mas de forma mais específica. Supondo-se que os autores mantenham coerência interna nos seus respectivos livros, eventuais incoerências entre os autores, em conceitos derivados dos alicerces da termodinâmica, seriam apenas necessárias conseqüências de incoerências mais fundamentais. Por isto, não se considera que restringir a comparação aos conceitos fundamentais implique numa perda de abrangência, em relação aos objetivos antes colocados. O trabalho está dividido em seis seções, cada uma delas subdividida em três partes: colocações feitas por cada um dos sete autores; comparação entre os autores; e eventual apresentação de conceitos preferidos por outros autores. Há, ainda, a conclusão, que contém uma discussão mais aprofundada sobre alguns tópicos específicos e a introdução.

ABSTRACT

CRITICAL COMPARISON OF THERMODYNAMICS TEXTBOOKS.

Classical thermodynamics is used, by many professors and authors, exclusively as an instrument for solving problems. Because of that, concepts, mathematical foundations and even thermodynamics limitations as a theoretical model aren't often discussed. This piece develops within this context. The aim of this paper is to analyze and compare classical thermodynamics textbooks in regard to concepts presented and mathematical models applied. Also, to verify if there is a consensual classical thermodynamics or if the ideas presented vary among the authors. Seven well-known pieces were chosen (Atkins, Callen, Guggenheim, Levine, McQuarrie et al., Moran et al. e Sonntag et al.) and, on top of these textbooks, others were used specifically. Supposing the authors are coherent within their own writings, inconsistencies that might be found among the authors could be the consequence of divergencies regarding the basis of thermodynamics. Consequently, narrowing down the analysis exclusively to basic concepts is not considered superficial. The work is divided into six sections, each one with three parts: presentation of each author's concept; comparison among the authors; and eventually, concepts adopted by other authors. There is also a conclusion covering an in-deep discussion of some topics presented, as well as the introduction of the paper.

Sumário

Lista de Abreviaturas.....	xv
Introdução	1
I) Termodinâmica, Sistema, Homogeneidade e Paredes.....	8
1) Colocação dos Autores.....	8
2) Comparação e Discussão.....	16
3) Colocação de outros autores.....	18
II) Propriedade, Estado, Função de Estado, Equação de Estado.....	21
1) Colocação dos Autores.....	21
2) Comparação e Discussão.....	28
3) Colocação de outros autores.....	31
III) Quantidade de Substância, Energia Interna, Pressão, Entalpia, Entropia, Temperatura, Terceira Lei, Energias de Helmholtz e Gibbs e Potencial Químico.....	35
1) Colocação dos Autores.....	35
2) Comparação e Discussão.....	47
3) Colocação de outros autores.....	51
IV) Calor, Trabalho, Primeira Lei e Capacidades Térmicas.....	53
1) Colocação dos Autores.....	53
2) Comparação e Discussão.....	62
V) Equilíbrio, Processo, Trabalho Máximo e Segunda Lei.....	66
1) Colocação dos Autores.....	66
2) Comparação e Discussão.....	86
3) Colocação de outros autores.....	91
VI) Relações de Maxwell.....	99
1) Colocação dos Autores.....	99
2) Comparação e Discussão.....	104
VII) Conclusão.....	107
1) Aspectos Relevantes.....	107
1.1) Termodinâmica e Sistema.....	107
1.2) Função de Estado e Propriedade.....	110
1.3) Estado, Função de Estado e Função de Processo.....	112
1.4) Capacidades Térmicas.....	115
1.5) Equilíbrio, Continuidade e Homogeneidade Espaciais.....	117
1.6) Processo Reversível e Reverso.....	121
1.7) Irreversibilidade, Espontaneidade e Processo Natural.....	123
1.8) Temperatura, Energia e Entropia.....	125
1.9) Equações Termodinâmicas.....	127
1.10) Cálculos Matemáticos.....	128
1.11) Diferença entre ΔX e dX	129
1.12) Quantidade de substância.....	132
2) Observações Finais.....	134
Bibliografia.....	136

Lista de Abreviaturas

A	Energia de Helmholtz
C	Capacidade térmica
C_P	Capacidade térmica a pressão constante
C_V	Capacidade térmica a volume constante
E	Energia total
G	Energia de Gibbs
H	Entalpia
N	Quantidade de substância
P	Pressão
μ	Potencial químico
Q	Calor
S	Entropia
T	Temperatura
U	Energia interna
V	Volume
W	Trabalho
a	Energia de Helmholtz por massa
g	Energia de Gibbs por massa
s	Entropia por massa
h	Entalpia por massa
u	Energia interna por massa

Introdução

A termodinâmica, como ciência, começou a tomar forma com a publicação de Carnot⁵, em 1824, sobre máquinas térmicas, mecanismos cíclicos, etc. De 1840 a 1848, Joule provou experimentalmente a equivalência entre calor e trabalho, fazendo com que a termodinâmica passasse a ser uma ciência quantitativa, conforme a melhor tradição galileiana. Em 1850, Clausius enunciou formalmente as duas primeiras leis da termodinâmica e, em 1854, ele identificou e definiu a propriedade que hoje é chamada de entropia. O motor de combustão interna, usado para automóveis, caminhões, etc. foi desenvolvido por Lenoir, em 1860. Em 1884, Parson apresentou uma turbina a vapor capaz de desenvolver grandes potências. No início do século XX, Nernst e Planck separadamente propuseram as definições iniciais da Terceira Lei da Termodinâmica.

Os livros de termodinâmica publicados nos últimos 50 anos, exceto os de história da termodinâmica, podem ser classificados em três grandes categorias: termodinâmica clássica (termodinâmica dos processos reversíveis ou do equilíbrio), os que estudam a termodinâmica do não equilíbrio ou dos processos irreversíveis e os que consideram a termodinâmica racional ou dos meios contínuos. Trata-se de três conjuntos bem distintos, mas são raros os livros que podem ser considerados como pertencentes a alguma categoria intermediária entre as mencionadas.

A termodinâmica do não equilíbrio, ou dos processos irreversíveis, foi desenvolvida a partir dos trabalhos de Onsager^{30,31}, publicados em 1931-32, recebendo novo estímulo em 1945, produzido pela discussão efetuada por Casimir⁶. Deve-se também lembrar uma revisão de experimentos que comprovam as relações recíprocas de Onsager, publicada por Miller²⁷ em 1960. Entre os diversos livros sobre este assunto, pode-se destacar o de Prigogine e Defay³⁴, de 1954 e o de De Groot e Mazur¹⁰, de 1962.

Para melhor abordar a termodinâmica racional, deve-se antes lembrar a mais antiga entre as termodinâmicas, a temporal. Desde de sua origem (considerada em 1824), até a metade do século XIX, quando recebeu forte

impulso por meio das obras de Clausius, Joule, Kelvin, Rankine e Reech¹⁶, a termodinâmica ainda era, por muitos, suposta temporal, a semelhança de todas as outras ciências naturais, mas já crescia a tendência à visão atemporal. Esta, ao permitir uma conceituação mais precisa para os fundamentos termodinâmicos⁴², ganhou cada vez mais adeptos, impondo-se esmagadoramente na virada do século, com a chegada da matematicamente exata termodinâmica de Gibbs¹¹.

Entre os principais cientistas que, na segunda metade do século XIX e início do XX, continuaram apoiando a termodinâmica temporal, encontra-se Planck, que o fez desde a sua tese de doutorado, defendida em 1879. Sua autobiografia³² mostra que ele, autor de um entre os mais famosos livros de termodinâmica³³, editado pela primeira vez em 1891 (em alemão) e pela última vez em 1927 (em inglês), jamais aceitou a idéia de que, para ser matematicamente rigorosa, a termodinâmica devesse limitar-se à atemporalidade.

A moderna termodinâmica temporal recebe o nome de termodinâmica racional, ou dos meios contínuos. Ela pressupõe que cada propriedade intensiva (por exemplo, temperatura, pressão, densidade) possa, num mesmo momento, apresentar valores diferentes em pontos distintos do meio considerado, mas sem exigir que tais valores sejam temporalmente constantes, como ocorreria num processo estacionário. Entretanto ela impõe que, em qualquer instante, seja contínua a variação espacial nos valores das propriedades intensivas (a variação temporal nos valores das propriedades intensivas é permitida e considerada contínua em qualquer teoria termodinâmica).

Pode-se considerar que o marco inicial deste novo enfoque ocorreu em 1960, com a publicação do trabalho de Truesdell e Toupin⁴³. Mas o primeiro livro abrangente, relatando a nova teoria, foi escrito por Truesdell⁴¹ e foi publicado em 1969, sendo reeditado em 1984. Desde então, diversos outros autores publicaram vários livros e dezenas de artigos, desenvolvendo diferentes aspectos da teoria. O embasamento estatístico da termodinâmica dos meios contínuos foi apresentado em 1980⁴⁰ e recentes avanços, nesta área, continuam sendo desenvolvidos.

Os livros didáticos mais utilizados no país e no exterior, para os cursos de graduação em química, física e engenharia, são de termodinâmica clássica. Na

área de engenharia, porém, é freqüente o uso de derivadas temporais (por exemplo, potências) e de estados não estáveis (por exemplo, vapor supersaturado), o que tende a aproximar a visão termodinâmica dos engenheiros à termodinâmica dos meios contínuos. Não por acaso, os únicos pesquisadores que mantiveram significativo contato com os matemáticos fundadores desta última teoria, além de outros matemáticos, foram engenheiros, em especial engenheiros químicos explicitamente citados por Truesdell⁴¹.

Em qualquer ciência natural, as expressões matemáticas obtidas têm o intuito de representar o conceito desenvolvido, por meio da interpretação dos significados físicos que elas encerram. Assim, uma fórmula matemática encerra uma definição e o significado físico desta definição, logo encerra um conceito. Nos livros didáticos de termodinâmica clássica isto geralmente não fica claro, porque não costuma ser feita uma discussão sobre os significados físicos das expressões matemáticas, mas apenas uma apresentação de fórmulas e de métodos para, a partir de uma ou mais entre estas fórmulas, de maneira maquinal e isenta de reflexão deduzir outras. Isto, sem a menor dúvida, demonstra o caráter exclusivamente utilitário da termodinâmica, sob o ponto de vista do autor do livro considerado. Muitas vezes, conceitos são apresentados, mas não são claramente correlacionados ao formalismo matemático, como se fossem duas partes estanques de uma mesma ciência.

Nos livros didáticos, geralmente há duas partes: uma referente ao experimento, onde pode ser discutido o seu significado físico, o que resulta num conceito e uma outra parte, referente ao formulário matemático. Estas duas partes costumam estar totalmente desconexas. Os autores não utilizam a matemática para reforçar ou explicitar idéias, mas sim para fazer o que mais parece ser uma série de exercícios de cálculo, desvinculados tanto dos conceitos matemáticos básicos (apenas usam-se métodos, de forma puramente maquinal), quanto dos conceitos termodinâmicos.

Portanto, os livros didáticos de termodinâmica clássica, embora usem o enfoque atemporal que Gibbs consolidou, paradoxalmente mantêm-se bem longe do apreço pela exatidão matemática mostrado por Gibbs, no seu monumental

tratado de termodinâmica estatística, de 1901¹¹. Na verdade, tais livros chegam até mesmo a desprezar a lógica matemática e, pelo menos um entre eles¹⁹, explicitamente afirma que o rigor matemático é prejudicial à termodinâmica.

Meltzer²⁶ fez uma discussão sobre o ensino de termodinâmica, mais especificamente sobre o ensino da primeira lei. O objetivo principal foi mostrar a dificuldade encontrada, pelos alunos, no entendimento da primeira lei e dos conceitos de energia interna, temperatura, calor e trabalho, dificuldade esta decorrente da não compreensão dos conceitos de função de estado e de processo, bem como do significado físico destas idéias. Como conclusão, o autor considerou que a forma de abordagem dos conceitos não facilita o entendimento destes e que a questão chave é como apresentar, para o aluno, tais idéias. Trabalho semelhante foi feito também por Christensen⁷, com o auxílio de Meltzer, só que para a segunda lei. As conclusões foram praticamente as mesmas. Cortignola⁸ fez uma discussão sobre a evolução histórica de conceitos como os de calor e temperatura e mostrou como isso dificulta a assimilação destes conceitos por parte dos alunos, porque alguns livros ainda trazem definições históricas de tais conceitos, as quais não são corretas.

Nessa mesma linha há um artigo de Arnas², no qual o autor traz uma discussão sobre os livros didáticos de termodinâmica e a utilização da matemática nestes livros. O ponto principal é que tais livros utilizam o instrumental matemático para mostrar como calcular os valores de funções de estado, mas não apresentam os significados físicos dos cálculos, nem explicam no que implicam as aproximações feitas. Além disso, não é feita uma discussão crítica comparativa com os resultados experimentais, para mostrar que os cálculos e as experiências envolvem os mesmos conceitos. Indica-se que não há diferenças entre resultados calculados e experimentais, mas não fica evidenciado qual é o significado físico das equações matemáticas e quais são as restrições ao uso delas. Hicks¹³ faz uma discussão sobre trabalho e energia e mostra como o conceito de energia é apresentado de forma errônea na maior parte dos livros didáticos.

Tarsitani e Vicentini³⁸ fazem uma discussão sobre a representação em livros didáticos de termodinâmica, apontando algumas questões importantes que

aparecem nos livros didáticos: a questão fenomenológica, as visões microscópica e macroscópica da termodinâmica, a evolução histórica dos conceitos da termodinâmica e, também, a estrutura dos livros didáticos. Os autores fazem uma análise de como estas questões aparecem e mostram porque isso pode dificultar o entendimento do aluno. Ressaltam que os professores deveriam ter isso claro, na hora da escolha dos livros didáticos. Os autores apontam, também, que há uma questão epistemológica sobre como os livros são estruturados. Afirmam que estes deveriam ter coerência na sua estrutura e, também, na apresentação dos conceitos e na indicação de quais são os primitivos. Assim, os autores apontam problemas na estrutura dos livros, incoerências na apresentação dos conceitos, questões históricas com relação à evolução dos conceitos e outras inconsistências como, por exemplo, misturar definições referentes ao ponto de vista macroscópico com o ponto de vista microscópico.

O presente trabalho é realizado dentro deste contexto e com o objetivo de analisar e comparar livros didáticos de termodinâmica clássica, na definição dos conceitos e no tratamento matemático utilizado. Verificar se existe uma única termodinâmica clássica, ou se as idéias mais fundamentais apresentadas dependem fortemente do enfoque do autor ou do que ele quer mostrar.

Entre os livros didáticos para a área de físico-química pode-se selecionar, entre muitas outras, referências bem conhecidas para exemplificar várias tendências, níveis diferenciados de tratamento matemático e, em alguns casos, até mesmo conceitos conflitantes. Qualquer que seja a escolha, porém, todos os livros desta categoria terão em comum a afirmação implícita ou explícita de que a termodinâmica apenas trata de estados de equilíbrio (alguns incluem estados metaestáveis), o que implica em sua atemporalidade. Eles terão em comum, também, a subjacente noção de que a termodinâmica é utilizada apenas como um instrumento por muitos professores, pesquisadores e profissionais, portanto tais livros não apresentam uma discussão aprofundada sobre os conceitos fundamentais da termodinâmica, sobre o tratamento utilizado, ou até mesmo sobre as limitações teóricas desta ciência.

Foram escolhidos sete livros didáticos bem conhecidos (Atkins³, Callen⁴, Guggenheim¹², Levine¹⁸, McQuarrie et al.²⁵, Moran et al.²⁸ e Sonntag et al.³⁷) e, além destes autores, outros^{9,14,15,17,20,21,23,36,44,45} também foram utilizados, mas de forma mais específica. O primeiro autor citado informa que o seu livro é o atual “best seller” mundial em físico-química, o segundo orgulha-se de que ele é o autor do livro de termodinâmica mundialmente mais utilizado por físicos, o autor do terceiro livro é um famoso químico experimental na área de físico-química, o quarto autor é um químico teórico conhecido por seus livros de química quântica e espectroscopia, enquanto que o quinto é um físico considerado pelos seus livros de mecânica estatística.

Os últimos dois entre os sete autores são engenheiros que produziram livros tradicionais em cursos de graduação em engenharia, tão adotados que, para cada um deles, duas edições originais já foram traduzidas (foram utilizadas as traduções da sexta edição e da quarta edição original, respectivamente). O livro do físico Callen destina-se principalmente aos estudantes de física, o do físico McQuarrie et al., cuja esposa é professora de química, tanto aos de física como aos de química e os dos químicos Atkins, Guggenheim e Levine, principalmente a alunos de cursos de graduação em química.

A seleção feita, sem dúvida, é discutível. Tentou-se juntar os critérios de representatividade (influência sobre grande número de leitores), diversidade (autores com tendências intelectuais distintas) e qualidade (livros internacionalmente respeitados). Outros critérios poderiam ser usados, mas, até com estes mesmos critérios, outras poderiam ter sido as seleções feitas. Foram comparados os conceitos mais básicos apresentados pelos sete autores, porque se pretende verificar a coerência entre eles, na exposição dos alicerces da termodinâmica.

Não foram abordados conceitos decorrentes dos princípios básicos (como, por exemplo, os conceitos de equilíbrio de fase e químico) porque, supondo-se que os autores mantenham coerência interna nos seus respectivos livros, eventuais incoerências entre os autores, em idéias derivadas destes alicerces, seriam apenas necessárias conseqüências de incoerências mais fundamentais.

Por isto, não se considera que restringir a comparação aos princípios fundamentais implique numa perda de abrangência, em relação aos objetivos antes colocados.

O trabalho foi dividido em seis seções. Na primeira foram comentados os conceitos atribuídos às palavras termodinâmica, sistema e homogeneidade espacial. A segunda seção referiu-se às idéias de propriedade, estado, função de estado e equação de estado. Na terceira, foram comparadas as definições de quantidade de substância, energia interna, pressão, entalpia, entropia, temperatura, terceira lei, energia de Helmholtz, de Gibbs e potencial químico, seja sob o aspecto matemático como conceitual. A quarta seção versou sobre calor, trabalho, primeira lei e capacidade térmica, enquanto que na quinta apareceram os conceitos de equilíbrio, processo, trabalho máximo e segunda lei. A seção final foi dedicada às relações de Maxwell, sua interpretação e utilização.

Esta divisão em seções foi feita considerando a proximidade entre os conceitos. Na primeira seção são apresentados os conceitos básicos, na segunda aqueles referentes à função de estado, na terceira seção são discutidas as principais funções de estado, na quarta aparecem os conceitos referentes à primeira lei, na quinta os conceitos referentes ao equilíbrio e à segunda lei e, na última seção, as relações de Maxwell. Além disso, cada uma das seções está dividida em três partes: a primeira parte é a apresentação dos conceitos colocados pelos autores, na segunda parte há uma comparação para cada conceito apresentado e na terceira, nem sempre existente, ocorre uma apresentação complementar, de conceitos emitidos por outros autores.

Há, ainda, a conclusão, a qual encontra-se dividida em duas partes. A primeira contém alguns conceitos e temas destacados das seis seções, porque foram considerados mais significativos, tratados com base no que foi apresentado pelos autores e, também, de um modo mais aprofundado, porque foram considerados exemplares para os objetivos a que se refere o presente trabalho. Na segunda parte é feito o fechamento do trabalho.

I) Termodinâmica, Sistema, Homogeneidade e Paredes.

1) Colocação dos Autores

1.1) *Atkins*³

A) Termodinâmica

Termodinâmica é o estudo das transformações de energia. Ela leva à discussão quantitativa de todos os efeitos envolvidos e propicia a antecipação deles. O autor não se refere à variável tempo, em qualquer momento.

B) Sistema

Sistema é a parte do universo que estamos observando e estudando. Vizinhanças são a parte do universo vizinhas do sistema e de onde fazemos as observações e as medidas.

C) Homogeneidade e fase

Uma fase de uma substância é uma forma da matéria que é homogênea no que se refere à composição química e ao estado físico [seção (II)].

D) Paredes e tipos de sistema

Em sistema aberto a parede é permeável à passagem de matéria, enquanto que em sistema fechado a parede é impermeável à passagem de matéria. Sistema isolado é um sistema fechado que não tem contato mecânico e nem térmico com as vizinhanças (esta definição considera apenas trabalho [seção (IV)] $P-V$). Parede adiabática não permite a passagem de calor [seção (IV)], parede diatérmica permite a passagem de calor.

1.2) *Callen*⁴

A) Termodinâmica

A termodinâmica trabalha apenas com sistemas [item (B)] em equilíbrio [seção (V)], do ponto de vista macroscópico. Equilíbrios metaestáveis serão considerados equilíbrios. Na termodinâmica, há uma preocupação com as propriedades [seção (II)] térmicas do sistema. O problema básico da termodinâmica é a determinação do estado de equilíbrio que eventualmente

resulte de alteração provocada por alguma perturbação, em um sistema composto [item (D)]. Equilíbrio macroscópico não significa equilíbrio efetivo no sistema, sob o ponto de vista atômico. O autor não faz nenhuma discussão sobre tempo.

B) Sistema

Não há uma definição de sistema.

C) Homogeneidade e fase

Homogeneidade é um conceito primitivo para o autor, logo não é por ele definida. Além disto, ele também não usa o conceito de fase, utilizando apenas o conceito de sistema simples [item (D)].

D) Paredes e tipos de sistema

Para facilitar o estudo, os sistemas termodinâmicos serão considerados sistemas simples, que apresentam as seguintes características: são macroscopicamente homogêneos, quimicamente inertes, são isotrópicos, os efeitos de superfície, os efeitos magnéticos, elétricos, gravitacionais e alguns efeitos mecânicos podem ser desprezados ou considerados muito simples e fáceis de estudar, porém o trabalho de êmbolo não é desprezado. Para cada situação, novas restrições podem ser colocadas, para facilitar o entendimento ou o estudo do sistema.

Se um sistema contiver dois ou mais sistemas simples, o sistema continente será denominado um sistema composto. Um sistema composto heterogêneo é formado por sistemas simples diferentes entre si.

As paredes podem ser classificadas como restritivas ou não restritivas. Se a parede for impermeável a uma determinada substância, ela é restritiva à quantidade (em mol) desta substância [seção (III)], enquanto que se a parede não for restritiva a nenhuma substância, ela é permeável. As membranas semipermeáveis são restritivas a certas substâncias e não restritivas a outras substâncias.

Parede restritiva quanto à passagem de calor [seção (IV)] é classificada como adiabática e, caso não seja restritiva ao calor, é classificada como diatérmica. Parede restritiva quanto à variação de volume é classificada como rígida e, caso não seja restritiva ao volume, a parede é classificada como móvel.

Uma parede restritiva ao calor e ao trabalho [seção (IV)] é considerada restritiva quanto à energia. Se um sistema está fechado por uma parede restritiva à energia, volume e quantidade de matéria, este sistema é dito isolado. O autor não define sistema fechado, quando o sistema é fechado ele diz que tem uma parede impermeável.

1.3) Guggenheim¹²

A) Termodinâmica

Não define termodinâmica, apenas exemplifica onde ela pode ser usada. Sempre a relaciona com troca de calor e variação de temperatura. Numa breve discussão, o autor informa que a termodinâmica não estuda a questão do átomo ou molécula, sendo uma ciência do mundo macroscópico. Comparando a termodinâmica com a mecânica e o magnetismo, que são ciências exatas e que partem de algumas premissas, as premissas da termodinâmica seriam temperatura e entropia [seção (III)]. Na definição de processo, o autor se refere à mudança nos valores das propriedades com o tempo e, também, apresenta o conceito de estado estacionário.

B) Sistema

Não há uma definição precisa de sistema, mas quando o autor define fase ele conceitua sistema da seguinte forma: o mais simples e importante sistema termodinâmico é formado por um número finito de partes homogêneas [item (C)].

C) Homogeneidade e fase

Não define homogeneidade.

Fase é cada porção homogênea que constitui o sistema. Portanto, o sistema não homogêneo é constituído de partes homogêneas chamadas fases, cada uma delas descrita por um conjunto de valores de propriedades [seção (II)] (um valor para cada propriedade). A descrição termodinâmica de um sistema requer a descrição de cada fase. Interface é uma parte não homogênea entre as fases e pode ser ignorada.

Em alguns casos, para facilitar a descrição do sistema devemos considerá-lo constituído por infinitas fases infinitesimais, que formam um sistema

heterogêneo contínuo. O autor diz que seria fácil descrever um sistema heterogêneo contínuo, no caso das propriedades variarem de forma suave. Caso isto não ocorra, a descrição do sistema ficaria mais difícil e um exemplo de sistema de difícil descrição seria um sistema em turbulência.

D) Paredes e tipos de sistema

Parede adiabática não permite a passagem de calor [seção (IV)]. Dois sistemas, em contato através de uma parede condutora de calor, estarão em contato térmico. O autor não usa a palavra diatérmica.

O autor define fase aberta ou fechada: caso não permita a entrada ou a saída de toda espécie química, a fase será considerada fechada; caso contrário, ela será aberta. Embora o autor não defina sistema fechado, ele utiliza o termo nas deduções para as transformações, assim mostrando que só trabalha com sistema fechado. Não menciona sistema isolado, nem sistema aberto.

1.4) Levine¹⁸

A) Termodinâmica

O autor cita a termodinâmica do equilíbrio [seção (V)] e termodinâmica do irreversível, mas no texto, a palavra termodinâmica significa termodinâmica do equilíbrio. Uma definição de termodinâmica: é uma ciência do mundo macroscópico que estuda as relações entre várias propriedades [seção (II)] de um sistema [item (B)] em equilíbrio e as mudanças nessas propriedades, nos processos [seção (V)] entre estados [seção (II)] de equilíbrio. É o estudo do calor, trabalho, energia e das transformações que eles causam nos estados dos sistemas. Algumas vezes, é definida como o estudo das relações entre a temperatura e outras propriedades macroscópicas do sistema.

Na definição de equilíbrio o autor faz uma discussão sobre estado estacionário e o diferencia do estado de equilíbrio. Além disto, apresenta dois gráficos, respectivamente para G e para S , em função do tempo. Faz, também, uma discussão sobre o fato da entropia ser a “flecha do tempo”, considerando o universo um sistema isolado (a entropia do universo sempre aumenta e, assim, o aumento da entropia indicaria o caminho do tempo).

B) Sistema

Sistema é a parte macroscópica do universo estudada pela termodinâmica. O que pode interagir com o sistema é chamado de vizinhanças ou redondezas. O sistema não é necessariamente homogêneo.

C) Homogeneidade e fase

Sistema homogêneo: todas as propriedades intensivas [seção (II)] têm valores espacialmente constantes, portanto são iguais em toda a parte, num mesmo instante. Fase é cada parte homogênea que forma o material. O conceito de fase não está limitado ao estado de agregação do material e uma fase pode ser contínua ou descontínua. A fase será descontínua quando houver espaço entre partes da fase (por exemplo, três pedaços de ouro formam uma fase descontínua).

Sistema heterogêneo: apresenta duas ou mais fases, ocorrendo descontinuidade espacial das propriedades nas mudanças de fase, porque a interface pode ser desprezada.

D) Paredes e tipos de sistema

Sistema aberto: é aquele onde pode ocorrer transferência de matéria entre o sistema e as redondezas. Num sistema fechado não ocorre transferência de matéria entre o sistema e as redondezas. Um sistema isolado não interage com as redondezas.

Paredes: as paredes podem ser rígidas ou não rígidas, permeáveis ou impermeáveis e adiabáticas ou não adiabáticas.

Paredes rígidas: paredes fixas e indeformáveis; paredes não rígidas são móveis, ou deformáveis quando sofrem ação de uma força. Parede permeável: permite a passagem de matéria; impermeável não permite a passagem de matéria, podendo ser impermeável a um único tipo de substância. Parede adiabática não permite a passagem de calor [seção (IV)].

Sistema isolado tem parede adiabática, impermeável e rígida (esta definição considera apenas trabalho [seção (IV)] $P-V$).

1.5) McQuarrie e Simon²⁵

A) Termodinâmica

A termodinâmica clássica não considera os efeitos de átomos e moléculas, ou seja, não considera o mundo microscópico. Ela estuda as relações entre várias propriedades [seção (II)] de um sistema macroscópico [item (B)] em equilíbrio [seção (V)]. Quanto ao uso da variável tempo, quando o autor faz uma discussão da espontaneidade e do caminho que o processo deve seguir, comparando esta situação à de equilíbrio, faz dois gráficos, um para a entropia e outro para a energia de Helmholtz, ambos em função do tempo. Fora isso, não há nenhuma outra discussão envolvendo a variável tempo, a não ser a informação de que as propriedades não variarão mais com o tempo quando o sistema estiver em equilíbrio.

B) Sistema

Sistema é a parte do mundo que estamos estudando. Vizinhanças ou arredores é o resto ou o que está fora do sistema.

C) Homogeneidade e fase

Não define homogeneidade, nem fase.

D) Paredes e tipos de sistema

Quanto à classificação dos tipos de sistema, o autor descreve apenas o sistema isolado: parede rígida, que não permite a passagem de calor [seção (IV)] e matéria (esta definição considera apenas trabalho [seção (IV)] $P-V$). Embora o autor não fale em sistema fechado, as deduções que faz mostram que, para ele, subentende-se que todo sistema é fechado, podendo ser ou não isolado. Não fala de paredes adiabáticas ou diatérmicas, fixas ou móveis, mas sim de processos adiabáticos e de processos a volume constante.

1.6) Moran e Shapiro²⁸

A) Termodinâmica

A termodinâmica trata basicamente da energia e das relações entre as propriedades da matéria. É simultaneamente um ramo da física e da engenharia. A termodinâmica clássica faz uma abordagem macroscópica, enquanto que a termodinâmica estatística faz uma abordagem microscópica. A termodinâmica clássica coloca uma ênfase fundamental nos estados de equilíbrio [seção (V)] e

nas mudanças de um estado de equilíbrio para outro. No início a termodinâmica estudava calor, trabalho, mas atualmente o escopo é muito maior. Quanto ao uso da variável tempo, o autor apenas utiliza o conceito de regime permanente e informa que os valores das propriedades podem se alterar em função do tempo.

B) Sistema

Sistema é tudo aquilo que se deseja estudar, não necessariamente apresentando volume definido. Tudo o que é externo ao sistema é chamado de vizinhanças.

C) Homogeneidade e fase

Fase é uma quantidade de matéria que é homogênea, em composição química e em estrutura física.

D) Paredes e tipos de sistema

Um sistema é diferenciado de suas vizinhanças por uma parede, que pode estar em repouso ou em movimento. Tem-se um sistema compressível simples quando existe uma única forma significativa pela qual trabalho [seção (IV)] pode ser trocado. Além disto, um sistema compressível simples se comporta como uma única substância pura e pode ser constituído por uma única substância pura ou por uma mistura de gases não reacionais, como por exemplo, uma mistura de nitrogênio e argônio. Em um sistema compressível simples, o número de propriedades intensivas [seção (II)] independentes é igual a dois.

Tem-se um sistema fechado quando uma certa quantidade de matéria está em estudo. Dentro de um sistema fechado a quantidade de matéria fica constante, porque não há fluxo de massa através de suas paredes. Sistema isolado é um tipo especial de sistema fechado, é um sistema fechado que não interage com as suas redondezas. O autor não define nenhum tipo de parede, mas deixa claro que o conceito da parede é muito importante no estudo da termodinâmica.

Volume de controle é uma região envolta por um contorno através do qual há escoamento de massa. É um sistema cuja parede permite a passagem de massa, podendo ser chamado de sistema aberto.

1.7) Sonntag, Borgnakke e Wylen³⁷

A) Termodinâmica

A termodinâmica é a ciência da energia e da entropia, ou é a ciência que trata do calor, do trabalho e das propriedades das substâncias relacionadas ao calor e ao trabalho. É uma ciência experimental. O autor faz uma discussão sobre os pontos de vista macroscópico e microscópico, mas no texto será considerado apenas o macroscópico. O autor utiliza o tempo para processos em volume de controle, em estado estacionário ou não e, também, apresenta uma expressão para a velocidade de produção de entropia.

B) Sistema

Sistema termodinâmico é uma quantidade de matéria com massa e identidade fixas, sobre o qual o estudo é dirigido. Tudo o que é externo ao sistema é denominado meio ou vizinhanças.

