



## As Duas Expressões Fundamentais da Termodinâmica

Adalberto B. M. S. Bassi \*

bassi@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

### Informações do Artigo

*Histórico do Artigo*

Criado em Abril de 2006

### *Palavras-Chaves*

Leis da Termodinâmica  
Desigualdade de Clausius  
Energia Interna  
Entropia  
Entalpia  
Energias de Helmholtz e de Gibbs  
Temperatura  
Calor  
Trabalho  
Energia de Corpo Rígido

### Resumo

Neste texto, alguns entre os conceitos mais típicos da termodinâmica, a saber, os de calor, energia interna, entropia e temperatura, são utilizados para o entendimento dos conceitos complementares de entalpia e de energias de Helmholtz e de Gibbs. Os conceitos de calor, energia interna e entalpia são discutidos. O de entropia já foi separadamente apresentado por este autor, junto com alguns aspectos dos conceitos de temperatura e de energias de Helmholtz e de Gibbs. Para estes três últimos, outros aspectos são considerados no presente texto. Mas a abordagem da idéia de temperatura ainda continua insuficiente, mesmo considerando-se tanto o texto anterior quanto este.

Além disto, os quatro conceitos típicos primeiramente citados são também aplicados na compreensão da primeira lei da termodinâmica e da desigualdade de Clausius. As idéias de corpo rígido e continuidade do sistema são usadas, em conformidade com a exatidão matemática que caracteriza a termodinâmica dos meios contínuos, na qual se insere a termodinâmica dos meios homogêneos aqui utilizada. A visão da primeira lei, que emerge do presente texto, é mais completa do que a tradicional. O maior interesse, porém, encontra-se na interpretação da desigualdade de Clausius, interpretação esta muito mais consistente e segura do que as diversas interpretações tradicionais existentes.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

### Objetivo

Rediscutir as duas expressões mais básicas da termodinâmica, que são sua primeira lei e a desigualdade de Clausius. A primeira lei costuma ser inicialmente apresentada por meio de diferenças finitas, que são posteriormente convertidas em diferenciais, sem que sejam informadas quais são as equações definidoras de tais diferenciais, portanto sem que a conversão seja justificada. A inevitável consequência desta omissão é que os diferenciais, embora sejam considerados infinitésimos, poderão ser utilizados exclusivamente nas deduções onde diferenças finitas também poderiam ser usadas, tornando

supérflua a forma diferencial da primeira lei. Outras consequências da citada omissão são diversos equívocos, freqüentes na literatura. Por outro lado, o significado da desigualdade de Clausius envolve uma polêmica ainda tão irresoluta quanto logo após a sua publicação, ocorrida em 1862. Estes fatos motivam o objetivo proposto.

\* Autor para contato

## Introdução

---

O princípio de conservação da energia pode ser enunciado:

*“Energia não se cria, nem se destrói, só se transforma entre as suas diversas formas”.*

Este princípio é atribuído a James Prescott Joule (1818-89). Mas, sob esta forma atual, na verdade ele consiste numa generalização do fenômeno demonstrado por Joule, por meio de variados experimentos realizados entre 1843 e 1847. De fato, Joule provou que calor e trabalho são uniforme e universalmente interconvertíveis. Costuma-se tomar o artigo de Nicolas Leonard Sadi Carnot (1796-1832), publicado em 1824 [1], como o marco inicial da termodinâmica, embora existam textos do século XVIII que poderiam ser considerados como precursores desta ciência. Porém, antes das pesquisas de Joule e dos outros fundadores, efetuadas a partir de meados do século XIX, talvez a termodinâmica ainda não pudesse ser considerada uma ciência [2].

Por outro lado, o princípio de conservação da matéria pode ser enunciado:

*“Matéria não se cria, nem se destrói, só se transforma entre as suas diversas formas”.*

A primeira versão deste outro princípio é devida a Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794), considerado o pai da química moderna. Pode-se entender matéria como massa e esta última como uma forma de energia, mas este entendimento amplo do princípio de conservação da energia permite que matéria seja criada e destruída, portanto não reflete o princípio de conservação da matéria. A termodinâmica usual se restringe a experiências onde os dois princípios são ambos válidos, independentemente da massa ser, ou não, considerada uma forma de energia. Portanto, usualmente esta ciência se restringe a experiências onde massa não se transforme em energia (ou em outros tipos de energia, conforme o enfoque) e vice-versa. *No presente texto esta restrição é imposta, ficando desde já subentendida.*

