

30
1992
T
T

António Domingos Heitor da Silva Reis

FORMALISMO TERMODINÂMICO
COM BASE
NOS PARÂMETROS CRÍTICOS

*COM APLICAÇÃO AO ESTUDO DAS CAPACIDADES TÉRMICAS
E DOS PROCESSOS IRREVERSÍVEIS*



56 595

*Dissertação apresentada à Universidade de Évora
para obtenção do grau de Doutor em Física
especialidade de Energética.*

Évora - 1992

1992
Heitor

Para a minha amiga de sempre, NATÁLIA.

Para os meus amigos e companheiros

nas venturas e aventuras de todos os dias,

TSRSYA

ANTÉS

LAOLA

Nota Prévia

A consistência intrínseca e extrínseca do formalismo de uma teoria física tem algo de profundamente fascinante e misterioso. A Termodinâmica, como teoria abrangente da realidade física, desde sempre chamou a minha atenção, como vem chamando a de gerações de físicos, desde que se constituiu como teoria axiomática. O trabalho ora apresentado resultou, talvez menos de um esforço, talvez mais de um gozo pessoal em explorar as harmonias intrínsecas ao formalismo e de redescobrir o conhecimento a partir de um novo referencial. Não pretende ser uma obra acabada, definitiva. Há fragilidades mais ou menos evidentes e há que confessar que, após terminar a escrita, se começou a desenvolver em mim, a ideia de reescrever algumas passagens. Tenho, porém, consciência que tal processo não eliminaria a insatisfação que resulta de algo mais profundo : nada é definitivo, tudo continua em questão e há que definir etapas : parar por uns momentos. É o resultado de uma dessas etapas que exponho à vossa consideração.

É verdade antiga que "nenhum homem é uma ilha". Muitas pessoas contribuíram de diversos modos para este trabalho.

Quero agradecer muito especialmente ao Professor RUI NAMORADO ROSA que supervisionou o presente trabalho pelo aconselhamento, estímulo e amizade que sempre me manifestou.

Beneficiei, igualmente, de discussões com colegas do Departamento de Física, particularmente com o Professor LEITE VIDEIRA a quem agradeço bem como a todos os colegas do Departamento pela amizade e companheirismo de que me rodearam.

Ao Professor AUGUSTO FITAS um forte abraço, pelo companheirismo e disponibilidade que manifestou ao iniciar-me no processador de texto que permitiu a edição do presente trabalho.

ÍNDICE

Introdução

I.1 - Um pouco de filosofia	1
I.2 - Fenomenologia e Axiomática em Termodinâmica	2
I.3 - Variáveis holónomas e não holónomas	5
I.4 - Objectivo do presente estudo	7

Cap. I - Axiomática e formalismo matemático

1.1 - Postulados	9
1.2 - Homogeneidade do sub-espaço \mathcal{Z}	10
1.3 - Invariância aditiva	12
1.4 - Espaços vectoriais \mathcal{U} e \mathcal{V}	16
1.5 - Bases covariantes e contravariantes de \mathcal{U} e \mathcal{V}	17
1.6 - O sub-espaço $\mathcal{Z}^{(3)}$ descrito nas suas coordenadas geodésicas	22
1.7 - Tensor de curvatura do sub-espaço $\mathcal{Z}^{(3)}$	29
1.8 - Transformações de Legendre em \mathcal{U}	30
1.9 - Isolinhas A_i^i e ponto crítico de $\mathcal{Z}^{(3)}$	32

Cap. II - O espaço termodinâmico $\mathcal{F}^{(4)}$

2.1 - Os sub-espaços dos estados de equilíbrio	39
2.2 - Situações de não-equilíbrio	43
2.3 - Energia interna e entropia no Universo	47
2.4 - O sub-espaço dos estados de equilíbrio $\mathcal{S} \subset \mathcal{F}^{(4)}$. Coordenadas geodésicas	48

2.5 - Relações diferenciais entre variáveis extensivas e intensivas	51
2.6 - Simetria dos símbolos de Christoffel e relações de Maxwell	53
2.7 - Conexão formalismo-experimentação	54
2.8 - Transições de fase e ponto crítico	58
2.9 - Referencial experimental e referencial próprio de uma substância	65

Cap. III - Capacidades térmicas e transições de fase de segunda espécie

3.1 - Capacidade térmica a volume constante	68
3.2 - Confronto com resultados experimentais	69
3.2 a) fases líquidas	70
3.2 b) fases sólidas	70
3.3 - Transformações de simetria, volume acessível e transições de fase de segunda espécie	71
3.4 - C_V das fases sólidas — Transições para fases supercondutoras	73
3.5 - Lei de Debye e capacidades térmicas a muito baixas temperaturas	75
3.6 - Capacidades térmicas dos gases	76

Cap. IV - Processos irreversíveis

4.1 - Formulações do problema da irreversibilidade	83
4.2 - Equações gerais e casos particulares de processos irreversíveis	85
4.3 - Fluxos e forças generalizadas	90
4.3 a) Lei de Fourier	90
4.3 b) Lei de Poiseuille	91
4.3 c) Leis de Fick e de Ohm	92

4.4 - Acoplamento de fluxos	94
4.4 I - Efeitos termo-eléctricos	95
4.4 Ia) Efeito de Joule	96
4.4 Ib) Efeito de Thomson	97
4.4 Ic) Efeito de Peltier	97
4.4 II - Efeitos termo-mecânicos	97
4.4 IIa) Efeito termo-mecânico	97
4.4 IIb) Efeito mecano-calórico	99
4.4 IIc) Convecção natural	99
4.4 III - Efeitos termo-difusivos	100
4.5 - Teorema da reciprocidade de Onsager — abordagem termodinâmica	101
4.6 - Supercondutividade e superfluidade	102
4.7 - Processos difusivos	106
4.8 - Teste experimental de uma expressão da condutividade térmica	109
Cap. V - Observações finais e conclusões	
5.1 - Aspectos gerais	113
5.2 - Parâmetros críticos e interacção electromagnética	114
5.3 - Conclusões — síntese sequencial	115
Referências	121
Bibliografia geral	122
Apêndice I	123
Apêndice II	130
Apêndice III	139
Apêndice IV	147

SIMBOLOGIA

simbolos latinos

A_k^i – variável intensiva genérica	n_0 – número de moléculas por un. de volume
\mathcal{A}^j – coeficiente da forma pfaffiana geral	\tilde{N} – Número de Avogadro
c (subscrito) – ref. a variável no pto. critico	P – pressão
c_V – capacidade térmica mássica a volume constante	q – carga eléctrica
C_V – capacidade térmica a volume constante	Q – calor trocado com o exterior
d_e – diâmetro eficaz para a colisão molecular	\dot{Q}_ν – fluxo de calor na direcção ν
$\mathcal{S}^{(3)}$ – espaço dos estados de equilibrio	r – distância intermolecular
f – energia livre de Helmholtz mássica	R_g – constante mássica do gás
F – energia livre de Helmholtz	R_{kin}^j – tensor de curvatura
$F_{\nu k}^j$ – força generalizada na dir. ν (Onsager)	s – entropia mássica
g – aceleração devida ao campo gravitico	S – entropia
g_k^i – tensor da métrica	$\mathcal{Y}_k^{(i)}$ – fonte da prop. X^k
G – energia livre de Gibbs	t – variável tempo
h – entalpia mássica	T – temperatura
H – entalpia	$\mathcal{T}^{(4)}$ – Espaço termodinâmico quadridimensional
H_B – Funcional H de Boltzmann	u – energia interna mássica
J_ν^i – fluxo de X^i na direcção ν	U – energia interna
I – corrente eléctrica total	\mathcal{U} – espaço N-dimensional

SIMBOLOGIA

I_ν – corrente eléctrica na direcção ν	v_ν – velocidade (direcção ν)
k_B – constante de Boltzmann	V – volume
k_t – condutividade térmica	V_e – potencial eléctrico
\bar{l} – livre percurso médio (molecular)	x – variável genérica
L – distância espacial	x^m, z^ν – coordenadas espaciais genéricas
$L_{(j)}^i$ – Transformada de Legendre genérica	X^k – variável extensiva genérica
L_j^{ik} – coeficiente cinético (Onsager)	\hat{X}^k – variável extensiva não invariante aditiva
m – massa da molécula	z – potencial mássico $u-\mu$
M – massa	Z – potencial $U-\mu M$
n – número de moléculas por unidade de massa	\mathcal{Z} – sub-espaco (N-1)-dimensional

simbolos gregos

α – constante (ref. das coord. geodésicas)	Γ_{jk}^i – simbolos de Christoffel
β – constante (ref. das coord. geodésicas)	Ψ^i – funcional $A_k^i \frac{\partial X^k}{\partial \varphi}$
γ – constante (ref. das coord. geodésicas)	ψ – parâmetro no $[0,1]$ (coexist. est. eq.)
δ_k^i – símbolo δ de Kronecker	Π^i – coeficiente $A_k^i (\partial X^k / \partial A_k^i)$
ϵ – constante (potencial de Lennard-Jones)	ρ – massa volúmica (M/V)
μ – potencial químico (mássico)	σ – constante (potencial de Lennard-Jones)
$\vec{\Phi}_j^{(i)}$ – vector de base covariante	Θ_D – temperatura de Debye
$\Phi(r)$ – potencial de Lennard-Jones	Ω^ν – coordenada geodésica

simbolos góticos

U – espaço vectorial definido no espaço afim \mathcal{U}

3 – espaço vectorial definido no espaço afim \mathcal{Z}

X – espaço vectorial gerado pela aplicação da transformação A_k^i em **3**

INTRODUÇÃO

1.1 - Um pouco de filosofia

A nossa capacidade de interactuar com o que nos é exterior permite-nos perceber as modificações que ocorrem nos objectos que conosco interactuam. A essas modificações chamamos fenómenos e a notícia que deles temos através de uma ou mais interacções mediáticas com os nossos órgãos dos sentidos designamo-la por observação. Diremos pois, com Kant, que fenómeno é *"aquilo que percebemos do exterior em função do modo como o percebemos"*.

Desde muito cedo nos apercebemos também, que os fenómenos ocorrem em sequências temporal e espacialmente distribuídas. Dado que não somos auto-suficientes, por razões de sobrevivência, lúdicas ou outras gostamos de aumentar a probabilidade de alguns fenómenos ocorrerem e diminuir a probabilidade de outros também ocorrerem. Começamos então a fazer Ciência, isto é, definimos um conjunto de regras que uma vez estabelecidas certas condições iniciais, permitam prever, com probabilidade aceitável, as sequências temporais e espaciais dos fenómenos.

A Ciência na sua primeira fase é uma empiriologia isto é, consta de um conjunto de regras retiradas da prática e observação directa sem base quantitativa. Numa segunda fase em que seja possível quantificar, isto é, atribuir a cada acontecimento uma medida (espacial, temporal ou outra) em função de padrões previamente estabelecidos e, com isso aumentar significativamente a nossa capacidade de determinação do que nos é exterior, entramos na fenomenologia.

A fenomenologia fornece-nos um conjunto enorme de relações quantitativas mas não nos proporciona uma base para formular a sua inter-relação.

A capacidade que temos de perceber o que é essencial e determinante na produção de seqüências de acontecimentos leva-nos a expurgar o que é acessório e a formar no nosso entendimento uma imagem, uma abstracção - o *conceito*. Podemos agora produzir relações entre conceitos e, atendendo ás propriedades destes, definir *encadeamentos compatíveis*, isto é, partindo de um conjunto inicial definir seqüências (espaciais, temporais ou outras) compatíveis de conceitos. Este jogo tornar-se-á imediatamente útil se descobirmos que, uma vez definida uma relação biunívoca de cada um deles com uma medida sobre o mundo exterior, os encadeamentos compatíveis dos nossos conceitos apresentam igualmente relações biunivocas com as seqüências temporais e espaciais (ou outras) dos acontecimentos. A nossa capacidade de subtrair o mundo exterior ao jogo livre do acaso e de lhe introduzir o nosso arbítrio aumenta enormemente. É a fase da *Ciência Axiomática*.

A *Axiomática* e a *Fenomenologia* coexistem em graus diferentes em todos os ramos da Ciência actual influenciando-se mutuamente. É, no entanto, evidente que as Ciências que conseguiram desenvolver em maior grau as suas Axiomáticas são as que proporcionam ao Homem maiores meios para introduzir o seu arbítrio na Natureza.

1.2 - Fenomenologia e Axiomática em Termodinâmica

A fase fenomenológica da Termodinâmica inicia-se no final do séc. XVIII com a *Teoria do Calórico* e com a percepção da transformação do trabalho em calor (*Rumford* (1798)). Mas foi o desenvolvimento dos conceitos de *entropia* e *irreversibilidade* (*Carnot* (1824), *Clausius* (1865)), do *Princípio da Conservação da Energia* (*Mayer* (1842), *Joule* (1843), *Helmholtz* (1847)) e do estabelecimento da *escala absoluta das temperaturas* (*William Thomson/Lord Kelvin* (1850)) que tornou possível a introdução da quantificação em Termodinâmica. Datam dessa época a maioria das leis fenomenológicas relacionando os fluxos de energia, massa e cargas, com variáveis localmente mensuráveis.

Entretanto, em meados do séc. XIX é desenvolvida uma nova abordagem dos sistemas termodinâmicos a partir dos conceitos da Mecânica e da Estatística - a *Mecânica Estatística*.

Helmholtz, Boltzmann e Maxwell conseguiram, no último terço do séc. XIX uma unificação parcial com a Termodinâmica nomeadamente através dos conceitos de *probabilidade* e *entropia*.

A necessidade de unificação de conceitos dentro da própria Termodinâmica levou ao estabelecimento de Axiomáticas que incorporassem o *Princípio da Conservação da Energia* e as noções de *irreversibilidade* entretanto estabelecidos. Entre estas, aparece a *Axiomática de Gibbs* que fornece a fundamentação mais usual para a derivação das relações termodinâmicas. Esta Axiomática permitiu construir por via dedutiva todo o edifício da Termodinâmica clássica. Ao seu nível explicativo enquadra coerentemente toda a fenomenologia física conhecida até hoje. Os seus conceitos base são os de *Energia Interna* (U), *Entropia* (S), *Volume* (V) e *Massa* (M) e o de *Sistema Termodinâmico* definido pelo conjunto {U,S,V,M}.

São os seguintes os postulados da Axiomática de Gibbs [1]:

I - Um estado de equilíbrio termodinâmico é definido por um certo número j de variáveis extensivas X^1, X^2, \dots, X^j que são diferenciáveis e gozam da propriedade aditiva, isto é, se A e B são dois sistemas termodinâmicos, então

$$(X^i)_A + (X^i)_B = (X^i)_{A \cup B}, \quad A \cap B = \phi$$

II - Existe uma relação fundamental, invertível, entre essas variáveis X^k , de tal modo que só $j-1$ são independentes:

$$X^i = X^i(X^1, \dots, X^{i-1}, X^{i+1}, \dots, X^j) \quad (I.0)$$

III - Os estados de equilíbrio de um sistema são definidos como sendo aqueles em que uma variável particular $X^k = S$ do sistema, chamada entropia, toma o valor

máximo possível quando uma outra propriedade $X^1 = U$,
denominada Energia Interna, tem um valor fixo.

O Axioma III pode ser formulado matematicamente do seguinte modo:

$$(\delta S)_U = 0 \quad ; \quad (\delta^2 S)_U \leq 0 \quad (I.1)$$

A relação com a fenomenologia é assegurada pela aceitação de que $j-1$ variáveis são directa, ou indirectamente mensuráveis por comparação com padrões de medida disponíveis. No entanto é mais fácil a determinação das variações ΔX^k que do valor absoluto das grandezas X^k . Nesse sentido é mais conveniente escrever (I.0) na forma diferencial, usando a convenção de soma dos índices repetidos, que será sempre admitida até indicação contrária:

$$dX^i = \frac{\partial X^i}{\partial X^k} dX^k \quad (I.2)$$

As grandezas

$$A_k^i = \frac{\partial X^i}{\partial X^k} \quad (I.3)$$

designam-se por grandezas intensivas conjugadas das variáveis X^k no esquema da grandeza X^i . A equação (I.7) permite, á parte constantes aditivas reproduzir a relação (I.0) necessitando agora, não dos valores absolutos X^k mas, dos seus diferenciais dX^k . No entanto, nem todos os dX^k são directamente acessíveis á experiência. Esta dificuldade é, em parte, ultrapassada pelo facto de ser possível relacionar alguns A_k^i com resultados experimentais fornecidos por dispositivos adequados. Se o número de variáveis $j=4$ e se identificarmos os X^k do seguinte modo:

$$X^1=U \ ; \ X^2=S \ ; \ X^3=V \ ; \ X^4=M \quad (I.4)$$

e designando T a temperatura absoluta, P a pressão e μ o potencial quimico, a matriz $[A_k^i]$ vem definida por:

$$[A_k^i] = \begin{bmatrix} 1 & T & -P & \mu \\ 1/T & 1 & P/T & -\mu/T \\ -1/P & T/P & 1 & \mu/P \\ 1/\mu & -T/\mu & P/\mu & 1 \end{bmatrix} \quad (I.5)$$

É fácil ver que $[A_k^i]$ pode ser reduzida à matriz identidade e que $\det[A_k^i] = 1$ sendo, portanto, a transformação definida por (I.2) invertível. As grandezas A_k^i não são, em geral, constantes, sendo função dos X^j .

I.3 - Variáveis Holónomas e Não-holónomas

As equações (I.2) e (I.3) são um caso particular da forma pfaiana geral

$$A_k^i dX^k + \mathcal{A}^j dA_j^i = 0, \quad k \neq j \quad (I.6)$$

Esta forma permite definir novas variáveis Y^k . Por exemplo com $i=k$:

$$(dX^k)_{A_l^i} = dY^k = \mathcal{A}^j dA_j^k, \quad j \neq i \quad (I.7)$$

A variável Y^k será holónoma se:

$$\frac{\partial \mathcal{A}^j}{\partial A_m^k} = \frac{\partial \mathcal{A}^m}{\partial A_j^k} \quad (I.8)$$

e, conseqüentemente, (I.7) será integrável.

Formas diferenciais do tipo dY^k ocorrem frequentemente em Termodinâmica para representar determinados processos que poderão conduzir à definição de novos estados de equilíbrio caso Y^k seja holónoma ou, pelo contrário, definir uma multiplicidade de trajectórias não conducentes a

estados de equilíbrio caso Y^k não seja holónoma. Consideremos um caso conhecido:

Como veremos adiante (cap III), $S=S(T,V,M)$, vindo:

$$(dS)_M = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{M,V} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{M,T} dV \quad (I.9)$$

Por outro lado, por (I.2) tem-se:

$$(dU)_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{M,V} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{M,T} dV - PdV \quad (I.10)$$

Designando $Mc_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{M,V}$ e definindo a variável $Y^k = Q$, vem, de (I.7):

$$dQ = Mc_V dT \quad (I.11)$$

Atendendo á definição de P e T (I.5) e ás propriedades das derivadas parciais:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{M,T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{M,V} \quad (I.12)$$

obtem-se de (I.10):

$$dQ = (dU)_{M,V} - T^2 \left(\frac{\partial(P/T)}{\partial T}\right)_{M,V} dV \quad (I.13)$$

A variável Q será holónoma se $\partial(P/T)_{M,V} = 0$ ou

$$P/T = f(M,V) \quad (I.14)$$

e, nesse caso, por (I.11)

$$(dU)_M = Mc_V dT \quad (I.15)$$

As condições (I.14) e (I.15) são equivalentes e definem o sistema gás ideal.

No entanto, a variável Q definida por (I.11), como outras variáveis do mesmo tipo, não são, em geral, holónomas. Estas variáveis são definidas como sendo funções $Q(A_i^i, X^j)$ cuja diferencial adicionada á de uma outra função $W(A_i^i, X^m)$ define uma variável holónoma (vide (I.11)):

$$dX^n = dQ(A_k^i, X^j) + dW(A_l^i, X^p) \quad (I.16)$$

Contudo, algumas variáveis não holónomas podem definir novas variáveis holónomas através da sua multiplicação por um factor apropriado. Consideremos, por exemplo, as eqs. (I.9)-(I.11) que permitem escrever:

$$\frac{dQ}{T} = d(S(M_o, V, T)) - \left(\frac{\partial S(M_o, V, T_o)}{\partial V} \right) dV \quad (I.17)$$

A variável dQ/T que resultou da multiplicação da variável não holónoma dQ pelo factor $1/T$ é, portanto, holónoma.

No que se segue procuraremos estudar as relações entre as variáveis holónomas e a sua importância na formulação dos estados de equilíbrio.

1.4 - Objectivo do presente estudo

No estudo que apresentaremos a seguir procuraremos partir, no fundamental, dos postulados da *Axiomática de Gibbs* para a formulação de um formalismo consistente que permita não só reproduzir as relações termodinâmicas conhecidas, mas também um melhor tratamento dos estados de equilíbrio através da substituição das variáveis extensivas (S, V, M) e das intensivas conjugadas (T, P, μ) por novas variáveis extensivas $(\Omega^s, \Omega^v, \Omega^m)$ e respectivas intensivas conjugadas (α, β, γ) .

No *Cap I* é desenvolvida a base matemática do formalismo sendo apresentados os postulados que o fundamentam e explorada a sua lógica interna sob a forma de *teoremas* e respectivos *corolários*.

O *Cap II* é consagrado á aplicação desse formalismo aos estados de equilíbrio, discutidas as relações fundamentais da Termodinâmica, reproduzidas relações conhecidas entre variáveis extensivas e intensivas e tratada a questão da medida em Termodinâmica. É, igualmente, discutida a coexistência em equilíbrio de dois ou mais estados da mesma substância e relacionadas as constantes (α, β, γ) com os parâmetros críticos do sistema — T_c, P_c, μ_c — e é introduzido o conceito de *Referencial Próprio da Substância* (RPS).

No *Cap III* é determinada uma expressão para a capacidade térmica a volume constante e feita a sua aplicação às fases líquidas e sólidas. É discutido o conceito de *volume acessível* e interpretam-se alterações do andamento da expressão das capacidades térmicas como transições de fase de segunda espécie. Algumas destas transições ocorrem a temperaturas coincidentes com as temperaturas de transição para as fases supercondutoras das respectivas substâncias. Sob uma condição especial é determinada, também, uma expressão para a capacidade térmica dos gases e feito o seu confronto com valores experimentais. Determina-se, com boa aproximação, a *temperatura crítica* a partir dos valores experimentais das capacidades térmicas.

Os processos irreversíveis são tratados no *Cap IV* sendo definidas relações entre gradientes de variáveis intensivas e fluxos de entropia, massa e volume. São discutidas três situações características tendo em conta a relação espaço-temporal de ocorrência dos processos e é dado particular ênfase aos processos difusivos. São obtidas de forma analítica leis fenomenológicas conhecidas dos processos termo-eléctricos, termomecânicos e termodifusivos. É apresentada uma demonstração do *Teorema da Reciprocidade de Onsager* usando o formalismo da Termodinâmica. A condição de *redução do volume acessível* encontrada nas transições para as fases supercondutoras no capítulo anterior revela-se fundamental para que uma corrente se torne superfluida. Finalmente, é apresentada uma expressão, obtida por via analítica, para a condutividade térmica dos gases, feito o seu confronto com resultados experimentais e determinado o parâmetro *diâmetro eficaz para a colisão molecular*.

No *Cap V* são discutidos aspectos gerais do formalismo, nomeadamente a relação entre parâmetros críticos e interacção electromagnética e apresentadas as conclusões do presente estudo de forma sintética e sequencial.

CAPÍTULO I

AXIOMÁTICA E FORMALISMO MATEMÁTICO

1.1- Postulados

O formalismo termodinâmico tem uma enorme capacidade explicativa e uma grande abrangência que derivam essencialmente do pequeno número de propriedades que a *Axiomática* impõe às variáveis que descrevem os sistemas Termodinâmicos. Isso significa que a *Axiomática* gerou conceitos que incorporam algo *essencial* da realidade física e que são, portanto, basilares para a compreensão da Natureza. E, assim sendo, terão uma generalidade, além do campo específico da Termodinâmica, devendo constituir uma estrutura matemática de conteúdo próprio.

É nosso propósito desenvolver uma estrutura matemática que permita enquadrar correctamente as relações entre as variáveis extensivas (U,S,V,M) e as variáveis intensivas conjugadas (T,-P, μ). No entanto, essa estrutura terá um âmbito muito mais geral sendo igualmente aplicável a situações fora do campo da Termodinâmica.

Os postulados que vão servir de base a uma tal estrutura colhem, no essencial, o conteúdo da Axiomática de Gibbs e que só por razões decorrentes do desenvolvimento ulterior do formalismo têm uma formulação diferente são os seguintes:

P1 - As variáveis contínuas e diferenciáveis X^1, X^2, \dots, X^n

definem um espaço afim n -dimensional \mathfrak{U} , no qual está

definida a operação de adição do seguinte modo:

Designando por ponto de \mathfrak{U} o conjunto $\{X^1, X^2, \dots, X^n\}$ e se A e

B forem dois pontos de \mathfrak{U} , $\forall X^j \exists$ um ponto $C \in \mathfrak{U}$ tal que

$$X^j(A) + X^j(B) = X^j(C)$$

P2 - No espaço \mathfrak{U} está definido um conjunto infinito \mathfrak{Z} , de sub-

-espaços de dimensão $n-1$, através de uma relação invertível

(automorfismo) :

$$X^i = X^i(X^1, \dots, X^{i-1}, X^{i+1}, \dots, X^n)$$

que goza da seguinte propriedade:

Se \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} forem três pontos de $\mathfrak{Z}' \subset \mathfrak{Z}$ e, definindo

$$A_j^i = \frac{\partial X^i}{\partial X^j}, \text{ se } \forall X^j \in \mathfrak{Z}', \quad X^j(\mathbf{a}) + X^j(\mathbf{b}) = X^j(\mathbf{c}) \text{ então:}$$

$$\forall j \in \{1, 2, \dots, n\}, \quad A_j^i(\mathbf{a}) = A_j^i(\mathbf{b}) = A_j^i(\mathbf{c})$$

Da assumpção destes postulados resultam um certo conjunto de propriedades formais que passamos seguidamente a explorar:

1.2 - Homogeneidade do sub-espaço \mathfrak{z}

Definição [2] : Diz-se que uma forma $X^i = X^i(X^k)$ é homogénea de

$$\text{grau } N \text{ se } \forall \lambda \text{ tal que } \frac{\partial \lambda}{\partial X^k} = 0 \Rightarrow X^i = \lambda^{-N} X^i(\lambda X^k)$$

Estamos agora em condições de enunciar o seguinte:

Teorema I - *A relação fundamental que define o sub-espaço \mathcal{Z}*

é a seguinte :

$$X^k = A_j^k X^j \tag{1.1}$$

Demonstração : Por **P1**, $\forall \mathbf{b} \in \mathcal{U}$, $\exists \mathbf{a} \in \mathcal{U} : \mathbf{b} = \lambda \mathbf{a}$ e se $\mathbf{a}, \mathbf{b} \in \mathcal{Z}'$,

por **P2** tem-se:

$$dX^k = A_j^k dX^j \tag{1.2}$$

Dado que $A_j^k(\mathbf{a}) = A_j^k(\mathbf{b})$, então $dX^k(\mathbf{b}) = A_j^k(\mathbf{a}) dX^j(\mathbf{b})$

De $\mathbf{b} = \lambda \mathbf{a} \Leftrightarrow X^i(\mathbf{b}) = \lambda X^i(\mathbf{a}) \forall i = 1, \dots, n$ vem

$$X^k(\mathbf{a}) d\lambda + \lambda dX^k(\mathbf{a}) = \lambda A_j^k(\mathbf{a}) dX^j(\mathbf{a}) + A_j^k(\mathbf{a}) X^j(\mathbf{a}) d\lambda.$$

Dado que $dX^k(\mathbf{a}) = A_j^k(\mathbf{a}) dX^j(\mathbf{a})$, então :

$$X^k = A_j^k X^j \quad \text{c.q.d.}$$

A eq. (1.1) é a equação genérica de um hiper-plano de dimensão $n-1$ que passa pela origem do espaço \mathcal{U} . No espaço \mathcal{U} há um conjunto infinito de hiper-planos dado que as variáveis A_j^k que os definem são contínuas. Do *Teorema II* resulta, então, o

Corolário Ia - *O sub-espaço \mathcal{Z} é constituído por um conjunto*

infinito de hiper-planos de dimensão $n-1$

que passam todos pela origem do espaço \mathcal{U} .