C) Homogeneidade e fase

Fase é uma quantidade de matéria totalmente homogênea. Dentro de uma fase, uma substância pode apresentar mais de um estado [seção (II)] e uma propriedade termodinâmica pode apresentar mais de um valor (um recipiente fechado com água pura e uma parte tem a temperatura de 20°C e uma outra 30°C, assim esta fase teria dois estados). Aparentemente, fase é igual a estado de agregação.

D) Paredes e tipos de sistema

Parede é o que separa o sistema das vizinhanças. Podem ser móveis ou fixas. Sistema isolado é aquele que não pode ser influenciado, de forma alguma, pelo meio. Sistema (ou substância) compressível simples é um material de composição fixa (tem o comportamento de uma substância pura), no qual os efeitos magnéticos, de superfície e elétricos não são significativos e serão desprezados. Neste sistema, apenas a variação de volume será significativa. Embora isto não seja explicitado, a leitura do seu livro deixa claro que, para Sonntag et al., um sistema (ou substância) compressível simples deve ser homogêneo, o que significa, para este autor, que tal sistema deve apresentar uma única fase, o que para ele quer dizer um único estado de agregação.

Quando o autor se refere a um sistema, fica subentendido que se trata de um sistema fechado. Volume de controle é o equivalente a sistema aberto, é uma porção do espaço que permite o escoamento de massa para dentro ou para fora dessa região. O volume de controle é separado do meio por uma superfície de controle. Quando o sistema apresentar mais de uma fase, estas serão separadas por paredes de fase. O autor não define paredes adiabática e diatérmica, mas define processo adiabático.

2) Comparação e Discussão

2. A) Termodinâmica

Ao apresentar o conceito de termodinâmica:

a) Callen, Guggenheim, Levine e McQuarrie et al. afirmam que se trata de uma ciência do mundo macroscópico, enquanto que Moran et al. e Sonntag et al. alertam sobre a existência do enfoque microscópico, que não é desenvolvido nos correspondentes livros. Atkins não toca neste assunto mas, na introdução do seu livro, é dito que o volume que inclui a termodinâmica se refere aos valores macroscópicos das propriedades.

b) Callen, Guggenheim, Levine e Sonntag et al. afirmam que se trata da ciência que estuda as transformações que envolvem calor, temperatura e entropia. McQuarrie et al. e Atkins não fazem esta afirmação, enquanto que Moran et al. nega-a, ao afirmar que o escopo desta ciência é muito mais abrangente.

c) McQuarrie et al. e, na prática também Moran et al., restringem a termodinâmica ao estudo dos estados de equilíbrio. Callen também faz esta restrição, mas afirma que equilíbrios metaestáveis serão considerados equilíbrios, portanto remove a restrição para este caso específico. Ao informar que existe uma termodinâmica do irreversível, que não é desenvolvida no seu livro, Levine não faz esta restrição, mas limita-se ao equilíbrio. Atkins, Guggenheim e Sonntag et al. também não fazem esta restrição embora, na introdução do seu livro, Atkins informe que o volume que inclui a termodinâmica se refere aos fatores que determinam o equilíbrio e Sonntag et al. considere propriedades intensivas apenas no equilíbrio. Estes fatos são coerentes com a constatação de que, ao longo dos

seus respectivos livros, nenhum entre os sete autores utiliza, de forma significativa, a variável tempo.

d) Guggenheim é o único que não define esta ciência, apenas exemplifica onde ela pode ser usada, enquanto que Sonntag et al. é o único que afirma que a termodinâmica é de uma ciência experimental.

2.B) Sistema

a) Callen e Guggenheim não definem sistema, nem suas vizinhanças ou seu exterior.

b) Atkins, Levine, McQuarrie et al., Moran et al. e Sonntag et al. definem sistema de formas semelhantes.

c) Para Atkins e Levine, o exterior limita-se a uma região que interage com o sistema, enquanto que para McQuarrie et al., Moran et al. e Sonntag et al. as vizinhanças são tudo o existente na natureza, excluído o sistema.

2.C) Homogeneidade e fase

a) Levine e Guggenheim (este, no item 1.3, subitem A da seção II) claramente igualam homogeneidade ao fato de todas as propriedades intensivas apresentarem valores espacialmente constantes e denominam fase a cada parte homogênea do material.

b) No caso de Atkins, Callen e Moran et al., a leitura dos respectivos livros leva a crer que eles adotam as mesmas definições que Levine e Guggenheim, sendo isto subentendido de modo mais ou menos evidente, de acordo com cada autor.

c) Já a leitura do livro de McQuarrie et al. leva à conclusão de que, para ele, fase é estado de agregação do material.

d) Sonntag et al. não define homogeneidade, mas define fase a partir de homogeneidade. Para o autor, fase é estado de agregação, enquanto que estado é uma parte do material com um único valor para cada uma das propriedades intensivas (isto, claramente, é chamado fase por Levine e Guggenheim).

e) Guggenheim é o único que abre espaço para a discussão de sistemas heterogêneos contínuos (continuidade na variação de propriedades dentro de um

sistema), mas não aprofunda esta discussão. Em uma edição mais recente, o autor define fase como sendo a menor parte homogênea do sistema e ressalta que há equilíbrio interno em uma fase, ou seja, pode-se subentender que as propriedades intensivas apresentam um único valor em uma fase.

2.D) Paredes e tipos de sistema

a) Os conceitos de sistema aberto e fechado aparecem em Atkins e Levine. Callen prefere afirmar que a parede é ou não permeável a uma ou mais substâncias, enquanto que Guggenheim define fase aberta ou fechada e considera que todo sistema é fechado (em uma edição mais recente, o autor define sistema aberto e fechado). Também para McQuarrie et al., Moran et al. e Sonntag et al. todo sistema é fechado, embora McQuarrie et al. não explicita este fato e apenas Moran et al. utilize o adjetivo fechado. Para Moran et al. e Sonntag et al., um sistema aberto é chamado de volume de controle (neste caso o volume é fixo).

b) Sistema isolado é definido por todos os autores, salvo Guggenheim. Entretanto, as definições dadas por Atkins, Levine e McQuarrie et al. consideram a existência apenas de trabalho P-V, enquanto que as definições de Callen, Moran et al. e Sonntag et al. são mais gerais.

c) Atkins e Callen usam os adjetivos adiabático e diatérmico como antônimos. Guggenheim, Levine, McQuarrie et al. e Sonntag et al. usam apenas o adjetivo adiabático. Moran et al. não utiliza estes adjetivos.

d) Callen define sistema simples, Moran et al. e Sonntag et al. definem sistema compressível simples. Uma diferença entre as três definições é que Callen proíbe reação química, mas não impede alteração de composição por transferência de massa através da parede, enquanto que Moran et al. e Sonntag et al. exigem composição fixa. Callen exige isotropia e homogeneidade. Ao informar que, em tal sistema, o número de propriedades intensivas independentes é igual a dois, indiretamente Moran et al. também coloca estas mesmas duas exigências, que não aparecem em Sonntag et al..

3) Colocação de outros autores

3.1) Hsieh¹⁴

C) Homogeneidade e fase

Fase é uma quantidade de matéria com composição química e estrutura (estado de agregação) homogênea.

3.2) Lee e Sears¹⁷

A) Termodinâmica

A termodinâmica lida com as relações entre calor e trabalho. Ela baseia-se em duas leis gerais da natureza, que são o primeiro e o segundo princípio da termodinâmica.

A termodinâmica não faz hipóteses sobre a estrutura da matéria. Trata-se de uma ciência experimental, ou empírica. Ela pode prever numerosas relações entre as propriedades da matéria, mas não os valores reais destas propriedades.

B) Sistema

Sistema é a uma quantidade definida de matéria, limitada por uma dada superfície, a qual é impermeável ao fluxo de matéria. Esta superfície é chamada parede e pode ser real ou imaginária. A parede não é fixa, em forma ou em volume por ele envolvido. Um sistema deve ser grande o bastante para ser considerado como um contínuo e não como um conjunto de partículas discretas.

Um volume de controle (também chamado de sistema aberto) é um volume definido no espaço, especificado por uma superfície de controle, a qual permite a passagem de matéria. Esta superfície não tem forma fixa. O volume de controle (VC) deve ter sempre uma dimensão macroscópica. Portanto, para Sears todo sistema é fechado, sistema aberto é um volume de controle, em um sistema aberto o volume é controlado e em um sistema a quantidade de matéria é controlada.

Tudo que está fora do sistema, podendo ou não interagir com o sistema (ou VC) é a vizinhança. Quando não há interações entre o sistema e a vizinhança, o sistema é isolado. A soma sistema mais vizinhança é o universo e, por definição, o universo é um sistema isolado.

3.3) *McGlashan*²³

C) Homogeneidade e fase

O autor, na definição de fase, utiliza o conceito de propriedade intensiva. Numa fase, toda propriedade intensiva deve ter um único valor em todo o sistema.

3.4) *Smith, Van Ness e Abbot*³⁶

A) Termodinâmica

A primeira e a segunda lei da termodinâmica não possuem prova matemática, mas apenas experimental. As considerações termodinâmicas não estabelecem as taxas nos processos físicos ou químicos. As taxas dependem de forças motrizes e resistências, as forças motrizes são grandezas termodinâmicas, mas as resistências não.

3.5) *Zemansky*⁴⁵

A) Termodinâmica

A termodinâmica tem como escopo uma visão macroscópica da situação interna do sistema. Ela não se preocupa com nenhum problema no qual intervenha a velocidade do processo.

II) Propriedade, Estado, Função de Estado, Equação de Estado.

1) Colocação dos Autores

1.1) *Atkins*³

A) Propriedade

Não há definição de propriedade.

Propriedade extensiva depende da quantidade do material e propriedade intensiva não depende desta quantidade.

B) Estado

O estado físico de uma amostra se define por suas propriedades físicas. Duas amostras de uma substância que têm as mesmas propriedades estão no mesmo estado. O autor deixa explícito que há um número mínimo de propriedades para definir o estado.

C) Função de estado

O valor de uma função de estado, ou função termodinâmica, ou função do sistema, depende apenas do estado em que o sistema está, logo não depende da forma como se chegou neste estado. O autor exemplifica: energia interna é uma função de estado, porque é uma função apenas das propriedades que identificam o estado em que está o sistema. Pode-se concluir que função de estado é uma propriedade que depende de outras propriedades, as quais definem o estado do sistema. As funções de estado referem-se a diferenciais exatas. Aparentemente, a idéia de propriedade é mais ampla do que a de função de estado. O autor também explica e exemplifica o conceito de função de processo, ou de linha.

D) Equação de estado

Equação de estado é uma equação matemática que estabelece uma relação bem definida entre variáveis (para o autor, o conceito de variável é igual ao de propriedade).

1.2) *Callen*⁴

A) Propriedade

Cita parâmetros extensivos como sendo adicionáveis. Se o valor do parâmetro no sistema for a soma dos valores nos subsistemas, então este parâmetro será extensivo.

Define os parâmetros intensivos temperatura T , pressão P e potencial químico μ_j , a partir da equação fundamental [item (D)] para sistemas simples em equilíbrio [seção (V)], representando N o conjunto de todos N_j e N_i também este mesmo conjunto, excluindo-se um específico N_j (logo $j \neq i$):

$$(\partial U / \partial S)_{V,N} = T$$

$$(\partial U / \partial V)_{S,N} = -P$$

$$(\partial U / \partial N_j)_{S,V,N_i} = \mu_j$$

B) Estado

O autor não define estado, porém quando se refere a uma representação gráfica espacial para U , S , V e N [seção (III)], para um sistema simples em equilíbrio [seção (V)], considera que três dimensões (qualquer um dos quatro possíveis conjuntos de três, entre estes parâmetros extensivos) são suficientes para descrever tal sistema, se ele for constituído por uma única substância pura. Se o sistema estivesse fora do equilíbrio, mais dimensões seriam necessárias. Informa que cada ponto corresponde a um estado, portanto pode-se interpretar que o estado é um conjunto mínimo de valores de parâmetros extensivos independentes, que descrevem completamente o sistema termodinâmico.

Mas o autor não explicita que exista um número mínimo de parâmetros extensivos para definir um estado ou descrever o sistema. Define graus de liberdade como sendo o número de parâmetros intensivos independentes apresentado pelo sistema simples em equilíbrio. Para um sistema composto em equilíbrio, formado por n sistemas simples, a descrição do estado do sistema composto exigirá $3n$ informações, se cada um dos sistemas simples for constituído por uma única substância pura.

C) Função de estado

O autor não apresenta este conceito, mas informa que existem diferenciais exatos e inexatos.

D) Equação de estado

Para um sistema simples em equilíbrio, equações de estado são as expressões dos parâmetros intensivos T , P e μ_j , respectivamente em função dos parâmetros extensivos independentes S , V e N_j , sendo $j = 1, 2, \dots$ [seção (III)]: $T = T(S, V, N_1, \dots)$, $P = P(S, V, N_1, \dots)$, $\mu_j = \mu_j(S, V, N_1, \dots)$. Cada equação de estado é homogênea e de ordem de zero. A homogeneidade de ordem zero, das equações de estado, é atribuída ao fato de parâmetros intensivos não dependerem da quantidade.

Mas existe também a equação fundamental $U = U(S, V, N_1, \dots)$, que é homogênea e de primeira ordem. A equação fundamental contém todas as informações termodinâmicas do sistema simples em equilíbrio e pode ser apresentada sob a forma diferencial, ou seja, dU em função de dS , dV e dN_j : $dU = TdS - PdV + \sum \mu_j dN_j$. A homogeneidade de ordem um, da equação fundamental, é atribuída à aditividade dos parâmetros extensivos.

1.3) Guggenheim¹²

A) Propriedade

Para descrever qualquer sistema, é necessário conhecer os valores de um número mínimo de suas propriedades. Não há uma definição explícita de propriedade, mas sim um conceito, relacionado ao de estado: propriedades são grandezas cujos valores podem descrever o estado termodinâmico.

Propriedade extensiva: o valor da propriedade, para o sistema, é igual à soma dos valores da mesma propriedade, em cada fase que constitui o sistema.

Propriedade intensiva: para um sistema homogêneo, o valor da propriedade é o mesmo em todos os pontos do sistema, ou seja, em uma fase qualquer propriedade intensiva apresenta um único valor, que não depende da quantidade de material da fase.

B) Estado

O estado de um sistema é descrito por propriedades dependentes ou independentes da temperatura. Para especificar o estado não são necessárias todas as propriedades, definindo-se assim o conceito de graus de liberdade. Para

um sistema homogêneo e fechado de uma substância pura, o número de graus de liberdade é dois.

C) Função de estado

O autor, para energia interna, entalpia e energias livres, utiliza os termos potenciais ou funções termodinâmicas. Afirma que a entropia é uma função do estado do sistema. O autor utiliza o conceito de que as propriedades são funções ou dependem do estado do sistema, como uma função de estado.

D) Equação de estado

O autor mostra que uma equação de estado é uma relação matemática entre propriedades, a qual depende do material que forma o sistema, pois fala em equação de estado de um gás ideal.

1.4) Levine¹⁸

A) Propriedade

Não define, genericamente, o que é propriedade, mas utiliza algumas propriedades específicas como exemplo e as define (define volume, pressão, densidade e composição).

Propriedade extensiva: seu valor é igual à soma sobre as partes do sistema.

Propriedade intensiva: propriedade que não depende da quantidade de material, como densidade, temperatura.

B) Estado

Se os valores de todas as propriedades termodinâmicas de um sistema A forem iguais às de um sistema B, os sistemas estarão no mesmo estado termodinâmico. O estado do sistema termodinâmico é definido por valores específicos de propriedades termodinâmicas. Não é necessário especificar todas as propriedades para definir o estado termodinâmico, ou seja, o conhecimento de um número mínimo de valores de propriedades é suficiente para que o estado seja determinado. O valor deste número mínimo depende das características do sistema. O autor não utiliza a expressão graus de liberdade. Aparentemente,

sempre que o autor fala em estado, ele considera o sistema em equilíbrio, logo se trata de um estado de equilíbrio [seção (V)].

C) Função de estado

Um sistema termodinâmico, em um dado estado de equilíbrio [seção (V)], tem um particular valor para cada propriedade termodinâmica. Nesse caso, estas propriedades são chamadas funções de estado, porque seus valores dependem apenas do estado do sistema. Desde que os seus valores só dependam do estado do sistema, podem ser utilizados os termos variáveis termodinâmicas, propriedades ou funções de estado.

O autor faz uma discussão matemática sobre a função de estado, informando que a sua variação pode ser calculada por uma integral de linha arbitrária, pois a variação da função de estado não depende do caminho do processo [seção (V)]. O autor também explica e exemplifica o conceito de função de processo.

D) Equação de estado

Uma equação de estado é uma relação entre propriedades (um exemplo seria a temperatura em função da pressão e do volume) que definem um estado. Devem ser determinadas experimentalmente e dependem da natureza do sistema. São utilizadas para sistemas homogêneos e, num sistema heterogêneo, cada fase tem suas próprias equações de estado.

1.5) McQuarrie e Simon²⁵

A) Propriedade

Não há uma definição de propriedade, mas há uma definição para função de estado. Nem toda propriedade é uma função de estado, mas toda função de estado é uma propriedade. Para o autor há variáveis extensivas, que dependem do tamanho do sistema e variáveis intensivas, que não dependem do tamanho do sistema. Se for dividida uma propriedade extensiva pelo número de partículas ou pela quantidade de substância de um sistema, será obtida uma propriedade intensiva, como volume molar. Para o autor, o conceito de variável é igual ao de propriedade.

B) Estado

O sistema estará em um estado definido quando todas as variáveis necessárias para descreve-lo completamente estiverem definidas. O autor dá o exemplo de uma quantidade de um gás ideal: o estado deste gás ideal estará descrito quando forem conhecidos os valores das variáveis pressão, volume e temperatura. Outros sistemas podem requerer um número maior de variáveis, mas o autor não apresenta o conceito de graus de liberdade. Aparentemente, sempre que o autor se refere a um estado, considera o sistema em equilíbrio [seção (V)], logo se trata de um estado de equilíbrio.

C) Função de estado

Funções de estado referem-se a diferenciais exatas e seus valores não dependem do processo [seção (V)], porque dependem apenas do estado do sistema. As funções de processo são diferenciais inexatas, cujos valores dependem do processo. Funções de estado extensivas são adicionáveis (isto não foi dito para propriedades), portanto o valor da função, no sistema, é igual à soma dos valores para as partes que constituem o sistema.

D) Equação de estado

Equação de estado é uma relação matemática entre propriedades que descrevem um estado, ou que servem para caracterizar um estado, sendo $PV=NRT$ um exemplo.

1.6) Moran e Shapiro²⁸

A) Propriedade

Propriedade é uma característica macroscópica de um sistema, como a massa e o volume, para a qual um valor numérico pode ser atribuído em um dado instante, sem o conhecimento do histórico do sistema. Uma quantidade é uma propriedade se, em uma transformação, a mudança do seu valor entre os estados [item (B)] inicial e final, ambos estados de equilíbrio [seção (V)], não depender do tipo de processo [seção (V)].

Propriedade extensiva é uma propriedade que depende do tamanho ou da extensão do sistema. O seu valor, para o sistema como um todo, será igual à soma dos seus valores para as partes nas quais o sistema estiver dividido.

Propriedade intensiva é uma propriedade que não depende do tamanho ou da extensão do sistema. Seus valores podem variar de local para local no interior do sistema. Uma propriedade intensiva pode ser função da posição e do tempo, enquanto que uma propriedade extensiva, referente ao sistema como um todo, só pode variar com o tempo.

B) Estado

Estado é a condição de um sistema, conforme descrito por suas propriedades. O estado pode ser especificado por meio dos valores de um subconjunto das propriedades do sistema, pois há relações entre as propriedades. O estado de um sistema compressível simples é determinado por apenas duas propriedades intensivas (isto é válido para um sistema fechado e, no caso de um sistema aberto, o autor trabalha apenas com propriedades intensivas, usando o conceito de estado intensivo).

C) Função de estado

O autor não define função de estado, mas quando define propriedade deixa claro que propriedade é o que muitos autores chamam de função de estado. Portanto, toda propriedade seria uma função de estado.

D) Equação de estado

O autor não define equação de estado, mas quando usa esta expressão deixa claro que equação de estado é uma relação matemática entre propriedades de um sistema. O autor também se refere à função termodinâmica fundamental, a qual fornece uma descrição completa do estado termodinâmico. Para um sistema (subentende-se homogêneo) aberto ou fechado, formado por uma única substância pura, tal função pode assumir qualquer uma das quatro formas: $u = u(s, v)$, $h = h(s, P)$, $\psi = \psi(T, v)$ e $g = g(T, P)$, onde todas as propriedades envolvidas são intensivas [seção(III)]. No caso de um sistema multicomponente, haverá mais uma variável intensiva para cada componente adicional do sistema.

1.7) Sonntag, Borgnakke e Wylen³⁷

A) Propriedade

Cada uma das propriedades de uma substância apresenta somente um valor para um dado estado [item (B)]. As propriedades têm sempre o mesmo valor para o mesmo estado, independente da forma pela qual o sistema chegou nesse estado. Propriedade pode ser definida como uma quantidade que depende do estado do sistema e não depende do caminho pelo qual o sistema chegou nesse estado.

Propriedade intensiva não depende da quantidade de massa do material, enquanto que propriedade extensiva depende de tal quantidade. Se uma quantidade de matéria, num único estado de equilíbrio, for dividida ao meio, os valores das propriedades intensivas serão respectivamente os mesmos nas duas partes, mas os valores das propriedades extensivas serão respectivamente a metade dos iniciais. O valor de uma propriedade intensiva só pode ser atribuído a uma substância ou a um sistema quando este estiver em equilíbrio, ou seja, for homogêneo para a propriedade intensiva.

B) Estado

O estado é descrito por um certo conjunto de valores de certas propriedades macroscópicas observáveis (um valor para cada propriedade). Para um sistema (subentendido fechado) na ausência de efeitos de movimento, gravidade, superficiais e eletromagnéticos, o estado de uma substância pura é determinado por duas propriedades termodinâmicas. O autor apresenta o conceito de estado intensivo.

C) Função de estado

O autor não define e nem cita função de estado, mas pela definição de propriedade, função de estado seria o equivalente a propriedade.

D) Equação de estado

Não há nenhuma definição de equação de estado, mas quando o autor utiliza o termo, fica claro que uma equação de estado é uma relação matemática entre propriedades do sistema.

2) Comparação e Discussão

2.A) Propriedade

a) Pelo menos no equilíbrio, são equivalentes os conceitos de propriedade, função de estado e parâmetro, utilizados por Callen, Guggenheim, Levine, Moran et al. e Sonntag et al., cada autor usando um ou mais destes três termos.

b) Callen é o único que usa o vocábulo parâmetro, evitando os termos propriedade e função de estado, mas não define parâmetro.

c) Guggenheim e Levine definem estado a partir da propriedade, que não definem e, a partir de estado, explicam o conceito de função de estado. A colocação feita por Levine é mais detalhada.

d) Moran et al. e Sonntag et al. explicam o conceito de função de estado, expressão esta que não usam, ao definir propriedade. Entretanto, estado é definido utilizando-se o termo propriedade e vice-versa. Entre todos os autores, Moran et al. é o único que informa sobre a dependência temporal dos valores das propriedades, embora trabalhe com regime permanente na maior parte dos casos.

e) Atkins e McQuarrie et al. consideram a idéia de propriedade mais ampla do que a de função de estado, mas nem Atkins, nem McQuarrie et al. definem propriedade (também chamada variável por McQuarrie et al.). O conceito de função de estado é o mesmo para todos os autores (independentemente da denominação usada por cada um), exceto para Callen, que não apresenta este conceito, embora avise de que existem diferenciais exatos e inexatos.

f) McQuarrie et al. informa que variáveis (propriedades) extensivas dependem do tamanho do sistema, mas não informa que elas sejam aditivas. Esta última característica, entretanto, é informada para funções de estado extensivas. Além disto, McQuarrie et al. considera que a divisão do valor de uma propriedade extensiva de um sistema formado por substância pura, pelo seu número de partículas, produz uma propriedade intensiva. Isto pode levar à conclusão errônea de que o valor de uma propriedade extensiva possa ser uma soma de valores de propriedades intensivas. Atkins também não informa que as propriedades extensivas sejam aditivas. Já para Callen, Guggenheim, Levine, Moran et al. e Sonntag et al., propriedades extensivas são aditivas.

g) Sonntag et al. considera que, se uma quantidade de matéria num único estado de equilíbrio for dividida ao meio, os valores das propriedades intensivas serão respectivamente os mesmos nas duas partes, mas os valores das propriedades extensivas serão respectivamente a metade dos iniciais (lembrar que, para Sonntag et al., estado é o mesmo que fase para Levine e Guggenheim), por exemplo, em um sistema gasoso, formado por uma única substância, a uma determinada temperatura, ao se dividir este sistema ao meio (duas partes com a mesma quantidade de substância) a temperatura em cada sistema novo será a mesma, já a energia interna terá o seu valor em cada sistema igual a metade do sistema inicial.

h) Entre os sete autores, Moran et al. é o único que fornece uma clara distinção matemática entre propriedades extensivas e intensivas, ao informar sobre as respectivas dependências funcionais.

2.B) Estado

Todos os autores definem estado de modos semelhantes entre si. Apenas o conceito de grau de liberdade varia, sendo omitido em Atkins, Levine, McQuarrie et al., Moran et al., Sonntag et al. e apresentando significado diferente em Callen e Guggenheim. Moran et al. e Sonntag et al. apresentam o conceito de estado intensivo.

2.C) Função de estado

a) Callen, Moran et al. e Sonntag et al. não utilizam esta expressão.

b) Atkins, Guggenheim, Levine e McQuarrie et al. expõem este conceito de modo semelhante, incluindo sua fundamental característica matemática e a idéia de função de processo. A apresentação feita por Guggenheim é a mais modesta.

c) Em maior ou menor grau conforme o autor, há uma certa circularidade entre as definições de estado e função de estado, uma remetendo à outra, salvo para Callen, que não utiliza este conceito.

2.D) Equação de estado

a) Todos os autores, salvo Callen, apresentam conceitos semelhantes para equação de estado, para estes autores um exemplo seria $PV = NRT$. Moran et al. oferece, também, o conceito de função termodinâmica fundamental.

b) Para Callen, equações de estado são as definições de T , P e μ_j . Ele, como Moran et al., também oferece o conceito de equação fundamental e, embora a apresentação seja diferente, o conteúdo é análogo.

3) Colocação de outros autores

3.1) Coull⁹

A) Propriedade

Trabalho e energia são calculados por meio do produto de uma propriedade intensiva pela variação de uma propriedade extensiva. A propriedade intensiva funciona como um potencial (por exemplo, temperatura, pressão, potencial químico) e propriedade extensiva como uma capacidade (por exemplo, entropia, volume, quantidade de substância). Esta idéia é utilizada nas definições de espontaneidade, reversibilidade e equilíbrio.

3.2) Lee e Sears¹⁷

A) Propriedade

O estado de um sistema é identificado pelas suas coordenadas, que em geral podem ser observadas quantitativamente, como volume, pressão e temperatura. Estas coordenadas são chamadas propriedades. A termodinâmica lida também com quantidades que não são propriedades, como o fluxo de energia.

Para um sistema divisível em várias partes, as propriedades cujos valores, para o sistema, sejam respectivamente iguais às somas de seus valores para as partes chamam-se propriedades extensivas (volume, energia etc.). As propriedades para as quais isto não vale são propriedades intensivas.

Um sistema, ou parte de um sistema, será homogêneo se os valores específicos das suas propriedades extensivas forem iguais em todos os seus pontos. O valor específico da propriedade X é representado por $x = dX/dm$, onde m é a massa e x é uma propriedade intensiva. O autor não se refere às demais

propriedades intensivas neste momento, mas ressalta que as propriedades intensivas não são todas independentes. Acaba concluindo que, num sistema homogêneo, os valores das propriedades extensivas são funções da temperatura e da pressão. Portanto, fica subentendida a uniformidade dos valores de temperatura, pressão e potencial químico, para a definição de homogeneidade.

B) Estado

O estado de um sistema é especificado pelos valores das suas propriedades extensivas e pelos valores das propriedades intensivas em todos os pontos do sistema. O número mínimo de propriedades para especificar o estado do sistema depende do grau de complexidade do sistema. Assim, algumas simplificações podem ser feitas, para facilitar o estudo do sistema, até ao ponto de, conhecidas duas propriedades intensivas, as demais propriedades intensivas estarem determinadas. Num sistema onde há apenas uma substância pura, apenas propriedades intensivas são necessárias para a determinação do estado. O autor não discute o que seria o estado intensivo, como é apresentado por Sonntag et al. e Moran et al., mas no exemplo dado é conhecida uma propriedade extensiva do sistema, o volume.

D) Equação de estado

Equação de estado é uma relação entre as propriedades que descrevem o estado do sistema. As propriedades necessárias para descrever o estado do sistema devem constar na equação de estado. A equação de estado depende da natureza da substância e não da quantidade desta última.

3.3) Luís²¹

A) Propriedade

Uma propriedade estática é uma função de estado. Estado estático é um estado de equilíbrio e toda função de estado é uma propriedade. Mas toda propriedade é uma propriedade estática e, portanto, é uma função de estado, que só pode ser determinada em um estado de equilíbrio. Função de processo é chamada grandeza de interação. Ela só pode ser definida em uma transformação

e seu valor depende do processo. No equilíbrio, é exigida a homogeneidade das propriedades intensivas.

Coordenadas generalizadas de Lagrange (CGL) são propriedades que correspondem aos graus de liberdade do sistema (o número de CGL é igual ao número de graus de liberdade do sistema). Força generalizada de Lagrange (FGL) é uma propriedade (o autor chama de força) que, associada (multiplicada) a uma CGL, corresponde a um tipo de trabalho. Por exemplo, o trabalho térmico é igual a TdS , onde T é uma FGL e S é uma CGL, enquanto que para o trabalho de pressão tem-se $W = -PdV$, onde $-P$ é uma FGL e V é uma CGL.

C) Função de estado

O autor conceitua função termodinâmica a partir da idéia de uma energia interna subtraída de uma energia ligada, fazendo uma analogia com a eletricidade. O produto $-PV$ seria a energia ligada de natureza não térmica e o produto TS seria a energia ligada de natureza térmica. Enquanto a entalpia seria $H = U + PV$, a energia de Helmholtz seria a energia interna subtraída da energia ligada térmica, $A = U - TS$ e a energia de Gibbs seria $G = H - TS$.

3.4) Huang¹⁵

D) Equação de estado

A equação de estado é uma relação funcional entre os parâmetros termodinâmicos de um sistema em equilíbrio. Por meio da equação de estado, o número de parâmetros para determinar o estado do sistema são reduzidos às variáveis independentes, que podem ser duas ou três. Assim, a equação de estado pode representar uma superfície no espaço tridimensional. Todos os pontos desta superfície são estados de equilíbrio. Para Huang as propriedades, o estado e a equação de estado só podem ser definidos no equilíbrio.

3.5) Zemansky⁴⁵

A) Propriedade

A termodinâmica se preocupa com as propriedades macroscópicas que descrevem o interior do sistema. Essas propriedades são as coordenadas termodinâmicas como, por exemplo, a energia interna.

B) Estado

Uma descrição macroscópica do sistema pode ser feita por um conjunto de coordenadas, cada coordenada correspondendo a uma propriedade macroscópica do sistema.

III) Quantidade de Substância, Energia Interna, Pressão, Entalpia, Entropia, Temperatura, Terceira Lei, Energias de Helmholtz e Gibbs e Potencial Químico.

1) Colocação dos Autores

1.1) *Atkins*³

A) Quantidade de substância

Substância é uma forma pura e bem definida de matéria. A quantidade de substância N , em uma amostra, é dada em termos de uma unidade denominada mol. Por definição, um mol é a quantidade de substância que contém N_A unidades discretas. A quantidade de substância em uma amostra é o quociente entre o número de unidades discretas que ela contém e N_A , onde N_A é constante de Avogadro, $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

B) Energia interna

Energia interna, U , é a energia total de um sistema, na termodinâmica. É a soma das energias cinética e potencial das moléculas do sistema. É uma função do estado extensiva.

C) Pressão

É definida como o quociente entre a força e a área sobre a qual esta força é aplicada. É uma função de estado intensiva.

D) Entalpia

É definida por $H = U + PV$. É uma função de estado extensiva.