## A energia de corpo rígido e o trabalho

---

Imagine-se um corpo formado sempre pelas mesmas partículas, as quais sejam imutáveis sob todos os aspectos e se encontrem imersas em vácuo. Imponha-se que as posições e orientações relativas destas partículas sejam inalteráveis, mas que o corpo, como um todo, possa movimentar-se. Um corpo assim definido é chamado *corpo rígido* e o seu conteúdo energético é denominado *energia de corpo rígido*. A velocidade com que qualquer corpo rígido troca energia com o seu exterior, num determinado instante grafado  $t$ , é a *potência calorífuga*<sup>1</sup>  $\dot{W}(t)$  cuja integral, referente a um intervalo temporal  $\Delta t$ , é o *trabalho*  $\Delta W$ .

Forças mecânicas, ao agir sobre um corpo, podem deformá-lo somente, apenas alterar o seu momento linear, só modificar o seu momento angular ou, simultaneamente, efetuar mais do que uma destas ações. As mesmas forças, ao atuar sobre um corpo rígido, não o podem deformar. Analogamente, um campo elétrico, ao agir sobre um corpo, pode nele só produzir um fluxo de corrente elétrica, só alterar o seu momento linear, só alterar o seu momento angular ou, simultaneamente, efetuar mais do que uma destas ações. O mesmo campo, ao atuar sobre um corpo rígido, não pode nele produzir um fluxo de corrente elétrica. Nos dois exemplos, os efeitos possíveis são mais restritos num corpo rígido do que num corpo qualquer, mas não são necessariamente inexistentes num corpo rígido. Por isto, as transmissões de energia mecânica e elétrica, entre um corpo e o seu exterior, são exemplos da troca energética chamada trabalho.

## A energia interna e o calor

---

Suponha-se que sejam retiradas tanto as restrições de haver uma quantidade fixa de partículas e delas serem imutáveis, como a exigência destas partículas apresentarem posições e orientações relativas inalteráveis. Mantenha-se, apenas, a proibição de que ocorra troca de massa entre o corpo e o seu exterior. Como efeito deste abrandamento das limitações impostas ao corpo, a constante aditiva que definia o valor do conteúdo energético dele, em relação a alguma energia referencial, separa-se na soma de energias

---

<sup>1</sup> Conforme o Dicionário Aurélio Básico da Língua Portuguesa, o adjetivo calorífugo significa “que evita o calor”, tendo como antônimo calorífero ou calorífero, que significa “que tem ou produz calor”. Estes termos foram preferidos para qualificar o tipo de potência porque, neste texto, o adjetivo térmico referir-se-á exclusivamente à temperatura, nunca ao calor.

variáveis, que inexistiam no corpo rígido, com uma nova constante.

No instante  $t$ , a soma dos valores destas energias variáveis, que inexistiam no corpo rígido, é simbolizada  $U(t)$  e denominada energia interna do corpo, naquele momento. A presença destas variáveis adicionais, no conteúdo energético do corpo, permite que este absorva e emita para o seu exterior formas de energia cuja transmissão era vedada ao corpo rígido. No instante  $t$ , a velocidade com que ocorre esta troca é a *potência calorífica*  $\dot{Q}(t)$  cuja integral, referente a um intervalo temporal  $\Delta t$ , é o calor  $\Delta Q$ .

Se um corpo rígido fixo no espaço separar totalmente dois gases rarefeitos em temperaturas diferentes, nenhuma troca energética ocorrerá, enquanto que troca energética acontecerá se, ao invés de um hipotético corpo rígido fosse utilizado qualquer corpo real, igualmente fixo. O corpo real consegue absorver energia do gás mais quente e, como esta absorção não pode ocorrer no corpo rígido, tal energia é um calor. Ao absorver calor, o corpo real aumenta a sua energia interna, a qual, porém, diminui por meio da emissão de calor para o gás mais frio e da emissão de trabalho que acompanha a expansão térmica ocorrida no corpo real.

Analogamente, um corpo rígido não consegue absorver ou emitir uma radiação eletromagnética, ao contrário de um corpo real. Tal absorção de energia é um calor, que o corpo real pode emitir como trabalho e como calor. Estes dois exemplos confirmam que a energia de corpo rígido altera-se por meio de absorção ou emissão de trabalho apenas, enquanto que a energia interna pode ser alterada pela absorção e pela emissão tanto de trabalho como de calor.