É fácil concluir que em cada hiperplano definido por um conjunto de $n-1$ valores A_j^k , estes não dependem dos X^j , verificando-se $X^k = \lambda^{-1} X^k(\lambda X^j)$ e, dado que em \mathfrak{Z} $A_j^k(\mathbf{b}) = A_j^k(\mathbf{a})$, vem $\lambda X^k = A_j^k(\mathbf{a}) \lambda X^j$ pelo que passamos a enunciar o

Corolário Ib - A forma $X^k = X^k(X^j)$ que define o sub-espaço \mathfrak{Z} é homogênea de grau 1.

Seja $\mathbf{a} = \{X^1, \dots, X^{k-1}, A_j^k X^j, X^{k+1}, \dots, X^n\}$ um ponto de \mathfrak{Z} , então $\mathbf{b} = \{\lambda X^1, \dots, \lambda X^{k-1}, \lambda A_j^k X^j, \lambda X^{k+1}, \dots, \lambda X^n\}$ é um ponto de \mathfrak{Z} .

Por outro lado, tendo em conta (1.1) e (1.2) podemos também enunciar o

Corolário Ic - O sub-espaço \mathfrak{Z} pode, alternativamente, ser definido pela forma:

$$X^j dA_j^k = 0 \tag{1.3}$$

1.3 - Invariância aditiva

Definição : Diz-se que uma variável X^j goza da propriedade de invariância aditiva [1] no espaço \mathcal{V} se $\forall A, B, C \in \mathcal{V}$ se verificar simultaneamente :

$$\begin{aligned} X^j(A) + X^j(B) &= X^j(C) \\ d(X^j(A) + X^j(B)) &= d(X^j(C)) = 0 \end{aligned} \tag{1.4}$$

No caso de qualquer variável X^k não gozar da propriedade de invariância aditiva

$$d(X^j(A) + X^j(B)) = d\tilde{X}^j(C)$$

onde $d\hat{X}^k(\hat{C})$ representa a diferencial de X^j no ponto $\hat{C} \neq C$. Podemos agora enunciar o seguinte

Teorema II - Sejam os pontos de \mathcal{Z} , $\mathbf{a} \in \mathcal{Z}'_a$ e $\mathbf{b} \in \mathcal{Z}'_b$ e

seja o ponto $\hat{C} \in \mathcal{Z}$ definido por:

$$X^k(\mathbf{a}) + X^k(\mathbf{b}) = \hat{X}^j(\hat{C}) \text{ e } d(X^k(\mathbf{a}) + X^k(\mathbf{b})) = d\hat{X}^j(\hat{C}) \neq 0$$

Então:

(i) $\hat{C} \notin \mathcal{Z}'_a \cup \mathcal{Z}'_b$

(ii) $\hat{C} \in \mathcal{Z}'_c$, sendo \mathcal{Z}'_c um hiperplano de

\mathcal{Z} definido por $X^k = A_j^k(\hat{C})X^j$ e

$$A_j^k(\hat{C}) = [A_j^k(\mathbf{a}) - A_j^k(\mathbf{b})] \frac{\partial X^j(\mathbf{a})}{\partial \hat{X}^j(\hat{C})} + A_j^k(\mathbf{b})$$

ou

$$A_j^k(\hat{C}) = [A_j^k(\mathbf{b}) - A_j^k(\mathbf{a})] \frac{\partial X^j(\mathbf{b})}{\partial \hat{X}^j(\hat{C})} + A_j^k(\mathbf{a})$$

Demonstração : Para demonstrar o Teorema II comecemos por

notar que, pelos postulados **P1** e **P2** se tem

$$dX^k(\mathbf{a}) = A_j^k(\mathbf{a})dX^j(\mathbf{a}) \quad dX^k(\mathbf{b}) = A_j^k(\mathbf{b})dX^j(\mathbf{b})$$

Para demonstrar que $\hat{C} \notin \mathcal{Z}'_a \cup \mathcal{Z}'_b$ basta notar que se

$$d(X^j(\mathbf{a}) + X^j(\mathbf{b})) = d\hat{X}^j(\hat{C}) \text{ para } j = 1, \dots, n$$

vem

$$d\hat{X}^k(\hat{C}) = ([A_j^k(\mathbf{a}) - A_j^k(\mathbf{b})] \frac{\partial X^j(\mathbf{a})}{\partial \hat{X}^j(\hat{C})} + A_j^k(\mathbf{b})) d\hat{X}^j(\hat{C})$$

$$= \left(\llbracket A_j^k(\mathbf{b}) - A_j^k(\mathbf{a}) \rrbracket \frac{\partial X^j(\mathbf{b})}{\partial \hat{X}^j(\hat{\mathbf{c}})} + A_j^k(\mathbf{a}) \right) d\hat{X}^j(\hat{\mathbf{c}}) \quad (1.5)$$

ou seja, dado que $\frac{\partial X^j(\mathbf{b})}{\partial \hat{X}^j(\hat{\mathbf{c}})}$ e $\frac{\partial X^j(\mathbf{a})}{\partial \hat{X}^j(\hat{\mathbf{c}})}$ são arbitrários,

$\hat{\mathbf{c}}$ só $\in \mathcal{Z}'_a \cup \mathcal{Z}'_b$ se

$\llbracket A_j^k(\mathbf{b}) - A_j^k(\mathbf{a}) \rrbracket = 0$, o que é excluído por hipótese.

Por outro lado, (1.5) define o hiperplano tangente em $\hat{\mathbf{c}}$ á

hipersuperfície $\hat{X}^k(\hat{X}^j)$ ou seja

$$\hat{X}^k(\hat{\mathbf{c}}) = \left(\llbracket A_j^k(\mathbf{a}) - A_j^k(\mathbf{b}) \rrbracket \frac{\partial X^j(\mathbf{a})}{\partial \hat{X}^j(\hat{\mathbf{c}})} + A_j^k(\mathbf{b}) \right) \hat{X}^j(\hat{\mathbf{c}}) \quad (1.6)$$

Este plano, passa pela origem do espaço \mathcal{U} e nos termos do

Teorema I pertence ao sub-espaço \mathcal{Z} .

Finalmente de (1.5) conclui-se :

$$\begin{aligned} A_j^k(\hat{\mathbf{c}}) &= \left(\frac{\partial \hat{X}^k}{\partial \hat{X}^j} \right)_{\hat{X}^j} = A_j^k(\hat{\mathbf{c}}) = \llbracket A_j^k(\mathbf{a}) - A_j^k(\mathbf{b}) \rrbracket \frac{\partial X^j(\mathbf{a})}{\partial \hat{X}^j(\hat{\mathbf{c}})} + A_j^k(\mathbf{b}) \\ &= \llbracket A_j^k(\mathbf{b}) - A_j^k(\mathbf{a}) \rrbracket \frac{\partial X^j(\mathbf{b})}{\partial \hat{X}^j(\hat{\mathbf{c}})} + A_j^k(\mathbf{a}) \end{aligned}$$

c. q. d.

Note-se, também, que $\frac{\partial X^j(\mathbf{a})}{\partial \hat{X}^j(\hat{\mathbf{c}})} = 0 \Rightarrow A_j^k(\hat{\mathbf{c}}) = A_j^k(\mathbf{b})$

e $\frac{\partial X^j(\mathbf{b})}{\partial \hat{X}^j(\hat{\mathbf{c}})} = 0 \Rightarrow A_j^k(\hat{\mathbf{c}}) = A_j^k(\mathbf{a})$

Havendo só uma variável X^k que não é invariante aditiva :

$$d\hat{X}^i(\mathbf{C}) = \begin{cases} 0, & i \neq k \\ d\hat{X}^k(\mathbf{C}), & i = k \end{cases}$$

Neste caso, resulta imediatamente do Teorema II o seguinte :

$$d\hat{X}^k(\hat{\mathbf{C}}) = [A_j^k(\mathbf{a}) - A_j^k(\mathbf{b})]dX^j(\mathbf{a}) \quad (1.7)$$

e podemos enunciar o seguinte

Corolário IIa - Se, para dois pontos $\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^a$ e $\mathbf{b} \in \mathbb{Z}^b$

e para um só X^k se verificar

$$X^k(\mathbf{a}) + X^k(\mathbf{b}) = X^k(\hat{\mathbf{C}}) \text{ e, também}$$

$$d(X^k(\mathbf{a}) + X^k(\mathbf{b})) = dX^k(\hat{\mathbf{C}}) \neq 0,$$

então :

$$d\hat{X}^k(\hat{\mathbf{C}}) = [A_j^k(\mathbf{a}) - A_j^k(\mathbf{b})]dX^j(\mathbf{a})$$

Podemos igualmente calcular $d^2\hat{X}^k$ nos sub-espço \mathbb{Z}' o que será possível nos casos em que os A_j^k sejam diferenciáveis. Diferenciando (1.7) e aplicando a definição de \mathbb{Z}' (P2), $[A_j^k(\mathbf{a}) - A_j^k(\mathbf{b})] = 0$ obtem-se:

$$d^2(\hat{X}^k)_{d\hat{X}^k=0} = \left(\frac{\partial A_j^k(\mathbf{a})}{\partial X^i} - \frac{\partial A_j^k(\mathbf{b})}{\partial X^i} \right) dX^i(\mathbf{a})dX^j(\mathbf{a}) \quad (1.8)$$

Além disso, se $d\hat{X}^k(\hat{\mathbf{C}}) = 0$ então $A_j^k(\mathbf{a}) = A_j^k(\mathbf{b})$ e podemos enunciar o seguinte :

Corolário IIb - O sub-espço \mathbb{Z} pode ser, alternativamente,

definido pela condição $d\hat{X}^k = 0$ que determina

um máximo ou um mínimo consoante o sinal do

$$\text{produto: } \left(\frac{\partial A_j^k(\mathbf{a})}{\partial X^i} \frac{\partial A_j^k(\mathbf{b})}{\partial X^i} \right) dX^i(\mathbf{a}) dX^j(\mathbf{a})$$

Em resumo o sub- espaço \mathcal{Z} pode, equivalentemente, ser definido pela equação diferencial de segunda ordem em X^k (1.3) ou pelas duas equações diferenciais de primeira ordem : (1.2) e $d\hat{X}^k = 0$. De facto, esta última equação implica que os A_k^i sejam constantes em qualquer $\mathcal{Z}' \subset \mathcal{Z}$ e, juntamente com (1.2) determina a equação de definição (1.1) do sub-espaço \mathcal{Z} .

1.4 - Espaços vectoriais \mathcal{U} e \mathcal{Z}

Definição : No espaço \mathcal{U} define-se vector $\vec{\mathbf{V}}$ de \mathcal{U} como sendo qualquer par ordenado (\mathbf{a}, \mathbf{b}) de pontos de \mathcal{U} .

Nos termos de **P1** qualquer ponto de \mathcal{U} pode ser escrito como:

$$\{X^1, \dots, X^{k-1}, X^k, X^{k+1}, \dots, X^n\} = \{X^1, \dots, X^{k-1}, 0, X^{k+1}, \dots, X^n\} - \{0, \dots, 0, -X^k, 0, \dots, 0\} \quad (1.9)$$

O segundo membro de (1.11) define uma relação de ordem entre o par de pontos de \mathcal{U} :

$$\vec{\mathbf{a}} \Leftrightarrow [\{X^1, \dots, X^{k-1}, 0, X^{k+1}, \dots, X^n\}, \{0, \dots, 0, X^k, 0, \dots, 0\}] \quad (1.10)$$

A relação (1.9) conjuntamente com o *Corolário 1a* permitem definir a operação de multiplicação por um escalar:

1.5 - Bases covariantes e contravariantes de \mathcal{U} e \mathcal{Z}

$$\lambda \vec{a} \Leftrightarrow [\{\lambda X^1, \dots, \lambda X^{k-1}, 0, \lambda X^{k+1}, \dots, \lambda X^n\}, \{0, \dots, 0, -\lambda X^k, 0, \dots, 0\}] \quad (1.11)$$

e comprovar que é distributiva relativamente á adição de vectores.

Também por (1.10) e (1.11) o ponto de \mathcal{U} , $\{X^1, \dots, X^{k-1}, X^k, X^{k+1}, \dots, X^n\}$ é um vector de \mathcal{U} e todos os pontos de \mathcal{U} são vectores de \mathcal{U} . Em particular, cada ponto de \mathcal{U} tem uma relação de ordem do tipo (1.9) com o ponto de \mathcal{U} , $\{0, \dots, 0, \dots, 0\}$. Fica assim definido um espaço vectorial \mathcal{U} , a partir do espaço afim \mathcal{U} e que é constituído por todos os pares ordenados de \mathcal{U} segundo a relação (1.9). As variáveis X^j , $j=1, \dots, n$ em (1.10) designam-se componentes vector \vec{a} .

Tendo em atenção (1.8), $X^i = A_k^i X^k$. O sub-espaço \mathcal{Z} é definido em \mathcal{U} pelos pontos de \mathcal{U} :

$$\{X^1, \dots, X^{i-1}, A_k^i X^k, X^{i+1}, \dots, X^n\}$$

Ao sub-espaço \mathcal{Z} está igualmente associado um sub-espaço vectorial \mathcal{Z} cujos vectores estão definidos pelos pontos de \mathcal{Z} e pelo ponto $\{0, \dots, 0\}$:

$$\vec{a} \Leftrightarrow \{X^1, \dots, X^{i-1}, A_k^i X^k, X^{i+1}, \dots, X^n\}$$

1.5 - Bases covariantes e contravariantes de \mathcal{U} e \mathcal{Z}

O espaço \mathcal{U} é, como se viu, constituído pelos vectores da forma:

$$\vec{a} \Leftrightarrow \{X^1, \dots, X^n\} \quad (1.12)$$

Este vector pode ser escrito pela soma vectorial relativamente ás componentes independentes X^j :

$$\begin{aligned} \vec{a} &= \sum_{j \neq i} \vec{a}^{(j)} ; \quad \vec{a}^{(j)} \Leftrightarrow \{0, \dots, X^j, 0, \dots, 0\} \\ &= X^j \{0, \dots, 1, 0, \dots, 0\} \end{aligned} \quad (1.13)$$

Deste modo, o vector $\vec{\mathbf{a}}$, que define o sub-espaco \mathcal{Z} , pode ser escrito como uma combinaçao linear dos vectores

$$\vec{\mathbf{a}} = \sum_{j \neq i} X^j \vec{\mathbf{u}}^{(j)} \quad ; \quad \vec{\mathbf{u}}^{(j)} = \{0, \dots, \overset{(j)}{1}, 0, \dots, 0\} \quad (1.14)$$

O conjunto dos n vectores independentes $\vec{\mathbf{u}}^{(j)}$ tangentes á linhas coordenadas X^j constitui, assim, uma base covariante de \mathcal{U} .

A respectiva base contravariante : $\{\vec{\mathbf{u}}^{(j)}\} \Leftrightarrow \{u^j\}$ pode ser obtida, pela condiçao usual

$$u^i u_i = 1 \quad (1.15)$$

obtendo-se

$$\vec{\mathbf{u}}^{(j)} \Leftrightarrow \{u^j\} = \{0, \dots, \overset{(j)}{1}, 0, \dots, 0\} \quad (1.17)$$

A base covariante coincide com a base contra-variante e o espaco \mathcal{U} é, portanto, *cartesiano*.

Repetindo o raciocinio anterior para o sub-espaco \mathcal{Z} , verifica-se que este tem em cada $\mathcal{Z}' \in \mathcal{Z}$ uma base covariante da forma :

$$\vec{\mathbf{u}}_{\mathcal{Z}'}^{(j)} = \{0, \dots, \overset{(j)}{1}, 0, \dots, A_j^i, 0, \dots, \overset{(n)}{0}\} \quad , \quad j \neq i \quad (1.18)$$

e uma base contravariante idêntica definida em todos os $\mathcal{Z}' \in \mathcal{Z}$:

$$\vec{\mathbf{u}}_{\mathcal{Z}'}^{(j)} = \{u^j\} = \{0, \dots, 0, \overset{(j)}{1}, 0, \dots, \overset{(i)}{0}, \dots, \overset{(n)}{0}\} \quad , \quad j \neq i \quad (1.19)$$

o que significa que, sendo os A_j^i constantes em cada sub-espaco \mathcal{Z}' , estes são euclidianos.

O conjunto dos $n-1$ vectores independentes $\vec{\mathbf{u}}_{\mathcal{Z}'}^{(j)}$ constitui, assim, uma base de \mathcal{Z} . Dado que cada hiper-plano de \mathcal{Z} é definido por um conjunto de $n-1$ valores A_j^i , então (1.18)-(1.19) definem uma infinidade de bases cada uma delas definida nos sub-espacos \mathcal{Z}' de \mathcal{Z} nos quais os A_j^i são constantes.

O espaço vectorial \mathbb{Z} é, pois, enquadrado por uma infinidade de bases covariantes e contravariantes o que torna o seu tratamento algo complicado. Vamos evitar este inconveniente, através de uma transformação que gere um novo espaço vectorial \mathbb{X} sob determinadas condições.

O espaço vectorial \mathbb{X} tem dimensão $n-1$ e, em particular, existirá uma base de $n-1$ vectores na qual se poderão expressar todos os vectores de \mathbb{Z} . No entanto, em vez de definir á partida uma base para \mathbb{X} , vamos impor determinadas condições relativamente ás variáveis coordenadas deste espaço e obter, em consequências, as bases covariante e contravariante possíveis em \mathbb{X} .

O espaço \mathbb{X} será enquadrado por uma base : $\{ \overline{\Phi}_1^{(i)}, \dots, \overline{\Phi}_{i-1}^{(i)}, \overline{\Phi}_{i+1}^{(i)}, \dots, \overline{\Phi}_{n-1}^{(i)} \}$ de $n-1$ vectores, tal que:

(a) As variáveis coordenadas de \mathbb{X} serão as $n-1$ variáveis X^j , $j \neq i$

(b) O vector deslocamento $d\vec{a} = d(X^j \vec{U}(j))$ é um invariante da transformação entre os espaços \mathbb{Z} e \mathbb{X} .

Aplicando estas duas condições, tem-se, então:

$$d\vec{a} = \vec{U}(i) dX^i = \overline{\Phi}_j^{(i)} dX^j \quad k=1, \dots, n \quad ; \quad j \neq i \quad (1.20)$$

ou seja

$$\vec{U}(i) dX^i = \overline{\Phi}_j^{(i)} dX^j \quad (1.21)$$

$$\vec{U}(j) dX^j = \overline{\Phi}_j^{(i)} dX^j \quad j \neq i \quad (\text{não somado em } j) \quad (1.22)$$

A eq. (1.21) conjuntamente com a eq. (1.2) permite concluir que a base covariante $\{ \overline{\Phi}_1^{(i)}, \dots, \overline{\Phi}_{i-1}^{(i)}, \overline{\Phi}_{i+1}^{(i)}, \dots, \overline{\Phi}_{n-1}^{(i)} \}$ de \mathbb{X} se obtém do seguinte modo:

$$\overline{\Phi}_j^{(i)} = A_j^i \vec{U}(i) \quad (1.23)$$

Atendendo a (1.15) podemos obter de (1.23) a respectiva *base contravariante*:

$$\overline{\Phi}^{(i)j} = (A_j^i)^{-1} \overline{\mathbf{U}}_{(i)} \quad (1.24)$$

As bases do novo espaço vectorial \mathbb{Z} são, desta forma, relacionáveis com a base constante $\overline{\mathbf{U}}_{(i)}$, mas variam com as coordenadas X^j , pois os A_j^i são função dos X^l . O vector $d\overline{\Phi}_j^{(i)}$ é um vector de \mathbb{Z} e pode expressar-se nos vectores da base deste espaço vectorial :

$$d\overline{\Phi}_j^{(i)} = \Gamma_{jk}^l dX^k \overline{\Phi}_l^{(i)} \quad (1.25)$$

As grandezas Γ_{jk}^l são os *simbolos de Christoffel de 2ª espécie*. Os Γ_{jk}^l serão componentes de um tensor no sub-espaço \mathbb{Z} se [3] :

$$\frac{\partial^2 X^i}{\partial X^k \partial X^j} = \frac{\partial A_j^i}{\partial X^k} = 0 \quad (1.26)$$

o que não se verifica como vimos atrás. Isto é equivalente a dizer que os Γ_{jk}^l não são invariantes para transformações do tipo (1.2) e não representam, portanto, um tensor no sub-espaço \mathbb{Z} . No entanto, nos sub-espaços $\mathbb{Z}' \subset \mathbb{Z}$ os A_j^i são constantes e nestes sub-espaços \mathbb{Z}' os Γ_{jk}^l são as componentes de um tensor .

A partir de (1.25) e de (1.23) obtém-se:

$$\frac{\partial A_j^i}{\partial X^k} = \Gamma_{jk}^l A_l^i \quad (1.27)$$

o que significa que os Γ_{jk}^l são todos nulos em \mathbb{Z}' .

Os *Simbolos de Christoffel* Γ_{jk}^l podem ser obtidos a partir do *Tensor da métrica* g_{jk} do sub-espaço \mathbb{Z} , que é definido da seguinte forma [3] :

Seja s a variável distância entre dois pontos de \mathbb{Z} definida por:

$$ds^2 = (\overline{\Phi}_j^{(i)} \cdot \overline{\Phi}_k^{(i)}) dX^j dX^k = A_j^i A_k^i dX^j dX^k = g_{jk} dX^j dX^k \quad (1.28)$$

então os g_{jk} definem um tensor em \mathbb{Z} designado por tensor da métrica.

Os símbolos de Christoffel Γ_{jk}^l expressam-se em função dos g_{jk} do seguinte modo:

$$\Gamma_{jk}^l = \frac{1}{2}(g_{ln})^{-1} \left\{ \frac{\partial g_{jn}}{\partial X^k} + \frac{\partial g_{kn}}{\partial X^j} - \frac{\partial g_{jk}}{\partial X^n} \right\} \quad (1.29)$$

A eq. (1.29) é de 2ª ordem nas variáveis X^l e permite conhecer os Γ_{jk}^l se a dependência fundamental $X^i(X^l)$ for conhecida. Até agora essa dependência pôde ser expressa unicamente através de uma equação diferencial (1.1) o que não a define completamente.

Chegados a este ponto podemos concluir que a transformação entre os espaços $\mathbb{Z} \rightarrow \mathbb{X}$ teve como efeito útil o conhecimento da relação (1.27) que permite relacionar os sub-espacos $\mathbb{Z}' \subset \mathbb{Z}$, já definidos por (1.1).

Observando a eq. (1.27) podemos, no entanto, notar que se os $\Gamma_{\eta\xi}^\nu$ forem nulos em qualquer espaço $\{\Omega^\nu\}$ então os $\overset{\circ}{A}_\nu^i$ serão constantes nesse espaço e a equação (1.1) proporcionará uma definição algébrica do sub-espaco $\mathbb{Z}^{(\nu)}$.

A questão que se põe é a de investigar se é possível uma transformação de coordenadas $X^j \rightarrow \Omega^\nu$ que possibilite tal objectivo. Efectivamente, se for possível descrever o sub-espaco \mathbb{Z} em função das suas coordenadas geodésicas, então

$$\Gamma_{\eta\xi}^\nu (\text{geodésica}) = 0 \quad (1.30)$$

ou seja, o problema resume-se á definição da transformação $\overset{(i)}{\mathbf{T}}_j^\nu$ que deverá relacionar as coordenadas cartesianas X^l com as coordenadas geodésicas Ω^ν :

$$d\Omega^\nu = \left(\frac{\partial \Omega^\nu}{\partial X^j} \right) dX^j = \overset{(i)}{\mathbf{T}}_j^\nu dX^j, \quad j \neq i \quad (1.31)$$

1. 6 - O sub-espaço $\mathcal{Z}^{(3)}$ descrito nas suas coordenadas geodésicas

Veremos, seguidamente, que tal é possível para $n=4$, ou seja para um sub-espaço tri-dimensional do espaço quadridimensional \mathcal{U} .

1. 6 - O sub-espaço $\mathcal{Z}^{(3)}$ descrito nas suas coordenadas geodésicas

Teorema III - No espaço afim quadridimensional $\mathcal{U}^{(4)}$ as variáveis Ω^ν $\nu=1,2,3$:

$$\Omega^1 = \frac{X^{i+2} X^{i+3}}{X^{i+1}} ; \quad \Omega^2 = \frac{X^{i+3} X^{i+1}}{X^{i+2}} ; \quad \Omega^3 = \frac{X^{i+1} X^{i+2}}{X^{i+3}}$$

definem coordenadas geodésicas do sub-espaço

$\mathcal{Z}^{(3)}$. A matriz $\mathbb{T}_j^{(i)}$ que define a transformação $d\Omega^\nu = \mathbb{T}_j^{(i)} dX^j$ entre as coordenadas cartesianas X^j $j \neq i$ e as coordenadas geodésicas Ω^ν $\nu=1,2,3$

é a seguinte :

$$[\mathbb{T}_j^{(i)}] = \begin{bmatrix} -\frac{X^{i+2} X^{i+3}}{(X^{i+1})^2} & \frac{X^{i+3}}{X^{i+1}} & \frac{X^{i+2}}{X^{i+1}} \\ \frac{X^{i+3}}{X^{i+2}} & -\frac{X^{i+3} X^{i+1}}{(X^{i+2})^2} & \frac{X^{i+1}}{X^{i+2}} \\ \frac{X^{i+2}}{X^{i+3}} & \frac{X^{i+1}}{X^{i+3}} & -\frac{X^{i+1} X^{i+2}}{(X^{i+3})^2} \end{bmatrix}$$

sendo a operação de adição relativa aos índices

definida pela seguinte tabela :

1.6 - O sub-espaço $\mathcal{S}^{(3)}$ descrito nas suas coordenadas geodésicas

$i+$	1	2	3
1	2	3	4
2	3	4	1
3	4	1	2
4	1	2	3

Demonstração - Regressando á equação (1.1) que define em \mathcal{U} o sub-espaço $\mathcal{S}^{(3)}$ verifica-se que esta é, igualmente, satisfeita pelas variáveis Ω^ν :

$$X^i = \alpha \Omega^1 + \beta \Omega^2 + \gamma \Omega^3 \quad (1.32)$$

onde

$$\frac{\partial \alpha}{\partial X^j} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial \beta}{\partial X^j} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial \gamma}{\partial X^j} = 0 \quad ; \quad \forall j \neq i \quad (1.33)$$

e

$$\Omega^1 = \frac{X^{i+2} X^{i+3}}{X^{i+1}} \quad ; \quad \Omega^2 = \frac{X^{i+3} X^{i+1}}{X^{i+2}} \quad ; \quad \Omega^3 = \frac{X^{i+1} X^{i+2}}{X^{i+3}} \quad (1.34)$$

Os valores dos $\mathring{A}_\nu^i = \frac{\partial X^i}{\partial \Omega^\nu}$ são imediatamente obtidos a partir de (1.32) vindo:

$$\mathring{A}_1^i = \alpha \quad ; \quad \mathring{A}_2^i = \beta \quad ; \quad \mathring{A}_3^i = \gamma \quad (1.35)$$

Atendendo a (1.27) verifica-se, igualmente:

1. 6 - O sub-espço $\mathcal{S}^{(3)}$ descrito nas suas coordenadas geodésicas

$$\Gamma_{\eta\xi}^{\nu} = 0 \quad \forall \nu, \eta, \xi \quad (1.36)$$

A eq. (1.36) mostra que as novas coordenadas Ω^{ν} são coordenadas geodésicas de $\mathcal{S}^{(3)}$. A matriz da transformação $\mathbf{T}_j^{(i)}$ é facilmente obtida por diferenciação de (1.34).

c. q. d.