E) Entropia

A definição termodinâmica de entropia centraliza-se na sua variação, que ocorre em consequência de uma mudança física ou química. Tal definição é provocada pela idéia de que a modificação da dispersão de energia, da sua distribuição em maneira desordenada, depende da quantidade de calor [seção (IV)] envolvida no processo [seção (V)]. O calor provoca alteração no movimento caótico das partículas do sistema e altera a entropia do mesmo. O trabalho [seção (IV)], que propicia o movimento ordenado das partículas do sistema, não modifica

o grau de desordem deste, portanto não altera a entropia do sistema. A entropia é uma função de estado extensiva.

Geralmente, uma mudança de estado é acompanhada de uma variação da entropia do sistema, S e das redondezas, $S_{viz.}$. Para qualquer processo, independentemente da mudança provocada no sistema, a variação de entropia das vizinhanças pode ser calculada como o quociente entre o calor trocado pelas vizinhanças e a temperatura [item (F)] da troca térmica, desde que as vizinhanças fiquem internamente em equilíbrio (isto implica em que a temperatura das vizinhanças fique homogênea e constante durante a troca térmica; aparentemente, portanto, a temperatura da troca térmica é a temperatura das vizinhanças).

F) Princípio zero e temperatura

Se um sistema A está em equilíbrio térmico [seção (V)] com um sistema B, o qual está em equilíbrio térmico com um outro sistema C, então A e C estão em equilíbrio térmico. Esta é a lei zero da termodinâmica. A temperatura é a propriedade intensiva que nos indica se dois corpos estão em equilíbrio térmico, porque neste caso a temperatura deve ser uniforme, no conjunto formado pelos dois sistemas.

G) Terceira lei

Caso a entropia da forma mais estável de um material possa ser nula em $T = 0$, então toda substância terá uma entropia não negativa que, somente em $T = 0$, poderá ser nula e será nula para todas as substâncias puras cristalinas perfeitas. Todos os cristais perfeitos têm a mesma entropia em $T = 0$.

H) Energias de Helmholtz e Gibbs

Energia de Helmholtz $A = U - TS$. É uma função de estado.

Energia de Gibbs $G = H - TS$. É uma função de estado.

I) Potencial químico

O potencial químico μ de uma substância pura é definido por $\mu = (\partial G / \partial N)_{T,P}$. Ele mostra como a energia de Gibbs de um sistema se modifica, quando se junta ao sistema uma amostra da substância pura que o constitui. Para uma substância pura, o potencial químico coincide com a energia de Gibbs molar.

Para uma mistura, o potencial químico mostra a variação da energia de Gibbs em função da composição do sistema com T e P constantes, sendo análoga a sua definição para A , U e H , em outras condições:

$$\mu_i = (\partial G / \partial N_i)_{T,P,N_j} \text{ para } j \neq i$$

$$\mu_i = (\partial U / \partial N_i)_{S,V,N_j} \text{ para } j \neq i$$

$$\mu_i = (\partial A / \partial N_i)_{T,V,N_j} \text{ para } j \neq i$$

$$\mu_i = (\partial H / \partial N_i)_{S,P,N_j} \text{ para } j \neq i$$

Assim, o potencial químico mostra como as propriedades termodinâmicas H , U , A e G variam com a composição do sistema.

1.2) Callen⁴

A) Quantidade de substância

A quantidade de substância N de cada componente é obtida pela razão entre número de moléculas de cada componente e o número de Avogadro ($N_A = 6,02217 \times 10^{23}$).

B) Energia interna

A energia interna é a consequência macroscópica da lei da conservação da energia, considerando os efeitos microscópicos. O autor informa que o ideal seria descrever a energia por meio de uma função completamente definida, mas que isto é muito difícil. Assim, a primeira consideração a ser feita é a de que a energia não é absoluta (ou seja, é conhecida a menos de uma constante aditiva), apenas podendo-se medir variações de energia. Energia interna é a diferença entre a energia de um determinado estado e a energia de um estado padrão, para o qual a energia interna, por definição, vale zero. A energia interna é representada pela letra U e é extensiva.

C) Pressão

A pressão P é um parâmetro intensivo definido por $P = -(\partial U / \partial V)_{S,N}$, logo pode ser escrita como uma equação de estado, $P = P(S, V, N)$. A pressão pode ser considerada como o "potencial" para a variação de volume.

D) Entalpia

É definida por $H = U + PV$ e é extensiva.

E) Entropia

A entropia S é uma função dos parâmetros extensivos U , V e N de cada sistema simples participante de um sistema composto em equilíbrio. A equação $S = S(U, V, N)$, para cada sistema simples, é chamada fundamental. A entropia é extensiva logo aditiva, contínua, diferenciável (Postulado III) e crescente com a energia, ou seja, $\partial S / \partial U > 0$ para volume e quantidade em mols constantes.

Todo sistema isolado caminha espontaneamente para um estado de maior entropia. Para reverter um processo de um estado A para um estado B, este último com maior entropia, o sistema não poderá estar isolado, mas sim deverá estar acoplado a um outro sistema. Nesse caso, haverá uma diminuição de entropia de B para A, mas haverá aumento da entropia no sistema acoplado e a entropia do conjunto aumentará, se este for isolado.

F) Princípio zero e temperatura

Não enuncia um princípio zero. A temperatura é um parâmetro intensivo definido por $T = (\partial U / \partial S)_{V, N}$, logo pode ser escrita como uma equação de estado, $T = T(S, V, N)$. A temperatura pode ser considerada como um “potencial” para o calor [seção (IV)].

G) Terceira lei

A entropia de um sistema é nula no estado para o qual tem-se $(\partial U / \partial S)_{V, N} = 0$, no qual a temperatura é nula (o autor cita, sem enunciar, os postulados de Planck e de Nernst).

H) Energias de Helmholtz e Gibbs

A energia livre de Helmholtz ou o potencial de Helmholtz é definido por $A = U - TS$ (o autor utiliza a letra F para representar a energia de Helmholtz). É extensiva.

A energia de Gibbs ou a função de Gibbs é definida por $G = U - TS + PV$. É extensiva.

I) Potencial químico

O potencial químico μ é um parâmetro intensivo definido por $\mu_j = (\partial U / \partial N_j)_{V, S, N_i}$, para $j \neq i$, logo pode ser escrito como uma equação de estado, $\mu_j = \mu_j(S, V, N)$. O potencial químico é o “potencial” do fluxo de massa, porque o fluxo

de massa vai da região de maior potencial químico para a de menor potencial químico.

1.3) Guggenheim¹²

A) Quantidade de substância

O autor apresenta o que ele chama de definição termodinâmica de mol, partindo da relação $A = NRT$ (o valor de A é obtido fazendo a pressão P [item (C)] tender a zero, no gráfico PV versus P , na temperatura T [item(F)] constante), onde N é a quantidade de substância. Assim, um mol é a quantidade de gás na qual tem-se a igualdade $A = RT$. Na mecânica estatística demonstra-se que um mol de todos os gases tem o mesmo número de moléculas, que é igual ao número de Avogadro. A constante de Avogadro é $0,6023 \times 10^{24}$ moléculas/mol.

B) Energia interna

A propriedade extensiva U é chamada energia interna. A energia interna é definida de forma arbitrária pela adição de uma constante, portanto é fixado um valor de referência para um determinado estado. Como não é absoluta, só é possível medir a sua variação.

C) Pressão

Não define pressão.

D) Entalpia

É definida por $H = U + PV$, sendo uma propriedade extensiva.

E) Entropia

Entropia é uma função de estado extensiva, que pode variar de duas formas: devido à interação com o meio externo ao sistema e independentemente desta interação. A entropia não pode ser diretamente medida. Tem-se

$$dS = d_e S + d_i S, \text{ onde}$$

dS é o aumento total de entropia do sistema,

$d_e S$ é o aumento de entropia do sistema devido à interação com as redondezas e

$d_i S$ é o aumento de entropia devido às mudanças dentro do sistema.

E) Princípio zero e temperatura

Se dois sistemas estão em equilíbrio térmico [seção (V)] com um terceiro sistema, então eles estão em equilíbrio entre si. Este é o enunciado do princípio zero da termodinâmica. Considere um sistema em um determinado estado definido. Todos os sistemas que estão em equilíbrio térmico com este sistema apresentam uma propriedade com valor comum, chamada temperatura. Portanto, temperatura é a propriedade que indica se os sistemas estão ou não em equilíbrio térmico.

F) Terceira lei

O autor não enuncia a terceira lei, mas informa que, por métodos da mecânica estatística, é possível calcular a entropia de sistemas muito dispersos (como gasosos), de sistemas a temperaturas muito baixas (a temperaturas próximas de zero absoluto) e de sistemas formados por misturas de substâncias muito parecidas.

G) Energias de Helmholtz e Gibbs

Energia de Helmholtz é definida por $A = U - TS$. É uma propriedade extensiva.

A energia de Gibbs é definida por $G = U - TS + PV$. É uma propriedade extensiva.

H) Potencial químico

O potencial químico μ , para cada componente de cada fase do sistema, é definido por $\mu_i = (\partial U / \partial N_i)_{V,S,N_j}$ e $i \neq j$. É uma propriedade intensiva, logo apresenta valor espacialmente constante em qualquer fase.

1.4) Levine¹⁸

A) Quantidade de substância

Um mol de uma substância pura é definido como a quantidade dessa substância a qual contém uma quantidade de partículas elementares igual ao número de Avogadro, que é o valor numérico da constante de Avogadro, $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. A massa dessa quantidade corresponde à massa molar. A quantidade de substância N de uma espécie química é a relação entre o número de partículas e a constante de Avogadro.

B) Energia interna

Sendo E a energia total do sistema, tem-se $E = T + V + U$, onde T = energia cinética, V = energia potencial e U = energia interna. A energia interna depende da rotação, translação e vibração moleculares; das energias potencial e cinética dos núcleos; das energias de interação entre moléculas; das energias eletrônicas; da energia relativística de repouso (mc^2) etc. Como a termodinâmica é uma ciência macroscópica, não requer o conhecimento da natureza da energia interna.

Para um sistema termodinâmico em repouso e na ausência de campos de forças externos, tem-se $T = V = 0$. A energia interna é uma propriedade extensiva. É uma função de estado do sistema, portanto sua variação, ΔU , só depende da situação final e inicial do sistema, ou seja, $\Delta U = U_2 - U_1$ e, para um ciclo, $\Delta U = 0$.

C) Pressão

A pressão P é intensiva e é definida como a magnitude de uma força perpendicular por unidade de área, exercida por um sistema sobre as redondezas. Para um sistema em equilíbrio mecânico [seção (V)], a pressão deverá ser uniforme em todo o sistema, se for desconsiderado o efeito gravitacional.

D) Entalpia

A entalpia, H , é uma função de estado extensiva, definida por $H = U + PV$.

E) Entropia

Sendo dQ o calor [seção (IV)], o autor utiliza o ciclo de Carnot para mostrar que, para um sistema fechado sofrendo um processo cíclico reversível [seção (V)], a integral dQ/T é igual a zero, logo esta integral corresponde à variação de uma função de estado. Portanto, tem-se $dS = dQ/T$, onde S é a função de estado entropia e T é a temperatura na qual ocorre a troca térmica (em cada momento, T é a temperatura do sistema e das vizinhanças). Esta igualdade só é válida para um sistema fechado e um processo reversível. A entropia é uma função de estado extensiva.

Para um processo qualquer em sistema fechado, a variação total de entropia (entre estados terminais de equilíbrio) é dada por: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{surr}$, $surr$ = redondezas e $syst$ = sistema, sendo $dS_{surr} = dQ_{surr}/T_{surr}$ num processo

reversível de um sistema fechado. O autor faz uma discussão sobre o conceito de entropia do ponto de vista molecular, utilizando a equação de Boltzmann.

F) Princípio zero e temperatura

O princípio zero da termodinâmica pode ser enunciado da seguinte forma: dois sistemas, em equilíbrio térmico [seção (V)] com um terceiro sistema, estão em equilíbrio térmico entre si. Temperatura é a propriedade que indica se dois sistemas estão ou não em equilíbrio térmico, porque dois sistemas estarão em equilíbrio térmico se apresentarem a mesma temperatura.

G) Terceira lei

Para uma substância pura em equilíbrio interno, a entropia tende a zero para a temperatura tendendo a zero.

H) Energias de Helmholtz e Gibbs

Energia de Helmholtz ou função de Helmholtz A é definida por $A = U - TS$. É uma propriedade extensiva.

Energia de Gibbs ou função de Gibbs G é definida por $G = H - TS$. É uma propriedade extensiva.

I) Potencial químico

O potencial químico é definido por $\mu_i = (\partial G / \partial N_i)_{T,P,N_j}$ para $j \neq i$. É função da temperatura, pressão e da composição da fase, $\mu_i = \mu_i(T, P, N_1, \dots)$ e é uma propriedade intensiva. Uma substância flui espontaneamente da fase de maior potencial químico para a de menor. Num sistema fechado em equilíbrio material [seção (V)], o potencial químico de qualquer espécie é o mesmo em todas as fases do sistema.

1.5) McQuarrie e Simon²⁵

A) Quantidade de substância

Não há uma definição da quantidade de substância, N .

B) Energia interna

A energia interna, U , é uma função de estado extensiva.

C) Pressão

A pressão P é definida por $P = F/A$ ou $P = dgh$. É uma propriedade intensiva.

D) Entalpia

A entalpia, H , é uma função de estado extensiva, definida por $H = U + PV$.

E) Entropia

Existe uma particular função de estado extensiva que descreve a desordem do sistema, chamada entropia, S . Para sistemas não isolados (fechados), a variação de entropia em um processo pode ser dividida em duas partes: a entropia trocada, dS_{exch} e a entropia produzida pelo sistema, dS_{prod} . Tem-se, então, $dS = dS_{prod} + dS_{exch}$.

O autor também apresenta um conceito proveniente da mecânica estatística, sendo então a entropia relacionada ao número de microestados correspondente a cada estado de um sistema isolado, ou seja, definindo a entropia pela equação de Boltzmann $S = K \ln W$ e afirmando que, para um sistema isolado, a entropia sempre aumenta com o passar do tempo.

F) Princípio zero e temperatura

Não enuncia o princípio zero. A escala fundamental de temperatura é definida na lei de gases ideais, como sendo T igual ao limite de (PV/NR) para P tendendo a zero. A temperatura é uma propriedade intensiva.

G) Terceira lei

Toda substância pura tem uma entropia finita e positiva, que no zero absoluto pode ser zero no caso de um cristal perfeito.

H) Energias de Helmholtz e Gibbs

A energia de Helmholtz A é definida por $A = U - TS$, sendo uma função de estado extensiva.

A energia de Gibbs G é definida por $G = U + TS + PV$ ou $G = H - TS$, sendo uma função de estado extensiva.

I) Potencial químico

O potencial químico de uma substância pura é definido por $\mu = (\partial G / \partial N)_{T,P}$. Para uma mistura, o potencial químico é definido por $\mu_j = (\partial G / \partial N_j)_{T,P,N_i}$, para $j \neq i$. No equilíbrio [seção (V)], o potencial químico de cada componente é o mesmo em

cada fase do sistema. O potencial químico tem um significado análogo ao potencial elétrico, mas para a transferência de massa. A transferência de massa ocorre da fase de maior potencial químico, para a de menor potencial químico.

1.6) Moran e Shapiro²⁸

A) Quantidade de substância

Define a quantidade de substância em base molar, ou quantidade em mol (N), como sendo a relação entre a massa da substância pura (m) e a sua massa molar (M), logo tem-se $N = m/M$.

B) Energia interna

Em termodinâmica aplicada à engenharia, tem-se três contribuições macroscópicas à energia total (E): a cinética (associada ao movimento do todo, em relação ao sistema de coordenadas externo), a potencial gravitacional (associada à posição do sistema como um todo, em relação ao campo gravitacional terrestre) e a energia interna (corresponde às demais variações de energia do sistema). Portanto, a variação total de energia de um sistema é dada por $\Delta E = \Delta EC + \Delta EP + \Delta U$, sendo EC a energia cinética, EP a energia potencial e U a energia interna. Não se obtêm valores absolutos para a energia total, apenas valores relativos a algum estado referencial, ao qual pode-se atribuir um valor arbitrário para E .

A energia interna U é uma propriedade extensiva do sistema, logo a sua variação é calculada como $\Delta U = U_2 - U_1$. Em termos microscópicos a energia interna está associada à energia cinética de rotação em relação aos centros de massa das moléculas, de translação caótica e de vibração das moléculas. A energia interna está atribuída aos movimentos e às configurações (comprimentos de ligação e ângulos entre estas) das moléculas individuais.

C) Pressão

A pressão é definida por $P = \lim(F/A)$ para A tendendo a área do ponto, sendo F uma força normal. Se o efeito da gravidade puder ser desprezado, no equilíbrio mecânico [seção (V)] a pressão deve ser uniforme no sistema.

D) Entalpia

A entalpia H é uma propriedade definida por $H = U + PV$.

E) Entropia

Sendo δQ o calor [seção (IV)], a integral de $\delta Q/T$ independe do processo, para todos os processos internamente reversíveis [seção (V)] entre os mesmos estados inicial e final. Então, esta é a integral do diferencial de uma propriedade, que será chamada de entropia. A variação de entropia pode ser calculada como $\Delta S = \int (\delta Q/T)$. Na forma diferencial, tem-se $dS = \delta Q/T$. A entropia é uma propriedade extensiva. Evidentemente, T é a temperatura homogênea do sistema.

F) Princípio zero e temperatura

Se dois corpos estão em equilíbrio térmico [seção (V)] com um terceiro, eles estão em equilíbrio térmico entre si. Este é o enunciado da lei zero da termodinâmica. A propriedade intensiva que nos permite verificar se os corpos estão ou não em equilíbrio térmico é a temperatura. Um sistema em equilíbrio térmico deve ter a sua temperatura uniforme em todo o sistema.

G) Terceira lei

A terceira lei trata de entropia para substâncias puras na temperatura zero absoluto, na escala Kelvin ou Rankine. Com base empírica, a lei enuncia que a entropia para uma substância pura, de estrutura cristalina pura, é nula no zero absoluto. Substâncias que não tenham uma estrutura cristalina pura no zero absoluto, não têm entropia nula, nesta temperatura.

H) Energias de Helmholtz e Gibbs

O autor define as funções de Gibbs (g) e de Helmholtz (ψ) como valores intensivos, por unidade de massa ($u = U/m$, $h = H/m$ e $s = S/m$, sendo m a massa):

Função de Helmholtz $\psi = u - Ts$.

Função de Gibbs $g = h - Ts$.

I) Potencial químico

O potencial químico de uma substância pura i , para um sistema multicomponente, é a função de Gibbs parcial molar. É uma propriedade intensiva. É definido pela expressão $\mu_i = (\partial G/\partial N_i)_{T,P,n_j,i \neq j}$, onde $G = gm$, sendo m a massa. Indica a direção do fluxo de massa do componente i , que se move da região de maior potencial para a de menor.

1.7) Sonntag, Borgnakke e Wylen³⁷

A) Quantidade de substância

Mol é a quantidade de substância que contém tantas partículas elementares quanto existem átomos em 0,012 kg de carbono 12. Essas partículas elementares devem ser especificadas, podendo ser átomos, moléculas etc... Não consta definição para quantidade de substância.

B) Energia interna

A energia tem sido definida como a capacidade de produzir um efeito. Ela pode ser acumulada em um sistema e também pode ser transferida entre sistemas.

Há três formas de energia, do ponto microscópico: energia potencial intermolecular, associada às forças entre moléculas; energia cinética, associada às velocidades de translação e rotação das moléculas; energia intramolecular, associada à estrutura da molécula.

Do ponto de vista macroscópico, a energia total E do sistema pode ser escrita como $E = U + EC + EP$, onde U é a energia interna, EC é uma energia cinética e EP é uma energia potencial. As energias EC e EP são as únicas que dependem do sistema de coordenadas adotado para o sistema como um todo e as demais formas de energia do sistema estão na parcela U . A energia interna U é uma propriedade termodinâmica extensiva.

C) Pressão

Pressão é o limite de δF sobre δA , para δA tendendo a $\delta A'$, onde $\delta A'$ é a menor área possível.

D) Entalpia

Entalpia, H , é uma propriedade definida por $H = U + PV$.

E) Entropia

Sendo δQ o calor [seção (IV)], o autor define a entropia a partir do fato de ser nula a integral de $\delta Q/T$, para um ciclo reversível [seção (V), subentende-se sistema fechado]. Portanto, esta é a integral do diferencial de uma propriedade, denominada entropia, que para um processo reversível é definida por $dS = \delta Q/T$, sendo T a temperatura homogênea do sistema.

Para qualquer processo, a variação de entropia de um sistema é dada pela relação $dS = \delta Q/T + \delta S_{ger}$, onde δS_{ger} é entropia gerada internamente, devido à irreversibilidade do processo. A entropia pode ser gerada internamente no sistema, devida a atrito ou à dispersão de energia produzida por diferenças finitas de temperatura, ou externamente, por exemplo devida a uma diferença finita de temperatura com o meio. Se T_1 for a temperatura do meio em que o sistema se encontrar imerso, $dS_{meio} = -\delta Q/T_1$ será a variação de entropia do meio, independentemente da mudança que ocorrer no sistema.

F) Princípio zero e temperatura

Princípio zero: se dois corpos estiverem em igualdade de temperatura com um terceiro corpo, então eles terão igualdade de temperatura entre si. Dois corpos estarão em igualdade de temperatura se não apresentarem alterações em qualquer propriedade mensurável, quando colocados em contato exclusivamente térmico.

G) Terceira lei

Estabelece que a entropia de um cristal perfeito de substância pura é zero na temperatura zero absoluto.

H) Energias de Helmholtz e Gibbs

O autor define as funções de Helmholtz (a) e de Gibbs (g) como valores intensivos, por unidade de massa. Sendo $u = U/m$, $h = H/m$, e $s = S/m$, onde m é a massa, tem-se $a = u - Ts$ e $g = h - Ts$. Evidentemente $A = am$ e $G = gm$.

I) Potencial químico

Potencial químico é a função de Gibbs molar parcial, portanto $\mu_i = (\partial G/\partial N_i)_{P,T,N_j}$ para $i \neq j$. Para temperatura e pressão fixas, o potencial químico é a medida da força que provoca a ocorrência da reação química.

2) Comparação e Discussão

2.A) Quantidade de substância

a) Atkins, Callen e Levine apresentam definições semelhantes, as quais resultam numa variação descontínua no valor da quantidade de substância, que aumentaria por meio de saltos, cujo valor seria $(1/N_A)$. Como consequência, a

massa também aumentaria de forma descontínua. Por exemplo, para uma substância pura cuja massa molar fosse M , sua massa aumentaria por meio de saltos, cujo valor seria (M/N_A) . Independentemente do valor numérico dos saltos, é conceitualmente importante o fato da definição de uma grandeza implicar em que ela varie de forma contínua ou discreta.

b) Guggenheim e Moran et al. definem quantidade de substância como uma grandeza que varia de modo contínuo, embora utilizem definições diferentes.

c) McQuarrie et al. e Sonntag et al. não definem quantidade de substância.

d) Ao definir as nove propriedades presentes nesta seção, freqüentemente os autores esquecem, para algumas delas, de informar se são extensivas ou intensivas. Isto pode ser notado ao se ler esta seção, mas será considerado um fato irrelevante. Entretanto, embora muitos autores inclusive informem que massa e volume são extensivos, nenhum dos sete lembrou de informar que a quantidade de substância é extensiva. Aliás, esta é a única, entre as nove propriedades, para a qual isto ocorreu, o que pode estar relacionado com o fato de apenas Guggenheim e Moran et al. considerarem que a quantidade de substância varie de modo contínuo.

2.B) Energia interna

a) Atkins, Callen, Guggenheim e McQuarrie et al. não informam que a energia interna é apenas uma parte do conteúdo energético do sistema, enquanto que Levine, Moran et al. e Sonntag et al. destacam este fato.

b) Atkins, Callen, Levine, Moran et al. e Sonntag et al. fornecem interpretações a nível das partículas que formam o sistema, enquanto que Guggenheim e McQuarrie et al. omitem tais interpretações.

c) Callen, Guggenheim e Moran et al. informam que não existe valor absoluto para a energia interna, apenas valores relativos a algum referencial arbitrário. Atkins, Levine, McQuarrie et al. e Sonntag et al. não alertam sobre este fato.

2.C) Pressão

a) Atkins, Levine, McQuarrie et al., Moran et al. e Sonntag et al. definem pressão de modos semelhantes.

b) Callen apresenta uma definição diferente e Guggenheim não define pressão.

2.D) Entalpia

Todos os autores definem entalpia de modo semelhante, puramente matemático.

2.E) Entropia

a) Atkins, Levine, McQuarrie et al. e Sonntag et al. apresentam conceitos a nível de partículas, enquanto que Callen, Guggenheim e Moran et al. omitem estas interpretações. Mas as apresentações de Guggenheim e McQuarrie et al. são muito semelhantes, a nível macroscópico.

b) Atkins, Levine e Sonntag et al. definem a variação da entropia do exterior, enquanto que Callen, Guggenheim, McQuarrie et al. e Moran et al. não o fazem.

c) Levine trata o exterior de modo idêntico a como trata o sistema, ao contrário do que fazem Atkins e Sonntag et al.. Por isto, na verdade a apresentação de Levine, a nível macroscópico, está muito mais próxima das apresentações de Callen, Guggenheim, McQuarrie et al. e Moran et al., do que das de Atkins e Sonntag et al.. Atkins e Sonntag et al. definem de modo semelhante a variação de entropia do exterior.

2.F) Princípio zero e temperatura

a) Atkins, Guggenheim, Levine e Moran et al. enunciam o princípio zero em termos de equilíbrio térmico e, após isto, informam que a temperatura é a propriedade cujo valor é igual em todos os sistemas em equilíbrio térmico.

b) O enunciado que Sonntag et al. fornece para o princípio zero parece uma obviedade, mas na verdade ele informa que, se os sistemas fossem ordenados de acordo com as temperaturas homogêneas que apresentassem, tal ordenamento poderia ser representado por um segmento do eixo dos reais. Em outras palavras,

o enunciado que Sonntag et al. fornece é equivalente a informar que existe uma escala de temperaturas, desde que definido o que se entende por igualdade de temperatura. O equilíbrio térmico será, posteriormente, definido a partir do conceito de temperatura, enquanto que os autores citados no item (a) invertem esta ordem. Entretanto, Sonntag et al. absolutamente não apresenta ao seu leitor a explicação aqui proposta, coerente com o princípio zero e com a definição mais abstrata de temperatura, em termos de teoria dos conjuntos.

c) Callen e McQuarrie et al. não enunciam um princípio zero e definem temperatura de formas diferentes. Note-se que os autores que definem temperatura a partir de um conceito abstrato, precisam do princípio zero para fazê-lo, enquanto que aqueles que a definem matematicamente, a partir de outras propriedades previamente definidas, omitem o princípio zero.

2.G) Terceira lei

a) Apenas Moran et al. e Sonntag et al. apresentam enunciados semelhantes para a terceira lei, sendo que Moran et al. acrescenta uma importante informação, referente a substâncias que não tenham estrutura cristalina pura. Ambos exigem substância pura e cristal perfeito.

b) Levine exige substância pura, mas não exige estrutura cristalina pura.

c) Callen não exige nem substância pura, nem cristal perfeito.

d) Atkins e McQuarrie et al. exigem substância pura e cristal perfeito, mas não garantem que, mesmo neste caso, a entropia seja nula para temperatura nula.

e) Guggenheim não enuncia a terceira Lei, mas recorre à mecânica estatística para explicar como calcular a entropia.

2.H) Energias de Helmholtz e Gibbs

a) Todos os autores definem estas energias de modo semelhante, puramente matemático.

b) Moran et al. e Sonntag et al. preferem utilizar energias específicas, ou seja, por unidade de massa.

2.I) Potencial químico

a) Os sete autores definem potencial químico de modo semelhante, mas alguns de modo mais completo.

b) Atkins indica quatro definições matemáticas equivalentes. Callen, analogamente ao que também faz para pressão e temperatura, diz que o potencial químico é o “potencial” do fluxo da massa. Sem usar a expressão “potencial” do fluxo da massa, Levine, McQuarrie et al. e Moran et al. fornecem a mesma interpretação física de Callen.

c) Levine, analogamente ao que também faz para a pressão e a temperatura, informa que no equilíbrio o potencial químico é homogêneo. McQuarrie et al. lembra de afirmar isto exclusivamente no caso do potencial químico.

d) Sonntag et al. prefere uma interpretação física, em termos de reações químicas.

3) Colocação de outros autores

3.1) Coull⁹

E) Entropia

A variação de entropia é dada pela relação $dS = d_iS + d_eS$, sendo d_iS a entropia gerada, ou a variação de entropia se o sistema fosse isolado e sendo $d_iS \geq 0$. O autor demonstra como esta parcela da entropia pode ser calculada pela diferença finita de temperatura. A parcela d_eS é a variação de entropia associada à troca de energia ou matéria com o exterior.

3.2) Lee e Sears¹⁷

E) Entropia

Para todo processo irreversível há uma produção de entropia, em relação à variação de entropia do correspondente processo reversível, que depende do caminho do processo irreversível. O autor considera a produção de entropia em função do tempo. Considera uma barra metálica na qual há um gradiente de temperatura, o qual corresponde a uma corrente calórica. Esta última é definida por $J = dQ/dt$, sendo constante em toda a barra. Utilizando duas posições distintas

da barra, tem-se para uma posição x^1 uma temperatura T^1 e para uma posição x^2 uma temperatura diferente T^2 . Para uma posição x^2 maior que x^1 tem-se T^1 maior que T^2 . Para cada posição pode ser calculada uma corrente entrópica $J_S = J/T$, logo para um menor valor de T tem-se um maior valor da corrente entrópica. Assim há um aumento na corrente entrópica com o aumento do valor de x , que corresponde a uma entropia produzida. Esta pode ser escrita $(dS/dt)_{\text{prod}} = (dQ/T)dt$, considerando a continuidade do meio.

3.3) Luís²¹

E) Entropia

O diferencial da entropia total pode ser calculado como sendo a soma de duas parcelas, $dS = d_iS + d_eS$, as quais são funções de processo. A parcela d_iS depende das diferenças de temperatura dentro do sistema e das interações entre os subsistemas elementares que formam o sistema.

3.4) Smith, Van Ness e Abbot³⁶

E) Entropia

Varição de entropia = entropia trocada + entropia produzida. Esta equação pode ser escrita para uma relação temporal.

IV) Calor, Trabalho, Primeira Lei e Capacidades Térmicas.

1) Colocação dos Autores

1.1) Atkins³

A) Calor

A alteração na energia de um sistema, como resultado de uma diferença de temperatura entre o sistema e suas vizinhanças, é causada por uma forma de trocar energia chamada calor. O calor flui da região de maior temperatura para a de menor. Um processo que cede energia na forma de calor é um processo exotérmico, enquanto que um processo que absorve energia na forma de calor é endotérmico. No nível molecular, o calor é uma transferência de energia que se aproveita do movimento caótico das moléculas. O calor é uma função de linha.

B) Trabalho

Trabalho é uma entidade física fundamental da termodinâmica. Quando um corpo é deslocado contra uma força que se opõe ao deslocamento, há trabalho. No nível molecular, o trabalho é uma transferência de energia que se aproveita do movimento organizado das moléculas. O trabalho é uma função de linha. Tem-se $dW = dW_e + dW_{exp}$, onde:

dW = trabalho total

dW_e = trabalho extra, por exemplo, de um motor elétrico.

dW_{exp} = trabalho de expansão.

O trabalho de expansão pode ser reversível ou irreversível, sendo o reversível dado pela expressão $dW_{exp} = -PdV$, logo $W_{exp} = -\int PdV$. O trabalho contra uma pressão constante, seja ele reversível ou irreversível, é dado por $W_{exp} = -P\Delta V$, onde P é a pressão externa. Em um processo reversível [seção (V)] a pressão do sistema é igual à pressão do exterior. Para processo irreversível, na expressão do trabalho deve-se usar a pressão do ambiente ou de oposição, de acordo com um exemplo dado pelo autor.

C) Primeira lei

O trabalho necessário para levar um sistema fechado de paredes adiabáticas de um estado até outro estado tem o mesmo valor, qualquer que seja o tipo do trabalho, se os dois estados considerados forem respectivamente os mesmos. Por isto a lei da conservação da energia, para um sistema fechado, pode ser escrita:

$$dU = dQ + dW_e + dW_{exp}, \text{ onde}$$

$$dQ = \text{calor}$$

Quando $dW_e = 0$, a variação de energia interna corresponde à troca térmica a volume constante, enquanto que a variação da entalpia corresponde à troca térmica a pressão constante. O autor não deixa claro se a pressão constante é a do sistema, mas se o processo for reversível [seção (V)] isto será irrelevante, pois a pressão do sistema será igual à pressão externa (provavelmente, este deve ser o caso).