A energia interna de um corpo é a energia cinética e potencial dos movimentos que suas partículas efetuam, ao mudar distâncias e ângulos que entre si apresentam, sem modificar os momentos linear e angular do corpo como um todo, somada às energias internas de todas estas partículas. Mas as energias internas das partículas dependem do modelo microscópico adotado para representar o corpo. De fato, a existência de sub-partículas dentro das partículas, de partículas ainda menores, dentro das sub-partículas etc. é considerada, ou não, dependendo do modelo usado para descrever as partículas, o mesmo evidentemente ocorrendo em relação às energias referentes a estes constituintes das partículas. Por exemplo, supondo uma substância de estrutura molecular e dependendo do nível de refinamento do modelo adotado, a energia interna das partículas pode considerar energias vibracionais,

rotacionais, eletrônicas, nucleares, relativísticas etc.

O modelo microscópico mais simples possível é o que considera exclusivamente a translação dos centros de massa sempre das mesmas partículas, as quais são imutáveis sob todos os aspectos, encontram-se imersas em vácuo e são não interagentes, a não ser por meio de choques totalmente elásticos. À medida que aumentar a distância média entre as partículas, logo diminuir a razão entre o volume ocupado pelas partículas e o volume do corpo, o modelo microscópico proposto tornar-se-á cada vez mais coerente com a extrapolação experimental denominada equação dos gases perfeitos.

Portanto, o modelo microscópico mais simples possível nunca é exatamente obedecido pela natureza, mas, à medida que um gás se tornar mais rarefeito, o seu comportamento será mais bem descrito por este modelo. De acordo com tal modelo, a energia interna do corpo é a soma das energias cinéticas translacionais dos centros de massa das partículas, referentes a todos os movimentos que não alterem os momentos linear e angular do corpo como um todo.

Para que a teoria termodinâmica seja aplicável a um corpo, entre outras exigências ele precisa ser considerado um meio contínuo. Impostas tais exigências, o corpo será denominado sistema. Não se pode, por exemplo, definir energia interna molar, temperatura ou densidade em todos os pontos de um meio descontínuo. Por isto, *a partir daqui não mais será utilizado o substantivo corpo, a não ser na expressão energia de corpo rígido*, energia esta desconsiderada pela termodinâmica. Para um sistema, para o modelo microscópico mais simples possível e a menos de fatores de proporcionalidade universais, a energia interna molar em um ponto é a sua temperatura absoluta e, também, é o produto da pressão  $P$  pelo volume molar  $V_m$ , naquele ponto. Portanto, para este modelo microscópico o zero de energia interna ocorre no zero absoluto de temperatura.

Para outros modelos microscópicos, que melhor refletem a realidade da natureza, o produto da pressão pelo volume molar não é mais uma medida da energia interna molar do sistema, mas a temperatura absoluta continua sendo, embora não mais através de um simples fator de proporcionalidade. Por isto, não se pode garantir que o zero de energia interna corresponda ao zero absoluto de temperatura. Mas esta indefinição, quanto ao valor da energia interna no zero absoluto de temperatura, em nada prejudica à termodinâmica, que trabalha só com diferenças de energia interna. Logo, pode-se fixar um referencial qualquer, convenientemente escolhido, como zero de energia interna.

## A primeira lei da termodinâmica

Para a termodinâmica, um sistema necessariamente é um meio contínuo e já foi matematicamente demonstrado [3] que, num meio contínuo isolado, nem a energia interna se pode transformar em energia de corpo rígido, nem o vice-versa pode ocorrer. Isto indica que toda alteração no valor da energia interna de um sistema só pode ser causada por trocas energéticas com o seu exterior. Supondo um sistema que não troque massa com o seu exterior e que mantenha constante a sua energia de corpo rígido (*a partir deste ponto do texto estas duas restrições também são exigidas, em adição à apresentada no fim da Introdução, ficando desde já subentendidas*), tem-se a primeira lei da termodinâmica [4]:

$$\dot{U}(t) = \dot{W}(t) + \dot{Q}(t) \quad \text{equação 1}$$

Esta igualdade informa que a velocidade de alteração da energia interna do sistema, no instante  $t$ , é a soma das potências calorífica e calorífera trocadas entre o sistema e o seu exterior, naquele momento.