Por outro lado, obtem-se o determinante :

$$\left| \mathbf{T}_j^{(i)} \right| = e^{jki} \mathbf{T}_j^{(i)1} \mathbf{T}_k^{(i)2} \mathbf{T}_l^{(i)3} = 4 \quad (1.37)$$

e, por consequência, a matriz $[\mathbf{T}_j^{(i)}]$ é invertível.

Definindo os co-factores $\mathbf{t}_\nu^{(i)j}$ de $[\mathbf{T}_j^{(i)}]$ como :

$$\mathbf{t}_\nu^{(i)j} = \frac{e^{jki} \mathbf{T}_k^{\nu+1} \mathbf{T}_l^{\nu+2}}{\left| \mathbf{T}_j^{(i)} \right|} \quad (1.38)$$

onde a operação de adição relativa aos índices ν é a definida na tabela do Teorema IV, conclui-se imediatamente de (1.38) que :

$$[\mathbf{t}_\nu^{(i)j}] [\mathbf{T}_j^{(i)}] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.39)$$

A eq. (1.39) mostra que $[\mathbf{t}_\nu^{(i)j}]$ representa a transformação inversa de $[\mathbf{T}_j^{(i)}]$, e permite a sua determinação explícita (usando novamente a tabela do Teorema III para a operação de adição dos índices):

$$[\mathbf{t}_\nu^j]^{(i)} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & \frac{X^{i+2}}{X^{i+3}} & \frac{X^{i+3}}{X^{i+2}} \\ \frac{X^{i+1}}{X^{i+3}} & 0 & \frac{X^{i+3}}{X^{i+1}} \\ \frac{X^{i+1}}{X^{i+2}} & \frac{X^{i+2}}{X^{i+1}} & 0 \end{bmatrix} \quad (1.40)$$

e cujo determinante é :

$$|\mathbf{t}_\nu^j|^{(i)} = \frac{1}{4}$$

Por outro lado, da definição (1.2) dos A_k^i e do Teorema III vem :

$$A_k^i = \left(\frac{\partial X^i}{\partial X^k} \right)_{X^l} = \left(\frac{\partial X^i}{\partial \Omega^\nu} \right)_{\Omega^\xi} \left(\frac{\partial \Omega^\nu}{\partial X^k} \right)_{X^l} = \mathbf{T}_{k\nu}^{(i)} A_\nu^i \quad (1.41)$$

Esta equação permite relacionar as componentes A_k^i e A_ν^i das duas bases covariantes [eqs. (1.18) e (1.23)]. Efectivamente, de (1.35) e (1.40), obtém-se :

$$\vec{\Phi}_j^{(i)} = \mathbf{T}_{j\nu}^{(i)} A_\nu^i \vec{\mathbf{u}}_{(i)} \quad (1.42)$$

Do acima exposto podemos, então, concluir :

- (a) $\mathbf{T}_{j\nu}^{(i)}$ e \mathbf{t}_ν^j representam isomorfismos entre os espaços :
 $\{X^i, X^{i+1}, X^{i+2}, X^{i+3}\}$ e $\{X^i, \Omega^\nu, \Omega^\eta, \Omega^\xi\}$

(aa) Preservam o carácter vectorial dos $\{X^k\}$ e o carácter tensorial dos $\{A_k^i\}$ e incluem-se no Grupo Centrado das transformações entre espaços afins .

As transformações $\overset{(i)}{\mathbf{T}}_j^k$ e $\overset{(i)}{\mathbf{t}}_\nu^j$ permitem, como veremos a seguir, obter uma definição dos símbolos de Christoffel em \mathcal{Z} .

Teorema IV - No sub-espaço $n-1$ dimensional \mathcal{Z} definido pelas variáveis X^j onde estão, igualmente, definidas as transformações $\overset{(i)}{\Omega}^\nu = \overset{(i)}{\mathbf{T}}_\nu^j X^j$ e a sua inversa $X^j = \overset{(i)}{\mathbf{t}}_\nu^j \overset{(i)}{\Omega}^\nu$, sendo $\{\overset{(i)}{\Omega}^\nu\}$ um conjunto de $n-1$ coordenadas geodésicas de \mathcal{Z} , os símbolos de Christoffel Γ_{jk}^i são dados por :

$$\Gamma_{ki}^j = \overset{(i)}{\mathbf{t}}_\nu^j \frac{\partial \overset{(i)}{\mathbf{T}}_\nu^k}{\partial X^i}$$

Demonstração - Diferenciando (1.42) e notando que, por (1.33)

se tem $\frac{\partial A_\nu^i}{\partial X^j} = 0$, vem

$$d\overset{(i)}{\Phi}_j = A_\nu^i \overset{(i)}{\mathbf{u}}_\nu \frac{\partial \overset{(i)}{\mathbf{T}}_\nu^j}{\partial X^i} \tag{1.43}$$

Mas, por (1.41) e (1.39) :

$$A_\nu^i = \overset{(i)}{\mathbf{t}}_\nu^k A_k^i \tag{1.44}$$

A partir de (1.43) e utilizando (1.25) e (1.44) obtem-se então :

$$\Gamma_{kl}^j = \mathbf{t}_\nu^j \frac{\partial \mathbf{T}_k^{(i)\nu}}{\partial X^l} \quad \text{c. q. d.} \quad (1.45)$$

Note-se que o Teorema IV não exige qualquer dimensionalidade $n-1$ particular ao sub-espaço \mathfrak{S} sendo válido para qualquer n desde que existam as transformações $\mathbf{T}_k^{(i)\nu}$ e \mathbf{t}_ν^j .

Este resultado permite, a partir das matrizes $[\mathbf{T}_k^{(i)\nu}]$ (Teorema III) e \mathbf{t}_ν^j (1.40), calcular os símbolos de Christoffel em função das variáveis X^l :

$$\Gamma_{kl}^j = - \frac{X^j}{X^k X^l} (1 - \delta_k^j \delta_l^k) \quad (1.46)$$

onde $\delta_j^k = \begin{cases} 1, & k=j \\ 0, & k \neq j \end{cases}$ é o tensor de Kronecker. Atendendo a (1.46), podemos enunciar o seguinte

Corolário IVa - Os símbolos de Christoffel que definem as conexões entre a base $\overrightarrow{\Phi}_j^{(i)}$ de \mathfrak{X} e as coordenadas X^j , são simétricos relativamente aos seus índices inferiores, isto é :

$$\Gamma_{kl}^j = \Gamma_{lk}^j$$

A simetria dos símbolos de Christoffel é uma propriedade intrínseca do sub-espaço $\mathfrak{S}^{(3)}$ e o uso das coordenadas geodésicas Ω^ν serviu unicamente para a evidenciar. Efectivamente, esta mesma propriedade de simetria pode ser obtida a partir do Corolário I I b :

1.6 - O sub-espaço $\mathcal{S}^{(3)}$ descrito nas suas coordenadas geodésicas

Admitamos, então, que as variáveis X^i , $i=1, \dots, n$ podem ser parametrizadas pela variável externa φ num certo intervalo $[\varphi^a, \varphi^b]$. Escrevendo X^i nesse intervalo como :

$$X^i = X^i(\varphi^a) + \int_{\varphi^a}^{\varphi^b} d\varphi \left(A_k^i \frac{\partial X^k}{\partial \varphi} \right) \quad (1.47)$$

A condição de extremo $dX^i = 0$, exigida pelo *Corolário I I b* implica que:

$$d \int_{\varphi^a}^{\varphi^b} d\varphi \left(A_k^i \frac{\partial X^k}{\partial \varphi} \right) = 0 \quad (1.48)$$

ou seja, que o funcional:

$$\Psi^i = A_k^i \frac{\partial X^k}{\partial \varphi} \quad (1.49)$$

satisfaça a respectiva *Equação de Euler-Lagrange* :

$$\frac{d}{d\varphi} \left(\frac{\partial \Psi^i}{\partial X^j} \right) \frac{\partial \Psi^i}{\partial X^j} = 0 ; \quad X_\varphi^j = \frac{\partial X^j}{\partial \varphi} \quad (1.50)$$

ou, ainda:

$$\frac{dA_j^i}{d\varphi} - X_\varphi^l \frac{\partial A_l^i}{\partial X^j} = 0 \quad (1.51)$$

Mas,

$$\frac{dA_j^i}{d\varphi} = \frac{\partial A_j^i}{\partial \varphi} + X_\varphi^l \frac{\partial A_j^i}{\partial X^l} \quad (1.52)$$

Atendendo a que A_j^i só depende de φ através da variável X^l :

$$\frac{\partial A_j^i}{\partial \varphi} = 0 \quad (1.53)$$

Introduzindo (1.52) e (1.53) em (1.51) obtém-se :

1. 7 - Tensor de curvatura do sub-espaço $\mathcal{Z}^{(3)}$

$$\frac{\partial A_j^i}{\partial X^i} = \frac{\partial A_i^j}{\partial X^j} \quad (1.54)$$

e, finalmente, por (1.27) :

$$\Gamma_{jt}^k = \Gamma_{ij}^k \quad c. q. d. \quad (1.55)$$

1. 7 - Tensor de curvatura do sub-espaço $\mathcal{Z}^{(3)}$

É interessante verificar que o sub-espaço $\mathcal{Z}^{(3)}$, definido pela relação fundamental $X^i(X^j)$, possui curvatura intrínseca, isto é, é não-planificável no espaço $\mathcal{U}^{(4)}$. Escrevendo o tensor de curvatura R_{klin}^j [3] :

$$R_{klin}^j = \frac{\partial \Gamma_{kl}^j}{\partial X^n} - \frac{\partial \Gamma_{kn}^j}{\partial X^i} + \Gamma_{pl}^j \Gamma_{kn}^p - \Gamma_{pn}^j \Gamma_{kl}^p \quad (1.56)$$

Verifica-se que algumas componentes são não nulas. Tendo em atenção (1.46) obtem-se:

$$R_{(i+2)(i+3)(i+1)}^{(i+1)} = - R_{(i+2)(i+1)(i+3)}^{(i+1)} = \frac{1}{X^{i+2} X^{i+3}} \quad (1.57a)$$

$$R_{(i+3)(i+1)(i+2)}^{(i+2)} = - R_{(i+3)(i+2)(i+1)}^{(i+2)} = \frac{1}{X^{i+3} X^{i+1}} \quad (1.57b)$$

$$R_{(i+1)(i+2)(i+3)}^{(i+3)} = - R_{(i+1)(i+3)(i+2)}^{(i+3)} = \frac{1}{X^{i+1} X^{i+2}} \quad (1.57c)$$

Sendo os X^j , $j=2, \dots, 4$ não nulos, o espaço $\mathcal{Z}^{(3)}$ terá, em $\mathcal{U}^{(4)}$, curvatura finita. No entanto, no espaço $\mathcal{U}^{(4)} = \{X^i, \Omega^1, \Omega^2, \Omega^3\}$ os símbolos de Christoffel $\Gamma_{\eta\xi}^\nu$ são todos nulos e, conseqüentemente :

$$R_{\eta\xi\lambda}^\nu = 0, \quad \forall \nu\eta\xi\lambda \quad (1.58)$$

ou seja, o sub-espaço $\mathcal{Z}^{(3)}$ é planificável em $\mathcal{U}^{\Omega^{(4)}}$, constituindo ai um sub-espaço euclideano.

1. 8 - Transformações de Legendre em \mathcal{U}

Define-se *Transformada de Legendre* da variável X^i relativamente à variável X^j , o funcional $\mathcal{L}_{(j)}^i$ [1,2] :

$$\mathcal{L}_{(j)}^i = X^i - A_j^i X^j \quad (\text{n\~{a}o somado em } j) \quad (1.59)$$

Tendo em atenção o *Teorema III*, e (1.34) temos, relativamente às variáveis $X^j, j \neq i$ as seguintes *Transformadas de Legendre* :

$$\mathcal{L}_{(i+1)}^i = X^i - A_{i+1}^i X^{i+1} = 2\alpha \frac{X^{i+2} X^{i+3}}{X^{i+1}} = 2\alpha \Omega^{(i)1} \quad (1.61)$$

$$\mathcal{L}_{(i+2)}^i = X^i - A_{i+2}^i X^{i+2} = 2\beta \frac{X^{i+2} X^{i+3}}{X^{i+1}} = 2\beta \Omega^{(i)2} \quad (1.62)$$

$$\mathcal{L}_{(i+3)}^i = X^i - A_{i+3}^i X^{i+3} = 2\gamma \frac{X^{i+2} X^{i+3}}{X^{i+1}} = 2\gamma \Omega^{(i)3} \quad (1.63)$$

As eqs. (1.61)-(1.63) mostram que as *Transformadas de Legendre* são, através dos factores constantes 2α , 2β e 2γ , proporcionais às coordenadas geodésicas $\Omega^{(i)\nu}$. Podemos, assim, enunciar o seguinte *Corolário do Teorema III* :

Corolário III - No espaço \mathcal{U} as *Transformadas de Legendre*

$\mathcal{L}_{(j)}^i = X^i - A_j^i X^j, j \neq i$ definem, à parte um factor constante, as coordenadas geodésicas de \mathcal{Z} .

As eqs. (1.61) - (1.63) proporcionam ainda as seguintes relações:

$$\mathcal{L}_{(i+1)}^i \mathcal{L}_{(i+2)}^i = 4\alpha\beta (X^{i+3})^2 \quad (1.64)$$

$$\mathcal{L}_{(i+2)}^i \mathcal{L}_{(i+3)}^i = 4\beta\gamma (X^{i+1})^2 \quad (1.65)$$

$$\mathcal{L}_{(i+3)}^i \mathcal{L}_{(i+1)}^i = 4\gamma\alpha (X^{i+2})^2 \quad (1.66)$$

e, ainda:

$$\mathcal{L}_{(i+1)}^i \mathcal{L}_{(i+2)}^i \mathcal{L}_{(i+3)}^i = 8\alpha\beta\gamma (X^{i+1} X^{i+2} X^{i+3}) \quad (1.67)$$

e, finalmente, das eqs.(1.64) - (1.66), as equações diferenciais:

$$\frac{d\mathcal{L}_{(i+1)}^i}{\mathcal{L}_{(i+1)}^i} + \frac{d\mathcal{L}_{(i+2)}^i}{\mathcal{L}_{(i+2)}^i} = 2 \frac{dX^{i+3}}{X^{i+3}} \quad (1.68)$$

$$\frac{d\mathcal{L}_{(i+2)}^i}{\mathcal{L}_{(i+2)}^i} + \frac{d\mathcal{L}_{(i+3)}^i}{\mathcal{L}_{(i+3)}^i} = 2 \frac{dX^{i+1}}{X^{i+1}} \quad (1.69)$$

$$\frac{d\mathcal{L}_{(i+3)}^i}{\mathcal{L}_{(i+3)}^i} + \frac{d\mathcal{L}_{(i+1)}^i}{\mathcal{L}_{(i+1)}^i} = 2 \frac{dX^{i+2}}{X^{i+2}} \quad (1.70)$$

O cálculo das diferenciais $d\mathcal{L}_{(j)}^i$ pode ser feito a partir de (1.59) com utilização de (1.27) :

$$d\mathcal{L}_{(j)}^i = \left(A_k^i (1-\delta_j^k) - \Gamma_{jk}^l A_l^i X^j \right) dX^k \quad (\text{não somado em } j) \quad (1.71)$$

1. 9 - Isolinhas A_l^i e ponto crítico de $\mathcal{Z}^{(3)}$

onde δ_j^k é o tensor de Kronecker ou, por (1.46) :

$$d\mathcal{L}_{(j)}^i = \left(A_k^i (1 - \delta_j^k) - \frac{X^l}{X^k} A_l^i \right) dX^k \quad (1.72)$$

e, ainda pelas eqs. (1.61) - (1.63) :

$$d\Omega^\nu^{(i)} = \left(2A_\nu^i \right)^{-1} \left(A_k^i (1 - \delta_{j+\nu}^k) - \frac{X^l}{X^k} A_l^i \right) dX^k \quad (1.73)$$

Pela sua relação com as coordenadas geodésicas $\Omega^\nu^{(i)}$ as *Transformadas de Legendre* são de grande importância, como veremos mais adiante, no tratamento de certos sistemas físicos.

1. 9 - Isolinhas A_l^i e ponto crítico de $\mathcal{Z}^{(3)}$

Em $\mathcal{Z}^{(3)}$ podem ser definidas superfícies em que uma determinada variável A_l^i seja constante. Estas superfícies são determinadas pela condição:

$$dA_l^i = 0 \quad (1.74)$$

ou, tendo em conta (1.27) :

$$\Gamma_{lk}^j A_j^i dX^k = 0 \quad (1.75)$$

Estas superfícies intersectam os planos coordenados $X^n = \text{cte.}$, de $\mathcal{Z}^{(3)}$, segundo as linhas:

$$\Gamma_{lk}^j A_j^i (1 - \delta_k^n) dX^k = 0 \quad (1.76)$$

A eq. (1.76), define, portanto, as isolinhas A_l^i (linhas $A_l^i = \text{cte.}$) no plano $X^n = \text{cte.}$ Em $\mathcal{Z}^{(3)}$, três

1.9 - Isolinhas A_i^i e ponto crítico de \mathcal{Z} ⁽³⁾

destas isolinhas exibem um ponto especial, como vamos mostrar, seguidamente:

Definição - Diz-se que \mathbf{C} é um *Ponto Crítico* de \mathcal{Z} se para algum par X^j, A_k^i se verificar:

$$\left(\frac{\partial A_k^i}{\partial X^j}\right)_{A_i, X^n(\mathbf{C})} = 0 \quad \forall k, j, l \neq n \quad (1.77)$$

Teorema V - Se \mathbf{C} é *Ponto Crítico* de \mathcal{Z} , então: ⁽³⁾

$$i) \left(\frac{\partial^2 A_j^i}{(\partial X^p)^2}\right)_{A_i, X^n(\mathbf{C})} = 0 \quad \forall j, p, l \neq n$$

$$ii) \left(\frac{\partial^3 A_j^i}{(\partial X^p)^3}\right)_{A_i, X^n(\mathbf{C})} = -\frac{4A_j^i(\mathbf{C})}{(X^p(\mathbf{C}))^3} \delta_p^j \quad \forall j, p, l \neq n$$

Demonstração - Aplicando o operador $\frac{\partial}{\partial X^p}$ a' eq. (1.76) sob a condição (1.77) obtem-se:

$$A_j^i (1 - \delta_k^n) \frac{\partial \Gamma_{lk}^j}{\partial X^p} dX^k = 0 \quad (1.78)$$

Para demonstrar i) e ii) comecemos por notar que atendendo a

(1.46) verifica-se:

$$\frac{\partial \Gamma_{lk}^j}{\partial X^p} = -\frac{\delta_p^j}{X^l X^k} (1 - \delta_k^j \delta_l^k) + \frac{X^j}{X^p X^l X^k} (\delta_l^p + \delta_k^p) (1 - \delta_k^j \delta_l^k) \quad (1.79)$$

Como os restantes factores de (1.78) são não nulos resulta a condição de ponto crítico:

$$-\frac{\delta_l^j}{X^l X^k} (1 - \delta_k^j \delta_l^k) + \frac{X^j}{X^p X^l X^k} (\delta_l^p + \delta_k^p) (1 - \delta_k^j \delta_l^k) = 0 \quad (1.80)$$

Aplicando, agora, o operador $\frac{\partial}{\partial X^p}$ *Successivamente* à eq. (1.76) nas condições de $A_i^i = \text{cte.}$ e $X^n = \text{cte.}$ e, depois, utilizando a condição de ponto crítico (1.78) obtém-se:

$$\frac{\partial^2 A_j^i}{(\partial X^p)^2} (1 - \delta_k^n) \Gamma_{lk}^j dX^k + A_j^i (1 - \delta_k^n) \frac{\partial^2 \Gamma_{lk}^j}{(\partial X^p)^2} dX^k = 0 \quad (1.81)$$

Para calcular a derivada de segunda ordem da eq. (1.81) pode-se recorrer a (1.79) vindo :

$$\frac{\partial^2 \Gamma_{lk}^j}{(\partial X^p)^2} = \frac{2\delta_l^j}{X^p X^l X^k} (\delta_l^p + \delta_k^p) (1 - \delta_k^j \delta_l^k) - \frac{X^j}{(X^p)^2 X^l X^k} (\delta_l^p + \delta_k^p)^2 (1 - \delta_k^j \delta_l^k) \quad (1.82)$$

Notando que:

$$(\delta_l^p + \delta_k^p)^n = 2(\delta_l^p + \delta_k^p)^{n-1} \quad k \neq l \quad (1.83)$$

obtem-se de (1.82) :

$$\frac{\partial^2 \Gamma_{lk}^j}{(\partial X^p)^2} = 0 \quad (1.84)$$

e, de (1.81) :

$$\frac{\partial^2 A_j^i}{(\partial X^p)^2} = 0 \quad (1.85)$$

o que prova i). Aplicando, novamente, o operador $\frac{\partial}{\partial X^p}$ à eq. (1.76) nas condições de $A_i^i = \text{cte.}$ e $X^n = \text{cte.}$ e, depois, utilizando as eqs. do ponto crítico i) e (1.77) vem :

$$\frac{\partial^3 A_j^i}{(\partial X^p)^3} (1 - \delta_k^n) \Gamma_{ik}^j dX^k + A_j^i (1 - \delta_k^n) \frac{\partial^3 \Gamma_{ik}^j}{(\partial X^p)^3} dX^k = 0 \quad (1.86)$$

Recorrendo, agora, a (1.82) para o cálculo da derivada :

$$\frac{\partial^3 \Gamma_{ik}^j}{(\partial X^p)^3} = \frac{3\delta_p^j}{(X^p)^2 X^i X^k} (\delta_i^p + \delta_k^p)^2 (1 - \delta_k^j \delta_l^k) + \frac{X^j}{(X^p)^3 X^i X^k} (\delta_i^p + \delta_k^p)^3 (1 - \delta_k^j \delta_l^k) \quad (1.87)$$

e tendo em conta (1.82) , (1.83) e (1.46) obtem-se:

$$\frac{\partial^3 \Gamma_{ik}^j}{(\partial X^p)^3} = -\frac{\delta_p^j}{(X^p)^2 X^i X^k} (\delta_i^p + \delta_k^p)^2 (1 - \delta_k^j \delta_l^k) = \frac{4\delta_p^j}{X^j (X^p)^2} \Gamma_{ik}^j \quad (1.88)$$

Finalmente, (1.86) e (1.88) proporcionam :

$$\frac{\partial^3 A_j^i}{(\partial X^j)^3} = -\frac{4A_j^i}{(X^j)^3} \quad (1.89)$$

$$\frac{\partial^3 A_j^i}{(\partial X^p)^3} = 0 \quad j \neq p \quad \text{c. q. d.} \quad (1.90)$$

Podemos, ainda, enunciar o seguinte :

Teorema V I - Se \hat{A}_j^i forem os valores das variáveis A_j^i

no ponto crítico, então :

$$a) \quad \hat{A}_{i+1}^i = 2(\beta\gamma)^{\frac{1}{2}} ; \quad \hat{A}_{i+2}^i = 2(\gamma\alpha)^{\frac{1}{2}} ; \quad \hat{A}_{i+3}^i = 2(\alpha\beta)^{\frac{1}{2}}$$

$$e \quad \alpha = \frac{1}{2} \frac{\hat{A}_{i+2}^i \hat{A}_{i+3}^i}{\hat{A}_{i+1}^i} ; \quad \beta = \frac{1}{2} \frac{\hat{A}_{i+3}^i \hat{A}_{i+1}^i}{\hat{A}_{i+2}^i} ; \quad \gamma = \frac{1}{2} \frac{\hat{A}_{i+1}^i \hat{A}_{i+2}^i}{\hat{A}_{i+3}^i}$$

b) O sub-espaço $\hat{\mathcal{Z}} \subset \mathcal{Z}^{(3)}$ definido pelos valores críticos \hat{A}_j^i é único .

Demonstração - Sejam X^j, X^k, X^n as três variáveis independentes.

Da eq. (1.76), que define as isolinas de $\mathcal{Z}^{(3)}$ na superfície $X^n = \text{cte.}$,

resulta :

$$\frac{dX^j}{dX^k} = \frac{\Gamma_{lk}^r A_r^i (1 - \delta_k^n)}{\Gamma_{lj}^r A_r^i (1 - \delta_j^n)} \quad r = j, k, n; \quad l = j \vee k \vee n \quad (1.91)$$

Introduzindo (1.91) na condição de ponto crítico (1.78), resulta,

para uma linha parametrizada por X^k :

$$(1-\delta_k^n)A_q^i \frac{\partial \Gamma_{ik}^q}{\partial X^p} + (1-\delta_j^n)A_q^i \frac{\Gamma_{ik}^r A_r^i (1-\delta_k^n)}{\Gamma_{ij}^r A_r^i (1-\delta_j^n)} \frac{\partial \Gamma_{ij}^q}{\partial X^p} = 0 \quad (1.92)$$

Recorrendo a (1.79) para calcular as derivadas dos *simbolos de Christoffell*, obtem-se, após uma curta manipulação algébrica :

$$A_q^i A_r^i X^q X^r (1-\delta_q^r) = 0 \quad (1.93)$$

Notando que as *Transformadas de Legendre* (1.59) se podem escrever como :

$$L_{(j)}^i = X^i - A_j^i X^j = A_p^i X^p (1-\delta_j^p) \quad (1.94)$$

e, utilizando a eqs.(1.64), vem :

$$A_p^i X^p (1-\delta_{i+1}^p) A_q^i X^q (1-\delta_{i+2}^q) = \frac{1}{2} A_q^i A_p^i (1-\delta_i^p) + (A_{i+3}^i X^{i+3})^2 = 4\alpha\beta (X^{i+3})^2 \quad (1.95)$$

e, por (1.93) obtem-se para o valor da variável A_{i+3}^i no *ponto crítico* :

$$\hat{A}_{i+3}^i = 2(\alpha\beta)^{\frac{1}{2}} \quad (1.96)$$

Utilizando as eqs. (1.65),(1.66) e (1.93) análogamente se obtem :

$$\hat{A}_{i+2}^i = 2(\gamma\alpha)^{\frac{1}{2}} \quad (1.97)$$

$$\hat{A}_{i+1}^i = 2(\beta\gamma)^{\frac{1}{2}} \quad (1.98)$$

Os valores \hat{A}_j^i permitem, imediatamente, explicitar α, β, γ .