D) Capacidades térmicas

A capacidade térmica depende da natureza do sistema e da temperatura. Nos dois casos a serem apresentados, fica subentendido que o sistema é fechado e que a composição é fixa.

A capacidade térmica C_V indica a relação entre a variação da energia interna e a variação da temperatura a volume constante, assim tem-se $C_V = (\partial U / \partial T)_V$. No caso da variação da energia interna a volume constante, em função da temperatura, ser linear, o coeficiente angular da reta é a capacidade térmica e $C_V = \Delta U / \Delta T$.

A capacidade térmica a pressão constante C_P , indica a relação entre a variação da entalpia e a variação da temperatura a pressão constante, assim tem-se $C_P = (\partial H / \partial T)_P$. No caso da variação da entalpia a pressão constante, em função da temperatura, ser linear, o coeficiente angular da reta é a capacidade térmica e $C_P = \Delta H / \Delta T$.

1.2) Callen⁴

A) Calor

Calor é uma forma de transferência de energia, da região de maior temperatura para a de menor temperatura. O diferencial do calor é inexato.

B) Trabalho

Trabalho é uma forma de transferência de energia. O autor considera apenas dois tipos de trabalho, o mecânico e o químico. Para um sistema simples, com trabalho mecânico apenas do tipo P - V , o trabalho mecânico quase-estático [seção (V)] pode ser escrito como $dW_M = -PdV$ e o trabalho químico quase-estático pode ser escrito como $dW_C = \sum \mu_i dN_i$. O diferencial do trabalho é inexato.

O autor não utiliza os conceitos de trabalho reversível e irreversível, ou real. Considera que existam reservatórios de trabalho reversível. Não calcula trabalho para processo que não seja quase-estático, a não ser pelo balanço de energia. O trabalho químico é a variação de energia interna por adição ou subtração de matéria ao sistema simples.

C) Primeira lei

Num sistema delimitado por paredes adiabáticas e impermeáveis, a variação de energia interna pode ser medida por um processo mecânico. De fato, o trabalho realizado nesse processo é a diferença de energia interna entre os seus estados terminais. Se as paredes continuarem impermeáveis, mas permitirem a passagem de calor, a conservação da energia implicará em calor = variação de energia interna – trabalho realizado. Neste caso, para um processo quase-estático, com apenas trabalho P - V , o trabalho é $dW = -PdV$, logo $dQ = dU + PdV$. Se além disto, o sistema estiver em contato com um reservatório de pressão, $dQ = dH$ mas se, ao invés desta última exigência, for adicionada a restrição das paredes serem fixas, $dQ = dU$.

D) Capacidades térmicas

Para um processo quase-estático em um sistema delimitado por paredes impermeáveis, o calor específico (capacidade térmica intensiva) a pressão constante é definido por $C_P = (1/N)(\delta Q/dT)_P$, enquanto que a volume constante é definido por $C_V = (1/N)(\delta Q/dT)_V$. O calor específico é o fluxo de calor quase-estático, por mol, necessário para produzir o aumento de uma unidade na temperatura do sistema. Impondo-se, adicionalmente, composição constante e

apenas trabalho P - V , tem-se $C_P = (\partial H/\partial T)_P = T(\partial S/\partial T)_P$ e $C_V = (\partial U/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V$.

1.3) Guggenheim¹²

A) Calor

Calor é uma transferência de energia que resulta de uma diferença de temperatura. O calor flui da região de maior temperatura para a de menor temperatura.

B) Trabalho

O autor não define nenhum tipo de trabalho mas, para mudança ou processo reversível [seção (V)] numa fase, usa $W = -PdV$, em concordância com a expressão para dU utilizada na seção (VI).

C) Primeira lei

O trabalho necessário para levar um sistema fechado termicamente isolado de um estado a outro estado, ambos completamente especificados, não depende do caminho do processo ou da fonte do trabalho, mas apenas dos estados inicial e final. Assim, tem-se $W = \Delta U = U_2 - U_1$, confirmando que a energia interna é uma função de estado.

Por isto, de acordo com a lei da conservação da energia, para um processo diatérmico em sistema fechado a quantidade de calor absorvida ou liberada é igual à diferença entre a variação da energia interna e o trabalho, portanto tem-se a equação $dU = W + Q$. Para um ciclo termodinâmico completo os estados terminais são iguais e os valores do calor e do trabalho são simétricos.

D) Capacidades térmicas

Para uma fase fechada de um componente $dH = TdS + VdP$ e, para um processo a pressão constante que ocorra nesta fase, $dH = TdS = Q$, logo $T(\partial S/\partial T)_P = (\partial H/\partial T)_P$. Define-se a capacidade térmica a pressão constante $C_P = (\partial H/\partial T)_P = T(\partial S/\partial T)_P$. Para uma fase fechada de um componente, em uma transformação a volume constante tem-se $dU = TdS = Q$, logo $(\partial U/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V$. Define-se a capacidade térmica a volume constante $C_V = (\partial U/\partial T)_V =$

$T(\partial S/\partial T)_V$. As duas capacidades térmicas indicam a variação da entropia em função da temperatura, uma a pressão constante e a outra a volume constante.

1.4) Levine¹⁸

A) Calor

É uma transferência de energia no nível molecular. Quando dois corpos, que estão em temperaturas diferentes, são colocados em contato térmico, há um fluxo de calor do corpo de maior temperatura para o de menor temperatura. Calor não é uma função de estado, porque seu valor depende do caminho do processo [seção (V)].

B) Trabalho

É uma transferência de energia no nível macroscópico. Tanto na termodinâmica quanto na mecânica, o trabalho é definido da mesma forma. Quando for feita uma força F sobre um sistema material, enquanto o sistema for deslocado de dx , então será efetuado um trabalho sobre o sistema, sendo $dW = Fdx$. Na termodinâmica, o trabalho mais comum é o que envolve uma variação de volume. Neste caso, o trabalho pode ser calculado por meio de $dW = Fdx = Pdx = PdV$, para uma alteração volumétrica reversível [seção(V)]. Entretanto, porque se deseja que seja negativo o trabalho em uma expansão, define-se $dW = -PdV$. Na definição de trabalho, o autor considera apenas trabalho P - V .

Para uma alteração volumétrica irreversível o trabalho pode ser obtido por balanço de energia ou, se P for a pressão externa, por $dW = -PdV$, porque em termos da pressão do sistema tem-se $dW = -PdV - dK$, onde K considera a energia dissipada por fricção e por viscosidade. Trabalho não é uma função de estado, porque seu valor depende do caminho do processo [seção (V)].

C) Primeira lei

Devido à conservação da energia, $\Delta E = Q + W$ para um sistema fechado, logo a variação da energia do sistema é a soma do calor e do trabalho feito pelo ou sobre o sistema. Para um ganho ΔE do sistema, temos uma perda de ΔE das redondezas para o sistema. Para um sistema termodinâmico fechado, em repouso

e na ausência de campos de forças externos, tem-se $\Delta U = Q + W$ e, sendo o processo infinitesimal, $dU = dQ + dW$.

Para um sistema fechado com apenas trabalho do tipo P - V , o calor trocado a volume constante é a variação de energia interna, $\Delta U = Q_v$. A variação de entalpia é o calor trocado em um sistema fechado com apenas trabalho P - V , quando a pressão do sistema for constante, $\Delta H = Q_p$.

D) Capacidades térmicas

A capacidade térmica de um sistema fechado, para uma transformação infinitesimal denominada pr , é definida por $C_{pr} = dQ_{pr}/dT$. Para um processo a pressão constante tem-se $C_P = dQ_P/dT$ e para um processo a volume constante tem-se $C_V = dQ_V/dT$. Para um sistema fechado em equilíbrio [seção (V)] e com apenas trabalho P - V , tem-se então $C_p = (\partial H/\partial T)_P$ e $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ (subentende-se composição constante).

1.5) McQuarrie e Simon²⁵

A) Calor

Calor é uma transferência de energia entre o sistema e as vizinhanças, que resulta de uma diferença de temperatura entre ambos. Calor é uma função de processo, portanto é uma diferencial inexata.

B) Trabalho

Trabalho é uma transferência de energia entre o sistema e as vizinhanças, como consequência de um desbalanceamento de forças entre ambos. Trabalho é uma função de processo, portanto sua diferencial é inexata.

Se P for uma pressão externa constante sobre um êmbolo e W for o trabalho, $W = -P\Delta V$ e, se P não for constante, $W = -\int PdV$. Se a diferença entre as pressões do sistema e externa for infinitesimal, $\delta W = -PdV$, onde P é a pressão do sistema e o processo é reversível.

C) Primeira lei

Para um processo [seção (V)] no qual a energia é transferida como trabalho e calor, a lei da conservação da energia diz que a energia de um sistema (subentende-se fechado) obedece à equação $dU = \delta Q + \delta W$, na forma diferencial,

ou $\Delta U = Q + W$ (a forma diferencial mostra que a soma de duas diferenciais inexatas produz uma diferencial exata). Estas duas expressões são a primeira lei da termodinâmica, que é também a lei da conservação da energia.

Para um processo reversível com apenas trabalho P - V , a variação da energia interna é igual à soma do calor com a integral de $-PdV$. Neste caso, para um processo que ocorra a volume constante tem-se $\Delta U = Q_v$, assim a variação da energia interna é o calor trocado a volume constante. Mas, se o processo ocorrer a pressão constante, ter-se-á $\Delta H = Q_p$. Na definição de entalpia o autor afirma que reações químicas geralmente são processos que ocorrem a pressão constante em sistemas abertos à atmosfera e utiliza P_{ext} , a pressão externa. Pode-se concluir que, para o autor, a pressão constante não é obrigatoriamente a pressão do sistema, a menos que se trate de um processo reversível [seção (V)], ou seja, $Q_p = \Delta U + P_{ext} \int dV = \Delta U + P\Delta V = \Delta H$.

D) Capacidades térmicas

Capacidade térmica é a quantidade de calor usada para variar a temperatura de uma substância em uma unidade. Ela é uma quantidade extensiva, depende da temperatura e do processo, portanto é uma função de processo. Para um processo a volume constante tem-se $C_V = (\partial U/\partial T)_V$. Para pressão constante tem-se $C_p = (\partial H/\partial T)_P$ (subentende-se apenas trabalho do tipo P - V e sistema fechado).

1.6) Moran e Shapiro²⁸

A) Calor

A transferência de energia, através de calor, ocorre entre o sistema e suas vizinhanças. Diferentemente do trabalho [item (B)], é induzida como resultado de uma diferença de temperatura. O calor flui da região de maior para a de menor temperatura. O calor não é uma propriedade, porque o calor transferido depende da forma como se dá o processo [seção (V)].

B) Trabalho

Um sistema realiza trabalho sobre suas vizinhanças se o único efeito, sobre todo o seu exterior, puder ser o levantamento de um peso. O trabalho não é uma

propriedade, porque o seu valor depende de como foi o processo e não dos estados inicial e final.

O trabalho de processo internamente reversível em sistema compressível simples é dado por $\delta W = PdV$, mas em processo real nem sempre é possível obter a relação entre a pressão real e o volume, o que torna impossível obter o trabalho pela integral $\int PdV$.

C) Primeira lei

O valor do trabalho realizado ou sofrido por um sistema em um processo adiabático [seção (V)], só depende dos estados inicial e final do processo, não dependendo tipo do processo. De acordo com a conservação da energia, tem-se então $\Delta E = Q - W$. O autor não escreve a primeira lei na forma da energia interna, só na forma da energia total. Só passa a utilizar a energia interna quando escreve a equação TdS : $TdS = dU + PdV$, onde faz as seguintes restrições: ausência de movimento de corpo, de efeitos gravitacionais e um sistema compressível simples, logo $\Delta EC = \Delta EP = 0$ [seção(VI)].

D) Capacidades térmicas

Para um sistema simples compressível, são definidas por $C_P = (\partial H/\partial T)_P$ e $C_V = (\partial U/\partial T)_V$. Uma interpretação não tão completa quanto estas definições matemáticas seria que as capacidades térmicas, em condições especiais, relacionam a variação de temperatura de um sistema com a quantidade de calor trocado.

1.7) Sonntag, Borgnakke e Wylen³⁷

A) Calor

É uma forma de transferência de energia. Entre dois sistemas em contato térmico, calor flui do sistema de maior temperatura para o sistema de menor temperatura. O autor apresenta as seguintes formas de transferência de calor: condução, convecção e radiação.

B) Trabalho

É uma forma de transferência de energia. O autor cita os seguintes sistemas, que podem apresentar diferentes tipos de trabalho: sistema

compressível simples, fio esticado, película superficial e sistema que envolve trabalho elétrico. Um sistema pode apresentar mais de um tipo de trabalho. Num processo quase-estático ou reversível [seção (V)], em sistema compressível simples, o trabalho é $dW = PdV$. Se o processo não for quase estático, o trabalho do sistema compressível simples não poderá ser calculado pela integral $\int PdV$.

Trabalho e calor são funções de linha, porque seus valores dependem do caminho do processo. O autor apresenta as seguintes características comuns a calor e trabalho: são funções de linha; são fenômenos que se manifestam nas paredes do sistema; são diferenciais inexatas.

C) Primeira lei

A primeira lei da termodinâmica estabelece que, para qualquer ciclo percorrido por um sistema, a integral cíclica do calor é igual à integral cíclica do trabalho. Isto indica que, para um sistema que passa por uma mudança de estado, $(\delta Q - \delta W)$ equivale à alteração de uma propriedade, pois só depende dos estados inicial e final. Assim, tem-se $dE = \delta Q - \delta W$ ou $\delta Q = dU + d(EC) + d(EP) + \delta W$, sendo que U é a única propriedade termodinâmica do sistema presente na igualdade. Nesta última equação, uma parte do trabalho corresponde às variações da energia cinética e potencial $d(EC)$ e $d(EP)$ respectivamente, enquanto que a outra parte do trabalho e o calor correspondem à variação de energia interna dU . Isto permite que $d(EC)$ e $d(EP)$ sejam retirados da equação, juntamente com o rebaixamento, de valor igual a $[d(EC) + d(EP)]$, no valor de δW .

D) Capacidades térmicas

Para uma substância compressível simples (subentende-se sistema fechado), de composição fixa e que apresente uma única fase (estado de agregação), tem-se:

Capacidade térmica a pressão constante C_P , dada por $C_P = (\partial Q/\partial T)_P = (\partial H/\partial T)_P$.

Capacidade térmica a volume constante C_V , dada por $C_V = (\partial Q/\partial T)_V = (\partial U/\partial T)_V$.

A partir destas propriedades, em casos específicos as trocas térmicas podem ser calculadas.

2) Comparação e Discussão

2.A) Calor

a) Todos os sete autores informam que calor é uma transferência de energia causada por uma diferença da temperatura e, também, indicam que o calor não é uma função de estado, mas para Guggenheim esta última informação não é explicitada, embora possa ser subentendida por causa do conteúdo do item C.

b) Levine e Atkins indicam que calor é uma transferência de energia a nível molecular.

c) Atkins define processos exotérmicos e endotérmicos, enquanto que Sonntag et al. lembra as três formas de transmissão de calor e o fato das transmissões por condução e convecção serem fenômenos de parede.

2.B) Trabalho

a) Salvo Guggenheim, todos os autores oferecem uma visão, mais ou menos aprofundada, do trabalho de expansão volumétrica e do fato do trabalho não ser uma função de estado.

b) McQuarrie et al., Moran et al., Levine e Atkins indicam que trabalho é uma transferência de energia a nível macroscópico. Mas Atkins é mais específico, ao explicar que o trabalho refere-se ao movimento organizado das moléculas, enquanto que o calor refere-se ao movimento caótico, o que justifica ser o primeiro uma transferência a nível macroscópico e o segundo, a nível molecular.

c) Sonntag et al. informa diversos tipos do trabalho, todos eles fenômenos que ocorrem exclusivamente na parede, enquanto que Atkins apresenta o conceito de trabalho de expansão e trabalho extra.

d) Callen é o único que define o trabalho químico. Callen é, também, o único que considera a existência de reservatórios de trabalho reversível e que cita apenas o trabalho quase-estático, omitindo o trabalho real.

e) Atkins, Levine, McQuarrie et al., Moran et al. e Sonntag et al. consideram a existência de dois tipos de trabalho: o reversível e o irreversível ou real. Atkins e

McQuarrie et al. fornecem a expressão do trabalho contra uma pressão externa constante, seja ele reversível ou irreversível. Moran et al. e Sonntag et al. informam que, sendo P a pressão do sistema, geralmente não se pode obter o trabalho de um processo real usando a integral $\int PdV$. Para processo real, Levine fornece a expressão dW seja em termos de pressão externa como do sistema, neste último caso usando uma parcela corretiva que considera efeitos como os de fricção e viscosidade.

f) Todos os autores fornecem a expressão do trabalho de expansão volumétrica, reversível ou quase-estático conforme o autor, inclusive Guggenheim que, entretanto, não apresenta o conceito de trabalho. Todos usam sinal negativo nesta expressão, salvo Moran et al. e Sonntag et al..

2.C) Primeira lei

a) Todos os autores invocam a conservação da energia, salvo Sonntag et al., que o faz indiretamente, por meio de integrais cíclicas do calor e do trabalho.

b) Levine, Moran et al. e Sonntag et al. definem a primeira lei em termos de energia total e , depois, reduzem-na à forma tradicional, em termos da energia interna U , mas Moran et al. só faz tal redução quando escreve a equação TdS para U .

c) Moran et al. e Sonntag et al. usam $\Delta U = Q - W$, enquanto que os outros cinco têm $\Delta U = Q + W$ porque, para os primeiros dois autores, W é definido com sinal trocado.

d) Em um sistema fechado com apenas trabalho P - V , para Atkins, Callen, Levine e McQuarrie et al. a variação de energia interna corresponde à troca térmica a volume constante e a variação de entalpia corresponde à troca térmica a pressão constante. Entretanto, para McQuarrie et al. a pressão constante é a pressão do exterior (que num processo reversível coincide com a do sistema), para Callen e Levine é a pressão do sistema e, para Atkins, não fica claro a qual pressão este autor se refere. Se for considerado que se trata da pressão do sistema, este deverá ser baricamente homogêneo durante o processo, para que a

variação de entalpia corresponda à troca térmica. Mas, se for a pressão do exterior, esta imposição não será necessária.

e) Exclusivamente a partir das definições de C_V e C_P , Guggenheim, Moran et al. e Sonntag et al. deduzem que $dU = dQ$ e $dH = dQ$, respectivamente para os sistemas citados no item (d), quando o processo for reversível (os autores citados no item (d) fornecem deduções, para $dU = dQ$ e $dH = dQ$, independentes das definições de C_V e C_P).

2.D) Capacidades Térmicas

a) Atkins, Guggenheim, Moran et al. e Sonntag et al. definem $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ e $C_P = (\partial H / \partial T)_P$ e informam que as capacidades térmicas, em condições especiais, relacionam a variação de temperatura de um sistema com o calor trocado. Porém Guggenheim, ao definir as capacidades, parte do estudo da variação da entropia em função da temperatura e, depois, relaciona esta variação com a da entalpia, para um processo a pressão constante e com a da energia interna, para um processo a volume constante.

b) Callen, Levine e McQuarrie et al. definem capacidade térmica em termos de calor trocado em um processo. Logo, como o calor é uma função de processo, a sua derivada em relação à temperatura, que para estes autores é a capacidade térmica, também é uma função de processo. Por outro lado, as definições apresentadas no item (a) caracterizam funções de estado. Os três autores indicam os casos específicos em que a definição mais geral da capacidade térmica, por eles adotada, se transforma nas definições do item (a).

c) Callen e McQuarrie et al. apresentam uma explicação não coerente com a definição matemática, definição esta em termos de uma derivada cujo valor depende da temperatura, porque se referem a um aumento finito da temperatura, no valor de uma unidade, portanto se referem à capacidade térmica média para o intervalo de temperatura considerado.

d) Callen e Guggenheim são os únicos que, já na apresentação inicial do conceito de capacidade térmica, relacionam estas capacidades com derivadas da entropia.

e) Fica subentendido que as capacidades térmicas, ou calores específicos, dependem da temperatura e da natureza do material, apesar de nem todos os autores deixarem isto claro.

V) Equilíbrio, Processo, Trabalho Máximo e Segunda Lei.

1) Colocação dos Autores

1.1) *Atkins*³

A) Tipos de equilíbrio

Equilíbrio mecânico: se dois gases em pressões diferentes estiverem separados por uma parede móvel, o gás com pressão mais alta comprimirá o gás com pressão mais baixa. A pressão do primeiro diminuirá e a do segundo aumentará. Isto ocorrerá até que os dois gases atinjam um estado onde as duas pressões sejam iguais. Este estado corresponde ao equilíbrio mecânico.

Equilíbrio térmico: o equilíbrio térmico será atingido quando não houver qualquer mudança de estado em dois corpos em contato através de uma parede diatérmica.

Equilíbrio de fases: quando duas ou mais fases estiverem em equilíbrio de fases, o potencial químico de cada componente do sistema será constante em cada fase e o mesmo em todas as fases.

B) Equilíbrio termodinâmico

O autor não utiliza este termo. Mas, aparentemente (isto não é explicado pelo autor), o equilíbrio (sem adjetivo) exige que os três tipos de equilíbrios apresentados no item (A) ocorram internamente no sistema e, de acordo com o tipo de parede que separe o sistema do seu exterior, também entre o sistema e seu exterior.

Um sistema estará em equilíbrio com suas vizinhanças quando uma perturbação infinitesimal nas condições que as vizinhanças impõem ao sistema provocar uma modificação infinitesimal no sistema e a mesma perturbação infinitesimal, mas no sentido oposto, provocar uma mudança igual no sistema, mas no sentido oposto.

C) Condições de equilíbrio

Considerando apenas trabalho de expansão (trabalho P-V) e sistema fechado, (o autor não cita sistema fechado, mas pela dedução o sistema é fechado):

Dados U e V , no equilíbrio S é máximo.

Dados S e V , no equilíbrio U é mínimo.

Dados S e P , no equilíbrio H é mínimo.

Dados H e P , no equilíbrio S é máximo.

Dados T e V , no equilíbrio A é mínimo.

Dados T e P , no equilíbrio G é mínimo.

D) Processo e tipos de processo

Processo é uma transformação. Transformação espontânea é uma transformação que não exige trabalho para se realizar (uma transformação que não precisa ser forçada para ocorrer). Processos que não ocorrem naturalmente são processos não espontâneos. Estes, precisam de trabalho para serem realizados, como a eletrólise da água. São processos que ocorrem no sentido inverso ao natural.

Por definição, processo reversível é aquele em que, durante a transformação, o sistema permanece em equilíbrio. Portanto, de acordo com o item (B), reversível tem a ver com sentido e processo reverso. A espontaneidade de um processo indica dispersão de energia, ou seja, movimento ordenado das partículas do sistema transformando-se em movimento desordenado. Processos espontâneos são termodinamicamente irreversíveis.

Na ausência de trabalho extra, para processos em sistemas fechados tem-se:

$$dS_{u,v} \geq 0, dU_{s,v} \leq 0, dS_{H,P} \geq 0, dH_{S,P} \leq 0, dA_{T,V} \leq 0, dG_{T,P} \leq 0,$$

onde a igualdade é válida para processos reversíveis e a desigualdade para processos espontâneos.

E) Trabalho isotérmico máximo

Para um processo a temperatura constante, se o processo for reversível a variação da energia de Helmholtz corresponde ao trabalho $W = W_e + W_{exp}$ que o sistema efetua, mas se o processo for irreversível o módulo do trabalho realizado

será menor do que o módulo da variação da energia. A variação da energia de Helmholtz corresponde à parte da variação da energia interna que pode ser utilizada como trabalho realizado pelo sistema.

Para um processo a temperatura e pressão constantes, o módulo da variação da energia de Gibbs corresponde ao módulo do trabalho máximo diferente do trabalho de expansão, que é o trabalho extra, W_e , realizado pelo sistema. Novamente, este máximo ocorrerá quando o processo for reversível. Pela demonstração do autor, em ambos os casos o sistema é fechado.

F) Segunda lei

Para um sistema fechado sofrendo um processo reversível ou irreversível, tem-se $dS + dS_{viz} \geq 0$ ou $dS \geq -dS_{viz}$, a igualdade prevalecendo para um processo reversível. Como $dS_{viz} = dQ_{viz} / T$ e $dQ_{viz} = -dQ$ (dQ é o calor trocado pelo sistema), a primeira igualdade valendo se a temperatura T das vizinhanças for homogênea e constante durante a troca térmica, quando isto ocorrer ter-se-á para qualquer processo $dS \geq dQ/T$. Assim, o autor chega no que chama de desigualdade de Clausius. Para um processo reversível $dS = dQ_{rev}/T$, onde T é a temperatura da troca térmica (temperatura do sistema e das vizinhanças, em qualquer instante durante o processo).

Para um sistema termicamente isolado (adiabático), tem-se $dS \geq 0$. Isto indica, num sistema isolado, que a entropia sinaliza se a transformação é ou não espontânea. Para um processo espontâneo, num sistema isolado a entropia aumenta, enquanto que num processo reversível ela se mantém constante.

1.2) Callen⁴

A) Tipos de equilíbrio

Equilíbrio térmico: um sistema composto isolado, formado por dois sistemas simples separados por uma parede diatérmica, rígida e impermeável, estará em equilíbrio térmico quando sua temperatura for homogênea e a entropia for máxima.

Equilíbrio mecânico: um sistema composto isolado, formado por dois sistemas simples separados por uma parede móvel, diatérmica e impermeável,

estará em equilíbrio mecânico quando suas temperatura e pressão forem homogêneas e sua entropia for máxima. Se a parede fosse adiabática, para o equilíbrio mecânico bastaria pressão homogênea e entropia máxima.

Equilíbrio de fluxo de massa: um sistema composto (subentende-se isolado) formado por dois sistemas simples separados por uma parede rígida, diatérmica e semipermeável, estará em equilíbrio de fluxo de massa quando sua temperatura for homogênea, o potencial químico do componente que passa pela membrana seletiva também for homogêneo e sua entropia for máxima. Se a parede fosse adiabática, para o equilíbrio de fluxo de massa bastaria potencial químico homogêneo (para o componente que passa pela membrana seletiva) e entropia máxima.

B) Equilíbrio termodinâmico

O autor não utiliza este termo. Mas, aparentemente (isto não é o explicado pelo autor), o equilíbrio (sem adjetivo) exige que os três tipos de equilíbrios apresentados no item (A) ocorram, simultaneamente, em cada subsistema do sistema composto citado naquele item (para o terceiro tipo, suponha-se que todos os componentes passem pela membrana) e, de acordo com o tipo de parede que separe cada subsistema do seu exterior, também entre o subsistema e o seu exterior.

O estado de equilíbrio é um estado particular que, para um sistema simples, pode ser descrito pela energia interna, volume e quantidade, em mols, de cada componente do sistema, todos parâmetros extensivos (Postulado I). Montando uma superfície tridimensional num espaço quadridimensional, a partir da equação fundamental $S = S(U, V, N)$ para um sistema simples constituído por uma única substância pura, por definição cada ponto desta superfície corresponde a um estado de equilíbrio.

Para a representação do sistema composto, o número de coordenadas a ser utilizado deverá ser maior: deve-se utilizar como coordenadas estas três propriedades extensivas de todos os sistemas simples, supostamente constituídos por uma única substância pura, que formam o sistema composto. Portanto, $S =$

$\Sigma S^i(U^i, V^i, N^i)$, onde i representa um sistema simples (sem índice representa o valor para o sistema composto).

C) Condições de equilíbrio

Princípio da energia mínima: dada a sua entropia S , um sistema composto, em condições de isolamento, estará em equilíbrio quando a sua energia interna U for mínima em relação a todo parâmetro interno (extensivo ou intensivo) X , que se refira a um qualquer dos sistemas simples que o formam.

Princípio da entropia máxima: dada a sua energia interna U , um sistema composto, em condições de isolamento, estará em equilíbrio quando a sua entropia S for máxima, em relação a todo parâmetro interno (extensivo ou intensivo) X , que se refira a qualquer um dos sistemas simples que o formam.

Deve-se supor que, nos próximos três casos, haja apenas trabalho P - V , embora esta condição não seja explicitada:

Princípio do mínimo potencial de Helmholtz: um sistema composto, em contato (subentende-se por meio de uma parede rígida e impermeável) diatérmico com um reservatório de calor, estará em equilíbrio quando o seu potencial de Helmholtz A for mínimo, em relação a todo parâmetro interno (extensivo ou intensivo) X , sendo a temperatura constante e igual à do reservatório. O parâmetro X se refere a um qualquer dos sistemas simples que formam o sistema composto.

Princípio da entalpia mínima: um sistema composto (subentende-se isoentrópico), em contato por meio de uma parede não rígida (subentende-se, também, adiabática e impermeável) com um reservatório de pressão, estará em equilíbrio quando a sua entalpia H for mínima, em relação a todo parâmetro interno (extensivo ou intensivo) X , sendo a pressão constante e igual à do reservatório. O parâmetro X se refere a qualquer um dos sistemas simples que formam o sistema composto.

Princípio do mínimo da função de Gibbs: um sistema composto, em contato por meio de uma parede diatérmica (subentende-se, também, rígida e impermeável) com um reservatório de calor e, por meio de uma parede não rígida com um reservatório de pressão (subentende-se, também, adiabática e impermeável), estará em equilíbrio quando a sua função de Gibbs G for mínima,

em relação a todo parâmetro interno (extensivo ou intensivo) X , sendo a temperatura e a pressão constantes e iguais às dos respectivos reservatórios. O parâmetro X se refere a qualquer um dos sistemas simples que formam o sistema composto.

D) Processo e tipos de processos

Um processo ocorre entre dois estados de equilíbrio. Os processos podem ser classificados como quase-estáticos ou reais, ou então como reversíveis ou irreversíveis.

Processo real é uma sucessão temporal de estados de equilíbrio e não-equilíbrio. Processo quase-estático é uma sucessão de estados de equilíbrio.

Tempo de relaxamento: para um sistema gasoso, o tempo de relaxamento é dado pela relação L/c , onde c é a velocidade do som no meio gasoso e L é uma dimensão média do sistema. Por exemplo, o tempo de relaxamento para um processo de compressão é $V^{1/3}/c$. Caso o tempo do processo seja muito maior do que o tempo de relaxamento, então o processo é considerado quase-estático.

Para processo quase-estático em um sistema delimitado por paredes impermeáveis, temos dois casos: a) se for adiabático, será isentrópico e será chamado reversível; b) se houver troca de calor, a variação de entropia será dada por $dQ = TdS$, ou seja, haverá variação de entropia. O processo quase-estático com troca de calor não é reversível, enquanto que processo reversível é um processo quase-estático isentrópico.

Podemos dizer que, para Callen, temos os seguintes processos: reversível, quase-estático com troca de calor e real, sendo irreversíveis os últimos dois. Porém, no caso de um sistema formado por subsistemas, dentro de um subsistema a variação de entropia pode ser diferente de zero, embora para o sistema global a variação de entropia seja zero. Neste caso, suponha-se que o processo em cada subsistema seja quase-estático, logo que o processo no sistema total também seja quase-estático, portanto que este último seja reversível. Independentemente da variação de entropia em cada subsistema, para esta situação específica o processo em cada subsistema também é chamado reversível.

E) Trabalho isotérmico máximo

Para um sistema termodinâmico em contato com um reservatório de trabalho e um reservatório de calor, o módulo do trabalho (subentende-se trabalhos de expansão e químico) feito pelo sistema em um processo reversível a temperatura constante, logo entregue ao reservatório de trabalho, é igual ao decréscimo da energia de Helmholtz. A energia de Helmholtz pode ser chamada de trabalho a temperatura constante.

Para um processo reversível a temperatura e pressão constantes, num sistema em contato com um reservatório de calor, um reservatório de pressão e um reservatório de trabalho, o decréscimo da energia de Gibbs corresponde ao máximo módulo de trabalho (subentende-se trabalho químico) que poderia ser exercido pelo sistema. A energia de Gibbs pode ser chamada de potencial trabalho.