Num sistema isolado, portanto, para todo instante  $t$  tem-se  $\dot{U}(t)=0$ , o que indica que a energia interna de um sistema isolado não se altera no tempo. Esta característica do sistema isolado é uma forma mais tradicional de enunciar a primeira lei do que a eq. (1). Outra forma mais tradicional do que a eq. (1) pode ser conseguida integrando-se esta equação sobre um intervalo temporal  $\Delta t$ . Obtém-se, assim:

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q \quad \text{equação 2}$$

Na eq. (2),  $\Delta U$  é a variação de energia interna ocorrida no intervalo temporal  $\Delta t$ , enquanto que  $\Delta W$  e  $\Delta Q$  são respectivamente o trabalho e o calor trocados durante o mesmo intervalo temporal. Como a eq. (2) é consequência matemática da eq. (1), mas a eq. (1) só será consequência matemática da eq. (2) se for adicionalmente informado que as funções  $U=U(t)$ ,  $W=W(t)$  e  $Q=Q(t)$  são diferenciáveis no intervalo temporal a que se refere a eq. (2), a eq. (1) é uma forma mais compacta de enunciar a primeira lei do que a eq. (2).

Esta, porém, não é a única razão para se preferir a eq. (1), para representar a primeira lei da termodinâmica. Já foram ressaltados [5-6] a inutilidade e os equívocos provenientes do uso da eq. (2) para dela se extrair, sem que as equações definidoras dos diferenciais sejam apresentadas, a expressão diferencial. Evidentemente, a preferência pela eq. (1) evitaria tais equívocos, porque ela

é igual à informação completa:

$$dU = dW + dQ \quad \text{equação 3}$$

sendo  $dU = \dot{U}(t)dt$ ,  $dW = \dot{W}(t)dt$  e  $dQ = \dot{Q}(t)dt$  e são as equações definidoras dos diferenciais. De fato:

1. Fornecer as equações definidoras dos diferenciais equivale a informar que são diferenciáveis as funções  $U=U(t)$ ,  $W=W(t)$  e  $Q=Q(t)$  mas isto, conforme já colocado, junto com a eq. (2) produz a eq. (1).
2. As equações definidoras, junto com  $dU = dW + dQ$  [ao invés de junto com a eq. (2)], também produzem a eq. (1), porque a substituição das primeiras na segunda gera o produto da eq. (1) por  $dt$ .

## A redistribuição da energia interna

Um sistema que, em determinado instante, em todos os seus pontos apresente o mesmo valor para a temperatura, é chamado *termicamente homogêneo* no momento considerado. Quando um sistema for termicamente homogêneo e somente neste caso, existirá uma *temperatura do sistema*, ao invés de uma faixa de temperaturas. Um *processo* é uma seqüência temporal de *estados* do sistema, denominando-se estado a um conjunto de informações suficiente para descrever completamente o sistema, em um determinado instante, sob o aspecto termodinâmico. Se um processo for uma seqüência de estados todos eles termicamente homogêneos, ter-se-á um *processo termicamente homogêneo*. A homogeneidade térmica do processo não implica em que o valor da temperatura do sistema seja temporalmente imutável, ao longo do processo. Mas, se isto acontecer, afirmar-se-á que o processo é *isotérmico*.

Em qualquer instante  $t$ , a informação estrutural faltante ao sistema, ou entropia do sistema [7], altera-se conforme a velocidade  $\dot{S}=\dot{S}(t)$ , onde  $S$  representa o valor da entropia. A velocidade de alteração da informação estrutural faltante corresponde uma velocidade de redistribuição da energia interna do sistema, redistribuição esta que pode ocorrer entre as diversas formas de energia interna de que o sistema disponha e, também, entre diferentes regiões espaciais do sistema.

Num processo termicamente homogêneo, a razão entre as velocidades de redistribuição da energia interna do sistema e de alteração da informação estrutural faltante,



correspondentes a um mesmo instante  $t$ , chama-se temperatura absoluta do sistema, a qual é simbolizada  $T$ . Aliás, esta é uma das definições alternativas para temperatura absoluta e homogeneidade térmica: um sistema é termicamente homogêneo, em determinado instante, quando a citada razão é igual em todos os seus pontos, naquele momento. Portanto, num processo termicamente homogêneo a velocidade de redistribuição da energia interna do sistema, no instante  $t$ , é dada por  $T\dot{S}(t)$ . Isto indica que apenas no zero absoluto a informação estrutural faltante poderia ser alterada, sem que houvesse redistribuição da energia interna.