Por outro lado, os valores α, β, γ constantes em $\mathcal{Z}^{(3)}$ -(1.33)- determinam unívocamente pelas eqs. (1.96)-(1.98), os valores A_j^i , o que significa que $\mathcal{Z} \subset \mathcal{Z}^{(3)}$ é único .

c. q. d.

A teoria matemática acima desenvolvida, não esgota o conteúdo dos postulados **P1** e **P2** . É, no entanto, suficiente para proporcionar o tratamento rigoroso de muitos sistemas físicos, o que faremos nos próximos capítulos. Será fácil perceber que o conteúdo próprio desta estrutura matemática não se restringe aos sistemas analisados, apresentando uma abrangência que se estende a todos os sistemas reais que possam ser descritos por propriedades X^j que se encontrem nas condições dos postulados **P1** e **P2** .

CAPÍTULO II

O ESPAÇO TERMODINÂMICO ⁽⁴⁾ _{\mathcal{T}}

A teoria matemática desenvolvida no *Cap. II* é aplicável a um espaço termodinâmico ⁽⁴⁾ \mathcal{T} quadridimensional definido pelas variáveis extensivas *Energia Interna* (U), *Entropia* (S), *Volume* (V) e *Massa* (M). Estas são variáveis que definem em extensão um sistema físico e que admitimos, de acordo com a *Axiomática de Gibbs*, o determinam de forma completa. Efectivamente, procuraremos mostrar que se identificarmos ⁽⁴⁾ \mathcal{T} com o espaço ⁽⁴⁾ \mathcal{U} definido pelos Postulados **P1** e **P2** se obtêm não só as relações termodinâmicas fundamentais conhecidas mas também novas relações entre variáveis termodinâmicas.

2.1 - Os sub-espaços dos estados de equilíbrio

Sejam então :

$$X^1 = U \quad ; \quad X^2 = S \quad ; \quad X^3 = V \quad ; \quad X^4 = M \quad (2.1)$$

Definindo

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,M} = T \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{M,S} = -P \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{S,V} = \mu \quad (2.3)$$

onde T = Temperatura absoluta; P = Pressão; μ = Potencial químico, e notando que por (1.1) se pode

2.1 - Os sub-espacos dos estados de equilbrio

escrever :

$$X^1 = A_k^1 X^k = A_k^1 A_j^k X^j \quad (2.4)$$

e, por (1.1) e (1.2) :

$$\left(\frac{\partial X^1}{\partial X^j} \right)_{X^l \neq 1, j} = A_j^1 = A_k^1 A_j^k \quad (2.5)$$

As relaoes (2.5) definem um sistema de 3 equaoes a 3 inc3gnitas A_j^k cuja soluao 3 dada por :

$$A_j^k = (A_j^1 / A_k^1) (2\delta_1^j - 1) \quad (2.6)$$

As vari3veis A_k^i s3o, assim, definidas pela matriz :

$$[A_k^i] = \begin{bmatrix} 1 & T & -P & \mu \\ 1/T & 1 & P/T & -\mu/T \\ -1/P & T/P & 1 & \mu/P \\ 1/\mu & -T/\mu & P/\mu & 1 \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

Pelo **Teorema I**, os sub-espacos \mathcal{E}^i , onde os A_k^i s3o constantes, s3o definidos, de forma equivalente, por

$$U = TS - PV + \mu M \quad (2.8)$$

$$S = (1/T)U + (P/T)V + (-\mu/T)M \quad (2.9)$$

$$V = (-1/P)U + (T/P)S + (\mu/P)M \quad (2.10)$$

$$M = (1/\mu)U + (-T/\mu)S + (P/\mu)V \quad (2.11)$$

O conjunto de todos os sub-espacos $\mathcal{E}^{(3)}$, constitui o sub-espaco $\mathcal{E} \subset \mathcal{J}^{(3), (4)}$ que é designado por *sub-espaco dos estados de equilibrio* $\mathcal{E}^{(3)}$, segundo o **Corolário Ia** é constituído por um número infinito de hiper-planos tri-dimensionais que passam todos pela origem do espaco $\mathcal{J}^{(4)}$. Cada um destes hiper-planos pode, segundo o **Corolário Ic**, ser, alternativamente, definido pelas equações :

$$SdT - VdP + Md\mu = 0 \quad (2.12)$$

$$Ud(1/T) + Vd(P/T) - Md(-\mu/T) = 0 \quad (2.13)$$

$$-Ud(1/P) + Sd(T/P) + Md(\mu/P) = 0 \quad (2.14)$$

$$Ud(1/\mu) - Sd(T/\mu) + Vd(P/\mu) = 0 \quad (2.15)$$

A eq. (2.12) é, usualmente, designada por *Equação de Gibbs - Duhem*.

As eqs. (2.8)-(2.11) e (2.12)-(2.15) proporcionam, ainda, as seguintes relações diferenciais :

$$dU = TdS - PdV + \mu dM \quad (2.16)$$

$$dS = (1/T)dU + (P/T)dV - (\mu/T)dM \quad (2.17)$$

$$dV = -(1/P)dU + (T/P)dS + (\mu/P)dM \quad (2.18)$$

$$dM = (1/\mu)dU - (T/\mu)dS + (P/\mu)dV \quad (2.19)$$

Por outro lado, o **Corolário Ib** assegura que as eqs. (2.8)-(2.11) são homogéneas de grau 1.

Suponhamos um sistema físico definido pelas variáveis extensivas U, S, V, M . Admitamos que U, S, V, M define, igualmente, um ponto \mathbf{a} de um qualquer sub-espaco $\mathcal{S}^{(3)}$. Atendendo á homogeneidade das equações que definem $\mathcal{S}^{(3)}$, o ponto \mathbf{a} pode ser determinado no espaco afim $\mathcal{T}^{(4)}$ por um número infinito de combinações do tipo:

$$\mathbf{a} = \{U, S, V, M\} = \sum_i a_i \{U/\lambda, S/\lambda, V/\lambda, M/\lambda\} ; \sum_i a_i = \lambda \quad (2.20)$$

ou seja, o sistema físico definido em $\mathcal{T}^{(4)}$ pelo ponto $\mathbf{a} \in \mathcal{S}^{(3)}$, fica igualmente definido em $\mathcal{T}^{(4)}$ pelos pontos $\mathbf{a}_i \in \mathcal{S}^{(3)}$ tais que :

$$\mathbf{a}_i = a_i \{U/\lambda, S/\lambda, V/\lambda, M/\lambda\} ; \sum_i a_i = \lambda \quad (2.21)$$

Em termos práticos, isso significa que um sistema físico onde todas as variáveis intensivas T, P, μ sejam constantes - pertencendo deste modo a um certo $\mathcal{S}^{(3)}$ - qualquer partição em Volume originará um conjunto de sub-sistemas de idênticos T, P, μ - pertencendo, portanto, ao mesmo $\mathcal{S}^{(3)}$. Por outro lado, a razão a_i/μ entre o volume de qualquer sub-sistema i e o volume do sistema inicial é igual á razão das respectivas energias internas, entropias e massas. Esta propriedade decorre, portanto, directamente da homogeneidade de $\mathcal{S}^{(3)}$.

2.2 - Situações de não-equilíbrio

Suponhamos, agora, a situação em que temos um sistema termodinâmico representado em $\mathcal{T}^{(4)}$ pelo ponto $\hat{\mathbf{g}}$ e que é composto de dois sub-sistemas representados em $\mathcal{T}^{(4)}$ pelos pontos $\mathbf{a} \in \mathcal{E}_a^{(3)}$ e $\mathbf{b} \in \mathcal{E}_b^{(3)}$, sendo $\mathcal{E}_a \neq \mathcal{E}_b$. Esta situação pode ocorrer, nos termos da definição dos sub-espacos $\mathcal{E}^{(3)}$ caso uma ou mais variáveis intensivas $T, -P, \mu$ sejam diferentes nos dois sub-sistemas.

Neste caso, o **Teorema II** assegura que o ponto $\hat{\mathbf{g}}$ definido por

$$X^k(\mathbf{a}) + X^k(\mathbf{b}) = X^k(\hat{\mathbf{g}}) \quad d(X^k(\mathbf{a}) + X^k(\mathbf{b})) = dX^k(\hat{\mathbf{g}}) ; X^k = U, S, V, M$$

não pertence a qualquer dos sub-espacos de equilíbrio $\mathcal{E}_a^{(3)}$ e $\mathcal{E}_b^{(3)}$, mas pertence a um outro sub-espaco de equilíbrio $\mathcal{E}_g^{(3)}$ definido por $X^k = A_j^k(\hat{\mathbf{g}})X^j$ sendo :

$$\left. \begin{aligned} A_j^k(\hat{\mathbf{g}}) &= [A_j^k(\mathbf{a}) - A_j^k(\mathbf{b})] \frac{\partial X^j(\mathbf{a})}{\partial X^j(\hat{\mathbf{g}})} + A_j^k(\mathbf{b}) \\ A_j^k(\hat{\mathbf{g}}) &= [A_j^k(\mathbf{b}) - A_j^k(\mathbf{a})] \frac{\partial X^j(\mathbf{b})}{\partial X^j(\hat{\mathbf{g}})} + A_j^k(\mathbf{a}) \end{aligned} \right\} A_j^k = T, -P, \mu$$

Diremos, então, que $\hat{\mathbf{g}}$, definido nas condições anteriores, representa um *estado de não equilíbrio* do sistema termodinâmico. Este *estado de não equilíbrio* pode, contudo, ser tratado como um *estado de equilíbrio* definido pelas variáveis $A_j^k(\hat{\mathbf{g}})$. Regressando às variáveis do Espaço Termodinâmico $\mathcal{T}^{(4)}$ quer

2.2 - Situações de não-equilíbrio

isto dizer que um sistema composto de dois sub-sistemas de diferentes T, P, μ pode ser tratado como um sistema fictício, em equilíbrio, cujas variáveis intensivas fossem dadas por :

$$\left(\frac{\partial \hat{U}_g}{\partial \hat{S}_g}\right)_{\hat{V}_g, \hat{M}_g} = T_g = (T_a - T_b) \frac{\partial S_a}{\partial \hat{S}_g} + T_b \quad (2.22a)$$

ou

$$T_g = (T_b - T_a) \frac{\partial S_b}{\partial \hat{S}_g} + T_a \quad (2.22b)$$

$$\left(\frac{\partial \hat{U}_g}{\partial \hat{V}_g}\right)_{\hat{M}_g, \hat{S}_g} = -P_g = -(P_a - P_b) \frac{\partial V_a}{\partial \hat{V}_g} - P_b \quad (2.23a)$$

ou

$$P_g = (P_b - P_a) \frac{\partial V_b}{\partial \hat{V}_g} + P_a \quad (2.23b)$$

$$\left(\frac{\partial \hat{U}_g}{\partial \hat{M}_g}\right)_{\hat{S}_g, \hat{V}_g} = \mu_g = (\mu_a - \mu_b) \frac{\partial M_a}{\partial \hat{M}_g} + \mu_b \quad (2.24a)$$

ou

$$\mu_g = (\mu_b - \mu_a) \frac{\partial M_b}{\partial \hat{M}_g} + \mu_a \quad (2.24b)$$

onde $\partial S, \partial V, \partial M$ representam, respectivamente, as transferências de entropia, volume e massa entre os sub-sistemas a e b e $\partial \hat{S}_g, \partial \hat{V}_g, \partial \hat{M}_g$ a variação de entropia, de volume e de massa no sistema global.

No caso do sistema global ser isolado :

$$\partial \hat{U}_g = 0 \quad (2.25)$$

e resulta de (2.22)-(2.24)

$$\left(d\hat{S}_g\right)_{\hat{V}_g, \hat{M}_g} = \left(1 - \frac{T_a}{T_b}\right) dS_a = \left(1 - \frac{T_b}{T_a}\right) dS_b \quad (2.26)$$

$$\left(d\hat{V}_g\right)_{\hat{M}_g, \hat{S}_g} = \left(1 - \frac{P_a}{P_b}\right) dV_a = \left(1 - \frac{P_b}{P_a}\right) dV_b \quad (2.27)$$

$$\left(d\hat{M}_g\right)_{\hat{S}_g, \hat{V}_g} = \left(1 - \frac{\mu_a}{\mu_b}\right) dM_a = \left(1 - \frac{\mu_b}{\mu_a}\right) dM_b \quad (2.28)$$

2.2 - Situações de não-equilíbrio

Como veremos mais adiante (2.48),(2.49),(2.50), S , V e M são funções monótonas crescentes respectivamente, de T , P e μ . Designando $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{M,V}$, o facto de S_a ser função crescente de T_a implica $C_V > 0$. A partir de (2.29) obtem-se, após curta manipulação algébrica :

$$\left(d\hat{S}_g \right)_{\hat{V}_g, \hat{M}_g} = - \left(1/C_{V_a} + 1/C_{V_b} \right)^{-1} (2T_a T_b)^{-1} d(T_b - T_a)^2 \quad (2.29)$$

A eq.(2.29) mostra que a variação de entropia no sistema global é função de $(T_b - T_a)^2$. Se $\left(d\hat{S}_g \right)_{\hat{V}_g, \hat{M}_g}$ fosse negativo, $d(T_b - T_a)^2 > 0$ e isso implicaria que a diferença $(T_b - T_a)$ poderia crescer ilimitadamente em módulo e, conseqüentemente, um sistema composto de dois sub-sistemas a temperaturas diferentes nunca atingiria o equilíbrio. Se, pelo contrário, $\left(d\hat{S}_g \right)_{\hat{V}_g, \hat{M}_g}$ for sempre positivo ou nulo a função \hat{S}_g fica limitada superiormente pelo valor $\hat{S}_g(0)$, correspondente a $T_b = T_a$, [pois $d(T_b - T_a)^2 = 2(T_b - T_a)d(T_b - T_a)$] que é o valor de equilíbrio. Por tal facto, resulta que num sistema isolado, em situação de não-equilíbrio se terá sempre :

$$\left(d\hat{S}_g \right)_{\hat{V}_g, \hat{M}_g} \geq 0 \quad (2.30)$$

Análogamente se pode provar

$$\left(d\hat{V}_g \right)_{\hat{M}_g, \hat{S}_g} \leq 0 \quad (2.31)$$

$$\left(d\hat{M}_g \right)_{\hat{S}_g, \hat{V}_g} \geq 0 \quad (2.32)$$

Uma forma alternativa de chegar á mesma conclusão resulta do **Corolário**

IIb. Sendo, no equilíbrio, $d\hat{S}_g = 0$ e, por (2.29) $T_b = T_a$, o *Corolário II b* afirma que esta condição representará um máximo ou um mínimo de \hat{S}_g consoante o sinal de $\left(d^2\hat{S}_g \right)_{\hat{V}_g, \hat{M}_g}$. Notando que, por (2.29) \hat{S}_g é função de $(T_b - T_a)^2$ e, conseqüentemente, de $(T_b - T_a)$ e calculando a diferencial de (2.29) relativamente a esta última variável, no equilíbrio [notando, igualmente que $T_b = T_a + (T_b - T_a)$] tem-se :

$$\left(d^2\hat{S}_g\right)_{\hat{V}_g, \hat{M}_g} = - \left(1/C_{V_a} + 1/C_{V_b}\right)^{-1} (2T_a)^{-2} \left(d(T_b - T_a)\right)^2 < 0 \quad (2.33)$$

ou seja \hat{S}_g tem um máximo para os estados de equilíbrio em sistemas isolados, o que significa que cresce monótonamente antes de atingir o equilíbrio - em acordo com (2.30). Procedimento análogo com as variáveis \hat{V}_g, \hat{M}_g conduziria a similares concordâncias com (2.31) e (2.32) respectivamente, isto é, se $\hat{C} \in \mathfrak{S}_g$ sendo \mathfrak{S}_g um sub-espaço de equilíbrio, tem-se, para um sistema isolado ($d\hat{U}_g = 0$):

$$\left(d^2\hat{V}_g\right)_{\hat{M}_g, \hat{S}_g} > 0 \Rightarrow \hat{V}_g \text{ mínimo} \quad (2.34)$$

$$\left(d^2\hat{M}_g\right)_{\hat{S}_g, \hat{V}_g} < 0 \Rightarrow \hat{M}_g \text{ máximo} \quad (2.35)$$

As eq. (2.30) e (2.33) constituem modos alternativos de expressar o Segundo Princípio da Termodinâmica que aqui resulta directamente da estrutura matemática desenvolvida a partir dos Postulados **P1** e **P2**.

As eqs.(2.26)-(2.28) descrevem variações de entropia, volume e massa num sistema isolado em situações de restrição interna á variação de duas grandezas extensivas. Podemos, entretanto, escrever as respectivas equações com toda a generalidade, tendo em conta o **Corolário IIa**. Temos, assim, para um sistema isolado ($\hat{U}_g = \text{cte.}$):

$$d\hat{S}_g = \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b}\right)dU_a + \left(\frac{P_a}{T_a} - \frac{P_b}{T_b}\right)dV_a - \left(\frac{\mu_a}{T_a} - \frac{\mu_b}{T_b}\right)dM_a \quad (2.36)$$

$$d\hat{V}_g = - \left(\frac{1}{P_a} - \frac{1}{P_b}\right)dU_a + \left(\frac{T_a}{P_a} - \frac{T_b}{P_b}\right)dS_a + \left(\frac{\mu_a}{P_a} - \frac{\mu_b}{P_b}\right)dM_a \quad (2.37)$$

$$d\hat{M}_g = \left(\frac{1}{\mu_a} - \frac{1}{\mu_b}\right)dU_a + \left(\frac{P_a}{\mu_a} - \frac{P_b}{\mu_b}\right)dV_a - \left(\frac{T_a}{\mu_a} - \frac{T_b}{\mu_b}\right)dS_a \quad (2.38)$$

2.3 - Energia interna e entropia no Universo

Admite-se por *Princípio* que o nosso Universo é um sistema isolado, isto é, a sua *Energia Interna* permanece constante. Pode haver transferências de energia entre qualquer sistema e o seu universo complementar mas a energia interna do sistema global permanece invariável. Esta verdade básica é conhecida como o *Princípio da Conservação da Energia* e toda a evidência experimental conhecida até hoje a vem confirmando. Neste sentido, o Princípio da Conservação da Energia define o Sistema Universo e informa-o estruturalmente.

Conquanto sistema global isolado o Universo é constituído de sub-sistemas não isolados. Estes, na sua trajectória para o equilíbrio, admitem variações da sua energia interna. Se, por exemplo, considerássemos, um destes sub-sistemas impermeável ($d\hat{M}_g = 0$), indeformável ($d\hat{V}_g = 0$) ou ainda de constante entropia ($d\hat{S}_g = 0$), raciocínio análogo ao desenvolvido para o caso do sistema isolado nos conduziria a :

$$\text{Situações de não equilíbrio : } (d\hat{U}_g)_{\hat{M}_g, \hat{S}_g} \leq 0 \quad (2.39)$$

$$\text{No equilíbrio : } (d^2\hat{U}_g)_{\hat{M}_g, \hat{S}_g} > 0 \Rightarrow \hat{U}_g \text{ mínimo} \quad (2.40)$$

ou seja, em tais subsistemas, não isolados, a trajectória para o equilíbrio é aquela que conduz a um mínimo da energia interna compatível com os constrangimentos impostos às restantes variáveis intensivas.

Será interessante analisar como se comporta a grandeza *entropia global* no sistema isolado Universo onde, por consequência, é válido o *Princípio da Conservação da Energia*. Efectivamente, nestas condições, a eq.(1.5) conduz a :

$$(d\hat{S})_{\hat{U}_g} = 1/2 \sum_{i,j} [(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j})dU_i - (\frac{P_i}{T_i} - \frac{P_j}{T_j})dV_i - \frac{P_j}{T_j}d\hat{V}_{iUj} + (\frac{\mu_i}{T_i} - \frac{\mu_j}{T_j})dM_i + \frac{\mu_j}{T_j}d\hat{M}_{iUj}] \quad (2.41)$$

2.4 - O sub-espço dos estados de equilíbrio $\mathfrak{S} \subset \mathfrak{T}^{(3)(4)}$ - Coordenadas geodésicas

onde iU_j significa que a diferencial respeita á variável do sistema definido pelos sub-sistemas i e j e o somatório em i e j se estende a todos os sub-sistemas disjuntos do sistema global Universo. O primeiro termo do segundo membro de (2.41) corresponde á variação — positiva nos termos de (2.29) — de entropia num sistema isolado, de volume e massa constantes. Este termo induziu a ideia de que a entropia global do sistema Universo aumenta contínua e irrevogávelmente conduzindo, no limite, á sua *Morte Térmica*. Contudo, sabe-se, hoje, que nas estrelas e noutros sistemas cósmicos a massa é, continuamente transformada em energia não sendo constante, portanto, a massa global do sistema Universo, ou seja, muito provávelmente, $\sum_{i,j} d\hat{M}_{iU_j} < 0$. Por outro lado, admite-se com base em algumas evidências experimentais que o Universo está em expansão, ou seja, $\sum_{i,j} d\hat{V}_{iU_j} > 0$. Sendo assim e nos termos da eq.(2.41) é insustentável a ideia do aumento continuo de entropia no sistema Universo. Experiências á escala de laboratório poderão até, eventualmente, evidenciar a sua conservação. Atendendo á equação geral (2.41), o desconhecimento da totalidade dos termos que envolvem criação/destruição de massa e volume não nos permite concluir, por enquanto, sobre um eventual aumento de entropia do sistema Universo.

2.4 - O sub-espço dos estados de equilíbrio $\mathfrak{S} \subset \mathfrak{T}^{(3)(4)}$. Coordenadas geodésicas.

As equações fundamentais (2.8)-(2.11) constituem formas alternativas de definir o sub-espço dos estados de equilíbrio $\mathfrak{S} \subset \mathfrak{T}^{(3)(4)}$. Consideremos, por exemplo, a eq. (2.8) que atendendo a (2.3) se pode escrever na seguinte forma :

$$U = S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{M,V} + V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,M} + M\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{V,S} \quad (2.42)$$

Tal, como já verificámos no *Cap. I* para o caso da coordenada genérica X^i [eqs.(1.32)-(1.34)], a eq.(2.42) tem uma solução na forma :

$$U = \alpha \frac{VM}{S} + \beta \frac{MS}{V} + \gamma \frac{SV}{M} ; \quad \frac{\partial \alpha}{\partial X^j} = \frac{\partial \beta}{\partial X^j} = \frac{\partial \gamma}{\partial X^j} = 0 ; \quad \forall X^j = S, V, M \quad (2.43)$$

As novas variáveis

$$\Omega^s = \frac{VM}{S} ; \quad \Omega^v = \frac{MS}{V} ; \quad \Omega^m = \frac{SV}{M} \quad (2.44)$$

definem, nos termos do **Teorema III** (Cap. I), coordenadas geodésicas no sub-espço dos estados de equilíbrio $\mathfrak{S} \subset \mathfrak{F}^{(3)} \subset \mathfrak{F}^{(4)}$.

A matriz $[\overset{(u)}{T}{}^j{}_i]$ que define, em $\mathfrak{S}^{(3)}$, a transformação

$$d\Omega^s = \overset{(u)}{T}{}^j{}_i dX^j \quad (2.45)$$

entre as coordenadas $X^j = \{S, V, M\}$ e as novas coordenadas geodésicas Ω^s é :

$$[\overset{(u)}{T}{}^j{}_i] = \begin{bmatrix} -\frac{VM}{(S)^2} & \frac{M}{S} & \frac{V}{S} \\ \frac{M}{V} & -\frac{MS}{(V)^2} & \frac{S}{V} \\ \frac{V}{M} & \frac{S}{M} & -\frac{SV}{(M)^2} \end{bmatrix} \quad (2.46)$$

e a matriz $[\overset{(u)}{t}{}^i{}_j]$ que representa a transformação inversa é :

$$[\overset{(u)}{t}{}^i{}_j] = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & \frac{V}{M} & \frac{M}{V} \\ \frac{S}{M} & 0 & \frac{M}{S} \\ \frac{S}{V} & \frac{V}{S} & 0 \end{bmatrix} \quad (2.47)$$

A utilização das coordenadas geodésicas de $\mathcal{E}^{(3)}$ permite, imediatamente, calcular as variáveis intensivas :

$$A_j^1 = \left(\frac{\partial X^1}{\partial X^j} \right)_{X^i, i \neq 1, j} = \{ T, -P, \mu \}$$

A partir de (2.43) obtém-se sucessivamente :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, M} = -\alpha \frac{VM}{S^2} + \beta \frac{M}{V} + \gamma \frac{V}{M} \quad (2.48)$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{M, S} = -\alpha \frac{M}{S} + \beta \frac{MS}{V^2} - \gamma \frac{S}{M} \quad (2.49)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_{S, V} = \alpha \frac{V}{S} + \beta \frac{S}{V} - \gamma \frac{VS}{M^2} \quad (2.50)$$

A determinação dos restantes A_j^i : $i=2,3,4$ pode ser feita de maneira análoga. Vamos, no entanto, no que se segue, estudar o sub-espaço $\mathcal{E}^{(3)}$ definido em $\mathcal{J}^{(4)}$ pela relação fundamental (2.8), sendo, portanto, U a coordenada dependente.