Subentende-se, também, que:

1) o contato com reservatório de trabalho reversível é efetuado por meio de parede adiabática e impermeável.

2) o contato com reservatório de calor é efetuado por meio de parede impermeável não só à massa, como também a todo tipo de trabalho.

3) O contato com reservatório de pressão é efetuado por meio de parede impermeável não só à massa como também a todo tipo de trabalho, salvo apenas trabalho P - V .

F) Segunda lei

Não enuncia uma segunda Lei, mas usa o ciclo de Carnot para mostrar a eficiência de uma máquina térmica e informa que, em um sistema delimitado por paredes impermeáveis, para processo quase-estático $dS=dQ/T$ e, para processo real, $dS > dQ/T$. A temperatura T , segundo o autor, refere-se a um reservatório de calor, ou é a temperatura do sistema, no caso do processo ser quase-estático.

1.3) Guggenheim¹²

A) Tipos de equilíbrio

Equilíbrio térmico: sejam dois sistemas colocados em contato por meio de uma parede que permite a passagem de calor. Poderão acontecer transformações nestes sistemas, até que não ocorram mais mudanças. Nesse instante, os sistemas estarão em equilíbrio térmico.

Equilíbrio hidrostático: para dois sistemas, separados por uma parede não rígida, no equilíbrio hidrostático as pressões dos sistemas em contato são iguais.

Equilíbrio com distribuição entre fases: potencial químico de cada componente é o mesmo em todas as fases do sistema.

Equilíbrio de membrana: mantendo-se o equilíbrio térmico e separando-se duas fases por meio de uma membrana seletiva e fixa (permeável a apenas um único componente do sistema), no equilíbrio de membrana o potencial químico do componente que flui livremente através da membrana será o mesmo nas duas fases, porém as pressões nos dois lados da membrana poderão ser diferentes.

B) Equilíbrio termodinâmico

O autor não utiliza este termo. Mas, aparentemente (isto não é explicado pelo autor):

1) O equilíbrio interno exige que os três primeiros tipos de equilíbrio apresentados no item (A) ocorram internamente no sistema.

2) O equilíbrio (sem adjetivo) exige equilíbrio interno e, de acordo com o tipo de parede que separe o sistema do seu exterior, também que os citados três tipos de equilíbrio ocorram entre o sistema e seu exterior. Caso o sistema esteja em equilíbrio interno, ele só sairá do estado em que se encontra se, por exemplo, uma parede for movida, ou devido à ação de corrente elétrica, ou seja, à ação de agentes externos.

C) Condições de equilíbrio

A estabilidade de um sistema termodinâmico está associada a uma condição de equilíbrio, como na mecânica. Na termodinâmica, o equilíbrio com as redondezas pode ser de dois tipos: estável ou metaestável, mas nunca instável, porque na termodinâmica o sistema sempre caminha para uma situação de maior estabilidade.

Condições de estabilidade (na dedução das equações, o trabalho considerado é exclusivamente P - V e subentende-se sistema fechado):

Dado U e V , S é máximo.

Dado H e P , S é máximo.

Dado T e V , A é mínimo.

Dado T e P , G é mínimo.

Dado S e V , U é mínimo.

Dado S e P , H é mínimo.

D) Processo e tipos de processo

Processo é a passagem de um estado para outro, ou nos extremos de um intervalo de tempo temos dois estados diferentes, com mudanças nas propriedades de um sistema, assim houve um processo durante aquele intervalo temporal. Processo infinitesimal são mudanças infinitesimais em propriedades macroscópicas. Os processos não infinitesimais podem ser:

Naturais: são todos os processos que ocorrem na natureza. Eles sempre caminham em direção ao equilíbrio.

Não naturais: não ocorrem na natureza e se afastam do equilíbrio. Exemplo: um líquido continuar evaporando quando a pressão for maior do que a sua pressão de vapor (subentende-se que o único trabalho possível seja P - V).

Reversíveis: transformações que acontecem por meio de uma série de estados de equilíbrio, ou seja, os sistemas em que ocorrem devem se manter em equilíbrio com suas respectivas redondezas, podendo haver transferências de calor reversíveis entre os sistemas e as suas redondezas. Para um sistema em equilíbrio, qualquer transformação infinitesimal é reversível.

Existe, ainda, a mudança reversível, que é uma seqüência de estados de equilíbrio, sendo que o sistema não está em equilíbrio com as redondezas, mas está em equilíbrio interno. Exemplo: um recipiente tem uma diferença finita de temperatura com o meio externo, porém dentro do recipiente há um equilíbrio térmico, logo há um sistema termicamente homogêneo, cuja temperatura varia com o tempo.

Para processos naturais e reversíveis, subentendido que haja apenas trabalho P - V e que os sistemas sejam fechados, tem-se:

Se T e V fixos $dA \leq 0$.

Se U e V fixos $dS \geq 0$.

Se T e P fixos $dG \leq 0$.

Para processos reversíveis vale a igualdade, valendo a desigualdade para processos naturais.

E) Trabalho isotérmico máximo

O autor não apresenta este conceito, mas quando fala em transformação isotérmica em sistema fechado afirma que $dA \leq W$, para processo natural valendo a desigualdade e, para processo reversível, a igualdade. Nestas últimas condições, se o sistema for provido de um pistão agindo contra uma pressão de oposição constante P ter-se-á $W = -PdV$ ou $W = -d(PV)$. O autor mostra, então, que $W = -d(PV) = dA - dG$. Guggenheim, sempre que se refere a sistema com paredes rígidas ($dV = 0$), deixa claro que o trabalho é nulo ($W=0$), portanto o autor só considera o trabalho de expansão. Para um processo reversível e isotérmico $W = dA$, para reversível isotérmico e isométrico $dA = 0$.

F) Segunda lei

Se a temperatura T do sistema for uniforme, ou para cada porção do sistema que tenha temperatura uniforme, valerá a igualdade (subentende-se sistema fechado) $d_e S = Q/T$, que será positiva apenas se calor for absorvido do meio externo. Valendo esta igualdade:

a) para um processo natural $d_i S > 0$. Assim, temos $dS > dQ/T$ para processo natural.

b) para um processo reversível $d_i S = 0$. Logo, num processo reversível $dS = Q/T$ ou $dS = \Sigma(Q/T)$ e, porque num ciclo reversível $dS = 0$, neste caso tem-se $\Sigma(Q/T) = 0$.

c) para processo não natural adiabático $dS < 0$.

d) as relações $dS = Q/T$ e $dS > Q/T$, a primeira para um processo reversível e a segunda para um processo natural, constituem a segunda lei da termodinâmica, que foi enunciada por Clausius.

1.4) Levine¹⁸

A) Tipos de equilíbrio

Há três tipos de equilíbrio:

a) Equilíbrio mecânico: não há um desbalanceamento de forças dentro do sistema e sobre o sistema, não há aceleração no sistema e não há turbulência.

b) Equilíbrio material: não há reação química, não há transferência de massa e as concentrações das espécies químicas são constantes com o tempo, em todas as partes do sistema.

c) Equilíbrio térmico: não deve haver mudanças nas propriedades do sistema e das vizinhanças, quando estes estiverem em contato por meio de uma parede não adiabática. Para um sistema, se for introduzida uma parede não adiabática entre duas partes e não houver mudanças nas propriedades destas partes, então o sistema estará em equilíbrio térmico.

B) Equilíbrio termodinâmico

O autor utiliza este termo como sinônimo de equilíbrio (sem adjetivo). O equilíbrio exige que os três tipos de equilíbrio apresentados no item (A) ocorram internamente no sistema e, de acordo com o tipo de parede que separe o sistema do seu exterior, também entre o sistema e seu exterior.

Um sistema isolado está em equilíbrio quando suas propriedades estão constantes com o tempo. Um sistema não isolado está em equilíbrio quando:

(a) Suas propriedades são mantidas constantes com o tempo;

(b) Se retirado do contato com as redondezas e isolado, suas propriedades não se alterarem.

Caso valha (a) e não (b), o sistema estará em estado estacionário.

O autor não define equilíbrio interno, embora utilize esta expressão no texto. Provavelmente, tal expressão indica sistema homogêneo, não necessariamente em equilíbrio com as vizinhanças.

C) Condições de equilíbrio

Para um sistema isolado, no equilíbrio a entropia é máxima.

Para um sistema fechado a temperatura e volume fixos, com apenas trabalho $P - V$, no equilíbrio termodinâmico a energia de Helmholtz é mínima, logo $dA = 0$.

Para um sistema fechado a temperatura e pressão constantes, com apenas trabalho $P-V$, no equilíbrio termodinâmico a energia de Gibbs é mínima, logo $dG = 0$.

D) Processo e tipos de processos

Processo termodinâmico: quando um sistema estiver sofrendo uma mudança de estado, diremos que o sistema está sob um processo. O caminho do processo consiste em uma série de estados termodinâmicos (em equilíbrio ou não) pelos quais o sistema passa, do estado inicial ao estado final. Se dois processos partem do mesmo estado inicial e chegam no mesmo estado final, porém utilizam caminhos diferentes, são processos diferentes.

Processo reversível: num processo reversível o sistema sempre caminha, por meio de uma seqüência de transformações infinitesimais, para o equilíbrio e qualquer perturbação infinitesimal pode fazer com que o sistema e as redondezas voltem ao estado anterior. Num processo reversível as diferenças de temperatura e pressão, entre o sistema e seu exterior, devem ser infinitesimais, o que quer dizer que é necessário (mas não suficiente) que o sistema esteja em equilíbrio térmico e mecânico com o seu exterior. Para se aproximar da reversibilidade, o processo deve ocorrer a uma velocidade muito baixa. O autor não informa que um processo reversível seja uma seqüência de estados de equilíbrio termodinâmico.

Para processo em sistema fechado em temperatura e volume fixos, com apenas trabalho $P-V$, tem-se $dA \leq 0$, onde a igualdade vale para a situação de equilíbrio.

Para processo em sistema fechado em temperatura e pressão fixas, com apenas trabalho $P-V$, tem-se $dG \leq 0$, onde a igualdade vale para a situação de equilíbrio.

E) Trabalho isotérmico máximo

O módulo do trabalho total (trabalho $P-V$ somado com o trabalho de não expansão) feito pelo sistema fechado em uma transformação isotérmica é menor

ou igual ao simétrico da variação da energia de Helmholtz. A igualdade é válida para um processo reversível.

O módulo do trabalho de não expansão feito pelo sistema fechado em uma transformação a temperatura e pressão constantes é menor ou igual ao simétrico da variação da energia de Gibbs. A igualdade é válida para um processo reversível.

F) Segunda lei

O autor descreve a segunda lei da termodinâmica por meio dos enunciados de Clausius, Plank e Kelvin. Esta parte é apenas descritiva. O autor mostra, também, a eficiência termodinâmica.

Para um processo reversível em sistema fechado $dS_{sys} = dQ_{sys}/T_{sys}$ e $dS_{surr} = dQ_{surr}/T_{surr}$. Porque $dQ_{sis} = -dQ_{sur} = dQ_{rev}$ e $T_{sis} = T_{surr} = T$, temos $dS_{sys} = -dS_{sur}$, logo $dS_{univ} = dS_{sys} + dS_{surr} = 0$ e $\Delta S_{univ} = 0$. Para processo irreversível em sistema fechado, havendo equilíbrio térmico entre o sistema e os seu exterior ter-se-á $dS_{sys} > dQ_{sys}/T_{sys}$ (o autor apresenta este conceito ao discutir o equilíbrio material em reações químicas) e, se o processo for adiabático, o autor mostra que $\Delta S_{sis} > 0$. Portanto, para um processo irreversível em um sistema isolado $\Delta S_{sis} > 0$. Então, o equilíbrio termodinâmico será atingido, em um sistema isolado, quando a entropia do sistema for máxima.

Considerando que o universo seja um sistema isolado, tem-se $\Delta S_{univ} \geq 0$. A entropia do universo se mantém para um processo reversível e aumenta em um processo irreversível. Como todo processo que efetivamente ocorre é irreversível, a entropia do universo aumenta com o tempo.

1.5) McQuarrie e Simon²⁵

A) Tipos de equilíbrio

O autor não apresenta os tipos de equilíbrio.

B) Equilíbrio termodinâmico

Não há uma definição de equilíbrio termodinâmico, ou de equilíbrio (sem adjetivo).

C) Condições de equilíbrio

Para um sistema isolado no equilíbrio, $dS = 0$ e S é máximo.

Num sistema não isolado com T e V fixos, no equilíbrio $dA = 0$ e A é mínimo. Num sistema não isolado com T e P fixos, no equilíbrio $dG = 0$ e G é mínimo. Nestes dois casos está subentendido que há apenas trabalho P - V (o autor não fala que o sistema é fechado, mas pela dedução isto também está subentendido).

D) Processo e tipos de processo

Um processo reversível pode ser revertido, sendo sempre uma seqüência de transformações infinitesimais. Durante cada transformação o sistema permanece em equilíbrio, logo um processo reversível é uma seqüência de estados de equilíbrio. Para o autor todo processo espontâneo é irreversível.

Para sistemas não isolados (subentende-se sistemas fechados), o sinal da variação da energia de Helmholtz determina a direção de um processo espontâneo, em um sistema a temperatura e volume constantes: na ausência de trabalho não do tipo P - V , $dA = 0$ em processo reversível e $dA < 0$ em processo espontâneo; se $dA > 0$, o processo é não espontâneo, logo algum trabalho não do tipo P - V deve ser feito para que o processo ocorra. Para sistemas não isolados (subentende-se sistemas fechados) com T e P constantes, a variação da energia de Gibbs substitui a variação da energia de Helmholtz.

Analisando um processo espontâneo sob o ponto de vista microscópico, este processo sempre caminha para uma maior desordem das suas partículas, ou maior aleatoriedade, se o sistema for isolado. De um modo geral, a espontaneidade indica que o sistema caminha para uma situação de energia mínima, ou para um aumento da desordem (para alguns processos a chave é o mínimo de energia, para outros o máximo da desordem).

E) Trabalho isotérmico máximo

Para um processo reversível (subentende-se sistema fechado) a temperatura constante, $\Delta A = W_{rev}$. Se $\Delta A < 0$, o módulo de W_{rev} representará o máximo de trabalho que poderá ser feito pelo sistema. Portanto, se o processo for irreversível o trabalho que poderá ser feito pelo sistema será menor do que este valor. Caso se tenha $\Delta A > 0$, o processo será não espontâneo e W_{rev} representará

um trabalho reversível que deverá ser feito sobre o sistema, para que ocorra o processo. Se o processo for irreversível, o trabalho feito sobre o sistema será maior do que este valor.

Para um processo reversível (subentende-se sistema fechado) a temperatura e pressão constantes, $\Delta G = W_{npv}$, onde o W_{npv} é o trabalho reversível não do tipo P - V . Se $\Delta G < 0$, o módulo de W_{npv} representará o máximo de trabalho que poderá ser feito pelo sistema. Portanto, se ocorrer um processo irreversível, o valor do módulo do trabalho efetuado pelo sistema será menor do que este valor. Se $\Delta G > 0$, o processo não será espontâneo e W_{npv} representará um trabalho reversível que deverá ser feito sobre o sistema para que o processo ocorra. Se o processo for irreversível, o trabalho realizado sobre o sistema deverá ser maior do que este valor.

F) Segunda lei

Por definição, $dS_{exch} = \delta Q/T$ (o autor não faz nenhuma referência à temperatura).

Para um processo reversível $dS_{prod} = 0$, $dS = \delta Q_{rev}/T$ e, para um processo cíclico reversível, tem-se um valor nulo para a integral $\delta Q_{rev}/T$ num ciclo, confirmando que a entropia é uma propriedade de estado. Para um processo irreversível $dS_{prod} > 0$ e $\delta Q/T = \delta Q_{irrev}/T$, logo $dS > \delta Q_{irrev}/T$. Para qualquer processo tem-se dS maior ou igual a $\delta Q/T$, logo $\Delta S \geq \int \delta Q/T$, que é uma forma, chamada desigualdade de Clausius, de escrever a segunda lei (subentenda-se, para tudo o que foi dito, sistema fechado).

Portanto, a segunda lei da termodinâmica diz que, para um processo irreversível que ocorra em sistema isolado, a entropia sempre aumenta. Como o sistema é isolado, este aumento de entropia corresponde a uma produção de entropia, que é intrínseca do próprio sistema. A entropia de um sistema isolado aumenta até o processo irreversível não mais ocorrer. Nesta última situação, diz-se que o sistema está em equilíbrio. Assim, temos $dS > 0$ para um processo irreversível em sistema isolado e $dS = 0$ para um processo reversível em sistema isolado. Considerando o universo um sistema isolado, a sua entropia sempre

aumenta. O autor afirma que Clausius resume as duas primeiras leis da termodinâmica como:

A energia do universo é constante e a sua entropia sempre aumenta.

O conceito de entropia e a segunda lei da termodinâmica permitem calcular a eficiência máxima de um processo cíclico, ou seja, permitem calcular a eficiência da conversão de calor em trabalho. Esta eficiência é a relação entre o trabalho realizado pelo sistema (fechado) sofrendo um processo cíclico e o calor recebido, pelo sistema, de uma fonte quente, que é um reservatório de calor.

1.6) Moran e Shapiro²⁸

A) Tipos de equilíbrio

Equilíbrio térmico: dois corpos em estados diferentes, colocados em contato térmico e isolados das vizinhanças, sofrerão mudanças nos valores de suas propriedades até ao instante em que estas não mais se alterarem. Neste instante, o equilíbrio térmico será atingido.

Equilíbrio mecânico: um sistema está em equilíbrio mecânico quando não há desequilíbrio de forças entre partes do sistema.

Equilíbrio de fases: para um sistema formado por mais de uma fase, este sistema estará em equilíbrio de fases quando o potencial químico de cada componente, em todas as fases do sistema, for o mesmo. Neste caso, o número de fases no sistema não tende a mudar.

B) Equilíbrio termodinâmico

O autor utiliza este termo como sinônimo de equilíbrio (sem adjetivo). O equilíbrio exige que os três tipos de equilíbrio apresentados no item (A) ocorram internamente no sistema e, de acordo com o tipo de parede que separe o sistema do seu exterior, também entre o sistema e o seu exterior.

Um estado estará em regime permanente quando nenhuma de suas propriedades se modificar com o tempo. Regime permanente não é equilíbrio termodinâmico. Para verificar se um sistema está ou não em equilíbrio, deve-se isolar o sistema de suas vizinhanças e aguardar por mudanças em suas propriedades observáveis. Se não acontecerem mudanças, conclui-se que o

sistema estava em equilíbrio no instante do isolamento e continua em estado de equilíbrio.

C) Condições de equilíbrio

Para um processo ocorrendo em um sistema fechado com volume e energia interna constantes, o processo ocorre no caminho em que a entropia é crescente, sendo máxima no equilíbrio. Para um processo ocorrendo em um sistema fechado a temperatura e pressão fixas, a função de Gibbs diminui e no equilíbrio é mínima. Em ambos os casos, subentende-se a inexistência de trabalho que não seja do tipo P - V .

D) Processo e tipos de processo

Processo é uma transformação de um estado para outro. Ocorre devido à alteração de pelo menos uma propriedade. Ciclo termodinâmico é uma seqüência de processos que se inicia e termina no mesmo estado (no final de um ciclo todas as propriedades devem apresentar os mesmos valores que apresentavam no seu início).

Não há nenhum impedimento para que um sistema possa estar em um processo real e se encontrar em um estado de equilíbrio. Num processo real alguns ou todos os estados podem ser de não equilíbrio. Para muitos dos processos reais, são conhecidos apenas os estados inicial e final de equilíbrio do processo. Estados de não equilíbrio apresentam variações espaciais em propriedades intensivas, para um mesmo instante. Em alguns casos, estas propriedades podem ser medidas ou calculadas.

Processo quase-estático é aquele no qual o desvio do equilíbrio é no máximo infinitesimal, logo todos os estados intermediários do processo podem ser considerados de equilíbrio. É uma seqüência de estados de equilíbrio. Os estados de não equilíbrio podem estar presentes apenas nos processos reais.

Processo irreversível é o processo no qual o sistema e as suas vizinhanças, depois de ocorrido o processo, não podem ser conjuntamente restabelecidos aos seus respectivos estados iniciais. Logo, se o sistema voltar ao estado inicial, para as suas vizinhanças isto será impossível. Os processos irreversíveis são espontâneos, ou seja, podem apresentar uma diferença finita de temperatura entre

o sistema e suas vizinhanças, uma expansão não resistida, atrito etc. Todos os processos reais são irreversíveis. As irreversibilidades podem ser externas, quando se encontram nas vizinhanças do sistema, internas, quando se encontram dentro do sistema, ou conjuntamente externas e internas.

Processo reversível é aquele no qual, após a ocorrência do processo, tanto o sistema quanto as suas vizinhanças podem ser exatamente restituídos aos seus respectivos estados iniciais. Todos os processos reversíveis são hipotéticos. Para a reversibilidade, nenhum processo espontâneo pode estar presente.

Processos internamente reversíveis são processos nos quais dentro do sistema não há irreversibilidades, mas elas podem estar nas vizinhanças. Nesse tipo de processo o sistema está sempre em equilíbrio e todas as propriedades intensivas são homogêneas. É uma seqüência de estados de equilíbrio, portanto é um processo de quase-equilíbrio. O autor usa o termo processo internamente reversível para um processo de quase-equilíbrio, ou quase-estático.

Processo adiabático é aquele em que não ocorre nenhuma interação térmica entre o sistema e suas vizinhanças. Processo isotérmico é aquele que ocorre a temperatura constante.

E) Trabalho isotérmico máximo

Nada consta.

F) Segunda lei

A segunda lei fornece meios para prever a direção de processos, estabelecer condições para o equilíbrio e melhorar o desempenho teórico de ciclos. O autor só desenvolve desigualdades, em termos de trabalho e calor, para processos cíclicos.

Enunciado da segunda lei, segundo Clausius: é impossível, para qualquer sistema, operar de maneira a que o único resultado seja a transferência de energia, sob a forma de calor, de um corpo mais frio para um corpo mais quente.

Enunciado da segunda lei, segundo Kelvin-Planck: é impossível, para qualquer sistema, operar em um ciclo termodinâmico e fornecer uma quantidade líquida de trabalho para as suas vizinhanças, enquanto recebe energia por transferência de calor de um único reservatório térmico.

Como corolário da segunda lei tem-se a desigualdade de Clausius: $\int(\delta Q/T) \leq 0$ para um ciclo, sendo a igualdade válida quando não ocorrerem irreversibilidades internas. Neste caso, T será a temperatura homogênea do sistema. Supondo que não existam irreversibilidades externas, a desigualdade será válida quando houver irreversibilidades internas. Neste caso, T será a temperatura da parte da parede do sistema onde o ciclo é avaliado. A inexistência de irreversibilidades externas é garantida pelo fato do sistema estar em contato com um reservatório que troca calor de forma reversível.

1.7) Sonntag, Borgnakke e Wylen³⁷

A) Tipos de equilíbrio

Equilíbrio térmico: o sistema tem um único valor para a temperatura.

Equilíbrio mecânico: não haverá tendência do valor da pressão do sistema mudar com o tempo e, desde que o sistema esteja isolado, a pressão em todo o sistema deve ter um único valor (deve ser considerado que, em sistema não isolado, há uma diferença de pressão, devido ao efeito do campo gravitacional).

Equilíbrio de fases: duas fases de uma mesma substância pura, em equilíbrio de fases, apresentam o mesmo valor para a função de Gibbs por unidade de massa, ou por mol.

B) Equilíbrio termodinâmico

O autor utiliza este termo como sinônimo de equilíbrio (sem adjetivo). O equilíbrio exige que os três tipos de equilíbrio apresentados no item (A) ocorram internamente no sistema e, de acordo com o tipo de parede que separe o sistema do exterior, também entre o sistema e o seu exterior. Quando um sistema estiver em equilíbrio, não haverá nenhuma possibilidade dele efetuar trabalho, se ele for separado do seu meio. No caso de um sistema em equilíbrio ser dividido em subsistemas, todos estes subsistemas devem estar em equilíbrio entre si.

C) Condições de equilíbrio

Para sistemas compressíveis simples (subentende-se fechados), que possam sofrer mudanças na composição química, no equilíbrio tem-se $dG_{T,P} = 0$, sendo G mínimo.

D) Processo e tipos de processo

Quando pelo menos uma propriedade do sistema tiver o seu valor alterado, haverá uma mudança de estado. Considere que um sistema, antes em equilíbrio, tenha uma propriedade alterada. Nesse sistema ocorrerá variação nas propriedades até que o equilíbrio seja restabelecido. Isto é um processo. Durante o processo, o sistema passa por uma série de estados. Portanto, processo é uma seqüência de estados e mudanças de propriedades, que começa em um estado de equilíbrio e termina em outro estado de equilíbrio.

Processo quase-estático ou de quase-equilíbrio é um processo no qual o desvio do equilíbrio termodinâmico é infinitesimal, logo todos os estados pelo qual o sistema passa podem ser considerados estados de equilíbrio. Processo de não-equilíbrio é um processo que é uma sucessão de estados de não equilíbrio. Para este tipo de processo pode-se descrever o sistema apenas antes do processo e depois do processo, porque só os estados inicial e final são estados de equilíbrio.

Processo reversível é aquele que, após a sua ocorrência, pode ser invertido e, após a ocorrência da sua inversão, tanto o sistema como o meio não apresentam nenhuma diferença em relação a como eles respectivamente se encontravam, no instante imediatamente anterior ao processo. Todo processo reversível é quase-estático e vice-versa.

Em um processo irreversível, o trabalho realizado pelo sistema é menor do que o trabalho referente ao processo reversível e a diferença depende da entropia adicional, em relação ao processo reversível, gerada pelo irreversível. O calor absorvido pelo sistema, no processo irreversível, será menor do que o calor trocado no processo reversível que realiza trabalho.

Processo isotérmico é um processo no qual a temperatura do sistema fica constante. Num processo isobárico, a pressão do sistema fica constante. Num processo isocórico, o volume do sistema fica constante. Processo adiabático não apresenta transferência de energia sob a forma de calor.

E) Trabalho isotérmico máximo

Nada consta.

F) Segunda lei

Enunciado de Kelvin-Planck: é impossível construir um dispositivo que opere num ciclo termodinâmico e que não produza outros efeitos além do levantamento de um peso e a troca de calor com um único reservatório térmico.

Enunciado de Clausius: é impossível construir um dispositivo que opere segundo um ciclo e que não produza outros efeitos além da transferência de calor de um corpo frio para um corpo quente.

A partir da Segunda Lei e utilizando o ciclo de Carnot, o autor mostra que, para um processo irreversível, $dS > \delta Q/T$. Logo, de uma forma geral $dS \geq \delta Q/T$, a igualdade valendo para um processo reversível e a desigualdade, para um irreversível. O autor é omissivo quanto ao significado de T , quando valer a desigualdade mas, de acordo com o próximo parágrafo, parece que T é a temperatura do sistema tanto na igualdade como na desigualdade (a leitura do segundo parágrafo da definição de entropia, na seção III, leva a crer que, na desigualdade, T possa ser a temperatura de uma parte do sistema).

Para um sistema na temperatura T e o ambiente a T_1 , sendo $T < T_1$ ocorrerá um processo no sistema a partir do instante em que for estabelecido contato diatérmico com o meio. Neste momento inicial, para o sistema $dS \geq \delta Q/T$ e para o meio $dS_{meio} = -\delta Q/T_1$. A variação total de entropia, meio mais sistema, é dada por $dS_{tot} = dS + dS_{meio} \geq \delta Q/T - \delta Q/T_1$, logo $dS_{tot} \geq 0$. Assim, tem-se $dS_{tot} = dS + dS_{meio} = \Sigma \delta S_{ger} \geq 0$. Isto vale para qualquer processo, pois na reversibilidade vale a igualdade e, na irreversibilidade, a desigualdade. Para um sistema isolado, $dS = \delta S_{ger} \geq 0$.

2) Comparação e Discussão

2.A) Tipos de equilíbrio

a) McQuarrie et al. não define nenhum tipo de equilíbrio.

b) Todos os outros seis autores definem equilíbrio mecânico, embora Guggenheim prefira chamá-lo de equilíbrio hidrostático. Atkins, Callen, Guggenheim e Sonntag et al. definem equilíbrio mecânico a partir do conceito de pressão, pré-definido (Guggenheim não faz a pré-definição, portanto considera subentendido o conceito de pressão), enquanto que Levine e Moran et al. definem

pressão e equilíbrio mecânico independentemente, estes dois autores informando na seção III, item C, que a pressão é homogênea no caso de haver equilíbrio mecânico.

c) Para estes seis autores, a homogeneidade da pressão, dentro do sistema, é condição necessária para que haja equilíbrio mecânico. São todos omissos, salvo Callen, quanto à suficiência de tal condição. Callen explicita a não suficiência para um sistema isolado, onde o equilíbrio mecânico exigiria, adicionalmente, entropia máxima. Evidentemente, alguns autores podem considerar mais conveniente apresentar o conceito de entropia após o de equilíbrio mecânico, mas neste caso deveriam informar, ao definir equilíbrio mecânico, que a definição colocada é necessária, mas não é suficiente, sendo a condição suficiente mostrada posteriormente.

d) Todos os seis autores definem equilíbrio térmico. Callen e Sonntag et al. definem equilíbrio térmico a partir do conceito de temperatura, enquanto que Atkins, Guggenheim, Levine e Moran et al. fazem o oposto. Em todos os casos a homogeneidade da temperatura, dentro do sistema, é condição necessária para que haja equilíbrio térmico, omitindo-se os autores, salvo Callen, quanto à suficiência de tal condição. Callen explicita a não suficiência para o caso de um sistema isolado, onde o equilíbrio térmico exigiria, adicionalmente, entropia máxima. Cabe, aqui, uma observação final análoga à colocada no fim do item c.

e) Todos os seis autores definem equilíbrio de fases (Atkins, Moran et al., Sonntag et al.) ou de fluxo de massa (Callen), ou de distribuição entre fases e de membrana (Guggenheim), ou material (Levine). Todos eles, salvo Levine, definem o equilíbrio a partir de conceito de potencial químico, pré-definido. Levine define, independentemente, potencial químico e equilíbrio material.

De fato, na seção III, item I, Levine informa que, num sistema fechado em equilíbrio material, o potencial químico de qualquer constituinte é o mesmo em todas as fases do sistema. Aliás, mesmo McQuarrie et al., que não define tipos de equilíbrio, nesta seção e item fornece informação semelhante, mas não informa que o sistema é fechado, nem que o equilíbrio é material. Quanto a ser a homogeneidade do potencial químico, dentro do sistema, além de necessária

(todos concordam com isto) também suficiente, ou não, para a garantir este tipo de equilíbrio, todos são omissos, salvo Callen, que explicita a não suficiência para um sistema isolado, onde o equilíbrio de fluxo de massa exigiria, adicionalmente, entropia máxima. Cabe aqui, novamente, uma colocação análoga à colocada no fim do item c.

f) Atkins, Guggenheim e Sonntag et al., ao definir os vários tipos de equilíbrio, nunca se manifestam quanto às paredes que separam o sistema, ou separam o conjunto de sistemas interagentes, das vizinhanças. Moran et al. define parede isolante para o caso de equilíbrio térmico, mas é omissos nos outros dois casos. Levine impõe condições para o exterior, no caso dos equilíbrios mecânico (para sistema separado das redondezas por meio de parede móvel) e térmico (para sistema em contato diatérmico com as redondezas), além de impor sistema fechado para o equilíbrio material (ver seção III item (I)).

Para os equilíbrios térmicos, mecânico e de fluxo de massa, Callen impõe sistema isolado. Pode-se supor que este último autor considere que o sistema, junto com suas vizinhanças, sempre constituam um sistema isolado, mas o autor não se manifesta a este respeito. Fazendo-se tal suposição, pode-se interpretar que todos os autores admitam que imposições para o exterior do sistema deverão ser incluídas, ou não, de acordo com o tipo de parede que separe o sistema do seu exterior e de acordo com o tipo de equilíbrio considerado.

2.B) Equilíbrio termodinâmico

McQuarrie et al., assim como não apresenta os tipos de equilíbrio, também não define equilíbrio. A definição de equilíbrio termodinâmico ou apenas equilíbrio, em termos dos tipos de equilíbrio já citados no item (A), é um conceito claramente colocado por Levine, Moran et al. e Sonntag et al.. Para Atkins, Callen e Guggenheim foi suposto o mesmo, mas não há manifestação explícita dos autores. Todos os seis autores, porém, indicam características importantes do equilíbrio, embora muitas vezes selecionem características diferentes. Por exemplo, Atkins utiliza o conceito equilíbrio para definir processo reversível, mas não define claramente o equilíbrio termodinâmico.