Como em cada ponto a temperatura absoluta é, também, uma medida da energia interna molar naquele ponto, num processo termicamente homogêneo a energia interna molar do sistema, no instante  $t$ , é uma medida da razão entre as velocidades de redistribuição da energia interna e de alteração da informação estrutural faltante, naquele mesmo momento. Portanto, a uma maior energia interna molar corresponde uma maior redistribuição de energia interna, para a mesma alteração da informação estrutural faltante. Para um gás perfeito, apenas a uma energia interna molar nula corresponderia a possibilidade de alterar a informação estrutural faltante, sem que houvesse redistribuição da energia interna.

## A desigualdade de Clausius

Num instante  $t$  pertencente a um processo termicamente homogêneo, a velocidade  $T\dot{S}(t)$  de redistribuição da energia interna do sistema, correspondente à velocidade  $\dot{S}(t)$  de alteração da informação estrutural faltante naquele momento, é uma cota superior mínima da potência calorífera  $\dot{Q}(t)$  trocada entre o sistema e o exterior, no citado instante. Pode-se, então, escrever [8]:

$$\dot{Q}(t) \leq T\dot{S}(t) \quad \text{equação 4}$$

A eq. (4) é a desigualdade de Clausius, escrita em termos de derivadas temporais.

Lembrando que potências emitidas são negativas, enquanto que potências absorvidas pelo sistema são positivas, a desigualdade de Clausius indica que, em todo instante pertencente a um processo termicamente homogêneo:

1. O módulo  $|\dot{Q}(t)|$  da potência calorífera emitida

não é menor do que o módulo  $|T\dot{S}(t)|$  da velocidade de redistribuição da energia interna no sistema, velocidade esta correspondente a um módulo  $|\dot{S}(t)|$  de velocidade de ganho de informação estrutural, naquele momento [ou de perda de informação estrutural faltante, logo  $\dot{S}(t) < 0$ ].

2. A potência calorífera absorvida  $\dot{Q}(t)$  não é maior do que a velocidade  $T\dot{S}(t)$  de redistribuição da energia interna no sistema, velocidade esta correspondente à velocidade  $\dot{S}(t)$  de perda de informação estrutural, naquele momento [ou de ganho de informação estrutural faltante, logo  $\dot{S}(t) > 0$ ]

Portanto, de acordo com a desigualdade de Clausius, para que um sistema sob processo termicamente homogêneo consiga ganhar informação estrutural, ele precisa emitir calor em quantidade não inferior à quantidade de energia que deve ser redistribuída, para que tal ganho ocorra. Por outro lado, a absorção de calor produz uma perda de informação estrutural não inferior à que corresponde a uma redistribuição de energia igual ao calor absorvido. Logo, se um processo termicamente homogêneo, mas não isotérmico no zero absoluto, ocorrer em sistema isolado, tal sistema não poderá ganhar informação estrutural, mas poderá perdê-la, porque a desigualdade de Clausius permite que isto ocorra sem absorção de calor.

## A entalpia

A homogeneidade bária é definida de forma análoga à homogeneidade térmica. De fato, um sistema que, em determinado instante, em todos os seus pontos apresente o mesmo valor para a pressão, é chamado *baricamente homogêneo* no momento considerado. Quando um sistema for baricamente homogêneo e somente neste caso, existirá uma pressão do sistema, ao invés de uma faixa de pressões. Se um processo for uma seqüência de estados todos eles baricamente homogêneos, ter-se-á um *processo baricamente homogêneo*. A homogeneidade bária do processo não implica em que o valor da pressão do sistema seja temporalmente imutável, ao longo do processo. Mas, se isto acontecer, afirmar-se-á que o processo é *isobárico*.

Suponha que as paredes que delimitam o sistema (as paredes pertencem ao exterior do sistema) sobre ele exerçam uma pressão  $P$ , igual em todos os pontos da superfície interna (em contato com o sistema) das mesmas, pressão esta que costuma ser qualificada como do exterior ou de oposição. Exija-se que os dois estados terminais do processo (estados

inicial e final) sejam baricamente homogêneos e que, durante todo o processo, seja constante e igual à pressão do sistema nos estados terminais. Tal processo pode ser chamado *processo sob pressão constante*, analogamente denominando-se ao sistema. Evidentemente, um processo sob pressão constante tanto pode ser isobárico, como pode nem sequer ser baricamente homogêneo.