Podemos, também, definir em $\mathcal{J}^{(4)}$ as *Transformadas de Legendre* [1,2](1.61)-(1.63), tendo em conta as eqs. (2.43) e (2.48)-(2.50) :

Energia Livre de Helmholtz

$$\mathcal{L}_2^1 = F = U - TS = 2\alpha \frac{VM}{S} \quad (2.51)$$

Entalpia

$$\mathcal{L}_3^1 = H = U + PV = 2\beta \frac{MS}{V} \quad (2.52)$$

Potencial Z

$$\mathcal{L}_4^1 = Z = U - \mu M = 2\gamma \frac{SV}{M} \quad (2.53)$$

2.5 - Relações diferenciais entre variáveis extensivas e intensivas

As eqs.(1.64)-(1.66) têm em $\mathcal{T}^{(4)}$ as seguintes formas :

$$FH = 4\alpha\beta M^2 \quad (2.54)$$

$$HZ = 4\beta\gamma S^2 \quad (2.55)$$

$$ZF = 4\gamma\alpha V^2 \quad (2.56)$$

e a eq.(1.67)

$$FHZ = 8\alpha\beta\gamma(SVM) \quad (2.57)$$

2.5 - Relações diferenciais entre variáveis extensivas e intensivas

As eqs.(2.51)-(2.53), conjuntamente com a eq.(2.16) permitem calcular as formas diferenciais :

$$dF = -SdT - PdV + \mu dM \quad (2.58)$$

$$dH = VdP + TdS + \mu dM \quad (2.59)$$

$$dZ = -PdV + TdS - Md\mu \quad (2.60)$$

Por outro lado, as eqs.(2.54)-(2.56) proporcionam as seguintes formas diferenciais:

$$\frac{dF}{F} + \frac{dH}{H} = 2\frac{dM}{M} \quad (2.61)$$

$$\frac{dH}{H} + \frac{dZ}{Z} = 2\frac{dS}{S} \quad (2.62)$$

$$\frac{dZ}{Z} + \frac{dF}{F} = 2\frac{dV}{V} \quad (2.63)$$

Como vimos no *Cap. I*, o **Corolário III** estabelece que as *Transformadas de Legendre* F, H, Z , são proporcionais, através de um factor multiplicativo constante, às coordenadas geodésicas de $\mathcal{S}^{(3)}$. Deste modo, as eqs.(2.54)-(2.56) ou as sus equivalentes diferenciais (2.61)-(2.63) definem no espaço $\mathcal{S}^{(3)}$ famílias de linhas parametrizadas pelas coordenadas geodésicas de $\mathcal{S}^{(3)}$ e que descrevem, respectivamente, transformações isomássicas [(2.54),(2.61)], isentrópicas [(2.55),(2.62)] e isocóricas [(2.55),(2.63)]. Estas equações são, portanto, extremamente úteis no tratamento de transformações que se processam sob constância de alguma propriedade extensiva. Podem, também, ser escritas em termos das variáveis extensivas e intensivas, isto é, as eqs.(2.61)-(2.63), conjuntamente com (2.51)-(2.53) e (2.58)-(2.60) e introduzindo as intensidades mássicas definidas por :

$$h = H/M ; f = F/M ; z = Z/M ; s = S/M ; \rho^{-1} = V/M \quad (2.64)$$

podem ser transformadas em :

$$dM = \frac{-SdT - PdV}{-\mu(1+f/h)+2f} + \frac{VdP + Tds}{-\mu(1+h/f)+2h} \quad (2.65)$$

$$dS = \frac{VdP + \mu dM}{-T(1+h/z)+2h/s} + \frac{-PdV - Md\mu}{-T(1+z/h)+2z/s} \quad (2.66)$$

$$dV = \frac{-SdT + \mu dM}{P(1+f/z)+2f\rho} + \frac{TdS - Md\mu}{-T(1+z/h)+2z\rho} \quad (2.67)$$

As eqs.(2.65)-(2.67) não contêm a variável energia mas contêm as suas derivadas (2.3), ou sejam as variáveis intensivas $T, -P, \mu$, e funções destas tais como f, h e z . Elas permitem correlacionar as variações em extensão de um sistema termodinâmico com variações de variáveis intensivas. Estas relações são gerais, no sentido em que não envolvem quaisquer restrições às variáveis extensivas e intensivas envolvidas.

É possível a determinação de algumas funções Termodinâmicas a partir das derivadas das variáveis intensivas utilizando (1.27) e tendo em conta os *simbolos de Christoffel* Γ_{ki}^j (1.46) definidos em termos das variáveis $\mathcal{S}^{(3)}$. Deste modo tem-se :

$$F = S^2 \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,M} \quad (2.68)$$

$$PV = SM \left(\frac{\partial T}{\partial M} \right)_{S,V} \quad (2.69)$$

$$\mu M = -SV \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{M,S} \quad (2.70)$$

$$H = -V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{M,S} \quad (2.71)$$

$$\mu M = VS \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,M} \quad (2.72)$$

$$TS = VM \left(\frac{\partial P}{\partial M} \right)_{S,V} \quad (2.73)$$

$$Z = M^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial M} \right)_{S,V} \quad (2.74)$$

$$TS = -MV \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{M,S} \quad (2.75)$$

$$PV = MS \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{M,V} \quad (2.76)$$

A mesma eq.(1.27) permitiria, igualmente, encontrar relações entre diferenciais de variáveis extensivas e intensivas nos casos de uma só variável extensiva se manter constante e também as equações gerais (2.65)-(2.67).

2.6 - Simetria dos símbolos de Christoffel e Relações de Maxwell

○ **Corolário IVa** (Cap. I) que afirma a simetria dos *símbolos de*

Christoffel, juntamente com a eq.(1.27) permite obter, de imediato, as seguintes Relações de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{M,S} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{M,V} \quad (2.77)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,M} \quad (2.78)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial M}\right)_{S,V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,M} \quad (2.79)$$

Outras relações do mesmo tipo podem ser obtidas nos sub-espços de $\mathcal{F}^{(4)}$ definidos pelas *Transformadas de Legendre* (2.51)-(2.53) e G (*Energia Livre de Gibbs*), esta última definida por [1,2] :

$$G = U - TS + PV \quad (2.80)$$

A cada um destes sub-espços afins está associado um espaço vectorial cuja base covariante está definida, nos termos de (1.23), relativamente aos vectores unitários de $\mathcal{E}^{(4)}$ pelos respectivos A_j^k .

Podemos resumir as diferentes situações no QUADRO I :

Quadro I

Variável dependente	Base covariante	Componentes contravariantes
U	T, -P, μ	S, V, M
F	-S, -P, μ	T, V, M
H	T, V, μ	S, P, M
Z	T, -P, -M	S, V, μ
G	-S, -V, μ	T, P, M

É fácil verificar que estes sub-espços afins definidos pelas *Transformadas de Legendre* são definidos por formas homogêneas do tipo (1.1) e que gozam de propriedades idênticas às do sub-espço $\mathcal{E}^{(3)}$. Deste modo, em cada sub-espço definido por cada uma das variáveis dependentes do QUADRO I são válidas três relações do tipo (277)-(279). Por exemplo, no sub-espço F, por (1.27) e usando a

propriedade de simetria dos *simbolos de Christoffel* obtem-se :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{M,T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{M,V} \quad (2.80)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{V,T} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,M} \quad (2.81)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial M}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,M} \quad (2.82)$$

De forma análoga seriam obtidas as restantes *Relações de Maxwell* respeitantes aos sub-espacos H, Z e G .Em conclusão, as *Relações de Maxwell* resultam da *propriedade de simetria dos símbolos de Christoffel* em cada um dos sub-espacos F,H,Z e G e constituem uma forma equivalente de expressar essa propriedade intrínseca dos referidos sub-espacos.

2.7 - Conexão formalismo - experimentação.

As eqs. (2.65)-(2.67) permitem relacionar transferências de propriedades extensivas que gozem da propriedade de *invariância aditiva* entre dois sistemas. Nos termos dessas equações, as transferências poderão relacionar-se quer com transferências de propriedades extensivas, quer com variações de propriedades intensivas no interior de cada sistema. O inverso dos coeficientes das diferenciais correspondem ás inércias do sistema relativamente á transferência da propriedade extensiva cuja diferencial figura no primeiro membro de cada equação. Deste modo, pela eq.(2.65), o coeficiente

$$I_M^T = \frac{\mu(1+f/h)-2f}{S} \quad (2.83)$$

constitui a inércia do sistema á transferência de massa quando actuado por uma variação de temperatura dT. De igual modo teriamos as inércias á transferência de massa para variações de volume, de entropia ou de pressão:

$$I_M^V = \frac{\mu(1+f/h)-2f}{P} \quad (2.84)$$

$$I_M^S = \frac{-\mu(1+h/f)+2h}{T} \quad (2.85)$$

$$I_M^P = \frac{-\mu(1+h/f)+2h}{V} \quad (2.86)$$

De modo análogo poderiam ser definidas os restantes coeficientes de inércia.

Em certas situações, o valor dos coeficientes de inércia pode ser de tal modo elevado que a transferência de massa é praticamente nula. Por, exemplo, nos termos de (2.65), se $\mu(1+h/f)+2h$ for muito elevado o sistema pode ser, praticamente, impermeável quando actuado por uma variação de pressão. Se este sistema envolver completamente um outro sistema constituirá, então, uma parede impermeável. Neste caso $\mu(1+h/f)+2h$ representará o valor de uma barreira de potencial que confina o sistema interior e cujo atravessamento será, em termos da física clássica, impossível. De forma análoga poderemos chegar aos conceitos de parede adiabática e parede rígida. Registe-se, contudo, que nenhuma parede pode ser considerada como absolutamente restritiva pois, para tal acontecer, os coeficientes de inércia teriam de assumir valores infinitos.

A determinação do valor dos coeficientes de inércia e, conseqüentemente, dos valores de f, h, z pode ser feito por via experimental. Efectivamente, as eqs. (2.65)-(2.67) fornecem um enquadramento suficientemente lato para englobar todas as situações experimentais necessárias á determinação das variáveis que definem um sistema termodinâmico. Por exemplo, a eq.(2.65), fornece o valor de $\mu(1+h/f)+2h$ em relação com $\mu(1+h/f)+2h$ para um sistema, a partir da determinação da variação da massa deste quando sofre uma expansão isobárica e isotérmica, conjuntamente com uma absorção de calor $\delta Q = TdS$. Esta situação é realizada, na prática, como se sabe pelo sistema vapor saturante em contacto com a respectiva fase líquida. Por outro lado, nas mesmas condições, a eq. (2.66), conjuntamente com a eq. de Gibbs-Duhem (2.12) — que permite eliminar $d\mu$ — fornece uma outra relação entre $T(1+h/z)+2h/s$ e $T(1+z/h)+2z/s$. Finalmente, uma terceira relação, é obtida, de forma análoga, entre $P(1+f/z)+2f\rho$ e $T(1+z/h)+2z\rho$. Outras situações experimentais podem ser definidas de modo a determinar, de forma completa, o sistema em causa.

Existem determinados sistemas, que acoplados a outros sistemas de dimensões U,S,V,M muito superiores, fornecem valores das propriedades intensivas destes últimos. São os chamados sistemas de medida. Temos assim :

Termómetros

A partir da eq. (2.65) com $dM = 0$; $dP = 0$; $S = S(T,V,M)$ e $C_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$

$$dT = \left\{ \left[P \frac{f}{h} + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \right] / \left(S \frac{f}{h} C_V \right) \right\} dV \quad (2.87)$$

A eq. (2.87) fornece o valor da variação da temperatura em função da variação de volume do sistema de medida. É o caso dos termómetros de mercúrio, álcool, gás etc. Outro tipo de sistemas — os termopares — fornecem dT em relação com uma diferença de potencial eléctrico $dV_e = (M/q)d\mu$ — ($q =$ carga eléctrica). Efectivamente, a partir de (2.67), com $dS = 0$; $dV = 0$; $dM = 0$; $dV_e = (M/q)d\mu$, vem :

$$(dT)_{S,M,V} = - \left[\frac{qf}{Sz} / (1+f/z) \right] dV_e \quad (2.88)$$

Barómetros

Pela eq.(2.66) com $dS = 0$; $dM = 0$; $dV = 0$, obtém-se

$$(dP)_{S,M,V} = \rho(f/z)d\mu \quad (2.89)$$

O barómetro de Torricelli, é um sistema que relaciona a pressão com a diferença máxima de potencial gravítico $-g\Delta r \Leftrightarrow (f/z)\Delta\mu$ — ($g =$ intensidade do campo gravítico) — observada no interior do sistema de medida (diferença de nível Δr observada entre o nível do mercúrio na tina e o nível do mercúrio no interior do tubo) .

Medidores de potencial

De igual modo, é possível caracterizar os sistema de medida do potencial μ a partir de (2.66) ou (2.67). Por exemplo as eqs.(2.88) e (2.89) permitem, respectivamente, através de medidas de temperatura e pressão calcular a variação de μ .

2.8 - Transições de fase e ponto crítico

No *Cap I* foi demonstrado que se o sub-espaço $\mathcal{Z} \subset \mathcal{U}^{(3)}$ admitisse um *ponto crítico* nos termos da *definição* (1.74) então as constantes α, β, γ que entram na definição da relação fundamental (2.43) poderiam, tendo em conta o **Teorema VI**, ser expressos em função dos valores que as grandezas intensivas $-P, T$ e μ assumiriam no *ponto crítico*. Tentaremos demonstrar, seguidamente, que o sub-espaço $\mathcal{S} \subset \mathcal{T}^{(3)}$ possui um *ponto crítico*.

Os estados de equilíbrio de um sistema termodinâmico são, como vimos no §2.1, pontos dos hiper-planos $U = U(S, V, M)$. Esta última relação é biunívoca, de modo que conjuntos diferentes das variáveis $\{S, V, M\}$ definirão estados diferentes. Poder-se-á perguntar se o *presente formalismo admitirá a coexistência, em equilíbrio, de estados diferentes da mesma substância*? A resposta é afirmativa desde que, como se verá a seguir, sejam respeitados determinados condicionalismos.

Consideremos, então, um sistemas composto de dois subsistemas da mesma substância (fases), um deles no estado A e o outro no estado B :

$$A = \{S_a, V_a, M_a\} \quad ; \quad B = \{S_b, V_b, M_b\}$$

Teremos, assim, os estados A e B definidos pelas relações fundamentais :

$$U_a = U_a(S_a, V_a, M_a) \quad ; \quad U_b = U_b(S_b, V_b, M_b) \quad (2.90)$$

2.8 - Transições de fase e ponto crítico

Os estados A e B coexistirão em equilíbrio se constituírem pontos do mesmo hiperplano (2.8) isto é, se:

$$T_a = T_b \quad ; \quad P_a = P_b \quad ; \quad \mu_a = \mu_b \quad (2.91)$$

ou seja, a coexistência de duas fases (estados A e B) em equilíbrio é sempre possível caso as variáveis intensivas assumam valores idênticos nas duas fases. Admitamos, ainda, que as duas fases poderão trocar entre si as propriedades S,V,M mas só poderão trocar com o exterior S e V mantendo-se M constante no conjunto das duas fases :

$$M = M_a + M_b = \text{Cte.} \quad (2.92)$$

O conjunto de equações (2.90)-(2.92) determina 6 relações entre as 8 variáveis $\{U_a, S_a, V_a, M_a\}$ e $\{U_b, S_b, V_b, M_b\}$ que caracterizam os estados A e B. Restam, pois, 2 variáveis independentes que caracterizam o estado de equilíbrio do sistema conjunto definido pelas fases A e B. Essas variáveis, nos termos das condições anteriores, são S e V, ou sejam, as únicas propriedades que o sistema conjunto pode trocar com o exterior. Qualquer outra variável do sistema conjunto pode ser expressa em função destas duas variáveis. Temos, nomeadamente :

$$T = T(S,V) \quad ; \quad P = P(S,V) \quad ; \quad \mu = \mu(S,V) \quad (2.93)$$

Por outro lado, definindo $\psi = M_a/M_b$, a relação (2.92) permite escrever :

$$M_a = \psi M \quad ; \quad M_b = (1-\psi)M \quad (2.94)$$

Dado que os estados A e B são estados de equilíbrio, é válida a *Equação de Gibbs-Duhem* (2.12) relativa a cada um deles, ou seja :

$$S_a dT - V_a dP + \psi M d\mu = 0 \quad (2.95a)$$

$$S_b dT - V_b dP + (1 - \psi)M d\mu = 0 \quad (2.95b)$$

Atendendo a (2.93) e ao facto de S e V serem independentes, temos para a eq.(2.95a) :

$$S_a \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_M - V_a \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_M + \psi M \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_M = 0 \quad (2.96a)$$

$$S_a \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_M - V_a \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_M + \psi M \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_M = 0 \quad (2.96b)$$

e, para a eq. (2.95b) :

$$S_b \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_M - V_b \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_M + (1-\psi)M \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_M = 0 \quad (2.97a)$$

$$S_b \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_M - V_b \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_M + (1-\psi)M \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_M = 0 \quad (2.97b)$$

O parâmetro ψ que varia de 0 a 1 define, assim, um conjunto infinito de estados de equilíbrio em que duas fases A e B podem coexistir, nas condições (2.91). Quando $\psi = 0$ — por (2.94) — só existe a fase B, e quando $\psi = 1$ só existe a fase A. A transição da fase A para a fase B é, portanto, parametrizada por ψ .

Eliminando $\frac{\partial \mu}{\partial S}$ entre as eqs.(2.96) e (2.97) resulta :

$$\left((\psi-1)S_a - \psi S_b \right) \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_M - \left((\psi-1)V_a - \psi V_b \right) \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_M = 0 \quad (2.98a)$$

$$\left((\psi-1)S_a - \psi S_b \right) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_M - \left((\psi-1)V_a - \psi V_b \right) \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_M = 0 \quad (2.98b)$$

Multiplicando, a eq. (2.98a) por dS e a eq.(2.98b) por dV e somando membro a membro conclui-se que $(dT)_M = 0 \Rightarrow (dP)_M = 0$ e vice-versa. Esta é a forma matemática de expressar o conhecido resultado : *uma transição de fase isobárica é também isotérmica e vice-versa.*

Consideremos, agora, a situação seguinte :

$$\boxed{T = \text{cte.}}$$

Neste caso, das eqs.(2.98), obtem-se :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{M,T} dS - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{M,T} dV = 0 \quad (2.99)$$

Esta equação define a isotérmica $T=\text{cte}$, através de uma relação entre as derivadas de P e exprime o facto que, ao longo de uma isotérmica, uma transição de fase se processa a pressão constante. Para que esta relação se verifique, não é necessário que os dois termos que a constituem se anulem simultaneamente. No entanto, *se tal acontecer, essa condição definirá um ou mais pontos especiais da isotérmica.* Terá, portanto, interesse investigar em que condições tal acontece. Pela eq. (2.48), $T = T(S,V,M)$ e a condição T, M constantes, implica que, neste caso, S é só função de V. Podemos, então, calcular a partir de (2.49) e tendo em conta (2.50) :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{M,T} = \frac{M}{SV} \left\{ \mu \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{M,T} - 2\beta \left(\frac{S}{V}\right)^2 \right\} \quad (2.100)$$

Tendo em conta a eq. (2.12), a anulação do primeiro membro desta equação implica que :

$$\mu = \text{cte.} ; \quad \mu \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{M,T} - 2\beta \left(\frac{S}{V}\right)^2 = 0 \quad (2.101)$$

Esta equação diferencial descreve a variação de S com V durante uma transição de fase, a temperatura constante. A sua integração conduz a :

$$\frac{1}{S} = \frac{2\beta}{\mu V} + C \quad (2.102)$$

Eliminando S através da eq. (2.48) e desigando $\rho = M/V$, resulta :

$$\rho^2 \beta (1 - 4\alpha \beta \mu^{-2}) - \rho (T + 4\alpha \beta M C) - \alpha (M C)^2 = 0 \quad (2.102)$$

Esta é uma equação do segundo grau em ρ que admite, portanto, duas soluções. *Uma das soluções corresponde à massa específica ρ_a do estado A e a outra à massa específica ρ_b do estado B, conclusão*

que decorre de(2.12),(2.92),(2.94) e da propriedade da *homogeneidade* de cada um destes estados (vide eqs.(2.20)-(2.21)). Efectivamente, pela eq.(2.12) as razões S/V e M/V só dependem dos valores das derivadas $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)^-$, $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)^-$ quando $\psi = 1$ e $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)^+$, $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)^+$ quando $\psi = 0$. Portanto, durante a coexistência, em equilíbrio, dos estados A e B essas razões permanecerão constantes. Como nestes dois casos extremos, temos, respectivamente o valor ρ_a da fase A e o valor ρ_b da fase B, podemos, então, identificá-los com os dois valores de ρ que a eq. (2.102) admite para a coexistência das fases A e B.

A eq. (2.102) terá, contudo, solução única, isto é, definirá um só ponto C se :

$$\mu_c = 2(\alpha\beta)^{\frac{1}{2}} \quad (2.103)$$

Calculando, análogamente a (2.100), a derivada

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{M,P} = \frac{M}{SV} \left\{ -2\alpha \left(\frac{V}{S}\right)^2 \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{M,P} + \mu \right\} \quad (2.104)$$

verifica-se que a condição (2.103), que define *um ponto* da isotérmica, implica que $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{M,P} = 0$, o significa que (2.104) define o mesmo ponto que $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{M,T} = 0$. Desta forma, atendendo a (2.99) e (2.100) a condição (2.103) implica simultâneamente :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{M,T} = 0 ; \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{M,T} = 0 ; \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{M,P} = 0 ; \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{M,P} = 0 \quad (2.105)$$

Procedendo de forma análoga para um sistema bi-fásico a S constante, chegáremos á conclusão de que

$$T_c = 2(\beta\gamma)^{\frac{1}{2}} \quad (2.106)$$

implica, simultâneamente :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,\mu} = 0 ; \left(\frac{\partial P}{\partial M}\right)_{S,\mu} = 0 ; \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,P} = 0 ; \left(\frac{\partial \mu}{\partial M}\right)_{S,P} = 0 \quad (2.107)$$

e, finalmente, analisando um sistema bi-fásico a $V = \text{cte.}$, que

$$P_c = 2(\gamma\alpha)^{\frac{1}{2}} \quad (2.108)$$

também implica, simultaneamente :

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial S}\right)_{V,T} = 0 ; \left(\frac{\partial\mu}{\partial M}\right)_{V,T} = 0 ; \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,\mu} = 0 ; \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_{S,\mu} = 0 \quad (2.109)$$

Para um sistema definido, por exemplo, por uma dada massa de uma substância, tendo em conta, (2.8), (2.20) e (2.21) as equações (2.103), (2.106) e (2.108) definem unívocamente, nos termos do **Teorema VI** (Cap. I), um *Ponto Crítico de* \mathcal{S} ⁽³⁾ (ou *Estado Crítico*, já que todos os pontos de \mathcal{S} ⁽³⁾ correspondem a estados de equilíbrio).

Por outro lado, o **Teorema V** (Cap. I) determina valores para determinadas derivadas, no *Ponto Crítico*, como sejam :

$$\left(\frac{\partial^2 P}{(\partial V)^2}\right)_{M,T} = \left(\frac{\partial^2 P}{(\partial V)^2}\right)_{M,\mu} = \left(\frac{\partial^2 P}{(\partial S)^2}\right)_{M,T} = \left(\frac{\partial^2 P}{(\partial S)^2}\right)_{M,\mu} = 0 \quad (2.110)$$

$$\left(\frac{\partial^2 T}{(\partial V)^2}\right)_{M,P} = \left(\frac{\partial^2 T}{(\partial V)^2}\right)_{M,\mu} = \left(\frac{\partial^2 T}{(\partial S)^2}\right)_{M,P} = \left(\frac{\partial^2 T}{(\partial S)^2}\right)_{M,\mu} = 0 \quad (2.111)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{(\partial V)^2}\right)_{M,T} = \left(\frac{\partial^2 \mu}{(\partial V)^2}\right)_{M,P} = \left(\frac{\partial^2 \mu}{(\partial S)^2}\right)_{M,T} = \left(\frac{\partial^2 \mu}{(\partial S)^2}\right)_{M,P} = 0 \quad (2.112)$$

e, também

$$\left(\frac{\partial^3 P}{(\partial V)^3}\right)_{M,T} = \left(\frac{\partial^3 P}{(\partial V)^3}\right)_{M,\mu} = -\frac{4P}{V^3} \quad (2.113)$$

$$\left(\frac{\partial^3 T}{(\partial S)^3}\right)_{M,P} = \left(\frac{\partial^3 T}{(\partial S)^3}\right)_{M,\mu} = -\frac{4T}{S^3} \quad (2.114)$$

$$\left(\frac{\partial^3 \mu}{(\partial M)^3}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial^3 \mu}{(\partial M)^3}\right)_{V,P} = -\frac{4\mu}{M^3} \quad (2.115)$$

As condições de estabilidade do *Estado Crítico* estão, de há muito estudadas, e essas condições, obtidas através da exigência de que, ao longo de uma isotérmica, se terá sempre de verificar [5] :

$$\delta F + P\delta V > 0 \quad (2.116)$$

levam, á conclusão de que, no *Estado Crítico* [5] :

$$\left(\frac{\partial^2 P}{(\partial V)^2}\right)_{M,T} = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^3 P}{(\partial V)^3}\right)_{M,T} < 0 \quad (2.117)$$

As eqs. (2.110) e (2.113), obtidas por uma via completamente diferente, chegam não só ao mesmo resultado, como proporcionam ainda valores nulos para todas as restantes segundas derivadas (2.110)-(2.112) e também o valor das derivadas de terceira ordem no *Estado crítico* .

Finalmente, o **Teorema VI** afirma que há um só conjunto de variáveis críticas T_c , P_c e μ_c , isto é, se estas corresponderem aos valores das variáveis intensivas críticas da transição líquido-vapor, então, as restantes transições sólido-líquido e sólido-vapor não terão nenhum ponto com as propriedades de *ponto crítico* (*Teorema V*). *Pippard* [4] argumenta que a evidência experimental sugere que não existirá nenhum *ponto crítico* na transição sólido-líquido. Também argumentos de natureza teórica, embora controversos [6], tendem a mostrar que tal ponto não existirá ao longo da curva de transição sólido-líquido.

2.9 - Referencial experimental e referencial próprio de uma substância

Tendo em conta (2.103), (2.106) e (2.108) podemos calcular o valor das constantes α, β, γ :

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{P_c \mu_c}{T_c} \quad ; \quad \beta = \frac{1}{2} \frac{\mu_c T_c}{P_c} \quad ; \quad \gamma = \frac{1}{2} \frac{T_c P_c}{\mu_c} \quad (2.118)$$

vindo a relação fundamental, expressa nas coordenadas geodésicas (2.43) dada por :

$$U = \frac{P_c \mu_c V M}{2 T_c S} + \frac{\mu_c T_c M S}{2 P_c V} + \frac{T_c P_c S V}{2 \mu_c M} \quad (2.119)$$

A eq. (2.111) mostra que, o conhecimento dos parâmetros críticos T_c, P_c, μ_c de uma substância permite conhecer todas as propriedades termodinâmicas dessa substância pois, como se viu, essas propriedades podem ser determinadas a partir da relação fundamental.

O referencial α, β, γ das coordenadas geodésicas, constitui, deste modo, o REFERENCIAL PRÓPRIO DA SUBSTÂNCIA (RPS) em alternativa ao referencial experimental T, P, μ . O referencial T, P, μ , aqui chamado de *experimental* no sentido em que é definido por variáveis, e coordenadas, algumas delas directamente acessíveis á experiência, não é um referencial cómodo, dado que varia com os pontos (S, V, M) do espaço termodinâmico. Pelo contrário, o RPS não depende da posição no espaço termodinâmico, pois funda-se directamente nos parâmetros críticos T_c, P_c, μ_c e só depende destes. Como as matrizes de transformação (2.46) e (2.47) asseguram a transformação directa e inversa entre as coordenadas dos dois referenciais, a ligação formalismo-experimentação está assegurada.