2.C) Condições de equilíbrio

As colocações de Atkins e Guggenheim são semelhantes. Sonntag et al. destaca apenas uma entre as seis condições apresentadas por Atkins e Guggenheim, enquanto que Moran et al., Levine e McQuarrie et al. destacam a mesma escolhida por Sonntag et al. e mais uma. Levine e McQuarrie et al., porém, adicionam uma condição para sistema isolado, não destacada por Atkins e Guggenheim. A colocação feita por Callen difere bastante, em sua apresentação, das outras seis, embora evidentemente reflita as mesmas equações matemáticas.

2.D) Processo e tipos de processo

a) Atkins e McQuarrie et al. classificam como espontâneo aquele processo que não exija trabalho para ocorrer, enquanto que para Moran et al. processo espontâneo é todo processo que possa ocorrer na natureza. Ao que Moran et al. chama de processo espontâneo, Guggenheim chama processo natural. Porém Atkins, ao explicar o significado de espontaneidade, usa o adjetivo natural. Para Moran et al., os adjetivos real, espontâneo e irreversível são, na prática, sinônimos. Callen utiliza o adjetivo real com um sentido diferente de irreversível, mas evita os termos espontâneo e natural. Levine e Sonntag et al. evitam os adjetivos espontâneo, natural e real.

b) Callen, Moran et al. e Sonntag et al. são os únicos que definem processo quase-estático ou de quase-equilíbrio. Para Callen e Moran et al., este conceito inclui os processos reversíveis e um outro tipo de processo. Para Callen, este outro tipo de processo é quase-estático com troca de calor, mas para Moran et al., ele é um processo internamente reversível. Aliás, o tipo de processo que Moran et al. chama internamente reversível é denominado mudança reversível por Guggenheim (este último, porém, não engloba processos reversíveis e mudanças reversíveis em um só tipo de processo). Sonntag et al. considera que todo processo reversível é quase-estático e vice-versa. Para Atkins, Levine e McQuarrie et al., basta classificar os processos em reversíveis e irreversíveis.

c) Levine é o único que não considera que um processo reversível seja uma seqüência de estados de equilíbrio termodinâmico, mas coloca como condição necessária que haja equilíbrio térmico e mecânico.

d) Sonntag et al. é o único autor que deixa claro que no processo irreversível o calor absorvido e o trabalho produzido são menores do que no processo reversível.

e) McQuarrie et al. e Atkins relacionam a irreversibilidade com o comportamento das partículas que constituem o sistema. Para estes autores, todo processo espontâneo é um processo irreversível, mas estes autores não informam que nem todo processo irreversível é espontâneo (por exemplo, a eletrólise da água).

2.E) Trabalho Isotérmico Máximo

As apresentações de Atkins, Callen, Guggenheim, Levine e McQuarrie et al. são semelhantes, embora Callen seja o único, entre estes, a referir-se a reservatórios de trabalho, calor e pressão. Callen, também, é o único que se refere apenas à energia de Helmholtz para o trabalho trocado entre o sistema e o seu exterior porque, além do que apenas ele define como sendo trabalho químico, só utiliza trabalho de expansão. Moran et al. e Sonntag et al. não se manifestam sobre trabalho isotérmico máximo.

2.F) Segunda lei

a) Todos os sete autores apresentam a desigualdade de Clausius, deduzindo-a de diversas formas. Para Atkins, a desigualdade vale se a temperatura T das vizinhanças for homogênea e constante durante a troca térmica, enquanto que para Callen e Moran et al. a temperatura, na desigualdade, é a de um reservatório de calor, portanto o significado de T é o mesmo, para os três autores. Já para Guggenheim, Levine e Sonntag et al., mesmo na desigualdade T é a temperatura uniforme de, pelo menos, uma parte do sistema. McQuarrie et al. é ambíguo sobre esta questão.

b) Para Atkins, McQuarrie et al., Levine, Moran et al. e Sonntag et al. a desigualdade ocorre em processos irreversíveis, enquanto que a igualdade

corresponde aos reversíveis, exceto para Moran et al., onde a igualdade corresponde a processos internamente reversíveis e a desigualdade aos internamente irreversíveis. Para Callen, a desigualdade refere-se ao processo real e a igualdade ao quase-estático. Para Guggenheim, tem-se a desigualdade para o processo natural e a igualdade para o reversível. Mas, na seção VI, Guggenheim usa $dQ = TdS$ também para uma mudança reversível. Portanto, na verdade Guggenheim considera igualdade válida tanto para mudança como para o processo reversível.

3) Colocação de outros autores

3.1) Coull⁹

B) Equilíbrio termodinâmico

Está em equilíbrio um sistema no qual todas as propriedades intensivas estão balanceadas com as redondezas. O autor não esclarece a questão da homogeneidade. Aparentemente, o autor considera que todo sistema é homogêneo. Assim, também no equilíbrio as propriedades intensivas assumem um único valor, pois o autor sempre trabalha com um único valor para as propriedades do sistema.

O autor apresenta um critério de estabilidade e tipos de equilíbrio para este critério:

a) Equilíbrio estável: no equilíbrio a energia livre é mínima (G) e para tirar o sistema do equilíbrio, deve ser feita uma ação que produza $\delta G_{T,P} > 0$, sendo esta uma variação finita.

b) Equilíbrio instável: se alguma ação sobre o sistema fizer com que $\delta G_{T,P} < 0$, o equilíbrio será instável, pois G não será mínimo.

c) Equilíbrio neutro: para qualquer ação sobre o sistema ter-se-á $\delta G_{T,P} = 0$.

D) Processo e tipos de processo

Processo reversível é uma seqüência de estados de equilíbrio neutro. Por isto, tal processo pode ser revertido sem causar nenhuma alteração nas vizinhanças. É um processo infinitesimal.

Processo irreversível é qualquer processo não reversível. É caracterizado pelo fato de que apenas uma parte da energia consumida pode ser transformada em trabalho.

Um processo é considerado espontâneo quando pelo menos uma propriedade intensiva do sistema tem um valor diferente do que o das redondezas. Assim, ocorre a variação finita da propriedade, sem uma ação sobre o sistema. Todo processo espontâneo é um processo irreversível, mas o inverso não é verdadeiro. Para processo espontâneo $\Delta G_{T,P} < 0$ ou $\Delta A_{T,V} < 0$, $\Delta E_{S,V} < 0$ e $\Delta H_{S,P} < 0$.

3.2) Hsieh¹⁴

B) Equilíbrio termodinâmico

Um sistema estará em equilíbrio termodinâmico (estado de equilíbrio) quando não houver desbalanceamento de potenciais, o que poderia ocasionar mudança de estado. Um sistema em equilíbrio deve estar em equilíbrio mecânico, térmico, elétrico e químico. Um sistema em equilíbrio termodinâmico corresponde a um único ponto no sistema de coordenadas termodinâmicas. Caso o sistema não esteja em equilíbrio, isso não é possível. O autor utiliza o nome equilíbrio heterogêneo para equilíbrio de fases.

D) Processo e tipos de processo

Um processo ocorre devido ao desbalanceamento de potenciais. Se este for infinitesimal, o processo será reversível. Caso seja finito, o processo será irreversível. Um processo reversível pode ser representado graficamente, por meio de um diagrama de estado. Já para um processo irreversível, este não pode ser representado em uma superfície termodinâmica, pois nessa apenas estados de equilíbrio podem ser determinados. Para um processo irreversível o máximo que pode ser descrito é a direção do processo.

3.3) Huang¹⁵

B) Equilíbrio termodinâmico

Para o autor, o equilíbrio termodinâmico ocorrerá quando o estado do sistema não mais se alterar com o tempo, ou seja, quando o estado for constante no tempo. O estado termodinâmico é determinado por um conjunto de parâmetros, que são mensuráveis macroscopicamente.

D) Processo e tipos de processo

Uma transformação termodinâmica é uma mudança de estado. Caso o sistema esteja em equilíbrio, a transformação só ocorrerá no caso de uma ação externa ao sistema.

3.4) Lee e Sears¹⁷

B) Equilíbrio termodinâmico

Para um sistema estar em equilíbrio termodinâmico, devem ocorrer com os três equilíbrios: térmico, mecânico e químico.

Equilíbrio Mecânico: não é necessária homogeneidade de pressão.

Equilíbrio térmico: homogeneidade de temperatura.

Equilíbrio químico: não há mais reações químicas no sistema.

D) Processo e tipos de processo

Processo é a variação de propriedades ou do estado de um sistema.

O processo em que o sistema se afasta infinitesimalmente de um estado de equilíbrio, chama-se quase-estático. Este processo aproxima-se de uma seqüência de estados de equilíbrio. Se houver desvios finitos em relação ao equilíbrio, o processo não será quase-estático.

Processos podem ser classificados quanto à natureza da troca de energia que efetuam: processo adinâmico, onde não há realização de trabalho e processo adiabático, onde não há troca de calor entre o sistema e as vizinhanças.

Um processo será reversível se, completado o processo, puderem ser restaurados os estados iniciais de todos os sistemas que tenham tomado parte no processo, sem que quaisquer alterações resultem nos estados de outros sistemas. Caso isto não seja possível, o processo será irreversível. O autor ressalta uma relação entre a reversibilidade e a segunda lei: considera que a irreversibilidade de

um processo está relacionada à produção de entropia e é um fator interno ao processo.

De fato, a desordem está associada ao movimento aleatório das moléculas de um sistema. A entrada de calor em um sistema, aumentando a velocidade das moléculas de forma aleatória, aumenta a desordem do sistema, enquanto que a entrada de trabalho aumenta o movimento ordenado das moléculas. Em um reservatório de trabalho a energia acha-se em parte ordenada, enquanto que em um reservatório de calor ela está completamente desordenada.

Todos os processos irreversíveis acham-se associados à transformação da energia molecular de ordenada em desordenada (trabalho é convertido em calor). A irreversibilidade se deve ao fato de não haver como controlar o movimento de cada molécula, o que torna impossível restaurar o estado inicial.

O autor traz, também, o conceito de irreversibilidade como sendo a diferença entre o trabalho máximo (A_{max}) e o trabalho real (A). Para um processo reversível o trabalho máximo é igual ao trabalho real, $A_{max} = A$. A eficácia de um processo, ε , é definida por: $\varepsilon = (A / A_{max})$. Para todo tipo de processo a energia é conservada, mas o que é perdido em um processo irreversível é a oportunidade de se obter um trabalho útil, pois no processo irreversível parte do trabalho útil é dissipada em calor para o ambiente.

3.5) Lucini²⁰

D) Processo e tipos de processo

Para um processo irreversível ocorrer deve existir uma diferença finita entre variáveis. Para um processo reversível, esta diferença deve ser infinitesimal. O autor não deixa claro se são variáveis intensivas, extensivas ou ambas.

3.6) Luís²¹

B) Equilíbrio termodinâmico

O autor apresenta três tipos de equilíbrio: indiferente, estável e instável. Partindo do sistema em um estado de equilíbrio A, para determinar o tipo de equilíbrio do sistema é feita uma transformação em duas fases. Na primeira, é

imposta uma transformação reversível. Atingido um novo estado B, próximo de A, na segunda fase o sistema é abandonado a si próprio, pelo que a transformação à qual fica submetido é natural e, portanto, irreversível. Assim, há três possibilidades (a letra Z representa uma função termodinâmica, como H , U , A ou G):

a) O sistema persiste em equilíbrio no estado B. Neste caso, o equilíbrio do sistema é considerado indiferente e o valor de Z é constante.

b) O sistema tende a afastar-se de A e ir para um novo estado de equilíbrio. Nesse caso, o equilíbrio no estado A é instável e o valor de Z é máximo.

c) O sistema tende a voltar para o estado A. Nesse caso, o equilíbrio do sistema é considerado estável e o valor de Z é mínimo.

D) Processo e tipos de processo

Para um processo ser considerado reversível, deve obedecer às seguintes condições:

ser uma seqüência de estados de equilíbrio;

ter um processo reverso;

toda propriedade intensiva deve ter o mesmo valor em todos os pontos do sistema, no mesmo instante (sistema homogêneo).

Na definição de processo ou transformação, o autor utiliza a variável tempo. Em uma transformação, os valores das propriedades termodinâmicas variam no tempo. O autor se refere à transformação elementar, à variação infinitesimal de tempo e ao intervalo de t a $t+dt$. Mas, para a reação química, o autor utiliza o grau de avanço. Assim, a temporalidade não é discutida.

O autor traz o conceito de processo revertível, ou seja, de processo reverso para um processo irreversível.

3.7) McGlashan²³

B) Equilíbrio termodinâmico

Na definição dos tipos de equilíbrio, o autor considera a variação temporal de algumas variáveis para explicar se há fluxo de calor ou variação de volume e, também, para determinar se o sistema está ou não em equilíbrio. Por exemplo, $dS/dt = 0$ para um sistema isolado. O autor, também, faz uma discussão sobre

sistemas homogêneos e equilíbrios entre fases. Define os equilíbrios térmico, difusivo, hidrostático e osmótico, este último como sendo o difusivo sem equilíbrio hidrostático.

3.8) *Smith, Van Ness e Abbot*³⁶

B) Equilíbrio Termodinâmico

Um sistema em equilíbrio termodinâmico deve ter ausência de tendência para modificações, ausência de forças motrizes e de resistências. Para um sistema em equilíbrio, todas as forças devem estar balanceadas: temperatura, pressão e potencial químico (propriedades intensivas).

D) Processo e tipos de processo

Um processo reversível é uma seqüência de estados de equilíbrio onde as forças motrizes apresentam uma diferença infinitesimal, entre dois estados consecutivos. Por isto, ele é um processo contínuo. A irreversibilidade está associada à dissipação da energia, que é uma específica transformação de uma energia em outra, a primeira envolvendo o movimento ordenado das moléculas e a segunda, o movimento caótico. A irreversibilidade corresponde a um trabalho perdido.

3.9) *Wood*⁴⁴

B) Equilíbrio Termodinâmico

Um sistema isolado estará em estado de equilíbrio quando não houver possibilidade de ocorrência de processo algum. Um sistema não isolado estará em equilíbrio quando não houver processo espontâneo sem que ocorra alguma alteração das condições externas.

D) Processo e tipos de processo

Processo espontâneo é qualquer processo que possa ocorrer. Para um sistema isolado que sofra um processo espontâneo, o processo reverso não pode ocorrer. Para um sistema não isolado, um processo espontâneo é aquele que ocorre em determinadas condições externas e depende do tipo de interações com as redondezas. Processo espontâneo traz a conotação de um processo real e de irreversibilidade.

O autor faz uma discussão para processo espontâneo e em equilíbrio para sistema isolado e não isolado, em função da entropia e da energia de Gibbs. De fato, para um sistema isolado: se ΔS for positivo estará ocorrendo um processo espontâneo, se ΔS for zero o sistema estará em equilíbrio e nenhum processo espontâneo ocorrerá e, ΔS for negativo o processo espontâneo ocorrerá no sentido inverso. Para um sistema não isolado a T e P constantes, tem-se: se ΔG for negativo o processo será espontâneo, se ΔG for zero o sistema estará em equilíbrio e, se ΔG for positivo, o processo espontâneo ocorrerá no sentido inverso.

O autor também faz, graficamente, uma discussão sobre a variação da entropia e da energia de Gibbs, em função do grau de avanço do processo. O autor chega na desigualdade para processo irreversível, partindo da idéia de que o trabalho para um processo irreversível é maior do que para o processo reversível.

3.10) Zemansky⁴⁵

B) Equilíbrio termodinâmico

Os estados de equilíbrio podem ser descritos em função de coordenadas macroscópicas nas quais não intervém o tempo, isto é, em termos de coordenadas termodinâmicas, desde de que as condições externas sejam mantidas constantes. Equilíbrio térmico é o estado adquirido por dois (ou mais) sistemas, caracterizado por valores restritos de coordenadas dos sistemas, após eles terem estado em comunicação entre si por meio de uma parede diatérmica. Dois sistemas em contato diatérmico estarão em equilíbrio quando os valores de suas propriedades ficarem constantes com o tempo. O equilíbrio termodinâmico é o conjunto de equilíbrios, térmico, mecânico e químico (para o autor equilíbrio químico pode ser equilíbrio referente à reação química, ou à transferência de massa). Quando o sistema estiver em equilíbrio termodinâmico, que é um conjunto de equilíbrios, não haverá tendência de ocorrer qualquer transformação no sistema e nas redondezas, todas as coordenadas termodinâmicas poderão ser descritas e não envolverão o tempo.

D) Processo e tipos de processo

Processo reversível é aquele processo que pode ser restaurado ao estado inicial sem causar alteração nas redondezas. Caso isso não ocorra, o processo é irreversível. Um processo reversível é quase-estático e sem efeitos dissipativos. Para um processo reversível, a entropia do universo é constante. Todo processo natural é irreversível.

VI) Relações de Maxwell

1) Colocação dos Autores

1.1) Atkins³

Para a energia interna de um sistema fechado com composição constante e apenas trabalho de expansão, em um processo reversível tem-se $dU = TdS - PdV$, porque $dU = dQ + dW$, sendo $TdS = dQ$ e $dW = -PdV$. Como U é função de S e V , a consequência matemática é que dU pode também ser expresso como $dU = (\partial U/\partial S)_V dS + (\partial U/\partial V)_S dV$.

Como a equação $dU = TdS - PdV$ é uma equação diferencial exata (U é uma função de estado), então existe necessariamente a relação $(\partial P/\partial S)_V = (\partial T/\partial V)_S$. Esta equação é uma das relações de Maxwell e, para cada uma das funções de estado A , H e G , podem ser feitas relações do mesmo tipo, utilizando-se as correspondentes expressões para dA , dH e dG . Estas relações podem ser usadas para a dedução de equações termodinâmicas de estado. Equação termodinâmica de estado é uma equação, cuja forma é aplicável a qualquer substância (as formas das equações de estado citadas na seção II podem depender da composição do sistema), que exprime uma grandeza em função de outras variáveis, como T e P .

Segundo o autor, a equação na forma $dU = TdS - PdV$ pode ser usada em processo reversível e irreversível, pois U é uma função de estado e a sua variação é a mesma, independentemente do tipo de processo, apesar de ser deduzida para processo reversível. Na definição das anteriores relações termodinâmicas, o autor exige composição química constante. O somatório $\sum \mu_i dN_i$ aparece apenas para o diferencial dG , numa reação química com T e P constantes.

1.2) Callen⁴

De acordo com a equação fundamental, $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i$ para um processo quase estático em sistema simples, com variação na quantidade de

matéria (sem reação química). Considerando-se as definições de dQ , dW_M e dW_C , confirma-se a conservação da energia.

A entalpia, H , é uma transformada parcial de Legendre (o autor explica como obter a transformada de Legendre, seu significado matemático e sua utilidade) de U , sendo o volume, V , substituído pela pressão, P . Tem-se, então, $H = H(S, P, N)$, cuja forma diferencial é $dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dN_i$.

Analogamente, a energia de Helmholtz, A , é uma transformada parcial de Legendre de U , sendo a entropia, S , substituída pela temperatura, T . Tem-se, então, $A = A(T, V, N)$, cuja forma diferencial é $dA = -SdT - PdV + \sum \mu_i dN_i$.

Além disso, a energia livre de Gibbs, G , é uma transformada de Legendre com as duas substituições simultâneas: a entropia pela temperatura e o volume pela pressão. Tem-se, então, $G = G(T, P, N)$, cuja forma diferencial é $dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dN_i$.

Para as equações diferenciais apresentadas, podem ser feitas relações com as segundas derivadas, como $\partial^2 U / \partial S \partial V = \partial^2 U / \partial V \partial S$, que corresponde a $(\partial T / \partial V)_{S,N} = -(\partial P / \partial S)_{V,N}$. Essa relação faz parte de um conjunto de equações denominadas relações de Maxwell. Para um potencial termodinâmico expresso em $(t+1)$ variáveis naturais, há $t(t+1)/2$ pares de derivadas cruzadas segundas, assim a cada potencial correspondem $t(t+1)/2$ relações de Maxwell. Note-se que, tanto as equações diferenciais para H , A e G , como todas as $t(t+1)/2$ relações de Maxwell, foram obtidas a partir da equação fundamental para um processo quase estático com variação na quantidade de matéria, portanto se referem a este processo.

1.3) Guggenheim¹²

Para uma mudança reversível em uma fase fechada sem reação química, $dU = TdS - PdV$. Comparando-se com a primeira lei, se a mudança reversível for isentrópica tem-se $W = -PdV$ e, se a mudança reversível for efetuada a volume constante, tem-se $Q = TdS$, confirmando a segunda lei. A partir da equação $dU = TdS - PdV$ e das definições de H , A e G , o autor obtém as equações a ela equivalentes, para dH , dA e dG . Finalmente, para uma fase aberta sem reação

química, adiciona o termo $\sum \mu_i dN_i$. Esta adição não provém do conceito de trabalho químico, nunca citado pelo autor e serve para definir o potencial químico, a partir da energia interna. A adição reflete, portanto, a idéia básica da variação de U com N_i . Deste modo, o autor afirma que:

Energia interna, U , é um potencial termodinâmico expresso em função das variáveis independentes S , V e N_i , tendo-se $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i$.

Entalpia, H , é um potencial termodinâmico expresso em função das variáveis independentes S , P e N_i , tendo-se $dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dN_i$.

Energia livre de Helmholtz, A , é um potencial termodinâmico expresso em função das variáveis independentes T , V e N_i , tendo-se $dA = -SdT - PdV + \sum \mu_i dN_i$.

Energia livre de Gibbs, G , é um potencial termodinâmico expresso em função das variáveis independentes T , P e N_i , tendo-se $dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dN_i$.

Para uma fase fechada sem reação química, tem-se $dA = -SdT - PdV$ e $dG = -SdT + VdP$, conseqüentemente $(\partial S/\partial V)_T = -\partial^2 A/\partial T \partial V = (\partial P/\partial T)_V = \alpha/\kappa_T$ e $(\partial S/\partial P)_T = -\partial^2 G/\partial T \partial P = -(\partial V/\partial T)_P = -\alpha V$. Essas são duas das expressões chamadas relações de Maxwell. Essas duas expressam a variação da entropia em função da variação do volume ou da pressão, para temperatura constante, em termos das quantidades α e κ_T [α é o coeficiente (cúbico) de expansão térmica, $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$ e κ_T é o coeficiente de compressibilidade isotérmica, $\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$].

1.4) Levine¹⁸

Seja um sistema homogêneo ou multifásico em processo reversível (o que exige equilíbrio mecânico e térmico), com apenas trabalho do tipo P - V , com troca material com as redondezas ou entre as fases do sistema, ou com mudanças de composição devido a reação química. Utilizando as igualdades $dQ = TdS$, $dW = -PdV$, $dU = dQ + dW$ e as definições de H , A e G , obtém-se as equações a seguir, conhecidas como equações de Gibbs. Nelas, o somatório reflete o efeito da mudança de composição nas funções de estado U , H , A e G , não provindo tal somatório do conceito de trabalho químico e sendo a homogeneidade espacial do

potencial químico de cada substância uma condição necessária à reversibilidade do processo. As equações de Gibbs são:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dN_i$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum \mu_i dN_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dN_i$$

Estas equações podem ser escritas sem o somatório. Nesse caso, elas serão válidas para um sistema homogêneo em equilíbrio termodinâmico, com apenas trabalho do tipo P - V (sistema fechado e sem reação química).

Usando a relação de reciprocidade de Euler para a equação $dU = TdS - PdV$, tem-se $(\partial P/\partial S)_V = (\partial T/\partial V)_S$, para um sistema fechado com composição constante, em processo reversível e com apenas trabalho P - V . Isto pode ser feito também para as equações análogas, referentes a G , A e H . As relações assim obtidas são chamadas relações de Maxwell. Elas são muito importantes para o cálculo de algumas propriedades (por exemplo, para determinar a variação da entropia em função da variação da pressão, a volume constante).

1.5) *McQuarrie e Simon*²⁵

Para as quatro principais funções termodinâmicas, ficando subentendido um processo reversível num sistema fechado, com composição constante e apenas trabalho P - V , sabendo-se que $\delta Q_{rev} = TdS$ e $\delta W_{rev} = -PdV$, a partir da primeira lei da termodinâmica e das definições de H , A e G obtém-se:

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -PdV - SdT$$

$$dG = -SdT + VdP$$

O autor parte da equação diferencial de A , obtém P e S por comparação com as primeiras derivadas de A , respectivamente em relação a V e a T , depois faz as derivadas cruzadas e mostra que elas são iguais, chegando na $(\partial P/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$. A esta equação o autor chama de uma das relações de Maxwell.

As relações de Maxwell ajudam na determinação dos valores das propriedades termodinâmicas, pois nem sempre é possível medir todas as propriedades. Com a relação $(\partial P/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$, pode-se determinar a variação da entropia em função da variação do volume, a temperatura constante, conhecendo-se a variação da pressão em função da variação da temperatura, a volume constante. O autor utiliza o somatório $\sum \mu_i dN_i$ apenas para G , quando discute equilíbrio de fase e equilíbrio químico, em ambos os casos para T e P constantes.

1.6) Moran e Shapiro²⁸

Seja um sistema compressível simples (subentende-se composição constante e só trabalho de expansão volumétrica), fechado, submetido a um processo internamente reversível, na ausência de movimento de corpo do sistema e de efeitos gravitacionais. Como $\delta Q = TdS$ e $\delta W = -PdV$, o balanço de energia pode ser escrito $TdS = dU + PdV$ e, usando a definição de H , tem-se $TdS = dH - VdP$. As duas últimas igualdades são chamadas equações TdS . Usando-se uma base mássica, para os valores intensivos por unidade de massa tem-se $Tds = du + Pdv$ e $Tds = dh - vdP$. O autor apresenta mais duas equações diferenciais: $d\psi = -Pdv - sdT$ e $dg = vdP - sdT$, a partir das equações anteriores e das definições de ψ e g .

As quatro equações apresentadas são equações diferenciais exatas, pois envolvem apenas propriedades. Considere o diferencial da função $u = u(s,v)$, a saber $du = (\partial u/\partial s)_v ds + (\partial u/\partial v)_s dv$. Isto implica em $T = (\partial u/\partial s)_v$ e $-P = (\partial u/\partial v)_s$, portanto também tem-se $(\partial T/\partial v)_s = -(\partial P/\partial s)_v$, que é uma das relações de Maxwell. Analogamente, para as outras três equações diferenciais apresentadas. Obtém-se, assim, as quatro relações de Maxwell. Para um sistema multicomponente o autor introduz o somatório $\sum \mu_i dN_i$, pois deixa claro que o valor uma propriedade extensiva é função da composição química do sistema, além de ser função de duas outras propriedades do mesmo.

1.7) Sonntag, Borgnakke e Wylen³⁷

Seja uma substância compressível simples (subentende-se só trabalho de expansão volumétrica, sistema fechado e composição constante), na ausência de efeitos de movimento de corpo do sistema e de campo gravitacional. Para um processo reversível, considerando $\delta Q = TdS$, $\delta W = -PdV$ e a conservação da energia, tem-se $TdS = dU + PdV$ e $TdS = dH - VdP$. O autor, depois, chega em mais duas relações, a saber $dA = -SdT - PdV$ e $dG = -SdT + VdP$. A primeira equação é deduzida a partir da primeira lei da termodinâmica, enquanto que as outras três são deduzidas a partir da primeira e, respectivamente, das definições $H = U + PV$, $A = U - TS$, e $G = H - TS$. Nestas quatro equações apenas propriedades estão envolvidas, logo tais equações são diferenciais exatas e pode-se estabelecer as seguintes relações, conhecidas como relações de Maxwell:

$$(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V$$

$$(\partial T/\partial P)_S = (\partial V/\partial S)_P$$

$$(\partial P/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$$

$$(\partial V/\partial T)_P = -(\partial S/\partial P)_T$$

Para um sistema multicomponente o autor introduz o somatório $\sum \mu_i dN_i$, pois deixa claro que uma propriedade extensiva é função da composição química do sistema, além de ser função de outras duas propriedades do mesmo.

2) Comparação e Discussão

a) Atkins, McQuarrie et al., Moran et al. e Sonntag et al. partem da primeira lei da termodinâmica e da relação entre a variação da entropia e o calor trocado, para obter a expressão de dU num processo reversível (Atkins, McQuarrie et al. e Sonntag et al.) ou internamente reversível (Moran et al.) em sistema fechado com composição constante e trabalho exclusivamente de expansão volumétrica. Moran et al. e Sonntag et al. acrescentam ser necessário ausência de movimento de corpo do sistema e de efeitos gravitacionais.

b) Levine também parte das mesmas expressões usadas pelos quatro autores citados no item (a), para processos reversíveis, mas considera sistema homogêneo ou multifásico em equilíbrio térmico e mecânico, mas não termodinâmico porque falta o equilíbrio material, embora os potenciais químicos

sejam, todos eles, espacialmente homogêneos (condição necessária mas não suficiente ao equilíbrio material).

Mas, nas condições para as quais as equações serão válidas sem o somatório, haverá equilíbrio termodinâmico e as exigências coincidirão com as dos quatro autores mencionados no item (a). O somatório, porém, não tem sua presença justificada pela primeira lei, porque não é incorporado nem ao trabalho, nem ao calor. Portanto, a colocação de Levine coincidiria com a dos quatro autores, se para eles fosse feita a adição, a posteriori, do somatório.

c) Guggenheim não parte da primeira lei. Ele apresenta a equação para dU , referente a uma mudança reversível em fase fechada sem reação química e compara-a com as duas leis da termodinâmica. Em seguida, amplia a expressão para dU , de modo a considerar fase aberta sem reação química, por meio da inclusão do somatório. Este, não é incorporado nem ao trabalho, nem ao calor.

d) Callen considera processo quase-estático (seqüência de estados de equilíbrio) em sistema simples (homogêneo, quimicamente inerte, isotrópico, apenas trabalho de expansão volumétrica), com variação na quantidade de matéria. Como Guggenheim, Callen não considera a expressão de dU como proveniente das duas leis. Pelo contrário, Callen afirma tratar-se da equação fundamental. Mas, como propõe a existência de trabalho químico, obtém uma perfeita confirmação das duas leis da termodinâmica.

e) Callen e Guggenheim consideram o somatório apenas para sistema aberto e quimicamente inerte, mas Levine aceita, também, sistema fechado com reação química, onde o somatório não mais pode ser associado como uma energia que atravesse a parede, conforme exige-se de um trabalho, de acordo com Sonntag et al. [item (B) da seção (IV)].

f) Na obtenção das expressões apresentadas nesta seção, nenhum autor considerou a possibilidade de um trabalho nem químico, nem de expansão volumétrica como, por exemplo, aquele que acontecerá quando uma reação química, em sistema fechado, envolver um trabalho elétrico. Mas tal trabalho necessariamente existente, tanto numa célula galvânica como numa eletrolítica, em processo reversível. Na verdade, a inclusão deste trabalho compatibiliza a

conservação da energia interna com a expressão $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i$, quando o processo for reversível.

g) Atkins afirma que $dU = TdS - PdV$ pode ser utilizada tanto em processo reversível como irreversível, explicando porque. Entretanto, a justificativa fornecida é correta apenas para $\Delta U = \int TdS - \int PdV$, sendo incorreta para uma equação diferencial. Isto porque, se os dois estados terminais forem de equilíbrio, poderão ocorrer estados intermediários de não equilíbrio apenas se os dois estados terminais não estiverem infinitamente próximos. Trata-se de um erro muito comum em livros didáticos de termodinâmica.

VII) Conclusão

1) Aspectos Relevantes

Nesta parte, será feita uma discussão sobre alguns entre os conceitos abordados nos seis capítulos anteriores. Os pontos de vista do autor da tese, que aparecerão sem serem referenciados, são originais e, portanto, a responsabilidade por eles é do autor e do seu orientador mas, de um modo geral, baseiam-se ou inspiram-se no livro *Rational Thermodynamics*, de C. A. Truesdell⁴¹. No que se relaciona aos conceitos matemáticos apresentados pelo autor da tese, eles podem ser encontrados em várias referências, como, por exemplo, *Calculus*, volumes I e II, de T. M. Apostol¹.