A potência calorífuga pode ser subdividida em diversas parcelas, de acordo com o tipo de potência calorífuga transferida, o mesmo evidentemente ocorrendo com o trabalho. O tipo de potência calorífuga mais mencionado nos livros de termodinâmica é o que envolve alteração no volume do sistema, podendo ser chamado *potência volumétrica*. Seu valor é dado por  $\dot{W}_{vol} = -P'\dot{V}$ . Logo, num processo sob pressão constante o trabalho volumétrico pode ser escrito:

$$\Delta W_{vol} = \int_{V_i}^{V_f} -P'\dot{V}dt = -P'(V_f - V_i) = -(P_f V_f - P_i V_i) = -\Delta(PV)$$

Como conseqüência, em tal processo a eq. (2) assume a forma específica:

$$\Delta(U+PV) = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta W - [-\Delta(PV)] + \Delta Q = \Delta W_{nv} + \Delta Q \quad \text{equação 5}$$

$$\text{onde } \Delta W_{nv} = \Delta W - \Delta W_{vol} = \Delta W - [-\Delta(PV)].$$

Num processo isobárico  $\dot{W}_{vol} = -P'\dot{V}$ , porque  $P'=P$  durante todo o tempo de existência do processo, inclusive nos seus estados terminais. Logo, definindo  $\dot{W}_{nv} = \dot{W} - \dot{W}_{vol} = \dot{W} - (-P'\dot{V})$ , num processo isobárico tem-se  $\dot{W}_{nv} = \dot{W} + P\dot{V}$ . Adicionando  $\dot{Q}$  a ambos os membros desta última igualdade, usando a eq. (1) e lembrando que num processo isobárico  $\frac{d(PV)}{dt} = P\dot{V}$ , porque  $P$  é uma constante, para tal processo obtém-se:

$$\frac{d(U + PV)}{dt} = \dot{W}_{nv} + \dot{Q} \quad \text{equação 6}$$

Enquanto que a eq. (5) refere-se a processos sob pressão constante, o que inclui processos isobáricos, a eq. (6) pode ser aplicada exclusivamente a processos isobáricos, portanto é muito mais restritiva.

Nas eqs. (5) e (6),  $U+PV$  é uma energia cuja variação, entre os estados terminais do processo, é igual à variação de energia interna subtraída da parcela desta variação que foi causada pelo trabalho volumétrico ocorrido durante o processo. Portanto, para um processo sob pressão

constante pode-se criar uma energia interna substitutiva, denominada *entalpia* e grafada  $H=U+PV$ , cuja variação desconsidere a variação de energia interna causada pelo trabalho volumétrico. Energias substitutivas análogas podem ser criadas para todos os tipos de trabalho. De fato, para o tipo de potência calorífuga dado por  $y'\dot{x}$ , num processo sob  $y'$  constante a energia  $U-xy$  apresenta variação que desconsidera a variação de energia interna causada pelo trabalho  $\int_{x_i}^{x_f} y'\dot{x}dt = \Delta(yx)$ .

## As energias de Helmholtz e de Gibbs

A diferença  $U-TS$ , de acordo com o colocado no parágrafo anterior, seria uma energia cuja variação, num “processo sob temperatura constante” (definido analogamente ao processo sob pressão constante), desconsideraria a variação

de energia interna causada pelo “trabalho”  $\int_{S_i}^{S_f} T'\dot{S}dt = \Delta(TS)$ , onde  $T'\dot{S}$  seria uma “potência calorífuga” e  $T$  seria a “temperatura do exterior”. A “potência calorífuga”  $T'\dot{S}$ , porém, inexistente, bem como o “trabalho” que lhe corresponderia, porque  $\dot{Q} \neq T'\dot{S}$ . Aliás, esta desigualdade é uma das razões porque  $\dot{Q}$  não é algum tipo de potência calorífuga e  $U-TS$  não pode ser interpretado em analogia ao colocado no parágrafo anterior. Portanto, ao contrário do que ocorre para as potências calorífugas, o conceito de “temperatura do exterior”, logo também o de “processo sob temperatura constante”, são *desnecessários para a termodinâmica*.