O facto de o referencial experimental T, P, μ não ser um referencial cómodo resulta de o espaço $\mathcal{E}^{(3)}$ possuir *curvatura intrínseca* e não ser, portanto *euclídeano*. Efectivamente, algumas componentes do tensor de curvatura R_{kln}^j são não nulas em $\mathcal{E}^{(3)}$. Temos, pois, nos termos das eqs. (157a-c) , do *Cap. I* as seguintes componentes não nulas :

$$R_{342}^2 = - R_{324}^2 = \frac{1}{VM} \quad (2.120a)$$

$$R_{423}^3 = - R_{432}^3 = \frac{1}{MS} \quad (2.120b)$$

$$R_{234}^4 = - R_{243}^4 = \frac{1}{SV} \quad (2.120c)$$

Das eqs. (2.12a-c) podemos retirar a conclusão : o sub-espaço $\mathcal{S}^{(3)}$ dos estados de equilíbrio tem sempre curvatura não nula. De facto, a anulação simultânea de todas as componentes do tensor de curvatura, corresponde á situação assintótica em que S, V, M assumiriam valores infinitamente grandes. Neste caso limite $\mathcal{S}^{(3)}$ seria um sub-espaço euclídeano e, nos termos das eqs. (2.69)-(2.70), (2.72)-(2.73) e (2.75)-(2.76) as variáveis intensivas seriam insensíveis a variações de entropia, volume e massa do sistema . No entanto, sistemas de dimensão S,V,M suficientemente elevada podem aproximar-se desse "desideratum" e consequentemente, nesses sistemas, atendendo ás referidas equações, as variáveis T, -P e μ permanecerão praticamente inalteradas perante variações das variáveis extensivas tais que :

$$\delta S \ll S \quad ; \quad \delta V \ll V \quad ; \quad \delta M \ll M \quad (2.121)$$

Sistemas nestas condições preenchem o conceito de Reservatório da propriedade intensiva correspondente .

O problema de o sub-espaço $\mathcal{S}^{(3)}$ ser ou não euclídeano é, portanto um problema de escala, tendo a curvatura significado unicamente face á variação relativa (2.121) de cada propriedade extensiva. Esta é uma característica de muitos espaços não-euclídeanos. Por exemplo, na superfície de uma esfera — que é um espaço bi-dimensional não-euclídeano — pequenos deslocamentos δl podem ser sempre tratados segundo a geometria euclídeana desde que $\delta l \ll R$, sendo R o raio da esfera, que define a escala do domínio de validade, para esta geometria, tal como o fazem as desigualdades (2.121) para o espaço $\mathcal{S}^{(3)}$.

Em Termodinâmica, o problema da curvatura de $\mathcal{S}^{(3)}$ pode ser obviado, como vimos, por recurso á descrição dos estados do sistema termodinâmico num RPS .

2.9 - Referencial experimental e referencial próprio de uma substância

Veremos, nos próximos capítulos como a descrição dos estados termodinâmicos num RPS torna os cálculos extremamente simples, além de proporcionar novas relações termodinâmicas com possibilidade de confirmação experimental imediata.

CAPÍTULO III

CAPACIDADES TÉRMICAS E TRANSIÇÕES DE FASE DE SEGUNDA ESPÉCIE

A descrição dos estados de equilíbrio termodinâmico num RPS, utilizando as coordenadas geodésicas de \mathcal{S} ⁽³⁾ permite, como fizemos notar no *Cap. II*, o conhecimento de todas as propriedades termodinâmicas de uma substância. Tal é possível pelo facto de o RPS (α, β, γ) estar relacionado com as *variáveis críticas* T_c, P_c, μ_c de cada substância. Vamos analisar dentre estas propriedades a *capacidade térmica a volume constante* C_V — pelo facto de ser possível obter directamente de (2.48) uma expressão para C_V e de existirem disponíveis, em quantidade apreciável, valores experimentais relativos a esta propriedade para a maior parte das substâncias conhecidas .

3.1 - Capacidade térmica a volume constante

Designando $\rho = M/V$ a grandeza *massa volúmica* , o valor de S pode ser obtido explicitamente de (2.48) :

$$S = M \alpha^{\frac{1}{2}} (\beta \rho^2 + \gamma - \rho T)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

Definindo *capacidade calorífica a volume constante* como :

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{M,V} \quad (3.2)$$

obtem-se de (3.1) :

$$C_V = M \rho T \alpha^{\frac{1}{2}} (\beta \rho^2 + \gamma - \rho T)^{-\frac{3}{2}} \quad (3.3)$$

É fácil concluir, a partir de (3.3), que C_V não apresenta, ao contrário de C_P , divergência no *ponto crítico*, em concordância com os resultados experimentais (cf. por ex. [5],[13]). Por outro lado, $C_V \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$, em conformidade com o *Postulado de Nernst-Planck*. Contudo, a eq. (3.3), indica uma *proporcionalidade entre C_V e ρ* . Isto é, á primeira vista, surpreendente uma vez que é bem conhecido que, por exemplo, o C_V dos gases monoatômicos é *quase* independente de ρ , tendo o valor $C_V = \frac{3}{2} R_g$ onde $R_g = R/M_o$ (R = constante universal dos gases; M_o = massa da molécula-grama). Veremos seguidamente, [§ 3.6] como é possível superar esta dificuldade através de uma *reinterpretação do significado de ρ* . Por esse facto, não vamos, de imediato, testar as equações das capacidades térmicas para o caso dos gases. Fá-lo-emos, no entanto, em relação aos líquidos e sólidos.

3.2 - Confronto com resultados experimentais

Os valores experimentais disponiveis relativos ás capacidades térmicas das fases líquidas e sólidas são suficientes para fazer um teste significativo á eq.(3.3). Esta equação pode ser posta na forma (com $c_V = C_V/M$) :

$$\left(c_V/T \right)^{\frac{2}{3}} = -AT + B \quad (3.4)$$

onde

$$A = (4\rho/\alpha)^{\frac{1}{3}} \quad ; \quad B = (4/\alpha\rho^2)^{\frac{1}{3}}(\beta\rho^2 + \gamma) \quad (3.5)$$

A verificar-se a eq.(3.4), isso implicará que qualquer representação gráfica da variável $y' = (c_V/T)^{-2/3}$, construída a partir dos valores experimentais de c_V e T , em função de T originará uma recta .

3.2 a) Fases líquidas

Esta representação gráfica está feita nas figs .(1)-(6) — [Apêndice I] — para as seguintes substâncias : *Água* (H_2O), *Azoto* (N_2), *Amoníaco* (NH_3), *Metano* (CH_4), *Propano* (C_3H_8) e *Dióxido de Carbono* (CO_2) .

Relativamente às fases líquidas da *Água*, *Azoto*, *Amoníaco* e *Metano* podemos considerar que a eq.(3.23) se verifica em intervalos de temperatura definidos — (H_2O : 273K - 473K; N_2 : 65K - 115K; NH_3 : 200K - 300K; CH_4 : 100K - 180K) . Nos casos do *Propano* e *Dióxido de Carbono*, o gráfico $y'(T)$ apresenta duas rectas distintas nos intervalos de temperatura onde foi feita a sua representação . A ser válida a eq.(3.4) e tendo em conta que o coeficiente angular A e o valor de B são definidos por (3.5) teremos que admitir que V — o volume acessível ao sistema — diminui acentuadamente para temperaturas inferiores ao ponto de intersecção das duas rectas [figs. (5) e (6)]. Dado que no curto intervalo de temperaturas em que se processa essa variação a tangente à curva varia de forma contínua, o volume acessível do sistema variará, igualmente, de forma contínua . Estamos, deste modo, perante uma *transição de fase de segunda espécie*. Estes conceitos de *volume acessível* e *transição de fase de segunda espécie* serão analisados detalhadamente no § 3.3 .

3.2 b) Fases sólidas

As figs. (7)-(14) [Apêndice II] reportam o andamento da função $y'(-T) = (c_V/T)^{-2/3}$ para as fases sólidas da *água* (H_2O), *Kripton* (Kr), *Cobre* (Cu), *Ouro* (Au), *Prata* (Ag), *Germânio* (Ge), *Tântalo* (Ta), *Chumbo* (Pb), *Índio* (In) e *Estanho* (Sn). Estes quatro últimos metais têm a propriedade de serem supercondutores eléctricos a temperaturas muito baixas .

Em todos os casos, a função $y'(-T)$ apresenta, pelo menos, duas secções rectas . Á secção recta correspondente á zona de mais baixas temperaturas está associado um coeficiente angular

negativo, o que não seria, em princípio, de esperar tendo em conta a definição de A (3.5). Reservaremos, contudo, o comentário a esta situação para o §3.4.

3.3 - Transformações de simetria, volume acessível e transições de fase de 2ª espécie

Procuraremos interpretar o conceito de *volume acessível* de um sistema termodinâmico à luz de conceitos usuais noutros ramos da Física, nomeadamente, na Mecânica, Física do Estado Sólido e Física das Partículas. Entre estes está o conceito de *simetria*.

Diz-se que uma transformação $x^m \xrightarrow{T} \dot{x}^m$ aplicada à variável x^m , é de simetria se não modificar as propriedades do sistema que são função de x^m . São, como é sabido, as propriedades de simetria que estão na base dos princípios de conservação (*Teorema de Noether*). Por exemplo, se a função de Lagrange $L(x^m, \dot{x}^m, t)$ de um sistema mecânico — onde x^m, \dot{x}^m, t são, respectivamente, a coordenada espacial, a sua derivada em relação ao tempo e o tempo — for invariante para a transformação $t \xrightarrow{T} t + \Delta t$ então a *energia mecânica* (cinética + potencial) do sistema é invariante para essa transformação. No caso da transformação $x^m \xrightarrow{T} x^m + \Delta x^m$ deixar invariante a função de Lagrange tal implica a conservação do *momento linear* do sistema. De igual modo, a independência de L relativamente a coordenadas angulares implica a conservação do respectivo *momento angular* do sistema.

Consideremos, agora, um sistema termodinâmico onde se encontra definida a relação fundamental $U = U(S, V, M)$. Dissemos (*Introdução*) que no estudo dos sistemas termodinâmicos se admite que a variável V , por exemplo, é mensurável por recurso a padrões de medida lineares (3 variáveis a medir) ou cúbicas (1 variável a medir). Admitamos, então, que o volume V irá ser medido por recurso às três variáveis de espaço x^m ($m = 1, 2, 3$). Se, em relação a uma ou mais variáveis espaciais x^m for possível definir uma transformação:

$$x^m \xrightarrow{T} \dot{x}^m \tag{3.6}$$

de tal modo que a energia interna U fique invariante, diremos que T (3.6) é uma transformação de simetria para a energia interna. O conjunto de todos os pontos x^m que deixam U invariante, define

o *volume acessível do sistema*. Deste modo, o volume acessível não coincide, necessariamente, com o volume geométrico interior á fronteira do sistema. Por exemplo, no sistema *gás ideal monoatômico* as coordenadas x^m de uma qualquer partícula podem sofrer qualquer transformação de translação do tipo $x^m \xrightarrow{I} x^m + \Delta x^m$ sem que isso altere a energia interna do gás. O sistema *gás ideal monoatômico* exhibe, portanto, simetria interna relativamente a transformações de *translação*. O mesmo poderíamos concluir relativamente a transformações de *reflexão* e *rotação* que são também transformações de simetria admitidas por este sistema. Desta forma, num gás ideal monoatômico, o *volume acessível para as transformações de translação* — V — coincide, praticamente, com o volume interior á fronteira do sistema.

No entanto, no *sistema gás real* para a obtenção da respectiva equação da pressão (*eq. de Van der Waals*) há que excluir do volume interior á fronteira do sistema a parte correspondente ao volume ocupado pelas moléculas do gás (volume não acessível a transformações de translação).

Em sistemas de alta densidade, compostos de partículas que interactuam fortemente — fases líquidas e sólidas — as *transformações de translação não são possíveis em todo o volume* pois é claro que transformações do tipo $x^m \xrightarrow{I} x^m + \Delta x^m$ não deixam a energia interna invariante, isto é, U depende de $\dot{z}^m - x^m$. Há, no entanto, sub-domínios do volume total onde são possíveis transformações de coordenadas que deixam U invariante. Esses sub-domínios designam-se por *volume acessível do sistema* (V). No caso dos líquidos, estes sub-domínios admitem também transformações de simetria de reflexão e rotação mas, no caso das fases sólidas as transformações de rotação não são transformações de simetria, isto é, não deixam U invariante.

A redução de simetria corresponde ao aparecimento de forças que confinam o sistema e, desta forma, o volume acessível — o *volume termodinâmico* — reduz-se progressivamente das fases gasosas para as fases sólidas. O *volume termodinâmico V* é, assim, o *sub-espaco acessível ás transformações de simetria — de translação, rotação e reflexão — o sub-espaco onde as partículas se podem deslocar sem alterar a energia interna U, isto é, sem provocar uma mudança de estado.*

Á luz destes conceitos compreende-se melhor o aparecimento de duas secções rectas nas figs. (5) e (6) — casos do propano e do dióxido de carbono. Elas correspondem a volumes acessíveis crescentes com a temperatura. Por outro lado, transições para volumes menores correspondem a reduções de simetria, ou seja, ao aparecimento de forças de confinamento. Estas

transições são *transições de fase de segunda espécie* visto as variáveis extensivas, nomeadamente o volume – determinado por A , ou seja, a tangente a curva $\dot{y}(-T)$ – variarem de modo contínuo com a temperatura. Assim sendo, para a mesma temperatura, $\Delta V=0$ (e, também, $\Delta S=0$) o que leva a que não haverá trabalho (nem calor) de transição de fase – a uma dada temperatura – ao contrário do que acontece com as transições de primeira espécie.

3.4 - C_V das fases sólidas – Transições para fases supercondutoras

Em todos os casos em que foi testada com valores experimentais a função $\dot{y}(-T)$ apresenta, pelo menos, duas secções rectas [figs.(11)-(14)]. À secção recta correspondente à zona de mais baixas temperaturas está associado um coeficiente angular negativo e grande em valor absoluto. Nos termos da definição de A [eq.(3.5)] tal só será possível se α for *negativo*. Como admitimos [§ 2.9] que α, β, γ determinam completamente as propriedades termodinâmicas da substância, teremos agora, em coerência, de admitir que, a partir da temperatura de transição T_s , que corresponderá, grosseiramente, ao ponto de intersecção das duas secções rectas, as propriedades termodinâmicas da substância serão completamente diferentes. Para o caso dos metais Ta, Pb, In e Sn esta temperatura de transição T_s , corresponde (à excepção de Pb) com boa exactidão à *temperatura crítica de transição para a fase supercondutora* destes metais, como se pode observar no *Quadro II*[pg.74]. Nos restantes casos não foi possível identificar – até por indisponibilidade de informação experimental – qualquer particularidade no que respeita a propriedades termodinâmicas para temperaturas inferiores a T_s .

As propriedades termodinâmicas dos supercondutores e dos superfluidos, são, com efeito, muito diferentes das fases normais da mesma substância. À temperatura de transição, algumas derivadas do tipo $(\partial A_j^i / \partial X^k)_{A_i}$ exibem comportamentos característicos de *ponto crítico*. Por exemplo, no caso do estanho [7] e do hélio [7,16] na transição para a fase superfluida $(\partial T / \partial V)_P \rightarrow \infty$ quando $T \rightarrow T_s$. Devemos, assim, admitir que, de acordo com o presente formalismo, os valores das propriedades intensivas T_s, P_s, μ_s , determinam através de α, β, γ , a termodinâmica da substância para $T < T_s$. Contudo, a variação do coeficiente angular da recta tangente a $\dot{y}(-T)$ não se processa abruptamente, antes varia de forma continua num curto intervalo de temperaturas. Podemos, pois, conceber, à semelhança do *modelo dos dois fluidos de Tisza* no caso do hélio que, nesse intervalo de temperatura, há coexistência das fases normal e supercondutora (ou superfluida) e que as partes rectas

de $\dot{\gamma}(-T)$ — figs. (11)-(14) — correspondem a fases únicas . Embora estas ideias pareçam estar de acordo, pelo menos de forma qualitativa com a fenomenologia, não passam, por ora, de hipóteses pois não fizemos qualquer tentativa de estudo quantitativo da termodinâmica da fase supercondutora.

A razão dos coeficientes angulares das rectas A e \dot{A} , antes e depois da transição, proporcional, nos termos de (3.23), o conhecimento da razão :

$$\frac{\dot{\alpha}\rho}{\alpha\dot{\rho}} = \left(\frac{\dot{A}}{A}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.7)$$

Tendo, em conta a definição de α (2.118) e ao facto de $T_s \ll T_c$, a relação (3.7) mostra que há uma forte redução do *volume acessível* quando da passagem da fase normal para a fase supercondutora. O *Quadro II* exhibe os valores da razão (3.7) bem como os de T_s e da temperatura crítica de transição para a fase supercondutora T_{cs} , relativos às substâncias em estudo.

Quadro II

Substância	$(\dot{\alpha}\rho/\alpha\dot{\rho})$	$T_s(K)$	$T_{cs}(K)$
Ouro	1.6×10^{-5}	23.1	-
Prata	4.6×10^{-6}	23.8	-
Cobre	7.5×10^{-7}	29.4	-
Água sólida	5.3×10^{-8}	20.0	-
Kripton sólido	2.9×10^{-8}	4.9	-
Germânio	2.9×10^{-8}	21.0	-
Chumbo	6.8×10^{-9}	4.8	7.23
Índio	6.8×10^{-11}	3.4	3.41
Tântalo	1.6×10^{-11}	4.2	4.39
Estanho	9.1×10^{-12}	4.2	3.72

Nota-se, efectivamente, que no caso dos metais que têm fases supercondutoras a razão (3.25) é várias ordens de grandeza inferior á das restantes substâncias. De uma forma geral, esta razão e consequentemente a redução do volume acessível é tanto mais acentuada quanto mais baixa é a respectiva temperatura de transição T_s . Como referimos atrás, á excepção do Chumbo, as temperaturas de transição T_s que, foram obtidas pela intersecção das secções rectas de $\gamma(-T)$, são bastante aproximadas das respectivas temperaturas de transição para as respectivas fases supercondutoras T_{cs} . Veremos, no *Cap. IV*, que uma redução do volume acessível desta ordem de grandeza é condição necessária e suficiente para o aparecimento da supercondividade (ou da superfluidez).

Os metais *cobre, prata, ouro e germânio* só apresentam supercondutividade eléctrica associados a outros elementos ou em filmes sob alta pressão (por ex. Ge a 1.3×10^{10} Pa) [8,15]. Podemos associar estes factos ao *confinamento* que é proporcionado a estes sistemas pela associação a outros elementos ou pela pressão exterior aplicada, pois a transição de fase correspondente á alteração $\alpha \rightarrow \alpha'$ exhibe para estes elementos, no estado puro e á pressão normal, um grau de confinamento muito menor que para os elementos que apresentam propriedades supercondutoras (vide *Quadro II*).

Finalmente, para o *estanho* [fig. (14)] podemos identificar três secções rectas na gama de temperaturas (0–100K). Neste caso, como em todos os outros, a representação da zona de mais altas temperaturas numa escala vertical ampliada 20 vezes continua a mostrar uma recta para a representação de $\gamma(-T)$. Deste modo, o estanho apresenta uma transição de segunda espécie á temperatura de, aproximadamente, 62.K.

3.5 - Lei de Debye e capacidades térmicas a muito baixas temperaturas

A temperatura característica de Debye Θ_D é um parâmetro fixo na fórmula de Debye para as capacidades térmicas dos cristais :

$$c_V = 9nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.8)$$

onde n é o número de moléculas por unidade de massa e k a constante de Boltzmann. Esta fórmula representa bastante fielmente as capacidades térmicas dos cristais, *excepto na zona de muito baixas temperaturas*. De facto, em muitos cristais, em ordem a ajustar (3.8) aos resultados experimentais de c_V obtidos próximo de $T=0K$, é necessário alterar o valor de Θ_D , por vezes na ordem de 30% [9], [14]. As correcções a impor a Θ_D são feitas através de fórmulas semi-empíricas que têm em conta, nomeadamente, a distribuição de frequências (na zona de baixas frequências) admissível pelo cristal em causa [9].

As ideias acima desenvolvidas podem, eventualmente, proporcionar um entendimento destas anomalias. Neste trabalho, contudo, não será aprofundado este assunto.

3.6 - Capacidades térmicas dos gases

O sistema *gás ideal* é definido pelas equações [3,§3.4]:

$$U = cMR_g T \quad ; \quad PV = MR_g T \quad (3.9)$$

onde c é uma constante que depende da estrutura do gás. Para este sistema é possível escrever, U como função das restantes variáveis extensivas S, V, M [3,§3.4]:

$$S = Ms_0 + MR_g \ln \left\{ \left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{M}{M_0} \right)^{-(c+1)} \right\} \quad (3.10)$$

onde as grandezas afectadas do subscrito 0 respeitam a um estado de referência. Escrevendo esta equação no esquema da energia:

$$U = C_0 M \left(\frac{M}{V} \right)^{1/c} e^{S/cMR_g} \quad (3.11)$$

3.6 - Capacidades térmicas dos gases

onde $C_0 = U_0^c V_0 M_0^{-(c+1)} e^{-s_0/cR_g}$. A eq.(3.11) é diferente da eq.(2.43) o que, em primeira análise nos leva a concluir que (2.43) não será aplicável ao sistema gás ideal. As *Transformadas de Legendre* F, H e Z (2.51)-(2.53) para este sistema têm a forma :

$$F = U \left(1 - \frac{S}{cMR_g} \right) \quad (3.12)$$

$$H = U \left(1 + \frac{1}{c} \right) \quad (3.13)$$

$$Z = U \left(\frac{S}{cMR_g} - \frac{1}{c} \right) \quad (3.14)$$

e são também, diferentes das *que resultam* da eq.(2.43). Um sistema que obedeça às duas equações (3.9) terá uma capacidade térmica C_V constante e igual a cMR_g . É, contudo sabido que, exceção feita aos gases monoatômicos, a capacidade térmica dos gases varia apreciavelmente com a temperatura. O formalismo termodinâmico não dá conta dessa variação. No entanto, o formalismo estatístico, ao considerar a função de partição da energia pelos graus de liberdade (translação, rotação e vibração) de cada molécula de gás explica de forma satisfatória a variação de C_V com a temperatura [5].

Os valores experimentais relativamente a C_V são, normalmente, obtidos através de medidas espectroscópicas e referem-se a pressões á volta de 1 atm. Desta forma, a massa volúmica ρ , embora constante para cada determinação experimental, varia com a temperatura. Eliminando ρ em (3.3) através da segunda das eqs.(3.9) obtem-se (com $c_v = C_V/M$) :

$$c_V^{-2/3} T^2 = \dot{A} T^2 + \dot{B} \quad (3.15)$$

onde

$$\dot{A} = \alpha^{-1/3} (\gamma - P_0/R_g)(2R_g/P_0)^{2/3} ; \quad \dot{B} = 2^{2/3} \beta \alpha^{-1/3} (P_0/R_g)^{4/3} \quad (3.16)$$

Ao fazer a representação gráfica dos pares de variáveis $(c_V^{-2/3} T^2, T^2)$ a partir

3.6 - Capacidades térmicas dos gases

de valores experimentais de c_V e T , para vários gases —figs.(15)-(21), *Apêndice III*— todas apresentaram rectas, de acordo com (3.15). É possível, a partir de (3.16), calcular independentemente o valor de μ_c pois \dot{A} é o valor do coeficiente angular da recta (3.15) e \dot{B} o valor da coordenada dependente no ponto de intersecção da recta com o eixo correspondente a essa coordenada. No entanto, o valor de μ_c calculado para cada gás, resultou diferente nos dois casos, o que nos leva a concluir que, *embora as capacidades térmicas dos gases tenham uma variação com a temperatura, do tipo (3.15) os coeficientes \dot{A} e \dot{B} não deverão corresponder aos definidos em (3.16).*

Vamos, contudo, fazer uma tentativa para tratar o sistema gás dentro do presente formalismo. Eliminando a variável ρ em (3.3) através da *Transformada de Legendre* relativamente a M [eq.(2.53)] que se pode escrever como :

$$-P + \rho Ts = 2\gamma s \quad (3.17)$$

obtem-se:

$$C_V = M \left(2\gamma + \frac{P}{s} \right) \frac{\alpha}{2} \left\{ \beta T^{-2} \left(2\gamma + \frac{P}{s} \right)^2 + \gamma - \left(2\gamma + \frac{P}{s} \right) \right\}^{-\frac{3}{2}} \quad (3.18)$$

Os valores experimentais relativamente a C_V foram obtidos através de medidas espectroscópicas e referem-se a pressões á volta de 1 atm. Tendo em conta (2.118), $2\gamma = \frac{P_c T_c}{\mu_c}$ não será difícil admitir que, para um gás

$$|2\gamma| \gg P/s \quad (3.19)$$

Admitindo por *hipótese* de que para o sistema gás é válida a condição (3.19), eliminando em (3.18) os termos em P e tendo em consideração (2.118), resulta (de uma das possíveis combinações de sinais de (2.118)):

$$C_V/M = \frac{\mu_c}{T_c} \left(T_c^2/T^2 + 1 \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (3.20)$$

Esta equação pode ser posta numa forma análoga a (3.15)

$$c_V^{-2/3} T^2 = (T_c / \mu_c)^{-2/3} (T^2 + T_c^2) \quad (3.21)$$

A ser válida a eq.(3.21) deverá representar uma recta de coeficiente angular $tg\Theta = (T_c / \mu_c)^{-2/3}$ e cuja intersecção com o eixo vertical será $y_0 = (T_c / \mu_c)^{-2/3} T_c^2$. Podemos, deste modo, calcular a partir da representação gráfica de (3.20) — introduzindo os valores experimentais de c_V e T — as seguintes constantes do gás :

$$T_c = (y_0 / tg\Theta)^{1/2} \quad (3.23)$$

$$\mu_c = T_c (tg\Theta)^{-3/2} \quad (3.23)$$

$$\mu_c = (T_c)^4 (y_0)^{-3/2} \quad (3.24)$$

As figs.(15)-(21) [Apêndice III] apresentam a representação gráfica de (3.21) quando nesta equação foram introduzidos os valores experimentais de c_V e T , para os seguintes gases : hidrogénio (H_2), oxigénio (O_2), azoto (N_2), dióxido de carbono (CO_2), amoníaco (NH_3), propano (C_3H_8) e cloreto de metilo (CH_3Cl). Os valores de C_V foram obtidos dos respectivos valores experimentais de C_P [10] subtraídos da constante de cada gás, R_g . Nos intervalos de temperatura em que tal foi feito, e atendendo aos quocientes C_P/C_V tabelados [15] este procedimento dá com grande exactidão os valores de C_V .

Pode-se constatar que a eq.(3.21) é verificada para todos estes gases, notando-se, contudo, um pequeno desvio na zona de baixas temperaturas. Por outro lado como se pode verificar no Quadro III [pg. 80], foi possível obter, em boa aproximação, o valor da temperatura crítica T_c para todos os gases. Ainda, no Quadro III se pode observar que o valor do potencial crítico μ_c exhibe boa concordância quando calculado independentemente através dos parâmetro $tg\Theta$ e y_0 [eqs.(3.23) e (3.24)].