1.1) Termodinâmica e Sistema

Para todos os autores, a termodinâmica clássica trabalha com o referencial macroscópico, mas em alguns casos há uma discussão microscópica, como na definição de entropia ou de irreversibilidade. Outro ponto presente em todos os autores é o conceito de que a termodinâmica clássica trabalha com sistemas em equilíbrio e na determinação do equilíbrio. Os autores se diferenciam pela definição de termodinâmica, mas não sob estes aspectos.

Portanto, pode-se entender que a termodinâmica clássica trabalha apenas com sistemas em equilíbrio (e, além disto, homogêneos, ou formados pela justaposição de partes macroscópicas homogêneas) e, como consequência, estuda apenas os processos reversíveis. Entretanto, pode-se notar uma falta de uniformidade na apresentação dos conceitos. Isso se deve ao fato de que cada autor tem um enfoque e parte de primitivos e pressupostos diferentes, utilizando-os de acordo com a própria necessidade e entendimento.

Com relação à termodinâmica ser atemporal, nenhum dos autores explicitamente discute este fato. Zemansky⁴⁵ é o único que faz alguma consideração, na parte na qual afirma que a termodinâmica não trata da questão cinética dos processos, mas sim das condições de equilíbrio. Para os demais autores, como a termodinâmica trabalha só com estados de equilíbrio e na

determinação do equilíbrio, não há necessidade de uma discussão dessa natureza.

Isto não significa que a termodinâmica não esteja ligada à variável tempo, mas sim que a termodinâmica apresentada não estuda a cinética dos processos, limitando-se aos fatores que afetam o estado de equilíbrio de um sistema e à determinação da possibilidade de ocorrência, ou não, de cada processo. Trata-se, pois, de termoestática. Entretanto, Levine¹⁸ diferencia estado estacionário de estado de equilíbrio. Guggenheim¹² se refere a estado estacionário, mas não o discute e, na definição de processo, considera que ocorrem mudanças das propriedades em função do tempo. Moran et al.²⁸ cita que o valor de uma propriedade é função do estado e do tempo.

Apesar de nenhum dos sete autores deixar isto explícito, nota-se que a termodinâmica tem como referencial o próprio sistema. Nenhuma propriedade termodinâmica é determinada a partir de um referencial externo ao sistema como, por exemplo, na mecânica acontece com as energias cinética e potencial, ou com os efeitos de corpo rígido.

Nenhum dos autores define sistema de uma forma geométrica, ou matemática. O sistema pode ser um único ponto? Deve ter um número mínimo de dimensões? O mesmo vale para fases, pois se o autor for considerar um sistema heterogêneo e contínuo, cada ponto poderia ser considerado uma fase. Além disso, há a questão da descontinuidade dos valores das propriedades na interface, apesar disso não ter sido abordado no presente texto.

Não se pense que a omissão citada no parágrafo anterior é decorrente do fato da termodinâmica trabalhar no referencial macroscópico. Esta última afirmação não indica que a termodinâmica ignore o mundo microscópico, mas sim que ela considera que o mundo microscópico é regido pelas mesmas leis do mundo macroscópico, como, aliás, faz toda teoria clássica. Tal extrapolação, hoje, é considerada um artifício matemático justificado pelo fato de que os seus resultados, exclusivamente no mundo macroscópico, são experimentalmente confirmados. Mas, pelo menos até meados do século XIX, a citada extrapolação era suposta uma verdade natural.

Esta extrapolação é o que justifica as equações diferenciais e integrais da termodinâmica e de toda teoria clássica. Se uma grandeza for definida por derivação ou integração, isto implicará, matematicamente, na aceitação desta extrapolação. Se uma propriedade intensiva apresentar tal valor para o sistema, isto significará que tal valor é igual em todos os pontos do sistema logo, novamente, a extrapolação terá sido aceita. Portanto se, por exemplo, for informado que a densidade do sistema (não a densidade média) é um determinado valor, matematicamente isto implicará nesta extrapolação, não no modelo atômico. Logo, nada impede que um sistema se reduza a um ponto, como de fato explicitamente admite a teoria macroscópica chamada termodinâmica de meios contínuos⁴¹.

Com relação aos tipos de sistema, não há nenhuma diferença entre os autores. Apenas, alguns definem os tipos de parede, enquanto que outros os tipos de sistema e, alguns, são mais precisos. O único autor que afirma que a termodinâmica só trabalha com sistema fechado é Luís²¹ mas, na maior parte dos autores, isso é o que ocorre. Isso, talvez, seja consequência de que, para a determinação do estado de equilíbrio, o sistema deva ser fechado ou isolado porque, no caso de um sistema aberto, aproximações muito fortes precisam ser feitas.

Considerando que o equilíbrio termodinâmico é o conjunto dos equilíbrios térmico, mecânico e material, o equilíbrio termodinâmico exige homogeneidade de pressão, temperatura e potencial químico. Isso é possível em sistema isolado e, também, no caso de sistema fechado com paredes diatérmicas móveis, considerando que a temperatura e a pressão das redondezas sejam iguais à do sistema.

Para um sistema aberto, deve-se também considerar que os potenciais químicos das espécies em questão, nas redondezas, sejam respectivamente iguais aos seus valores no sistema. Os autores que trabalham com sistema aberto, por eles chamado volume de controle, são os da área de engenharia. No caso há dois equilíbrios, um na entrada do volume de controle (estado inicial) e

outro na saída (estado final). Assim, o volume de controle funciona como um processo, geralmente estacionário.

1.2) Função de Estado e Propriedade

Apesar dos autores não utilizarem a mesma terminologia para função de estado e Callen⁴ apenas informar a existência de diferenciais exatos e inexatos, em essência todos trabalham com o conceito de função de estado e têm a mesma definição: função de estado só depende do estado e não do processo. Sonntag et al.³⁷ e Moran et al.²⁸, além de não utilizarem o termo, não mostram matematicamente a diferença entre função de estado e de processo. Guggenheim¹² também não o faz. Com relação às relações de Maxwell, todos deixam claro o fundamento matemático de como podem ser obtidas e isto também poderia ser uma forma de explicar ou definir matematicamente uma função de estado ou propriedade, que deve ser uma diferencial exata.

Para o conceito de propriedades extensivas e intensivas, nenhum autor faz uma discussão matemática aprofundada e geral. Callen⁴ apresenta as definições de temperatura, pressão e potencial químico por meio do que chama de equações de estado e os demais autores discutem com maior profundidade só o potencial químico, a partir do conceito de propriedade parcial molar. Moran et al.²⁸ e Sonntag et al.³⁷ trabalham com propriedades intensivas no geral, usando energia por massa ou por mol.

Callen⁴ é o único que se refere ao fato da propriedade extensiva ser definida, a partir das variáveis que identificam o estado do sistema, por meio de uma equação homogênea de primeira ordem e a intensiva, de ordem zero. A propriedade intensiva não é apresentada como uma função da posição e do tempo ou, pelo menos, da posição. O único, entre os sete autores escolhidos, que explicita que as propriedades intensivas são potenciais que indicam a direção de um tipo de fluxo e, portanto, indicam se o sistema está ou não em equilíbrio, é Callen⁴, exceto para o equilíbrio de fases, para o qual todos fazem esta discussão, envolvendo o potencial químico. Outro tipo de discussão que não é matematicamente aprofundada é a que se refere a densidades.

Coull⁹ faz uma discussão interessante sobre as propriedades intensivas. Chama-as de potenciais e, às extensivas, de capacidades. Além disso, o autor define um processo irreversível ou espontâneo a partir de uma diferença finita no valor de uma ou mais) propriedade intensiva, entre o sistema e as vizinhanças. Isto traz uma questão importante: por que esta descontinuidade não ocorre dentro do sistema? Fica claro que o autor subentende que a termodinâmica trabalha apenas com sistemas homogêneos ou, no máximo, com sistemas que apresentem inomogeneidades muito especiais, as quais permitam a manutenção do equilíbrio.

As propriedades (funções de estado) extensivas podem ser caracterizadas pelo fato de que só podem ser bem definidas e não nulas para partes finitas do sistema, ou no sistema como um todo, sendo sempre nulas, ou não bem definidas, em todo ponto do sistema. Por exemplo, massa, volume e quantidade de substância são nulos em todo ponto do sistema, logo seus inversos divergem. Algumas propriedades extensivas do sistema são aditivas (por exemplo, a massa da união de duas partes finitas do sistema, que não ocupem nenhum espaço comum, é a soma das massas destas partes), enquanto que outras não são aditivas (por exemplo, o inverso do volume).

Já as propriedades intensivas só podem ser bem definidas e não nulas em pontos do sistema, não sendo bem definidas em partes finitas do mesmo. Para partes finitas, porém, em geral pode-se definir propriedades intensivas médias. Como exemplo tem-se a temperatura, a pressão, a densidade e a concentração. Pode, entretanto, acontecer que, em determinado instante, os valores de todas as propriedades intensivas sejam invariantes de um ponto para todos os outros pontos de determinada parte finita do sistema, ou do sistema como um todo, quando então se pode falar da temperatura, da pressão, da densidade, da concentração e de todas as outras propriedades intensivas daquela parte do sistema, ou do sistema como um todo. Neste último caso, tem-se um sistema homogêneo ou fase.

Pode-se comparar a expressão “sistema homogêneo” com a expressão “sistema em estado estacionário”, porque esta última indica que todas as propriedades do sistema são invariantes no tempo, embora não precisem ser

espacialmente constantes. Note-se que um sistema pode ser só homogêneo, só estacionário, homogêneo e estacionário, ou não homogêneo e não estacionário. É possível, ainda, que apenas algumas propriedades sejam homogêneas. Por exemplo, um sistema será termicamente homogêneo, ou baricamente homogêneo, ou termobaricamente homogêneo respectivamente quando a temperatura, a pressão ou ambas forem homogêneas.

Admite-se que existam processos homogêneos, durante os quais o sistema poderia variar valores de propriedades intensivas, mas o sistema permaneceria homogêneo em todo momento pertencente ao tempo de existência do processo. Evidentemente, processos homogêneos são abstrações matemáticas. Mas processos reais podem aproximar-se suficientemente de tais abstrações para, na prática, serem tratados como homogêneos. Isto ocorrerá sempre que a velocidade de homogeneização for suficientemente maior do que a velocidade de avanço do processo, o que caracteriza o processo homogêneo como um processo limite. Um exemplo típico é o processo de efusão.

Quando apenas algumas propriedades forem homogêneas, os mesmos advérbios utilizados para sistemas são também usados para processos. Tem-se, por exemplo, processos termicamente homogêneos, baricamente homogêneos e termobaricamente homogêneos, os quais também são processos limites. O prefixo iso deve ser utilizado quando, além da homogeneidade, ocorra também a manutenção temporal do valor da propriedade intensiva, ao longo de todo o tempo de existência do processo. Tem-se, por exemplo, processos isotérmicos, isobáricos, isotermobáricos etc. Portanto, num processo isotermobárico a pressão é homogênea em todos os pontos do sistema durante todo o tempo de existência do processo (como num processo termobaricamente homogêneo), mas, além disto, o valor da pressão do sistema é o mesmo ao longo de todo este intervalo temporal, analogamente acontecendo com a temperatura.

1.3) Estado, Função de Estado e Função de Processo

Apesar de todos os autores apresentarem definições semelhantes de estado, o único que mostra uma definição mais exata é Callen⁴. Nenhum dos outros autores faz uma discussão mais profunda, o que lhes permitiria definir

matematicamente equação de estado e graus de liberdade. Zemansky⁴⁵ considera o estado como um conjunto de coordenadas termodinâmicas, portanto, como um conjunto de valores. Dadas as condições às quais o sistema se encontre submetido, o estado de equilíbrio seria um único ponto, em uma superfície determinada por essas coordenadas. Já Hseish¹⁴ e Huang¹⁵, na definição de estado, afirmam que o estado de equilíbrio pode ser definido, mas um estado de não equilíbrio seria impossível representá-lo na superfície antes citada. Nesta superfície, um processo reversível seria representado por uma curva, enquanto que um processo irreversível não poderia ser representado.

Matematicamente, uma função de estado é representada por uma equação diferencial exata, o que significa que a variação no valor de uma função de estado só depende dos estados inicial e final e, para uma integral cíclica, tal variação é nula. Para facilitar a compreensão, será considerado um sistema fechado sem reação química (composição constante) e, para representar este sistema, será utilizada uma superfície num espaço de três dimensões, onde um eixo corresponde ao volume V , um segundo eixo à energia interna U e o terceiro à entropia S . Cada ponto da superfície atribui um valor U a um estado termodinâmico (par de valores S e V). Seja um estado A representado por (V_A, S_A) e um estado B representado por (V_B, S_B) .

Para todo processo que apresente como estados terminais os estados inicial A e final B, o valor $\Delta X = X_B - X_A$ dependerá apenas de qual é a função de estado X considerada. Isto ocorre porque, para qualquer função de estado, o seu valor só depende do estado (ponto), portanto a sua variação não depende do processo (caminho). Considerou-se, neste exemplo, que o estado fosse dado pelo par de valores $\langle S, V \rangle$, enquanto que U fosse a função de estado. Entretanto, para a mesma definição de estado poderíamos ter outras funções de estado (por exemplo T, P, H, A, G). Além disto, o estado poderia ser definido por outro par de valores (por exemplo $\langle T, P \rangle$, passando S e V a ser funções de estado). Evidentemente, sempre que uma variável intensiva for utilizada para definir o estado, ou como função de estado, o sistema será considerado homogêneo em relação àquela variável.

Matematicamente, uma função de processo é representada por uma equação diferencial inexata, o que significa que a variação no valor de uma função de processo depende da forma como o processo ocorre. Portanto, o valor de uma função de processo não é associado a um ponto, um estado, mas sim a uma determinada curva ligando tais pontos, quando for possível representar o processo por tal curva, ou seja, quando tal curva existir.

Assim, a diferença entre função de estado e de processo pode ser dada de duas formas, a física e a matemática. Fisicamente, a função de estado só depende do estado, não depende do processo ou do histórico do sistema, é uma informação do sistema naquele instante e daquele estado (a termodinâmica clássica não considera os chamados “materiais com memória”, ou seja, materiais cujas equações constitutivas alteram-se com o tempo). A função de processo depende do processo e não do estado, pois ela só existe em um processo. Ela é um efeito de parede, porque envolve transferência de energia, através da parede, entre o sistema e o seu exterior.

Um exemplo muito conhecido é o cálculo do trabalho expansivo efetuado por um gás perfeito em sistema fechado sob processo isotérmico reversível. A potência volumétrica do sistema é dada por $-P_e(t)\dot{V}(t)$, onde $P_e(t)$ é a pressão que o exterior aplica, homogeneamente, sobre a superfície que forma a parede do sistema, no instante t . A presença da $P_e(t)$ já deixa evidente que a potência volumétrica não é uma função de estado do sistema, porque $P_e(t)$ não depende do sistema, mas sim do seu exterior. Entretanto, num processo reversível $P_e(t) = P(t)$ durante todo o tempo de existência do processo, sendo a pressão homogênea do sistema, $P(t)$, uma função de estado. Porém, porque a derivada temporal de uma função do estado não é uma função do estado, mesmo a potência volumétrica reversível $-P(t)\dot{V}(t)$ não é uma função de estado [$\dot{V}(t)$ é o valor da derivada temporal do volume, no instante t].

De fato, para efetuar a integral $W = -\int P(t)\dot{V}(t)dt = -\int PdV$ é necessário ou informar como P e \dot{V} variam com t [informar as funções $P = P(t)$ e $\dot{V} = \dot{V}(t)$], ou diretamente informar como P varia com V [informar a função $P = P(V)$], no processo considerado. O que se encontra em quase todos os livros didáticos de

termodinâmica é a substituição de P pelo seu valor nRT/V , o que seria completamente inútil se o processo não fosse isotérmico em sistema fechado.

Portanto, ou se fornecem tabelas experimentais de valores de P e \dot{V} em diversos momentos e se efetua a integral gráfica, o que substitui a informação “gás perfeito em sistema fechado sob processo isotérmico reversível” e, utilizando-se P_e ao invés da P , poderia ser usado em qualquer material sob qualquer processo, ou usa-se a informação entre aspas. Não há como efetuar a integral sem usar uma das duas informações. Por outro lado, como V é uma função de estado, o cálculo de $\int V dt = \int dV = V_f - V_i = \Delta V$ não exige o conhecimento da tabela de valores de V para diversos t , pois basta que estejam bem definidos os estados terminais do sistema.

A equação diferencial $dW = -PdV$ é inexata, mas a equação diferencial $dX = -PdV - VdP$, onde $X = X(P, V)$, é uma equação diferencial exata cuja solução é $X = PV$. Qualquer livro de matemática sobre equações diferenciais ensina esta diferença, mas nenhum considera a existência de diferenciais exatos e inexatos, porque existe uma única definição de diferencial, que será simplificada mostrada no item 1.11.

1.4) Capacidades Térmicas

Um aspecto importante, a ser aprofundado, é se as capacidades térmicas são funções de estado ou funções de processo. Tem-se os seguintes aspectos a serem ressaltados:

a) Sendo definida pela derivada do calor em função da temperatura, a capacidade térmica será uma função de processo, pois o calor depende do processo. Neste caso, o conceito de capacidade térmica, $C = dQ/dT$, aplica-se a qualquer processo, mesmo àqueles nos quais tanto o volume como a pressão conjuntamente variam. Mas, em processos nos quais o sistema fechado com composição constante não troque trabalho não expansivo com o seu exterior, se o volume for constante ter-se-á $C = dQ/dT = dU/dT = (\partial U/\partial T)_V = C_V$. Por outro lado, em processos nos quais o sistema fechado com composição constante não troque trabalho não expansivo com o seu exterior, se a pressão for homogênea e igual à

pressão que, homogeneamente, o exterior aplicar às paredes do sistema e, além disto, se ela for temporalmente constante, ter-se-á $C = dQ/dT = dH/dT = (\partial H/\partial T)_P = C_P$.

b) Num sistema fechado com composição constante, as definições $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ e $C_P = (\partial H/\partial T)_P$ implicam em que as capacidades térmicas sejam consideradas funções de estado, pois são definidas a partir de duas funções de estado. Logo, dado o estado do sistema ter-se-á os valores das derivadas C_V e C_P , independentemente do processo ao qual este estado pertença, ou seja, mesmo que tal processo não mantenha nem o volume, nem a pressão constantes. Mas para os dois processos específicos citados no item (a), ter-se-á respectivamente $C_V = (\partial U/\partial T)_V = dU/dT = dQ/dT = C$ e $C_P = (\partial H/\partial T)_P = dH/dT = dQ/dT = C$.

Portanto, as capacidades térmicas podem ser classificadas como funções de estado ou de processo. Isto vai depender dos pressupostos dos autores, do enfoque dado para a definição e de como esta será utilizada. A definição fenomenológica apresentada no item (a) é a definição histórica, que apresenta imediata interpretação física, sendo esta a sua principal vantagem. Sua maior desvantagem é a complexidade das equações necessárias para tratar matematicamente a capacidade térmica sempre que ela não coincidir com uma função de estado, ou seja, sempre que o processo não for um dos dois especificados no item (a).

Já a definição apresentada no item (b), mais moderna, tem a vantagem de ser facilmente aplicável a qualquer processo, como acontece com toda função de estado, que é determinada exclusivamente pelas características do sistema no estado considerado. Sua maior desvantagem é a complexidade de interpretação física de cada uma das duas capacidades, a qual se simplifica, para apenas uma delas, quando o processo for um dos dois especificados no item (a). Trata-se de duas definições radicalmente diferentes.

De fato, num processo genérico o valor da integral $\int (\partial U/\partial T)_V dT$ não é o valor do calor trocado pelo processo, enquanto o sistema altera-se desde a temperatura inicial homogênea T_1 , até a temperatura final, também homogênea, T_2 . Tal igualdade só ocorre no primeiro entre os dois específicos processos citados

no item (a). Logo, se na expressão $U_2 - U_1 = \int (\partial U / \partial T)_V dT + \int (\partial U / \partial V)_T dV$ a derivada $(\partial U / \partial T)_V$ for substituída por C_V sem que o volume se mantenha constante durante o processo, o valor C_V não poderá ser atribuído a uma razão entre calor trocado e variação de temperatura.

Por exemplo, num processo adiabático homogêneo entre estados diferentes de um gás perfeito tem-se $(\partial U / \partial V)_T = 0$ mas, havendo trabalho expansivo, logo alterando-se o volume, $U_2 - U_1 = \Delta U$ não será igual ao calor trocado, o qual é nulo, portanto $T_2 \neq T_1$. Aliás, neste exemplo $(\partial U / \partial T)_V$ envolve uma razão entre trabalho trocado e variação de temperatura. Embora os valores de $(\partial U / \partial T)_V$, em todos os estados do processo adiabático homogêneo, possam ser experimentalmente obtidos usando-se processos do tipo do primeiro citado no item (a), porque são funções de estado, se for adotada a definição apresentada no item (a) a derivada $(\partial U / \partial T)_V$ não será uma capacidade térmica, neste processo adiabático, logo não seria correto substituir $(\partial U / \partial T)_V$ por C_V . A comodidade de se substituir, em qualquer expressão matemática, $(\partial U / \partial T)_V$ por C_V e $(\partial H / \partial T)_P$ por C_P exige as definições do item (b).

1.5) Equilíbrio, Continuidade e Homogeneidade Espaciais

Para McQuarrie et al.²⁵, o conceito de equilíbrio é um primitivo, ou fica subentendido. Nem todos os autores definem equilíbrio da mesma forma, mas aparentemente para todos eles este termo apresenta uma mesma condição necessária: um sistema que esteja em um dado de estado equilíbrio não sairá deste estado, a menos que ocorra uma ação externa sobre este sistema, que cause alguma alteração em uma ou mais de suas propriedades. Nem todos autores utilizam a questão temporal, mas pode-se pensar que um estado de equilíbrio é aquele no qual os valores das propriedades ficam constantes no tempo.

Entretanto, não apenas estados estacionários inhomogêneos e fora do equilíbrio satisfazem esta condição, como também estados homogêneos metaestáveis e mesmo instáveis, mas sujeitos a uma cinética extremamente lenta, para todos os efeitos práticos satisfazem esta condição. Mas nem todos os autores deixam claro que tal condição não é suficiente para que haja equilíbrio.

Um outro fator que aparentemente fica subentendido é a homogeneidade das propriedades intensivas no equilíbrio, no sistema todo ou em partes macroscópicas dele. Nenhum dos autores faz uma discussão analítica ou descritiva sobre isso, mas o que mais se aproxima é Levine¹⁸. Sabe-se que esta não é uma condição suficiente, pois dependendo do tipo de sistema há outra condição para o equilíbrio, como em um sistema isolado a entropia dever ser máxima.

Mas, freqüentemente, não é claramente explicitado que a homogeneidade de todas as propriedades intensivas seja necessária e, em alguns livros fica realmente difícil perceber se há este subentendido. A discussão sobre propriedades intensivas costuma ficar excluída, porque os autores sempre pressupõem sistema homogêneo, quando nada afirmam.

Para a condição de equilíbrio, os autores apenas utilizam o diferencial da função de estado extensiva igual a zero e, aparentemente, a função de estado não depende de nada, ou não seria função de nada. Por exemplo, para um sistema isolado, no equilíbrio, $dS = 0$. Não se explicita quais as propriedades que passam a ter suas variações vinculadas à imposição $dS = 0$, como se a entropia não fosse função de outras propriedades ou do grau de avanço do processo. Sob este aspecto, Callen⁴ é o autor que mais se aproxima do rigor matemático, mas ainda não é completo.

Nenhum autor faz uma apresentação da seguinte forma: Seja E uma propriedade extensiva e I uma propriedade intensiva, t indica o tempo e X a posição. Para um sistema isolado em equilíbrio, tem-se as seguintes relações necessárias: $dE/dt = 0$, $dI/dt = 0$ e, a não ser em interfaces, $dI/dX = 0$. Mas elas não são suficientes, pois num estado metaestável elas são obedecidas mas, embora $dS/dt = 0$ em tal estado (S é uma propriedade extensiva E), não se tem $dS = \sum(\partial S/\partial z_i)dz_i = 0$, onde z_i são as propriedades escolhidas para definir o estado do sistema (esta última condição só ocorre no equilíbrio termodinâmico de um sistema isolado).

Luís²¹ discute a determinação do estado de equilíbrio e se o fato da entropia ser máxima, no equilíbrio de um sistema isolado, é uma condição necessária. Para

isto, utiliza a variação de entropia em função do grau de avanço do processo. Ao contrário de Luís²¹, nenhum dos sete autores selecionados indica que, num sistema isolado em equilíbrio, $dS/dy = 0$, sendo y o grau de avanço do processo. Luís²¹ também apresenta, como uma condição necessária para a determinação do equilíbrio em qualquer sistema, que no equilíbrio a entropia produzida (a variação total de entropia é a trocada mais a produzida) é nula. Uma discussão análoga poderia ser feita para qualquer tipo de sistema, podendo as funções de estado variar de sistema para sistema. McQuarrie et al.²⁵ é o único autor que mostra graficamente a evolução da função de estado, no desenvolvimento do processo espontâneo até ao equilíbrio.

Guggenheim¹² é o único autor que inicia uma discussão sobre a continuidade espacial dos valores das propriedades, apresentando o conceito de que cada ponto do sistema pode ser uma fase. Mas nenhum dos autores faz uma discussão sobre a variação das propriedades intensivas, em função da posição e de como isso pode auxiliar na determinação do estado de equilíbrio. Para a pressão, Sonntag et al.³⁷ apresenta esta questão, devido ao efeito gravitacional, mas afirma que este deve ser desconsiderado. Confirma-se, portanto, a impressão de que, na termodinâmica, só se trabalha com estados de equilíbrio e sistemas homogêneos com relação à temperatura, pressão e potencial químico.

Isto não é necessariamente uma deficiência dos autores, mas uma questão de abordagem da termodinâmica clássica. A questão, a partir desse aspecto, são as definições de homogeneidade e fase. Callen⁴, por exemplo, não define homogeneidade. Os autores poderiam definir homogeneidade a partir de propriedades intensivas, entre elas a composição química, que é função do potencial químico (uma propriedade intensiva).

Um ponto importante é o fato de alguns autores não deixarem claro se há diferença entre fase e estado de agregação (estado sólido, líquido ou gasoso). Quando há uma discussão sobre equilíbrio de fases, alguns autores na verdade consideram o equilíbrio de estados de agregação e o equilíbrio entre os componentes de fases diferentes é chamado de equilíbrio material, apesar de

todos eles serem equilíbrio entre fases, se estas forem sistemas homogêneos em relação a todas as propriedades intensivas, como alguns autores consideram.

Para que um sistema esteja em equilíbrio, ou no estado de equilíbrio termodinâmico, são necessárias duas condições: homogeneidade das propriedades intensivas T , P e μ e que os valores de todas as propriedades se mantenham constantes no tempo, mesmo que o sistema venha a ser isolado do ambiente em que estava imerso.

Para se ter a condição necessária e suficiente para o equilíbrio termodinâmico deve-se adicionar, a esta condição genérica e fenomenológica, válida em qualquer sistema, uma condição específica e teórica, a ser escolhida caso a caso. Assim, por exemplo, num sistema isolado deve-se impor, adicionalmente, que a entropia seja a maior possível. Como segundo exemplo, imagine um sistema fechado que não troque trabalho não expansivo com o seu exterior e que apresente temperatura e pressão homogêneas e fixas, submetido a uma pressão homogênea e fixa do exterior, igual à do sistema. Suponha que o sistema encontre-se em contato diatérmico com o seu exterior, cuja a temperatura é fixa e igual à do sistema. Para tal sistema deve-se impor, adicionalmente, que a energia de Gibbs seja a menor possível.

A não suficiência das duas condições genéricas colocadas no primeiro parágrafo não é clara na maioria dos livros didáticos de termodinâmica. De fato, pode parecer que as condições específicas citadas no segundo parágrafo sejam conseqüências do estado de equilíbrio ocorrer, naqueles sistemas especiais. Por exemplo, suponha-se que as duas condições citadas no primeiro parágrafo sejam satisfeitas em um sistema isolado. Se elas fossem suficientes para garantir o equilíbrio, o fato da entropia ser máxima seria uma conseqüência do fato do equilíbrio ocorrer neste específico sistema, ao invés de ser uma condição para que o equilíbrio ocorra.

Entretanto, basta lembrar que um sistema isolado contendo água super-resfriada ou super-aquecida, ou vapor super-saturado, satisfaz às duas condições do primeiro parágrafo embora não se encontre em estado estável, mas sim meta-estável e, exatamente por causa disto, não apresente a maior entropia possível

para aquele sistema. Se o sistema fosse um vidro (estado instável) isolado, considerando nula a lentíssima velocidade de alteração de suas propriedades poderíamos, novamente, afirmar que as duas condições do primeiro parágrafo seriam satisfeitas sem que a entropia fosse máxima.

1.6) Processo Reversível e Reverso

Com relação aos tipos de processos, os autores definem da mesma forma os processos iso. Por exemplo, no caso de um processo isotérmico não deixam claro se o sistema está em contato diatérmico com um reservatório de temperatura (exterior com temperatura fixa, logo estados terminais do processo, nos quais exige-se equilíbrio, em temperatura homogênea igual à do exterior) ou se o sistema apenas está com a sua temperatura constante, seja espacial como temporalmente, durante todo o processo. No caso do processo reversível isto é indiferente e, provavelmente, nenhum autor faz esta discussão porque a termodinâmica só trabalha com estados de equilíbrio. Moran et al.²⁸ tem o conceito de processo internamente reversível, que é semelhante ao conceito de mudança reversível de Guggenheim¹².

Para todos os autores que citam processo quase-estático, salvo Callen⁴, este é um processo reversível, além de ser uma seqüência de estados de equilíbrio. Para Callen⁴, o processo só será reversível se for isoentrópico, além de quase-estático. Porém, independentemente de existir variações da entropia, num subsistema pertencente a um sistema que sofra processo reversível, o processo no subsistema também será considerado reversível. Callen⁴, também, é o único autor que mostra graficamente o significado de um processo quase-estático (os demais são apenas descritivos). O autor representa uma superfície em um gráfico tridimensional (para um sistema fechado com composição constante), cada ponto da superfície correspondendo a um estado de equilíbrio. Assim, uma curva representada nessa superfície corresponde um processo quase-estático, pois nessa superfície só podem ser representados estados de equilíbrio, logo um processo real não poderia ser representado nessa superfície.

Para qualquer autor, inclusive para os autores de livros de termodinâmica dos processos irreversíveis e de termodinâmica dos meios contínuos, será reversível um processo que:

1) seja formado por uma seqüência de estados do sistema que sejam homogêneos em relação a todas as propriedades intensivas e, além disto, sejam de equilíbrio, sendo cada estado infinitamente próximo do estado seguinte;

2) ocorra num sistema que, junto com seu exterior, forme um sistema isolado;

3) apresente processo reverso.

Provavelmente todos os autores considerariam que bastam menos imposições, ou que algumas entre estas imposições acarretam outras também arroladas, portanto que esta lista é redundante. Mas nenhum autor consideraria que não fosse reversível um processo que obedecesse às três condições colocadas.

Para definir processo reverso será utilizado o conceito de reversibilidade dinâmica das equações de Lagrange para o movimento, conforme considerado na mecânica analítica. Neste caso, se $E(t)$ for o valor de uma determinada função de estado extensiva e $\dot{E}(t)$ for o valor da sua derivada temporal, sendo ambos os valores referentes ao instante t , sejam $E'(t)$ e $\dot{E}'(t)$ respectivamente os valores da mesma função de estado extensiva e da sua derivada temporal, no mesmo momento, para o processo reverso daquele considerado.

Tem-se então, para todas as funções de estado extensivas do sistema e para todos os instantes t pertencentes ao tempo de existência do processo, representado pelo intervalo aberto $t_i < t < t_f$, $E'(t) = E(t_i + t_f - t)$ e $\dot{E}'(t) = -\dot{E}(t_i + t_f - t)$. Se o processo for homogêneo em relação a todas as funções de estado intensivas, as duas igualdades serão obedecidas também por elas. Se não for, para as funções de estado intensivas deverão ser usadas as expressões $E'(t, r) = E(t_i + t_f - t, r)$ e $\dot{E}'(t, r) = -\dot{E}(t_i + t_f - t, r)$, que deverão ser válidas para todas as funções de estados intensivas, em todos os instantes pertencentes ao tempo de existência do processo e em todos os pontos do sistema, localizados pelo vetor posição r .