Entretanto, a derivada temporal do produto  $TS$  se reduz a  $\frac{d(TS)}{dt} = T\dot{S}$ , num processo isotérmico, porque  $T$  é uma constante. Logo, no instante  $t$  de um processo isotérmico tem-se  $\frac{d(U-TS)}{dt} = \dot{U} - T\dot{S}$ , que é a velocidade  $\dot{U}(t)$  de alteração da energia interna, subtraída da velocidade  $T\dot{S}(t)$  de redistribuição da mesma energia, esta última correspondente à velocidade  $\dot{S}(t)$  de alteração da informação estrutural faltante no sistema, naquele momento. A eq. (4) indica que  $-T\dot{S} \leq -\dot{Q}$ , logo  $\dot{U} - T\dot{S} \leq \dot{U} - \dot{Q}$  ou, usando a eq. (1),  $\dot{U} - T\dot{S} \leq \dot{W}$ . Portanto, num processo isotérmico tem-se:

$$\frac{d(U - TS)}{dt} \leq \dot{W} \quad \text{equação 7}$$

cuja integral temporal é  $\Delta(U-TS) \leq \Delta W$ . Somando-se  $P\dot{V}$  a ambos os membros da eq. (7) e lembrando que, para um processo isobárico,  $\frac{d(PV)}{dt} = P\dot{V}$  e  $\dot{W}_{nv} = \dot{W} + P\dot{V}$ , para um processo *isotermobárico* (isotérmico e isobárico conjuntamente) tem-se

$$\frac{d(U - TS + PV)}{dt} \leq \dot{W}_{nv} \quad \text{equação 8}$$

cuja integral temporal é  $\Delta(U-TS+PV) \leq \Delta W_{nv}$ .

Suponha-se, agora, um processo cujos estados terminais sejam termicamente homogêneos e apresentem a mesma temperatura. Considere-se que sempre exista um imaginário processo isotérmico interligando tais estados. Evidentemente, o valor  $\Delta(U-TS)$  será o mesmo para o processo original e para o imaginário processo isotérmico. Por outro lado, para o processo original o valor  $\Delta W$  é uma soma de integrais do tipo  $\int_{x_i}^{x_f} y' \dot{x} dt$ , onde  $y'$  é uma grandeza exterior ao sistema e  $\dot{x}$  é a derivada temporal de uma propriedade extensiva (como volume, carga elétrica etc.) do sistema. Por causa destas características de  $y'$  e  $\dot{x}$ , o imaginário processo isotérmico sempre poderá apresentar um valor  $\Delta W$  igual ao do processo original.

Deste modo, chega-se à conclusão que não apenas em processos isotérmicos, mas em qualquer processo cujos estados terminais sejam termicamente homogêneos e apresentem a mesma temperatura (o que inclui processos isotérmicos), ter-se-á:

$$\Delta(U-TS) \leq \Delta W \quad \text{equação 9}$$

Mas, assim como para um processo sob pressão constante a eq. (2) transforma-se na eq. (5), demonstração análoga mostra que, num processo sob pressão constante e cujos estados terminais sejam termicamente homogêneos e apresentem a mesma temperatura, a eq. (9) assume a forma específica:

$$\Delta(U-TS+PV) \leq \Delta W_{nv} \quad \text{equação 10}$$

Portanto, não apenas em processos isotermobáricos a eq. (10) é válida. Por outro lado, a eq. (8) pode ser usada exclusivamente em processos isotermobáricos, assim com a eq. (7) refere-se somente a processos isotérmicos. Estas últimas são, portanto, respectivamente muito mais restritivas do que as correspondentes equações integradas (10) e (9).

Definam-se, então, as energias de Helmholtz  $A=U-TS$  e

de Gibbs  $G=U-TS+PV=A+PV=H-TS$ . A importância da energia de Helmholtz está no fato de que a sua variação é uma cota inferior máxima para o trabalho que o sistema troque com o ambiente, num processo que apresente estados terminais termicamente homogêneos na mesma temperatura. Analogamente ao que acontece ao se passar de energia interna para entalpia, quando o processo com estados terminais termicamente homogêneos na mesma temperatura ocorrer sob pressão constante, pode-se criar uma energia de Helmholtz substitutiva, denominada energia de Gibbs. Evidentemente, em tal processo a variação de energia de Gibbs desconsidera a variação de energia de Helmholtz causada pelo trabalho volumétrico.