Quadro III

<i>gás</i>	$tg\Theta$	y_0	$T_c(K)$ (T_c real)	$\mu_c(J/kg)$ [eq.(3.23)]	$\mu_c(J/kg)$ [eq.(3.24)]
H ₂	.0021	2.5	33.5 (34.5)	.343x10 ⁶	.304x10 ⁶
O ₂	.0110	260.	153.8 (154.7)	.134x10 ⁶	.137x10 ⁶
N ₂	.0100	160.	123.5 (126.4)	.126x10 ⁶	.126x10 ⁶
CO ₂	.0090	840.	307.3 (304.3)	.356x10 ⁶	.352x10 ⁶
NH ₃	.0042	700.	408.3 (405.5)	1.489x10 ⁶	1.458x10 ⁶
C ₃ H ₈	.0036	490.	374.8 (369.9)	1.713x10 ⁶	1.728x10 ⁶
CH ₃ Cl	.0068	1200.	420.1 (416.3)	.743x10 ⁶	.723x10 ⁶

Note-se que os valores de T_c e μ_c foram determinados a partir de uma recta que foi traçada de modo a ajustar-se ao maior número de pontos possível, contudo, sem preocupações de otimizar esse ajustamento através de qualquer método numérico (o que, aliás, poderia ter sido feito). Essa optimização, poderia, eventualmente, aproximar (ou não) os valores de T_c e μ_c determinados por este método dos valores reais destas grandezas. Será, no entanto, legítimo afirmar que a eq.(3.20) descreve, com realidade, as capacidades térmicas dos gases em intervalos de temperatura que são da ordem (pelo menos) de 1200 K.

Deve-se, no entanto, notar que a eq.(3.20) foi obtida através da condição(3.19) pela qual definimos o sistema gás. Esta condição, não conduz, com efeito á conhecida equação dos

gases ideais — $P = \rho R_g T$ — o que permite supor que V não terá o significado de *volume interior á fronteira do sistema gás*, mas constituirá uma *variável intrínseca* ao próprio gás, dependendo unicamente da temperatura [eq.(3.17)]. Como comentário — que não pretende constituir explicação — podemos constatar que o volume acessível ás transformações de *translação* é, de facto, o volume interior á fronteira do sistema. Em realidade, o sistema gás, considerado como um conjunto de partículas cuja energia é unicamente cinética não define, só por si, um volume acessível ás transformações de translação. Para tal, é necessário acoplar ao sistema gás um outro sistema impermeável — a parede — e é este sistema *conjunto* que está em equilíbrio e que poderá ser tratado através de uma equação homogénea do tipo (2.43).

No entanto, o sistema gás admite, igualmente simetrias de *rotação e reflexão* estando a cada uma delas associado um *volume acessível*. A questão que pode ser levantada é de que *será possível que as capacidades térmicas estejam relacionadas com algum dos volumes acessíveis a este tipo de simetrias?* O formalismo estatístico trata, com sucesso, a variação das capacidades térmicas dos gases precisamente com o recurso á consideração deste tipo de simetrias [5].

Não temos, de momento, outra interpretação em termos físicos para tal hipótese, apenas constataremos, de momento, que essa condição (3.19) conduz a resultados validados pela experiência.

Note-se, ainda, que a eq. (3.17) conduz assintoticamente a uma equação do tipo gás ideal (3.9). O sistema gás ideal não pode ter transições de fase, pois permanecerá gás a qualquer temperatura. Deste modo $T_c=0$; $P_c=0$; $\mu_c=0$ e, tendo em conta (2.18) virá também $\alpha=0$; $\beta=0$; $\gamma=0$. Das eqs.(3.17) e (3.1) resulta, então, quando ρ é muito pequeno e $\alpha \rightarrow 0$; $\beta \rightarrow 0$; $\gamma \rightarrow 0$:

$$P = \rho (\alpha/\gamma)^{1/2} T \quad (3.25)$$

Para que a eq.(3.25) correspondesse á equação dos gases ideais, e notando que, por (2.118) se tem $(\alpha/\gamma) = (\mu_c/T_c)$, seria necessário admitir que :

$$\lim_{\mu_c, T_c \rightarrow 0} (\mu_c/T_c)^{1/2} = R_g \quad (3.26)$$

Estas equações mostram que o sistema gás ideal (sem o sistema parede que lhe determina o volume) só pode ser tratado dentro do presente formalismo como um limite para que tende assintoticamente um gás real.

Finalmente, note-se que, no caso limite em que $T_c \rightarrow 0$ a eq. (3.21) é a equação de uma recta que passa pela origem. Atendendo á forma da eq.(3.21), isso implica que c_V não pode depender de T , isto é, c_V terá de ser constante como se verifica, de forma aproximada, no caso dos gases monoatómicos que são os sistemas reais que mais se aroximam do "desideratum" gás ideal. Deste modo, a eq.(3.21) reproduz, no limite $T_c \rightarrow 0$, o comportamento do gás ideal.

CAPÍTULO IV

PROCESSOS IRREVERSÍVEIS

4.1- Formulações do problema da irreversibilidade

A irreversibilidade de quase todos os processos físicos reais tem a sua medida em Termodinâmica na variação global (sistema + universo complementar) de entropia — ΔS — envolvida em cada processo. A maximização desta variável dentro dos constrangimentos inerentes a cada processo determina, precisamente, a evolução dos sistemas termodinâmicos.

O formalismo da Física Estatística tem, análogamente, no decréscimo temporal do Funcional H de Boltzmann [11,17,18]

$$H = \int (dv)^3 f(v,t) \ln f(v,t) \quad (4.1)$$

— onde $f(v,t)$ é uma função de distribuição de velocidades das partículas — uma medida de irreversibilidade. Neste caso, o sentido da evolução dos sistemas é dado pela condição:

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad (4.2)$$

onde o sinal ($=$) corresponde á situação na qual $f(v,t)$ é a *distribuição de Maxwell-Boltzmann*.

4.1- Formulações do problema da irreversibilidade

O tratamento de situações irreversíveis é, contudo, muito anterior ao desenvolvimento destes formalismos, sendo feito através de relações fenomenológicas que descrevem, mais ou menos adequadamente, os processos de não-equilíbrio. As leis de *Fourier* (transferência de calor) de *Fick* (transferência de massa) ou as leis dos efeitos termo-eléctricos (*Joule*, *Thomson*, *Peltier*) e termo-difusivos (*Soret*, *Dufour*) entre outras, são, de há muito, conhecidas e utilizadas com sucesso em determinadas condições.

Todas estas relações fenomenológicas têm em comum a definição dos *fluxos* das propriedades extensivas como proporcionais aos gradientes de variáveis intensivas. Quer o formalismo termodinâmico quer o formalismo estatístico proporcionam bases para a compreensão destas relações, chegando, em certas situações, a proporcionar formulações exactas que permitem calcular os coeficientes de proporcionalidade.

A teoria de maior generalidade situa-se, no entanto, no campo do formalismo termodinâmico e teve a sua base nos trabalhos de *Onsager* (1931), embora tenha tido, posteriormente, numerosas contribuições de outros físicos, nomeadamente *Casimir*[11].

A teoria de *Onsager* é baseada no reconhecimento de que todas as relações fenomenológicas dos processos irreversíveis podem, formalmente, ser escritas do seguinte modo:

$$\mathbf{J}_\nu^i = \mathbf{L}_j^{ik} \mathbf{F}_{\nu k}^j \quad (\text{n\~{a}o somado em } j) \quad ; \quad k = 1, \dots, n ; \nu = 1, 2, 3 \quad (4.3)$$

onde \mathbf{J}_ν^i é o fluxo da propriedade X^i na direcção x^ν e $\mathbf{F}_{\nu k}^j$ é a *força generalizada* :

$$\mathbf{F}_{\nu k}^j = \frac{\partial A_k^j}{\partial x^\nu} \quad (4.4)$$

—sendo A_k^j é a variável intensiva definida por (I.3) . Peça fundamental desta teoria é o chamado *Teorema da Reciprocidade* que estabelece:

$$\mathbf{L}_j^{ik} = \mathbf{L}_j^{ki} \quad (4.5)$$

Embora formulado em termos de variáveis termodinâmicas, a demonstração do *Teorema da Reciprocidade* é feita no contexto da Teoria das Flutuações da Física Estatística. Este teorema

enquadra os fenómenos resultantes da ocorrência cruzada de fluxos de propriedades extensivas, por exemplo calor e massa (termo-difusão), corrente eléctrica e calor (termo-electricidade), etc.

4.2 - Equações gerais e casos particulares de processos irreversíveis

No formalismo que vimos desenvolvendo encontramos, também, uma base para a formulação do problema da irreversibilidade. Consideremos, então, o *Corolário IIa* (Cap. I) e seja X^k a única variável que não goza da propriedade de invariância aditiva :

$$d\hat{X}^k = [(\mathbf{A}_i^k)_{(1)} - (\mathbf{A}_i^k)_{(2)}]dX^i \quad (4.6)$$

onde $(\mathbf{A}_i^k)_{(1)}$ e $(\mathbf{A}_i^k)_{(2)}$ são, respectivamente, as variáveis intensivas dos sistemas (1) e (2), dX^i a quantidade da propriedade X^i trocada entre os sistemas (1) e (2) e $d\hat{X}^k$ a variação de X^k no sistema global. De notar que \mathbf{A}_i^k é função das coordenadas espaciais x^ν e do tempo t , na medida em que, a cada ponto do sistema, poderá, num certo instante t , ser associada uma quantidade \mathbf{A}_i^k . Nestas condições é válida a equação geral da continuidade

$$\frac{d\hat{X}^k}{dt} = \frac{\partial X^k}{\partial t} + \nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^k \quad (4.7)$$

onde $\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^k$ representa a divergência do fluxo de X^k . Por outro lado, como vimos no Cap. II :

$$X^k = X^k(X^j, \mathbf{A}_k^i)_{j \neq k \neq i} \quad (4.8)$$

e, então, para cada sistema (1) e (2) temos :

$$\frac{\partial X^k}{\partial t} = \left(\frac{\partial X^k}{\partial \mathbf{A}_k^i} \right)_{X^j} \frac{\partial \mathbf{A}_k^i}{\partial t} + \left(\frac{\partial X^k}{\partial X^j} \right)_{\mathbf{A}_k^i} \frac{\partial X^j}{\partial t} \quad (4.9)$$

Atendendo às relações de Maxwell [sec. 2.6] :

$$\left(\frac{\partial X^k}{\partial X^j}\right)_{A_k^i} = \left(\frac{\partial A_j^i}{\partial A_k^i}\right)_{X^j} \quad (4.10)$$

As eqs. (4.7)-(4.10) e o facto de todos os $X^j, j \neq k$, serem invariantes aditivos implicar

$$(dX^j)_{(1)} = - (dX^j)_{(2)}, \quad j \neq k, \quad (4.11)$$

permite escrever (4.6) como :

$$\begin{aligned} & \left\{ \left(\frac{\partial X^k}{\partial A_k^i}\right)_{X^j} \frac{\partial A_k^i}{\partial t} \right\}_{(1)} + \left\{ \left(\frac{\partial X^k}{\partial A_k^i}\right)_{X^j} \frac{\partial A_k^i}{\partial t} \right\}_{(2)} + \nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^k = \\ & = \left\{ (A_k^i)_{(1)} - (A_k^i)_{(2)} \right\} \frac{\partial X^i}{\partial t} + \left\{ \left(\frac{\partial A_j^i}{\partial A_k^i}\right)_{X^j(1)} - \left(\frac{\partial A_j^i}{\partial A_k^i}\right)_{X^j(2)} \right\} \frac{\partial X^j}{\partial t} \end{aligned} \quad (4.12)$$

A eq.(4.12) apresenta o conteúdo da eq.(4.6) na sua máxima generalidade. No propósito de simplificar a notação vamos pôr :

$$A_k^i \frac{\partial X^k}{\partial A_k^i} = \Pi^k \quad (\text{não somado em } i \text{ e } k) \quad (4.13)$$

onde Π^k representa os coeficientes que no esquema da energia ($X^i = U$) são, por exemplo, a capacidade térmica C_V , a compressibilidade isentrópica $X(PV)$, etc. A variação relativa destes coeficientes é, em geral, menor do que a das variáveis A_k^i de que dependem, isto é:

$$\frac{\Delta \Pi^k}{\Pi^k} \ll \frac{\Delta A_k^i}{A_k^i} \quad (4.14)$$

O mesmo acontece com $\Delta \left(\frac{\partial A_j^i}{\partial A_k^i}\right)_{X^j}$ relativamente aos ΔA_k^i . As contribuições destes termos são, assim, de segunda ordem relativamente aos termos em A_k^i e $\frac{\partial A_k^i}{\partial t}$. Retendo na eq. (4.12) unicamente as

4.2 - Equações gerais e casos particulares de processos irreversíveis

contribuições de primeira ordem, obtêm-se :

$$\Pi^k \left\{ \frac{1}{A_k^i} \left(\frac{\partial A_k^i}{\partial t} \right)_{(1)} + \frac{1}{A_k^i} \left(\frac{\partial A_k^i}{\partial t} \right)_{(2)} \right\} + \nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^k = \left\{ (A_k^i)_{(1)} - (A_k^i)_{(2)} \right\} \frac{\partial X^i}{\partial t} \quad (4.15)$$

Considerando que os sistemas (1) e (2) têm uma separação espacial definida pelo vector distância Δx^ν e, admitindo a continuidade dos A_k^i , bem como das suas primeira e segunda derivadas, podemos expandir ambos os membros de (4.15) em série de Taylor nas variáveis x^ν e t . Notando que $A_k^i = A_i^k$ e que os X^i , $i \neq k$, são invariantes aditivos, obtêm-se de (4.7), tendo em conta (1.4) :

$$\frac{\partial X^i}{\partial t} = -\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^i \quad (4.16)$$

e, desprezando ainda os termos que envolvem produtos de derivadas — por serem contribuições menores relativamente aos restantes — obtêm-se, finalmente, de (4.15) :

$$\begin{aligned} \Pi^k \left\{ \frac{\partial A_k^i}{\partial t} + \Delta t \frac{\partial^2 A_k^i}{\partial t^2} \right\} + A_k^i \nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^k &\simeq \\ &\simeq -(\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^i) \left\{ \frac{\Delta x^\nu \partial A_k^i}{A_k^i \partial x^\nu} + \frac{(\Delta x^\nu)^2 \partial^2 A_k^i}{2A_k^i \partial (x^\nu)^2} - \frac{\Delta x^\nu \Delta t \partial^2 A_k^i}{A_k^i \partial x^\nu \partial t} \right\} \end{aligned} \quad (4.17)$$

As variações Δx^ν e Δt são os valores característicos das variações espaciais e temporais dos A_k^i .

Definindo τ como o tempo de observação e L a dimensão característica do sistema podemos, considerar 3 situações:

I - $\frac{\Delta t}{\tau} \ll \frac{\Delta x^\nu}{L}$, ou seja, a escala de variação espacial dos A_k^i é muito maior que a escala a que ocorrem as flutuações temporais.

Desprezando em (4.17) os termos em Δt , obtêm-se :

$$\Pi^k \frac{\partial A_k^i}{\partial t} + A_k^i \nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^k \simeq - (\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^i) \left\{ \frac{\Delta x^\nu \partial A_k^i}{A_k^i \partial x^\nu} + \frac{(\Delta x^\nu)^2 \partial^2 A_k^i}{2A_k^i \partial (x^\nu)^2} \right\} \quad (4.18)$$

A eq. (4.18) descreve um regime *puramente difusivo* e, como veremos mais adiante, inclui as leis fenomenológicas (4.3) como casos particulares.

$$\text{II} - \boxed{\frac{\Delta t}{\tau} \gg \frac{\Delta x^\nu}{L}}. \text{ É a situação inversa da anterior.}$$

Neste caso obtém-se de (4.17) :

$$\frac{\partial A_k^i}{\partial t} + \Delta t \frac{\partial^2 A_k^i}{\partial t^2} + A_k^i (\Pi^k)^{-1} \nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^k = 0 \quad (4.19)$$

Esta equação é do tipo RLC (resistor, indutor, capacitor) e é, como vimos, característica de processos em que a variabilidade espacial dos A_k^i é, praticamente nula face á variabilidade espacial. Note-se que, (4.19) representa, formalmente, um circuito eléctrico RLC sem alimentação, com $A_k^i = I$ (intensidade da corrente eléctrica) e $(\Pi^k)^{-1} \nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^k = (L_e C)^{-1}$ sendo L_e a indutância da bobine e C a capacidade do elemento capacitivo. A variabilidade espacial de I é, praticamente, nula podendo a corrente ser considerada constante ao longo do circuito.

$$\text{III} - \boxed{\frac{\Delta t}{\tau} \simeq \frac{\Delta x^\nu}{L}}$$

É a situação intermédia representada pela eq. (4.17). Esta equação descreve processos difusivos, processos do tipo RLC e ondulatórios.

A descrição dos processos ondulatórios por (4.17) é possível desde que A_k^i seja uma variável complexa. Supondo $\mathbf{J}_\nu^k = 0$, a parte *real* da eq.(4.17) é:

$$\Pi^k \Delta t \frac{\partial^2 A_k^i}{\partial t^2} + (\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^i) \frac{(\Delta x^\nu)^2 \partial^2 A_k^i}{2A_k^i \partial (x^\nu)^2} - (\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^i) \frac{\Delta x^\nu \Delta t}{A_k^i} \frac{\partial^2 A_k^i}{\partial x^\nu \partial t} \simeq 0 \quad (4.20)$$

4.2 - Equações gerais e casos particulares de processos irreversíveis

Por exemplo, com $X^1 = U$, $X^3 = V$, $A_3^1 = -P$, $\Pi^3 = P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$. Dado que $\Pi^3 < 0$, na generalidade das situações, a eq. (4.20) descreve, neste caso, uma onda de pressão (*som*). O último termo de (4.20) dá conta da sua *atenuação* no meio de propagação. A velocidade de fase v_f , vem dada por

$$v_f^2 = - \left(\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^1 \right) \frac{(\Delta x^\nu)^2}{2P\Pi^3 \Delta t} \quad (4.21)$$

e a *potência* associada á onda de pressão \dot{W}_p

$$\dot{W}_p = \int_V \left(\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^1 \right) dV = - \int_V \frac{2v_f^2 P \Pi^3 \Delta t}{(\Delta x^\nu)^2} dV \quad (4.22)$$

onde V é qualquer volume que contenha a frente de onda e Δx^ν e Δt são variáveis características da onda de pressão, por agora ainda não definidas.

Se, por exemplo, $X^1 = U$, $X^2 = V$, $A_2^1 = S$ e, então $\Pi^2 = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P$. Como $C_P > 0$ na generalidade dos sistemas, os dois primeiros termos de (4.20) *estarão afectados do mesmo sinal* e a eq.(4.20) não representará, neste caso, um fenómeno ondulatório. Por essa razão não são observadas *ondas de temperatura* em condições normais.

No entanto, tal será possível se :

$$\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^1 < 0 \quad (4.23)$$

ou seja, *se o fluxo de energia se processar no mesmo sentido do gradiente de T*. Esta situação ocorre em situações muito especiais como, por exemplo, no $^4\text{He II}$ (fase superfluida do ^4He). O aparecimento de um gradiente de temperatura provoca um fluxo de energia potencial (gravítica) no mesmo sentido dos gradientes de temperatura e do potencial gravítico (*efeito termo-mecânico*). Deste ponto de vista é perfeitamente possível que *ondas de temperatura ocorram no $^4\text{He II}$* , o que, efectivamente, se verifica (*segundo som*). Ondas de temperatura têm sido, igualmente, observadas em meios dieléctricos e em certos metais a muito baixas temperaturas [12].

Não é nosso propósito aprofundar, no presente trabalho, os fenómenos decorrentes das condições II) e III). Aprofundaremos, no entanto, o estudo das situações incluídas em I),

4.3 - Fluxos e forças generalizadas

nomeadamente as relações entre os fluxos de propriedades extensivas e os gradientes das propriedades intensivas.

4.3 - Fluxos e forças generalizadas

Como vimos no § anterior, o regime difusivo é característico de situações em que a escala da variação espacial dos A_k^i é muito maior que a escala das flutuações temporais. Este regime, na sua forma geral, é descrito pela eq. (4.18). No entanto, ocorrem, por vezes, casos particulares. Consideremos as situações em que :

$$\frac{\partial A_k^i}{\partial t} \simeq 0 \quad ; \quad \frac{\partial^2 A_k^i}{\partial (x^\nu)^2} \simeq 0 \quad (4.24)$$

Neste caso, da eq.(4.18) resulta:

$$\mathbf{J}_\nu^k = - \mathbf{J}_\nu^i \frac{\Delta x^\nu}{(A_k^i)^2} \frac{\partial A_k^i}{\partial x^\nu} \quad (4.25)$$

onde Δx^ν é um parâmetro característico da variação dos A_k^i . A eq. (4.25) descreve, nas condições (4.24), o fluxo da propriedade X^k dependendo unicamente dos gradientes da variável intensiva correspondente. É fácil constatar que esta equação engloba, formalmente, todas as leis fenomenológicas do tipo *fluxo-gradiente*:

4.3-I - Lei de Fourier

Considere-se $X^1 = U$, $X^2 = S$, $A_2^1 = T$ e $T \mathbf{J}_\nu^2 = \dot{Q}_\nu$ (fluxo de calor na direcção ν) :

$$\dot{Q}_\nu = - \mathbf{J}_\nu^1 \frac{\Delta x^\nu}{T} \frac{\partial T}{\partial x^\nu} = - \mathbf{J}_\nu^1 \frac{\Delta x^\nu}{\langle T \rangle} \frac{T_2 - T_1}{\Delta L} \quad (4.26)$$

O coeficiente $\mathbf{J}_\nu^1 \frac{\Delta x^\nu}{T}$ representa, em (4.26), a *condutividade térmica* (k_t), sendo \mathbf{J}_ν^1 o fluxo de energia na direcção ν e ΔL a distância entre os pontos que estão às temperaturas T_2 e T_1 , sendo $\langle T \rangle$ o valor

4.3 - Fluxos e forças generalizadas

médio de T nesse intervalo. Neste caso, o fluxo de energia é precisamente o fluxo de calor, isto é $\mathbf{J}_\nu^1 = \dot{Q}_\nu$, vindo de (4.26) :

$$\Delta x^\nu (T) = - \frac{T}{(\partial T / \partial x^\nu)} \quad (4.27)$$

A eq.(4.27) define explicitamente a variável característica do fluxo de calor, $\Delta x^\nu (T)$. Ela depende da temperatura e do gradiente a que se processa a transferência de calor.

4.3-II - Lei de Poiseuille (escoamento laminar)

Seja $X^1 = U$, $X^3 = V$, $A_3^1 = -P$ e $\mathbf{J}_\nu^3 = -v_\nu$ (velocidade \leftrightarrow -fluxo de volume na direção ν)

$$v_\nu = - \mathbf{J}_\nu^1 \frac{\Delta x^\nu \partial P}{P^2 \partial x^\nu} = - \mathbf{J}_\nu^1 \frac{\Delta x^\nu}{\langle P^2 \rangle} \frac{P_2 - P_1}{\Delta L} \quad (4.28)$$

Podemos explicitar o fluxo de energia a partir de (4.28) :

$$\mathbf{J}_\nu^1 = - \frac{\langle P^2 \rangle v^\nu}{\Delta x^\nu} \frac{\Delta L}{P_2 - P_1} \quad (4.29)$$

Definindo o fluxo de massa \mathbf{J}_ν^4 como : $\mathbf{J}_\nu^4 = \rho \mathbf{J}_\nu^3$ e admitindo que o fluxo de energia está unicamente associado ao fluxo de massa:

$$\mathbf{J}_\nu^1 = u \mathbf{J}_\nu^4 = \rho v^\nu u \quad (4.30)$$

— onde u é a energia média por unidade de massa — então :

$$\Delta x^\nu (P) = - \frac{P^2}{\rho u (\partial P / \partial x^\nu)} \quad (4.31)$$

Tal como em (4.27) a variável $\Delta x^\nu (P)$ depende unicamente das condições em que se processa o escoamento, ou seja, da pressão e do gradiente de pressão. Escoamentos processando-se a alta pressão e sob grandes gradientes de pressão terão $\Delta x^\nu (P)$ similares a escoamentos a baixa pressão e sob pequenos

4.3 - Fluxos e forças generalizadas

gradientes de pressão. Resulta, por outro lado que, escoamentos a baixa pressão mas, processando-se sob grandes gradientes de pressão originarão em consequência pequenos $\Delta x^{\nu}_{(P)}$, podendo acontecer que $\Delta x^{\nu}_{(P)}/\Delta L$ se torne da mesma ordem de grandeza do parâmetro das flutuações temporais da pressão $\Delta t/\tau$. Então estaremos na situação III (§ 4.2) e o escoamento terá características ondulatórias (e outras) associadas — eq.(4.20) — ou seja o escoamento tornar-se-á *turbulento*. Efectivamente, este tipo de escoamento pode ser provocado por uma pequena flutuação temporal da pressão em presença de um grande gradiente de pressão. Este formalismo fornece assim, de forma natural, um enquadramento conceptual do fenómeno da *turbulência* que, no entanto, não exploraremos no presente trabalho.

4.3-III - Leis de Fick e de Ohm

Seja, agora, $X^1 = U$, $X^4 = M$, $A^1_4 = -P$ e $\mathbf{J}^4_{\nu} = (\dot{m})_{\nu}$ (Fluxo de massa na direcção ν)

$$(\dot{m})_{\nu} = - \mathbf{J}^1_{\nu} \frac{\Delta x^{\nu} \partial \mu}{\mu^2 \partial x^{\nu}} = - \mathbf{J}^1_{\nu} \frac{\Delta x^{\nu}}{\langle \mu^2 \rangle} \frac{\mu_2 - \mu_1}{\Delta L} \quad (4.32)$$

A eq.(4.32) fornece uma relação entre o fluxo de massa e o gradiente do potencial químico. É a *lei de fluxo de massa* na sua forma mais geral. No entanto, é mais conhecida uma forma particular — a *lei de Fick* — que é válida para sistemas isotérmicos e nos quais se verifica $P \propto \rho$ (ou a c , sendo c a concentração de uma determinada substância num dado meio). Neste caso a *equação de Gibbs-Duhem* (2.12) juntamente com a condição $P \propto \rho$ permite obter :

$$d\mu = \frac{P}{\rho^2} d\rho \quad (4.33)$$

resultando de (4.32) a *lei de Fick* :

$$(\dot{m})_{\nu} = - D_{\nu} \frac{\partial \rho}{\partial x^{\nu}} \quad (4.34)$$

onde D_{ν} é o coeficiente de difusão para a direcção ν :

$$D_{\nu} = \frac{P \mathbf{J}^1_{\nu} \Delta x^{\nu}}{\rho^2 \mu^2} \quad (4.35)$$

4.3 - Fluxos e forças generalizadas

O fluxo de energia associado à difusão de massa vem dado por :

$$\mathbf{J}_\nu^1 = D_\nu \frac{\rho^2 \mu^2}{P \Delta x^\nu} \quad (4.36)$$

ou seja, o fluxo de energia é, neste caso, directamente proporcional ao quadrado do potencial químico e da concentração e inversamente proporcional ao parâmetro característico Δx^ν e à pressão . Utilizando (4.30) podemos, ainda, determinar a partir de (4.34) e (4.35) :

$$\Delta x^\nu = \frac{\rho^2 \mu^2}{uP(\partial\rho/\partial x^\nu)} \quad (4.37)$$

Se, num determinado sistema termodinâmico, a energia interna é função, não da massa M , mas da carga eléctrica q , a substituição de M por q como variável X^4 arrasta a substituição do potencial químico μ pelo potencial eléctrico $-V_e$. Deste modo, a eq. (4.32) escreve-se para um sistema deste tipo (sendo I_ν a corrente por unidade de secção recta perpendicular à direcção ν) :

$$I_\nu = \mathbf{J}_\nu^1 \frac{\Delta x^\nu \partial V_e}{V_e^2 \partial x^\nu} = \mathbf{J}_\nu^1 \frac{\Delta x^\nu}{\langle V_e^2 \rangle} \frac{V_{e2} - V_{e1}}{\Delta L} \quad (4.38)$$

Esta equação é uma forma da lei de Ohm onde a resistência à passagem da corrente eléctrica é dada por :

$$R_e = \frac{\Delta L \langle V_e^2 \rangle}{\Delta x^\nu} \mathbf{J}_\nu^1 \quad (4.39)$$

Se, também aqui considerarmos, á semelhança do que fizemos para o escoamento de Poiseuille, que o fluxo de energia interna é proporcional ao fluxo de cargas, ou seja, a corrente I_ν :

$$\mathbf{J}_\nu^1 = I_\nu \dot{u} \quad (4.40)$$

onde \dot{u} representa a energia interna por unidade de carga, obtemos, de modo análogo :

$$\Delta x^{\nu}_{(V_e)} = - \frac{V_e^2}{\bar{u}(\partial V_e / \partial x^{\nu})} \quad (4.41)$$

A eq.(4.41) define nos limites de aplicação da *lei de Ohm*. Para grandes gradientes de potencial e pequenas tensões, o parâmetro característico $\Delta x^{\nu}_{(V_e)}$ torna-se da ordem de grandeza das flutuações temporais de V_e . Deste modo, cai-se novamente em situações do tipo III (§ 4.2) e a *lei de Ohm* já não é válida nestes casos. Um sistema real que realiza este "desideratum" é o diodo de vácuo pois proporciona grandes gradientes de potencial — na vizinhança do cátodo — para pequenos V_e . A análise das características tensão/corrente dos diodos de vácuo mostra, com efeito, que só para tensões muito pequenas — $(\partial V_e / \partial x^{\nu})$ muito pequeno — existe proporcionalidade entre a tensão e a corrente. Na quase totalidade do seu intervalo de funcionamento, a corrente, para uma temperatura constante do cátodo não é proporcional á tensão cátodo/placa como o exigiria a *lei de Ohm* caso fosse aplicável.