Percebe-se que:

a) A definição de processo reverso exige o uso da variável tempo.

b) A definição de processo reverso não exige que as trocas energéticas entre o sistema e o seu exterior apresentem módulos iguais, no processo e no seu processo reverso. De fato, tais trocas em geral não serão as mesmas, portanto o retorno do sistema ao seu estado inicial não garante o retorno do exterior ao seu estado inicial.

c) Embora possa sempre ser hipoteticamente imaginado, nada garante que todo processo reverso seja factível.

Se \dot{Z} for uma potência térmica ou atérmica trocada entre o sistema e o exterior, pode-se chamar processo reversível a um processo reverso tal que $\dot{Z}'(t) = -\dot{Z}(t_f + t_f - t)$, para todo instante t pertencente ao tempo de existência do processo e toda potência \dot{Z} envolvida no processo. Esta é a definição de processo reversível, de acordo com a termodinâmica dos processos homogêneos. De um modo geral $\dot{Z}(t) = I(t)\dot{E}(t)$, onde $I(t)$ é uma grandeza que depende do exterior ao sistema e $E(t)$ é uma função de estado extensiva do sistema.

No caso específico em que, para toda a potência \dot{Z} envolvida no processo, $I(t)$ for igual a uma função de estado intensiva homogênea do sistema, evidentemente o processo reverso será reversível. Isto implica em que, se $\dot{Q} \leq T\dot{S}$ (forma da desigualdade de Clausius adotada pela termodinâmica dos processos homogêneos), num processo homogêneo reversível necessariamente ter-se-á $\dot{Q} = T\dot{S}$.

Note que a definição de processo reversível, de acordo com a termodinâmica dos processos homogêneos, implica exclusivamente na possibilidade de reversão da seqüência de estados, do sistema e do seu exterior, a qualquer instante durante o processo. Quais são as características, do sistema e do seu exterior, que são suficientes para que a reversibilidade seja possível, isto é algo a ser deduzido e que não se confunde com a definição matemática correspondente ao significado literal da palavra reversível.

1.7) Irreversibilidade, Espontaneidade e Processo Natural

McQuarrie et al.²⁵, Guggenheim¹² e Sonntag et al.³⁷ fazem uma discussão sobre a entropia produzida ou gerada em um processo irreversível, mas os quatro demais autores escolhidos não fazem esta discussão. Sonntag et al.³⁷ informa que as causas da irreversibilidade podem ser internas ou externas ao sistema, enquanto que para McQuarrie et al.²⁵ e Guggenheim¹² estas são internas ao sistema. Para os três autores, a entropia produzida é a causa da irreversibilidade e a variação total de entropia é a trocada mais a produzida, logo para um sistema isolado a variação total de entropia é igual à entropia produzida.

Assim, para um sistema isolado a entropia produzida corresponde a uma função de estado, ou seja, trata-se de um caso especial no qual uma função de processo é uma função de estado. Mas, no caso de um sistema em contato diatérmico com seu exterior, tanto a entropia trocada quanto a produzida são funções de processo e a soma destas duas funções de processo é igual à variação de uma função de estado. Portanto, o que determina a irreversibilidade, neste caso, é uma função de processo.

Seja o sistema isolado ou não, para um processo reversível a entropia produzida é nula. Usando isto, Sonntag et al.³⁷ mostra que, para um processo irreversível, o calor é menor do que no processo reversível, com os mesmos estados terminais. De fato, a integral $\int (dQ/T)$ corresponde à entropia trocada e pode-se concluir que a entropia trocada no processo reversível é maior do que no processo irreversível, pois a variação ΔS deve ser a mesma para os dois processos (nesse caso, estão sendo considerados dois tipos de processos, um reversível e um irreversível, entre os mesmos estados terminais).

Assim como McQuarrie et al.²⁵, Guggenheim¹² e Sonntag et al.³⁷, Luís²¹ também mostra que a entropia trocada é uma função de processo que, somada com outra função de processo (a entropia produzida), é igual à variação de uma função de estado (a variação de entropia). Afirma que a entropia trocada é uma função de processo porque corresponde à troca térmica. De acordo com o autor, o caso de um processo reversível é um caso especial, onde esta função de processo é igual a uma função de estado.

Para todos os autores, fica claro que a irreversibilidade está associada à descontinuidade espacial nos valores de propriedades intensivas, porém alguns autores deixam claro que a irreversibilidade se deve a uma transformação adicional de trabalho em calor, portanto se deve a fatores microscópicos, enquanto que outros omitem esta interpretação.

Com relação ao processo ser considerado espontâneo, percebe-se que nem todos os sete autores utilizam este termo. Ele é utilizado apenas por Atkins², McQuarrie et al.²⁵ e Moran et al.²⁸, sendo que para os dois primeiros são espontâneos os processos que não exigem trabalho para ocorrer, enquanto que para o último é espontâneo todo processo que possa ocorrer na natureza.

Tanto para estes três autores, como para todos os autores estudados, um processo espontâneo é sempre um processo irreversível. Por exemplo, Coull⁹ define processo espontâneo a partir de uma diferença finita de propriedades intensivas entre o sistema homogêneo e as suas redondezas, não propondo uma diferença infinitesimal, que corresponderia a um processo reversível.

Apenas Guggenheim¹² define o termo processo natural, embora Atkins³ o utilize quando se refere a processo espontâneo. Para Guggenheim¹², processo natural é um processo que ocorre na natureza e é irreversível, porque ele sempre caminha em direção ao equilíbrio (um processo reversível não caminha em direção ao equilíbrio, já que ele é uma seqüência de estados de equilíbrio). Processos não naturais não ocorrem na natureza e se afastam de equilíbrio. Pode-se concluir que todo processo espontâneo é natural, mas nem todo processo natural é espontâneo, porque isto vai depender da definição que cada autor der a processo espontâneo.

1.8) Temperatura, Energia e Entropia

Entre os sete autores escolhidos, o único autor que faz uma discussão sobre a entropia ser “a flecha do tempo” é Levine¹⁸. Para os demais seis autores, a entropia é utilizada apenas para a determinação do estado de equilíbrio (sistema isolado), ou para indicar a irreversibilidade do processo. Essa questão da irreversibilidade do processo e do aumento da entropia, para um sistema isolado,

poder chegar na flecha do tempo, logo na irreversibilidade do tempo, é bastante polêmica. Esta controvérsia não costuma ser discutida.

Todos os autores discutem a irreversibilidade, sempre em relação à entropia e, para as demais propriedades, apresentam apenas a desigualdade. Nenhum autor, entre todos os que foram lidos, diz que a energia interna do universo sempre diminui, ou que a energia de Gibbs do universo sempre diminui, mas alguns deles afirmam que a entropia do universo sempre aumenta. Portanto, fica subentendido que o universo é um sistema isolado, para todos os autores que a ele se referem.

Aliás, a idéia de destruição e energia pode até causar espanto. Mas, provavelmente ninguém se espantaria com a criação de entropia, porque este conceito vem sendo repetido desde que foi descoberto por Clausius, em 1862¹⁶. Porém, de acordo com a mecânica estatística²⁴, o significado físico da entropia, num sistema isolado, é idêntico ao significado físico da energia de Helmholtz, num sistema fechado, sem trabalho extra, a T e V fixos e ao significado físico da energia de Gibbs, num sistema fechado sem trabalho extra, a T e P fixos.

Pode-se ainda ressaltar que não é necessário recorrer à termodinâmica estatística para saber que a tendência à minimização de A e G , nos correspondentes sistemas, não é devida às tendências simultâneas de aumento de S e diminuição de U ou H , respectivamente. De fato Atkins³, por exemplo, denuncia esta errônea interpretação. Quanto à destruição de energia, esta seria possível na medida que fosse possível um processo isentrópico irreversível, sem trabalho extra e a volume constante, em sistema fechado.

Portanto, se o universo, ao invés de ser um sistema isolado, fosse um dos três sistemas citados nos dois parágrafos anteriores a este, as correspondentes destruições energéticas ocorreriam. Pode-se realmente garantir que a visão de universo como um sistema isolado é muito mais razoável do que estas outras hipóteses? Seguramente pode-se garantir que, de acordo com a termodinâmica clássica, a visão do universo como sistema isolado implica na conservação da sua energia interna e no aumento da sua entropia, enquanto que um universo

isentrópico impedido de absorver ou de emitir massa e trabalho, espontaneamente diminuiria a sua energia interna por meio da emissão de calor.

Seria a emissão de calor do todo para o nada a destruição desta energia térmica? Implicaria a manutenção da entropia do todo na destruição da energia e a manutenção da energia do todo na criação de entropia?

Callen⁴, ao discutir as unidades de temperatura, considera que a dimensão física de temperatura pode ser obtida pela divisão entre as dimensões de energia e entropia. Como a escolha das dimensões é arbitrária, a entropia poderia ser adimensional, conforme o enfoque da mecânica estatística. Portanto, temperatura e energia teriam as mesmas dimensões. Mas, se temperatura e energia tiverem as mesmas dimensões, isto deverá ser confirmado em todas as expressões matemáticas que envolvam ambas as quantidades. Por exemplo, escrevendo $PV=NRT$ teremos, então, um adimensional para o produto NR (a unidade de N é mol e a unidade de R será mol^{-1}).

Deve-se, porém, lembrar que energia é uma propriedade extensiva, enquanto que temperatura é intensiva. Mas PV/N é uma propriedade intensiva, cuja dimensão é a de energia molar. Se R for suposto adimensional, a unidade de T também será energia molar. Como a dimensão de temperatura poder ser obtida pela divisão entre as dimensões de energia e entropia, isto atribuirá à entropia a unidade mol. Tal unidade, para a entropia, é totalmente coerente com a mecânica estatística porque, conforme esta ciência, a entropia é uma medida do número de microestados envolvidos em cada estado de um sistema isolado macroscópico. Tal número, assim como o número de partículas em um sistema macroscópico, pode ser considerado um adimensional ou ser medido em mols, produzindo um valor análogo a N . Em termos macroscópicos, esta última opção é preferível.

1.9) Equações Termodinâmicas

Para as equações diferenciais de U , H , A e G , todos os sete autores relacionados partem de um sistema fechado sem reação química, salvo Callen⁴, que escreve a equação de U para um sistema aberto sem reação química. Num segundo momento, os autores apresentam as equações com o somatório do potencial químico e deixam claro que o valor de toda propriedade extensiva

depende da composição do sistema. Esta adição, em geral, é feita de um modo que parece artificioso. Uma teoria que, desde os seus fundamentos, fosse coerente com as equações completas, não transmitiria esta impressão de “acerto de última hora”. Callen⁴ evita a citada aparência artificiosa, ao utilizar o conceito de trabalho químico. Tal conceito, porém, não é proposto por nenhum dos outros seis autores e é polêmico.

1.10) Cálculos Matemáticos

Enquanto, sob o aspecto conceitual, os livros didáticos de termodinâmica diferem marcadamente, no que se refere à metodologia matemática utilizada na resolução de exercícios eles são uniformes. Evidentemente, o modo, a clareza e o nível do detalhamento diferem, na apresentação de tal metodologia, mas tais diferenças não são tão relevantes quanto as conceituais. Portanto, não é por acaso que alguns professores preferem concentrar o ensino da termodinâmica na resolução de exercícios. Neste item, serão destacados aspectos importantes da citada metodologia.

O calor, para um processo reversível, pode ser calculado como $dQ = TdS$. A entropia é função da temperatura, logo pode-se escrever $S = S(T)$ e, como a função S é bijetora, pode-se achar sua inversa $T = T(S)$. A área sob a curva $T = T(S)$ será o calor trocado entre dois pontos determinados (estados do sistema). Esta área, porém, vai depender do gráfico, ou seja, do caminho do processo reversível. Assim, para cada tipo de processo reversível o valor do calor poderá ser diferente, mesmo que os estados terminais sejam iguais. Para o trabalho de expansão, que para um processo reversível é dado $dW = -PdV$, vale a mesma discussão que para o calor: conhecendo-se a função $P = P(V)$, o trabalho de expansão é o simétrico do valor da área sob a curva, para um processo reversível.

Como a função de estado é uma diferencial exata, a variação no seu valor não depende do caminho, ou seja, do processo. Por exemplo, no caso do cálculo da energia interna para um processo, utiliza-se $\Delta U = \int dU$ se o processo for reversível e apenas ΔU para um processo irreversível mas, se os estados terminais forem os mesmos, o valor da variação da energia interna deverá ser o

mesmo, pois a energia interna só depende do estado. Logo, mesmo para processo irreversível pode-se criar um processo reversível imaginário que ligue os estados inicial e final e, por meio deste processo imaginário, calcular $\Delta U = \int dU$. Isto, nos livros estudados, é muito utilizado nos cálculos de ΔS , em processos irreversíveis.

Mas nem sempre, a partir de um determinado estado inicial, existe um processo reversível imaginário que leve ao mesmo estado final do processo irreversível considerado. Num sistema isolado, por exemplo, a partir de um mesmo estado inicial todo processo irreversível leva a um estado final tal que $\Delta S > 0$, mas todo processo reversível leva a um estado final tal que $\Delta S = 0$. Portanto, o conjunto de estados finais acessíveis, por meio de processos irreversíveis, não contém nenhum dos estados finais acessíveis por meio de processos reversíveis e vice-versa, para o mesmo estado inicial de um sistema isolado.

No caso de um sistema com contato diatérmico com as redondezas, a variação de entropia será dada por $dS = dQ/T$ se o processo for reversível e por $\Delta S = S_f + S_p$ no caso do processo ser irreversível, onde $S_p > 0$ indica a irreversibilidade. Poderá, então, haver um processo reversível e um processo irreversível com os mesmos estados terminais, logo com o mesmo valor ΔS , porque a entropia produzida, S_p , é uma função de processo, logo a entropia trocada também deverá ser uma função de processo, pois a soma das duas é igual a uma função de estado. Em outras palavras, de acordo com o processo, diversos valores S_f e S_p podem corresponder ao mesmo ΔS . Entre estes pares de valores, corresponde ao processo reversível aquele no qual $S_p = 0$ e $S_f = \int (dQ/T) = \Delta S$.

1.11) Diferença entre ΔX e dX

Considere que X seja o valor de uma função de estado termodinâmica extensiva e que ΔX seja uma variação finita deste valor, entre dois estados chamados terminais do intervalo aberto $\Delta X = X_f - X_i$, onde o índice i representa o estado inicial, enquanto que f indica o estado final. O valor de ΔX só depende dos estados terminais e não do processo que ocorrer entre tais estados.

O valor de ΔX pode ser calculado pela integral de dX , ou seja, $\Delta X = \int_{X_i}^{X_f} dX$, mas o que é dX ? Sejam Y e Z duas funções de estado extensivas e seja $X = X(Y, Z)$ uma função diferenciável. Tem-se, então, a equação diferencial $dX = A dY + B dZ$, onde $A(Y, Z) = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z (Y, Z)$ e $B(Y, Z) = \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y (Y, Z)$. Para efetuar a integral, é necessário que os valores de A e B sejam bem definidos em todos os pontos $\langle Y, Z \rangle$ que correspondem ao intervalo de integração, o qual se estende desde X_i até X_f , mas não inclui estes dois estados terminais, porque se trata de um intervalo aberto. Porque A e B são propriedades intensivas (razões entre duas propriedades extensivas), para que os valores de A e B sejam bem definidos no sistema como um todo é necessário que tais valores sejam espacialmente constantes, logo é necessário que o processo seja homogêneo, ao longo de todo o intervalo de integração.

Em outras palavras, os estados terminais do intervalo ΔX poderão ser interligados por meio de um fictício processo homogêneo, sobre o qual ΔX poderá ser calculado por integração, mesmo quando o processo real que interligar os estados terminais de ΔX não for homogêneo. Isto acontece porque, como já foi afirmado, o valor de ΔX só depende dos estados terminais e não do processo que ocorrer entre tais estados. Não se pode, porém, considerar que dX seja um ΔX muito pequeno, porque o último independe do processo, enquanto que o primeiro só pode ser escrito para processo homogêneo.

Aliás, a equação diferencial $dX = A dY + B dZ$ representa o plano infinito $x = Ay + Bz$, que passa pelo ponto de interseção dos eixos coordenados (origem do sistema de coordenadas) e que é paralelo ao plano tangente à superfície $X = X(Y, Z)$ no ponto $\langle Y, Z \rangle$ a que se referem os coeficientes A e B (no ponto $\langle Y, Z \rangle$ a que os valores das derivadas parciais se referem). Logo, dX , dY e dZ são, respectivamente, as variáveis x , y e z que definem o plano infinito $x = Ay + Bz$. Mas os diferenciais dX , dY e dZ são, também, respectivamente os valores limite a que tendem os segmentos finitos ΔX , ΔY e ΔZ quando o paralelepípedo que eles formam tender a se reduzir ao ponto $\langle X, Y, Z \rangle$, ponto este que, além de ser

contido pelo paralelepípedo, pertence à superfície $X = X(Y, Z)$ e, também, ao citado plano tangente à superfície.

Tais valores limites, evidentemente, são nulos e são representados, no plano $x = Ay + Bz$, pela origem do sistema de coordenadas ($dX = x = 0$, $dY = y = 0$ e $dZ = z = 0$). Esta segunda interpretação de dX , dY e dZ , portanto, está incluída na primeira, uma vez que a origem do sistema de coordenadas é um ponto do plano considerado.

A diferença entre os conceitos de ΔX e dX é qualitativa, não é quantitativa. No exemplo inicialmente fornecido, isto se reflete no fato de que ΔX independe do processo, mas dX exige processo homogêneo. O intervalo ou é finito, sendo neste caso simbolizado Δ ou δ , tanto faz, ou é infinitesimal, podendo então ser representado exclusivamente por d . Neste último caso, o valor numérico do intervalo não é pequeno, é nulo. De fato, qualquer valor numérico diferente de zero, por menor que seja, por uma mera mudança de referencial poderia ser transformado de incrivelmente pequeno em astronomicamente grande.

Quando Atkins³ informa que a equação $dU = TdS - PdV$ é válida também para processo irreversível, além de ser válida na situação reversível para a qual ela foi deduzida, ele está considerando que a diferença entre dU e ΔU é apenas quantitativa, porque o que ele afirma é, de fato, válido para qualquer valor ΔU .

Como ΔU é a integral definida de dU entre quaisquer dois valores arbitrários U_1 e U_2 tais que $\Delta U = U_2 - U_1$, ele considera que aquilo que for válido para ΔU deverá ser também válido para dU . Tal raciocínio seria absolutamente correto se ΔU fosse o somatório de um número finito de valores de dU e, evidentemente, ΔU sempre pode, de fato, ser igualado ao somatório de um número finito de intervalos menores, tão pequenos quanto se queira.

Mas a integral $\Delta U = \int dU$ indica a soma de infinitos intervalos, sendo nulo o valor de cada um destes intervalos. É por isto que a integral é um limite ao qual tende o somatório. Um intervalo de valor nulo não é mais um intervalo; é um ponto. Este, é qualitativamente diferente de um intervalo, por menor que seja o intervalo considerado.

Em outras palavras, entre os pontos extremos de mesma espécie que definem um determinado intervalo, sempre poderão existir pontos de espécie diferente (estados terminais de equilíbrio e estados intermediários de não equilíbrio), por menor que seja o valor do intervalo. Mas isto será impossível quando o intervalo for nulo, porque os pontos extremos coincidirão.

Um exemplo mais contundente da confusão entre ΔX e dX é dado por McGlashan²³, que considera que a primeira lei deve ser escrita $dU = Q + W$, ao invés que $dU = dQ + dW$ [esta última igualdade é a correta, mas não se for utilizado d cortado ao invés de d , porque não existem diferenciais inexatos (ver item 1.3)], ou $dU = \delta Q + \delta W$ (incorreto, porque tanto δ como Δ indicam intervalo finito). Este autor simplesmente argumenta que a diferença entre dois valores sempre pode ser infinitesimal, independentemente de quais sejam tais valores.

De fato, a soma de dois valores com igual módulo e sinais opostos sempre será nula, independentemente de qual for o módulo. Considerando que McGlashan foi discípulo de Guggenheim, entende-se porque, no livro deste último¹², tantas vezes os sinais de diferencial desapareçam das equações (algumas equações deste último autor, nesta dissertação transcritas, podem dar a impressão de conter erros de digitação).

Na verdade, $dU = dQ + dW$ é o mesmo que $\dot{U}dt = \dot{Q}dt + \dot{W}dt$, onde \dot{U} , \dot{Q} e \dot{W} são, respectivamente, as derivadas temporais de $U = U(t)$, $Q = Q(t)$ e $W = W(t)$, no instante t . Portanto, $dU = dQ + dW$ é análogo à expressão, em termos das potências, $\dot{U}(t) = \dot{Q}(t) + \dot{W}(t)$, sendo esta última igualdade muito mais fácil de interpretar fisicamente. O erro de McGlashan foi esquecer que dU , assim como dQ e dW , só existem se existirem as correspondentes equações definidoras $dU = \dot{U} dt$, $dQ = \dot{Q} dt$ e $dW = \dot{W} dt$, ou seja, que diferenciais não são intervalos muito pequenos e nem sequer, apenas, intervalos nulos.

1.12) Quantidade de substância

Com relação à quantidade de substância, nenhum dos autores faz uma discussão sobre a sua continuidade ou descontinuidade. A quantidade de substância pode ser entendida como uma grandeza discreta, que está relacionada

ao número de partículas, logo a sua unidade pode ser considerada uma unidade de contagem. Porém, como ela também pode ser definida por meio de uma relação entre a massa e a massa molar, se for considerado que a massa varie continuamente a quantidade de substância também deverá ser entendida como uma grandeza que varia de forma contínua.

Numericamente, esta questão não tem importância, por causa de imensa quantidade de partículas presentes num sistema macroscópico. Mas, conceitualmente, se o valor N da quantidade de substância variar de forma discreta, não existirá o diferencial dN . Coerentemente, para a massa m não existirá o diferencial dm . Nenhum autor aborda estes fatos.

Pode parecer que, considerando a natureza microscópica da matéria, o entendimento mais coerente de mol fosse o de unidade de contagem. Mas a termodinâmica é uma teoria que considera a matéria contínua, pois ela atribui a pontos do espaço valores para as propriedades intensivas. Por exemplo, um sistema numa temperatura T tem esta temperatura em todos os seus pontos geométricos, analogamente para a pressão, a densidade, etc. Se a massa molar, que também é uma propriedade intensiva, for homogênea, ela será igual em todos os pontos do sistema. Portanto, a definição de mol que torna contínua a variação da quantidade de substância, assim como também é considerada contínua a variação da massa, é o entendimento correto de mol, sob o ponto de vista da termodinâmica, bem como sob o ponto de vista de qualquer ciência que lide com o mundo macroscópico.

De fato, a definição das massas molares e das fórmulas moleculares das substâncias, conforme foi originalmente obtida por Stanislao Canizzaro em 1858²², absolutamente não exige a hipótese de que a matéria seja formada por partículas. Aliás, a validade desta hipótese foi definitivamente confirmada bem depois.

A termodinâmica, portanto, admite uma definição de mol que permite tratar de modo contínuo, logo tratar de forma adequada às teorias apropriadas ao mundo macroscópico, a algo que, no mundo microscópico, varia de maneira discreta. Por isto, este conceito de mol é perfeito para medir a quantidade de substância de um objeto macroscópico, que no mundo microscópico envolve um

astronômico número inteiro de partículas, porque a propriedade quantidade de substância é característica de teorias macroscópicas, não de teorias microscópicas como a mecânica quântica.

O conceito de mol também é perfeito para medir a entropia de um objeto macroscópico, que no mundo microscópico também envolve um astronômico número inteiro, só que de microestados do sistema ao invés que de partículas do sistema, porque o conceito de entropia também é próprio de uma teoria macroscópica, a saber, a termodinâmica. Mas o fato de ter sido convencionada para a temperatura uma unidade diferente da sua unidade natural, que é a razão entre a unidade de energia e a de quantidade de substância, impede que a unidade de entropia seja a sua unidade natural, que é o mol (item 1.8).

2) Observações Finais

A termodinâmica não é uma ciência tão bem estabelecida quanto possa parecer, pois há significativas diferenças conceituais entre os autores, de acordo com o enfoque e os objetivos de cada um deles. Por sempre tratar da questão do equilíbrio e não do processo em si, poderia ser chamada de termoestática. Não há nem sequer uma preocupação em estudar as causas dos processos, mas apenas a determinação do estado de equilíbrio. A termodinâmica se torna só preditiva, pois ela indica se um sistema pode sair de um estado A e chegar em outro estado B, ambos de equilíbrio, mas não qual seria o processo (caminho), nem quanto tempo levaria.

Nas definições ou nas apresentações dos conceitos os autores, na maior parte das vezes, são quase só descritivos, utilizando muito pouco fórmulas ou expressões matemáticas. Mas, quando utilizam a matemática, geralmente o fazem de forma incompleta. Além disto, quando o autor apresenta uma definição matemática, freqüentemente não interpreta fisicamente tal definição. Isto cria uma separação entre os aspectos matemático e conceitual da teoria. Cria, também, imprecisões.

Mas, se nas definições e conceitos os autores parecem ser pouco precisos, isso se deve ao escopo da termodinâmica clássica, o que faz com que algumas premissas estejam subentendidas. Deve-se lembrar que estamos geralmente

trabalhando com processos reversíveis, em sistemas homogêneos e fechados, o que facilita o entendimento. Restringindo-nos a tais processos e sistemas, não haverá mais nenhuma divergência grave ou conflito entre os autores, com relação à apresentação de conceitos e definições.

Além disto, a metodologia matemática usada na resolução de exercícios é a mesma e tal metodologia pode ser utilizada em muitas aplicações práticas. Mas a termodinâmica, hoje, não mais se limita a processos reversíveis em sistemas homogêneos e fechados, como acontecia no final do século XIX. Existe não apenas a termodinâmica do não equilíbrio¹⁰ e dos meios contínuos³⁵, como a termodinâmica relativística e a termodinâmica da luz²⁹.

Bibliografia

- (1) Apostol, T. M. *Calculus vol. I e II*. Wiley; New York; Segunda Edição, 1967.
- (2) Arnas, A. Ö. *On the physical interpretation of the mathematics of thermodynamics*, in: *International Journal of Thermal Sciences*, v39, p551 – 555, 2000.
- (3) Atkins, P. W. *Físico Química*. L.T.C.; Rio de Janeiro, Sexta Edição, 1999. Tradução de Sexta Edição.
- (4) Callen, H. B. *Thermodynamics*. Wiley; Philadelphia, 1959.
- (5) Carnot, S. *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu et sur les Machines propres à Développer cette Puissance*. Bacheiler; Paris, 1824.
- (6) Casimir, H. B. G., *Reviews of Modern Physics*, v17, p343 –350, 1945.
- (7) Christensen, W. *Student understanding of entropy and the second law of thermodynamics*, seminar at the University of Washington, January 27, 2006. Disponível em <http://www.physicseducation.net/talks/index.html>.
- (8) Cotignola, M. I.; Bordogna, C.; Punte, G.; Cappannini, O. M. *Difficulties in Learning Thermodynamic Concepts: Are They Linked to the Historical Development of This Field?* *Science and Education*, v11, n3, p279-91, 2002.
- (9) Coull, J.; Stuart, E. B. *Equilibrium Thermodynamics*. Wiley; New York, 1964.
- (10) De Groot, S. R.; Mazur, P. *Non-equilibrium Thermodynamics*. North-Holland; Amsterdam, 1962.
- (11) Gibbs, J. W. *Elementary Principles in Statistical Mechanics, developed with especial reference to The Rational Foundations of Thermodynamics*. Reimpressão publicada em 1981 por Ox Bow Press (Woodbridge, USA) do tratado inicialmente publicado em 1902.
- (12) Guggenheim, E. A. *Thermodynamics*. North-Holland; Amsterdam, Segunda Edição, 1950.
- (13) Hicks, N. *Energy Is the Capacity to Do Work -- Or Is It?* *Physics Teacher*, v21, n8, p529-530, 1983.
- (14) Hsieh, J. S. *Principles of Thermodynamics*. McGraw-Hill; Washington, 1975.
- (15) Huang, K. *Statistical Mechanics*. Wiley; New York, Segunda Edição, 1987.
- (16) Kestin, J. Ed.; *The Second Law of Thermodynamics*. Dowden, Hutchinson and Ross; Striudsborg, 1976.
- (17) Lee, J. F.; Sears, F. W. *Termodinâmica*. LTC; Rio de Janeiro, Segunda Edição, 1969. Tradução da Segunda Edição.

- (18) Levine, I. N. *Physical Chemistry*. McGraw- Hill; New Delhi, Quinta Edição, 2002.
- (19) Lewis, G. N.; Randall, M. *Thermodynamics And The Free Energy of Chemical Substances*. McGraw-Hill; New York, 1923.
- (20) Lucini, M. *Termodinâmica Aplicada*. Editorial Labor; Buenos Aires, 1944.
- (21) Luís, A. C. de S. *Termodinâmica Macroscópica*. LTC; Rio de Janeiro, 1980.
- (22) Mahan, B. H. *University Chemistry*. Addison – Wesley; Reading, 1965.
- (23) McGlashan, M. L. *Chemical Thermodynamics*. Academic Press; London, 1979.
- (24) McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics*. Harper & Row; New York, 1976.
- (25) McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. *Molecular Thermodynamics*. Viva Books; New Delhi, 2004.
- (26) Meltzer, D. E. *Investigations into Student Learning of Thermodynamics*, invited talk at the 19th Biennial Conference on Chemical Education, August 2, 2006. Disponível em <http://www.physicseducation.net/talks/index.html>.
- (27) Miller, D. G. *Chemical Reviews*, v60, p15 – 37, 1960.
- (28) Moran, M. J.; Shapiro, H. N. *Princípios de Termodinâmica para Engenharia*. LTC; Rio de Janeiro, Quarta Edição, 2002. Tradução da Quarta Edição.
- (29) Müller, I.; Ruggeri, T. *Rational Extended Thermodynamics*. Springer; Berlin, 1998.
- (30) Onsager, L. *Physical Review* (2), v37, p405-426, 1931.
- (31) Onsager, L. *Physical Review* (2), v38, p2265-2279, 1931.
- (32) Planck, M. K. E. L. *Wissenschaftliche Selbstbiographie*. Barth; Leipzig, 1948.
- (33) Planck, M. K. E. L. *Wissenschaftliche Thermodynamik*. Barth; Berlin, sétima edição, 1922.
- (34) Prigogine, I.; Defay, R. *Chemical Thermodynamics*. Longmans, Green; London, 1954.
- (35) Silhavy M. *The Mechanics and Thermodynamics of Continuous Media*. Springer; Berlin, 1997.
- (36) Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. LTC; Rio de Janeiro, Quinta Edição, 2000. Tradução da quinta edição.
- (37) Sonntag, R. E.; Borgnakke, C.; Wylen, G. J. V. *Fundamentos da Termodinâmica*. Blucher; São Paulo, 2003. Tradução da sexta edição.

- (38) Tarsitani, C.; Vicentini, M. *Scientific Mental Representations of Thermodynamics*, Science and Education, v5, p51-68, 1996.
- (39) Thomas, P. L.; Schwenz, R. W. *College Physical Chemistry Students' Conceptions of Equilibrium and Fundamental Thermodynamics*. Journal of Research in Science Teaching, v35, p1151-1160, 1998.
- (40) Truedell, C.; Muncaster, R. G. *Fundamentals of Maxwell's Kinetic Theory of a Simple Monoatomic Gas, Treated as a branch of Rational Mechanics*. Academic Press; New York, 1980.
- (41) Truesdell, C. A. *Rational Thermodynamics*. Springer-Verlag; New York, Segunda Edição, 1984.
- (42) Truesdell, C. A. *The Tragical History of Thermodynamics: 1822-1854; volume 4 of Studies in the History of Mathematics and Physical Sciences*. Springer-Verlag; New York, 1980.
- (43) Truesdell, C. A.; Toupin, R. *The Classical Field Theories*. In Handbuch der Physik, Vol III, Part 1; Springer-Verlag; Berlin, 1960.
- (44) Wood, R. E.; *Introduction To Chemical Thermodynamics*. Meredith; New York, 1970.
- (45) Zemansky, M. W. *Heat And Thermodynamics*. McGraw-Hill; New York, Segunda Edição, 1951.