## Conclusão

As eqs. (5), (9) e (10) exigem, para os estados terminais dos respectivos processos a que se referem, condições que não são exigidas para os estados intermediários destes mesmos processos. Isto indica que o exigido por cada uma destas três equações, para o intervalo temporal correspondente aos estados terminais considerados, não é exigido para subintervalos deste intervalo. Por exemplo, a eq. (5) exige que  $\Delta H = \Delta W_{nv} + \Delta Q$  para o intervalo temporal correspondente aos estados terminais do processo, mas não exige que isto ocorra para subintervalos referentes a estados intermediários do mesmo processo. Analogamente acontece para as eqs. (9) e (10).

Por outro lado, a eq. (2) não envolve nenhuma exigência específica para os estados terminais do processo a que se refere. Isto indica que o exigido por esta equação, para o intervalo temporal correspondente aos estados terminais considerados, também é exigido para todo subintervalo deste intervalo, embora não se aplique a uma quantidade contável de instantes pertencentes ao citado intervalo (um intervalo de tempo, por menor que seja, sempre contém um conjunto contínuo de instantes). Para que se aplique, também, a todos os instantes deste intervalo, deve-se exigir, adicionalmente à eq. (2), que as funções  $U=U(t)$ ,  $W=W(t)$  e  $Q=Q(t)$  sejam diferenciáveis no mencionado intervalo, o que equivalente a se impor a eq. (1), conforme já comentado.

A eq. (1), portanto, é uma exigência muito mais forte do que a eq. (2). Mas, ao contrário das eqs. (6), (7) e (8), que também são exigências muito mais fortes do que as respectivas equações integradas (5), (9) e (10), a eq. (1)

aplica-se exatamente aos mesmos processos reais aos quais a eq. (2) se refere. A eq. (1) é preferível à eq. (2), porque somente a primeira reflete a plena exigência da lei natural. Evidentemente, a eq. (3) pode ser escolhida, em substituição à eq. (1), desde que as equações definidoras dos diferenciais, que ela inclui, não sejam esquecidas.

Por outro lado, as eqs. (6), (7) e (8), embora muito úteis, são menos abrangentes do que as correspondentes equações integradas e refletem processos limites, que são irrealizáveis na prática. Apenas para estes processos limites as condições exigidas para os intervalos temporais referentes aos estados terminais das eqs. (5), (9) e (10), serão também satisfeitas nos subintervalos destes intervalos, ao contrário do que ocorre para a eq. (2).

A desigualdade de Clausius [eq. (4)] não é equivalente à segunda lei da termodinâmica para sistemas isolados [7], porque a primeira exige só homogeneidade térmica, inexistência de troca de massa com o exterior e manutenção da energia de corpo rígido, enquanto que a segunda precisa apenas de isolamento. Em termos de utilidade prática, a eq. (4), junto com as suas conseqüências, é muito mais importante do que o enunciado da segunda lei para sistemas isolados. As eqs. (7-10) são, apenas, as conseqüências da eq. (4) que costumam ser primeiramente deduzidas. A partir das eqs. (7-10) e do conceito de grau de avanço, a teoria do equilíbrio químico é construída. Pode-se afirmar que toda a termodinâmica química se baseia nas eqs. (1) e (4). Por isto, elas podem ser consideradas *duas expressões fundamentais para a termodinâmica*.

of Heat Engines - Rigorously Constructed upon the Foundations Laid by S. Carnot and F. Reech; Springer-Verlag: New York, 1988.

5. **Moreira, N.H.; Bassi, A. B. M. S.** Sobre a Primeira Lei da Termodinâmica, *Quím. Nova*, 2001, 24: 563-567.
6. **Bassi, A. B. M. S.** Matemática e Termodinâmica, Chemkeys 2005.
7. **Bassi, A. B. M. S.** Entropia e Energias de Helmholtz e de Gibbs, Chemkeys 2005.
8. **Truesdell, C. A.** Rational Thermodynamics; Springer-Verlag: New York, 1984.

## Referências Bibliográficas

---

1. **Carnot, N. L. S.** Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu et sur les Machines propres à Développer cette Puissance; Bachelier: Paris, 1824.
2. **Truesdell, C. A.** The Tragicomical History of Thermodynamics: 1822—1854; Springer-Verlag: New York, 1980.
3. **Silhavý, M.** Mass, internal energy, and Cauchy's equations of motion in frame-indifferent thermodynamics, *Arch. Rat. Mech. An.*, 1989, 107: 1-22.
4. **Truesdell, C. A.; Bharatha, S.** The Concepts and Logic of Classical Thermodynamics as a Theory