Vamos, seguidamente, focar a nossa atenção nos casos em que ocorrem fluxos cruzados de variáveis X^j .

4.4 - Acoplamento de fluxos

Consideremos, agora, os casos em que $(\partial A_k^j / \partial x^{\nu}) \neq 0, \forall j \neq k$. O segundo membro da eq.(4.25) é, agora, uma soma envolvendo todos os $(\partial A_k^j / \partial x^{\nu}), \forall j \neq k$. Notando que :

$$A_k^j = \left(\frac{\partial X^j}{\partial X^k} \right)_{X^i} = \left(\frac{\partial X^j}{\partial X^i} \right)_{X^k} / \left(\frac{\partial X^k}{\partial X^i} \right)_{X^j} = A_i^j / A_i^k = A_k^i / A_j^i \quad (4.42)$$

e, introduzindo (4.42) em (4.25), obtem-se :

$$\mathbf{J}_\nu^k = - \frac{\Delta x^{\nu}_{(k)} (\mathbf{J}_\nu^i + \mathbf{J}_\nu^j A_j^i) \partial A_k^i}{(A_k^i)^2} + \frac{\Delta x^{\nu}_{(j)} \mathbf{J}_\nu^j \partial A_j^i}{A_k^i} , \forall j \neq k \text{ (não somado em } i) \quad (4.43)$$

onde os subscritos (k) e (j) em Δx^{ν} significam que o comprimento característico Δx^{ν} se refere, respectivamente, ás variáveis A_k^i e A_j^i .

A eq. (4.43) pode ser posta na notação de *Onsager* :

$$\mathbf{J}_\nu^k = - \mathbf{L}_i^{kk} \mathbf{F}_{\nu k}^i - \mathbf{L}_i^{kj} \mathbf{F}_{\nu j}^i \quad (4.44)$$

com os *coeficientes cinéticos* :

$$\mathbf{L}_i^{kk} = \frac{\Delta x_\nu^{(k)} (\mathbf{J}_\nu^i + \mathbf{J}_\nu^j A_j^i)}{(A_k^i)^2} \quad ; \quad \mathbf{L}_i^{kj} = \frac{\Delta x_\nu^{(j)} \mathbf{J}_\nu^j}{A_k^i} \quad (4.45)$$

e as *forças generalizadas*:

$$\mathbf{F}_{\nu k}^i = \frac{\partial A_k^i}{\partial x_\nu^k} \quad ; \quad \mathbf{F}_{\nu j}^i = - \frac{\partial A_j^i}{\partial x_\nu^j} \quad (4.46)$$

A relação (4.44) mostra que o fluxo de uma propriedade X^k pode ser relacionado com todas as forças generalizadas (gradientes) presentes. Por exemplo com $k=2$, $\mathbf{J}_\nu^2 = \dot{Q}_\nu$ vem :

$$\dot{Q}_\nu / T = - \mathbf{L}_1^{22} \frac{\partial T}{\partial x_\nu^2} - \mathbf{L}_1^{23} \frac{\partial P}{\partial x_\nu^3} + \mathbf{L}_1^{24} \frac{\partial \mu}{\partial x_\nu^4} \quad (4.47)$$

onde os \mathbf{L}_i^{kj} têm o significado de *condutividades*.

Esta relação descreve adequadamente alguns efeitos conhecidos, nomeadamente os *efeitos termo-eléctricos, termo-mecânicos e termo-difusivos* e estabelece as condições para a ocorrência de todos os outros efeitos resultantes dos restantes acoplamentos possíveis de forças generalizadas.

Como ilustração, vamos considerar, seguidamente, os três efeitos referidos.

4.4 I - Efeitos termo-eléctricos

Por exemplo, no caso em que $X^4 = q$ (carga eléctrica) e $A_4^1 = -V_e$ (potencial eléctrico) e em que $(\partial P / \partial x^\nu) = 0$, atendendo a que a relação fundamental $X^i = A_k^i X^k$ e a definição de

fluxo (4.7) permitem escrever :

$$\mathbf{J}_\nu^i = \mathbf{J}_\nu^j A_j^i \quad (4.48)$$

a eq. (4.43), tendo em conta a definição de k_t [eq.(4.26)], toma a forma :

$$\dot{Q}_\nu = - \left(k_t - 2I_\nu \langle V_e/T \rangle \Delta x_{(T)}^\nu \right) \frac{T_2 - T_1}{\Delta x^\nu} - I_\nu \Delta x_{(V_e)}^\nu \frac{(V_{e2} - V_{e1})}{\Delta x^\nu} \quad (4.49)$$

Nos termos da eq.(4.49), o fluxo de calor é, também, proporcional ao gradiente do potencial. A condutividade térmica normal k_t vem diminuída em $2I_\nu \langle V_e/T \rangle \Delta x_{(T)}^\nu$. Na ausência de corrente ($I_\nu=0$) a eq.(4.49) descreve o "normal" fluxo de calor sob a acção de um gradiente de temperatura.

4.4 I a) - Efeito de Joule

Designando $I = I_\nu a^\nu$ a corrente eléctrica que atravessa o condutor de secção recta a^ν , vem de (4.49), na ausência de gradiente de temperatura:

$$\dot{Q}_\nu a^\nu (\text{Joule}) = - I (V_{e2} - V_{e1}) = \dot{Q}_\xi a^\xi \quad (4.50)$$

Na eq.(4.50), $\dot{Q}_\nu a^\nu = \dot{Q}_\xi a^\xi$ expressa a condição de divergência nula do fluxo de calor, isto é, todo o calor gerado no interior do condutor é transferido para a fronteira (área a^ξ). O efeito descrito por (4.50) é o vulgar efeito *resistivo/dissipativo* (*Efeito de Joule*) que resulta da passagem da corrente eléctrica num condutor de resistência não nula.

Quando $\dot{Q}_\nu=0$, resulta da eq.(4.49):

$$T_2 - T_1 = - \frac{I \Delta x_{(V_e)}^\nu (V_{e2} - V_{e1})}{k_t a^\nu - I \langle V_e/T \rangle \Delta x_{(T)}^\nu} \quad (4.51)$$

ou seja, uma corrente I fluindo adiabaticamente sob uma diferença de potencial ($V_{e2} - V_{e1}$) gera uma diferença de temperatura $T_2 - T_1$ entre os pontos 1 e 2.

4.4 I b) - Efeito de Thomson

Além do "calor de Joule", a presença de um gradiente de temperatura imposto a partir do exterior do condutor provoca uma absorção de calor, pelo condutor, proporcional à diferença de temperatura e à intensidade da corrente. Efectivamente, a partir de (4.49) vem :

$$\dot{Q}_e^{\xi}(\text{Thomson}) = \frac{2IV_e}{\langle T \rangle} (T_2 - T_1) \quad (4.52)$$

Note-se, a oposição de sinal entre os segundos membros de (4.50) e (4.52) que significa, nesta última equação, que há absorção de calor pelo condutor.

4.4 I c) - Efeito de Peltier

Consideremos, agora, uma junção de dois condutores diferentes. Neste caso $\mu = V_e$ será diferente nos dois lados da junção. Designe V_e^- o potencial à esquerda e V_e^+ o potencial à direita da junção. Ao ser percorrida por corrente eléctrica I a junção na qual existe uma diferença de potencial ($V_e^+ - V_e^-$) trocará — nos termos de (4.49) e com $T_2 = T_1$ — energia térmica com o ambiente, vindo o fluxo de calor dado por:

$$\dot{Q}_e^{\xi}(\text{Peltier}) = I \Delta x_{(V_e)}^{\nu} \frac{(V_e^+ - V_e^-)}{\delta x_{(\text{junção})}^{\nu}} \quad (4.53)$$

O fluxo de calor é, nestas condições, proporcional à corrente I e dependerá, através de $(V_e^+ - V_e^-) / \delta x_{(\text{junção})}^{\nu}$ das características dos dois condutores.

4.4 II - Efeitos termo-mecânicos

4.4 II a) - Efeito termo-mecânico

Consideremos a forma da eq.(4.49) representativa do acoplamento entre fluxos de calor e de volume (neste caso, $X^3 = V$, $A_j^i = -P$ e $J_{\nu}^3 = v_{\nu}$):

$$\dot{Q}_v = - \left(k_t - \langle P/T \rangle v_\nu \Delta x'_{(T)} \right) \frac{T_2 - T_1}{\Delta x^\nu} - v_\nu \Delta x'_{(P)} \frac{(P_2 - P_1)}{\Delta x^\nu} \quad (4.54)$$

No caso de $v_\nu = 0$ temos, como normalmente, o fluxo de calor dependente do gradiente da temperatura. Se $v_\nu \neq 0$, aparecem efeitos colaterais como se pode concluir de (4.54). Atendendo á equação de Gibbs-Duhem (2.12) :

$$\frac{\partial P}{\partial x_\nu} = \rho s \frac{\partial T}{\partial x_\nu} + \rho \frac{\partial \mu}{\partial x_\nu} \quad (4.55)$$

resulta da eq.(4.54) :

$$\dot{Q}_v = - \left(k_t - \langle P/T \rangle v_\nu \Delta x'_{(T)} + \rho s v_\nu \Delta x'_{(P)} \right) \frac{T_2 - T_1}{\Delta x^\nu} - \rho v_\nu \Delta x'_{(P)} \frac{(\mu_2 - \mu_1)}{\Delta x^\nu} \quad (4.56)$$

Admitamos que é imposto ao fluido um gradiente de temperatura com o mesmo sentido do gradiente de potencial mássico μ . Tendo presente as observações anteriores, as eqs.(4.54) e (4.55) permitem concluir que se :

$$i) \left(k_t - \langle P/T \rangle v_\nu \Delta x'_{(T)} + \rho s v_\nu \Delta x'_{(P)} \right) > 0 \Rightarrow v_\nu \text{ terá sentido contrário aos} \\ \text{gradientes de temperatura e de potencial}$$

$$ii) \left(k_t - \langle P/T \rangle v_\nu \Delta x'_{(T)} + \rho s v_\nu \Delta x'_{(P)} \right) < 0 \Rightarrow v_\nu \text{ terá o mesmo sentido dos} \\ \text{gradientes de temperatura e potencial}$$

A situação ii) poderá ocorrer a temperaturas próximas de 0K, tendo em atenção que T figura no denominador do segundo termo da condutividade térmica generalizada $\left(k_t - \langle P/T \rangle v_\nu \Delta x'_{(T)} \right)$. Nestas circunstâncias, o movimento do fluido processar-se-á das zonas de baixo potencial e temperatura para as zonas de alto potencial e temperatura. É o chamado *efeito termo-mecânico*. Este efeito é observado no $^4\text{He II}$ (abaixo de $T=2.18\text{K}$, $P=1. \text{ atm.}$) quando se encontra no campo gravítico. Neste caso $\partial \mu / \partial z = g$ (g =aceleração devida ao campo gravítico) e o uma pequena elevação de temperatura perto

da zona da interface do ${}^4\text{He II}$ com o seu vapor provoca um fluxo vertical de líquido no sentido dos gradientes de temperatura e potencial (também chamado *efeito de fonte*).

4.4 II b) - Efeito mecano-calórico

Se, um fluido no qual se verifica $(k_t - \langle P/T \rangle v_\nu \Delta x''_{(T)} + \rho s v_\nu \Delta x''_{(P)}) < 0$ se escoar adiabaticamente ($\dot{Q}_\nu = 0$) sob a acção de um gradiente de potencial mássico $\partial\mu/\partial z = g$, então $v_z(\partial\mu/\partial z) < 0$ e resulta de (4.56) :

$$\frac{T_2 - T_1}{\Delta x''} < 0 \quad (4.57)$$

ou seja, o fluido *arrefece* ao longo do escoamento. Este efeito, igualmente observado na fase superfluida do hélio (${}^4\text{He II}$), é o inverso do efeito termo-mecânico e tem a designação de *efeito mecano-calórico*.

4.4 II c) - Convecção natural

À excepção de casos (raros) como o da fase superfluida do hélio verifica-se, em geral $(k_t - \langle P/T \rangle v_\nu \Delta x''_{(T)} + \rho s v_\nu \Delta x''_{(P)}) > 0$. Considerando, por simplicidade, um escoamento unidireccional (direcção z) vem de (4.56) :

$$v_z = - \frac{\dot{Q}_z + k_t \frac{T_2 - T_1}{\Delta x''}}{\rho g_{(z)} \Delta x''_{(P)} - (\langle P/T \rangle \Delta x''_{(T)} - \rho s \Delta x''_{(P)}) \frac{T_2 - T_1}{\Delta x''}} \quad (4.58)$$

Se $\frac{T_2 - T_1}{\Delta x''} < 0$, isto é, se a temperatura decrescer com a coordenada z , então $v_z > 0$ e ocorrerá uma corrente de fluido no sentido positivo da coordenada z . Nos termos de (4.58) se o fluxo de calor \dot{Q}_z for exactamente igual a $k_t(T_2 - T_1)/\Delta x''$ não haverá escoamento. Este resulta, portanto, da diferença entre as duas quantidades do numerador de (4.58). Só nos sólidos, onde $v_z = 0$, poderá haver condução de calor "pura" isto é, sem escoamento associado (ou seja *sem convecção natural*).

4.4 III - Efeitos termo-difusivos

Consideremos, finalmente, $X^4=V$, $A_4^1=\mu$ e J_ν^4 =fluxo de massa na direcção ν . Análogamente a (4.49) e (4.54) teremos, agora a equação :

$$\dot{Q}_\nu = -\left(k_t + \langle \mu/T \rangle J_\nu^4 \Delta x_\nu^{\nu(T)}\right) \frac{T_2 - T_1}{\Delta x_\nu^{\nu(T)}} - J_\nu^4 \Delta x_\nu^{\nu(\mu)} \frac{(\mu_2 - \mu_1)}{\Delta x_\nu^{\nu(\mu)}} \quad (4.59)$$

Para sistemas em que $P=f(T)\rho$, a equação de Gibbs-Duhem (2.12) permite expressar μ em função de ρ :

$$\rho \frac{\partial \mu}{\partial x_\nu} = f(T) \frac{\partial \rho}{\partial x_\nu} - \left(s + \frac{df(T)}{dT}\right) \frac{\partial T}{\partial x_\nu} \quad (4.60)$$

A substituição de (4.60) em (4.59) permite estudar os fenómenos termo-difusivos, desde que a função $f(T)$ seja conhecida. Note-se que, em (4.60), ρ tanto pode significar *concentração molar* como *massa volúmica*.

É fácil concluir, de (4.59) e (4.60) que a imposição de um gradiente de temperatura a uma mistura terá como efeito o estabelecimento de um gradiente de concentração no seio dessa mistura (*efeito de Soret*). Inversamente, o estabelecimento de um gradiente de concentração, estabilizará um gradiente de temperatura no seio da mistura (*efeito de Dufour*)[11].

Não nos alongaremos na consideração das restantes possibilidades de acoplamento de fluxos. Apenas pretendemos ilustrar o modo como o formalismo desenvolvido permite tratar os fenómenos do tipo fluxo-gradiente.

Este mesmo tratamento é feito pela teoria de *Onsager*, como referimos no início do capítulo, embora de forma algo diferente. Uma das pedras basulares desta teoria é o *Teorema da Reciprocidade de Onsager* que pode ser demonstrado no âmbito do presente formalismo, como veremos a seguir.

4.5 - Teorema da Reciprocidade de Onsager — uma abordagem termodinâmica

A formulação de *Onsager* (4.44) faz uso extensivo de uma propriedade de simetria dos coeficientes cinéticos L_i^{kj} . Tal propriedade é afirmada pelo *Teorema da Reciprocidade de Onsager* [3,11]:

" Desde que seja feita uma escolha apropriada das forças $F_{\nu k}^i$ e dos fluxos J_{ν}^k , a matriz dos coeficientes cinéticos é simétrica, isto é :

$$L_i^{kj} = L_i^{jk}$$

A prova deste teorema é feita fora do formalismo termodinâmico e usa os conceitos da teoria das flutuações da Física Estatística. No entanto, o formalismo que vimos desenvolvendo permite obter uma demonstração simples deste teorema.

Consideremos os coeficientes L_i^{jk} tal como definidos por (4.45):

$$L_i^{kj} = \frac{\Delta x_{(j)}^{\nu} J_{\nu}^j}{A_k^i} \quad (4.61)$$

Para demonstrar o *Teorema da Reciprocidade* teremos, assim, de demonstrar que :

$$J_{\nu}^j A_j^i \Delta x_{(j)}^{\nu} = J_{\nu}^k A_k^i \Delta x_{(k)}^{\nu} \quad (\text{não somado em } k \text{ e } j) \quad (4.62)$$

A partir de (4.43) com $k=i$, vem :

$$J_{\nu}^i = \Delta x_{(j)}^{\nu} J_{\nu}^j \frac{\partial A_j^i}{\partial x^{\nu}} \quad (4.63)$$

$$J_{\nu}^k = \Delta x_{(j)}^{\nu} J_{\nu}^j \frac{\partial A_j^k}{\partial x^{\nu}} \quad (4.64)$$

Dividindo membro a membro (4.63) e (4.64)

$$\mathbf{J}_\nu^i / \mathbf{J}_\nu^k = \frac{\partial A_j^i}{\partial x^\nu} / \frac{\partial A_j^k}{\partial x^\nu} \quad (4.65)$$

Fazendo uso da propriedade $A_m^i = (A_i^m)^{-1}$, resulta de (4.65)

$$\frac{\mathbf{J}_\nu^i A_i^j}{\mathbf{J}_\nu^k A_k^j} = \frac{(A_k^j)(\partial A_i^j / \partial x^\nu)}{(A_i^j)(\partial A_k^j / \partial x^\nu)} \quad (4.66)$$

Atendendo a que o parâmetro característico $\Delta x^\nu_{(i)}$ se pode escrever como [forma geral de (4.29)] :

$$\Delta x^\nu_{(k)} = - \frac{A_k^j}{(\partial A_k^j / \partial x^\nu)} \quad (4.67)$$

resulta de (4.66)

$$\mathbf{J}_\nu^i A_i^j \Delta x^\nu_{(i)} = \mathbf{J}_\nu^k A_k^j \Delta x^\nu_{(k)} \quad c. q. d.$$

Fica, deste modo, provado que o *Teorema da Reciprocidade* pode encontrar demonstração no seu campo de aplicação privilegiado — a Termodinâmica dos Processos Irreversíveis — sem necessidade de recurso ao formalismo estatístico.

4.6 - Supercondutividade e superfluidadez

No *Cap. III* [§ 3.5] ao analisarmos os dados experimentais da capacidade térmica a muito baixas temperaturas, encontrámos variações bruscas de $\partial y / \partial T$, que interpretámos como sendo

4.6 - Supercondutividade e superfluidez

reduções substanciais do *volume acessível* dos sistemas termodinâmicos. Observámos, igualmente, que as temperaturas a que ocorriam essas alterações correspondiam, com boa aproximação, às temperaturas de transição para *fases supercondutoras* de certas substâncias. Nestes casos, tomando como base o volume acessível antes da transição, as reduções do volume acessível eram da ordem de 10^{-9} a 10^{-12} (vide *Quadro II*). Veremos, seguidamente, que reduções dessa ordem de grandeza são condição suficiente para que uma corrente se torne superfluida.

Consideremos, então, a situação:

$$X^4 = q, A_4^1 = -V_e, \mathbf{j}_\nu^4 = I_\nu, \frac{\partial P}{\partial x^\nu} = 0, \frac{\partial T}{\partial x^\nu} = 0.$$

Da eq.(4.43) resulta:

$$I_\nu = \Delta x^\nu_{(V_e)} \frac{\mathbf{j}_\nu^1}{V_e^2} \frac{\partial V_e}{\partial x^\nu} \quad (4.67)$$

Antes de prosseguirmos na análise de (4.67) vamos deter-nos, um pouco, na consideração da situação assintótica resultante de $V \rightarrow 0$.

Tendo em atenção a definição de μ [eq. (2.50)] e substituindo μ por $(-V_e)$ e M por q vem :

$$V_e = -\dot{\alpha} \frac{V}{S} - \dot{\beta} \frac{S}{V} + \dot{\gamma} \frac{SV}{q^2} \quad (4.68)$$

onde $\dot{\alpha}, \dot{\beta}, \dot{\gamma}$ é o RPS no espaço (S, V, q) [§ 2.9]. Análogamente á eq.(3.16) a entropia por unidade de carga vem dada por :

$$S/q = \alpha^{1/2} \left(\dot{\beta} q^2 V^{-2} + \dot{\gamma} - qTV^{-1} \right)^{-1/2} \quad (4.69)$$

As eqs.(4.68) e (4.69) permitem concluir que :

$$\lim_{V \rightarrow 0} V_e = -2 \left(\frac{\dot{\beta}}{\dot{\alpha}} \right)^{1/2} \quad (4.70)$$

Por outro lado, as mesmas equações possibilitam o cálculo de $(\partial V_e / \partial V)$ vindo

4.6 - Supercondutividade e superfluidez

com $T = T_s$ (temperatura de transição supercondutora) :

$$\alpha^{-1/2} \frac{\partial V_e}{\partial V} = \frac{\dot{\gamma} V q^{-1} + T_s/2}{(\dot{\beta} + \dot{\gamma} q^{-2} V^2 - T_s V q^{-1})^{1/2}} + \frac{(\dot{\beta} - \dot{\gamma} q^{-2} V^2)(2\dot{\gamma} V q^{-1} - T_s)}{2(\dot{\beta} + \dot{\gamma} q^{-2} V^2 - T_s V q^{-1})^{3/2}} \quad (4.71)$$

É fácil concluir que

$$\lim_{V \rightarrow 0} \frac{\partial V_e}{\partial V} = 0 \quad (4.72)$$

Analogamente se obtém :

$$\lim_{V \rightarrow 0} \frac{\partial^2 V_e}{\partial V^2} = 2 \left(\frac{\dot{\alpha}}{\dot{\beta}} \right) \left(\dot{\gamma} \frac{T_s^2}{4\dot{\beta}} \right) \quad (4.73)$$

Designando V_{cs} o potencial eléctrico na transição supercondutora três situações podem ocorrer:

- 1) $T_s > 2(\dot{\gamma}\dot{\beta})^{1/2} \Rightarrow V_{cs}$ máximo
- 2) $T_s < 2(\dot{\gamma}\dot{\beta})^{1/2} \Rightarrow V_{cs}$ mínimo
- 1) $T_s = 2(\dot{\gamma}\dot{\beta})^{1/2} \Rightarrow$ ponto crítico

Nos termos da eq.(2.106) a *temperatura crítica* do sistema termodinâmico (S,V,q) é, precisamente,

$$T_c = 2(\dot{\gamma}\dot{\beta})^{1/2} = T_s \quad (4.74)$$

Dentro da lógica do presente formalismo, são os parâmetros críticos que determinam as propriedades termodinâmicas e, dado que é conhecido que estas são profundamente diferentes na fase supercondutoras — relativamente á fase normal da mesma substância — admitiremos, em conformidade, que a transição para a fase supercondutora constitui um ponto crítico . Argumentação no mesmo sentido foi expandida quando da análise das anomalias verificadas nas capacidades térmicas [§ 3.5].

Por outro lado, de (4.69) resulta :

$$\lim_{V \rightarrow 0} S/q = 0 \quad (4.75)$$

Esta condição de *entropia nula* é, precisamente, a *característica fundamental* de um superfluido [7].

Regressando á eq.(4.67), notando que $V_e = V_e(T, V/q)$ [vide (4.68) e (4.69)] e tendo em conta (4.72) verifica-se que na transição de supercondutividade :

$$\frac{\partial V_e}{\partial V/q} \frac{\partial V/q}{\partial x^\nu} = \frac{\partial V_e}{\partial x^\nu} \quad (4.76)$$

ou seja, *o potencial eléctrico não varia ao longo do condutor onde flui a corrente I_ν* . Dito de outro modo *a resistência eléctrica do condutor é nula*. Tal facto não significa que a corrente eléctrica se anula. Atendendo a (4.41), obtem-se de (4.67) :

$$I_\nu = \frac{j_\nu^1}{\dot{u}} \quad (4.77)$$

onde $\dot{u} = U/q$ é a energia interna por unidade de carga. Escrevendo a equação da energia (2.8) do sistema (U,S,V,q), com $S=0$ e $V=0$ (supercondutor) :

$$U = -qV_e \quad (4.78)$$

e, dado que V_e e I_ν — por continuidade — não variam ao longo do condutor, conclui-se de (4.78) e (4.77) que o *fluxo de energia interna também é constante, não havendo, portanto, dissipação ao atravessar o condutor*.

Raciocínio perfeitamente análogo poderia ser feito para uma corrente superfluida de massa, neste caso com $X^4 = M$ e $A_4^1 = \mu$.

4.7 - Processos difusivos

A eq.(4.18) é, como vimos, a forma mais geral da equação da difusão. Esta equação pode ser escrita na forma :

$$\Pi^k \frac{\partial A_k^i}{\partial t} + \mathcal{J}_{(k)}^i = - \frac{(\Delta x^\nu \nabla^\nu \mathbf{J}_{\nu-A_k^i} \mathbf{J}_\nu^k) \partial A_k^i}{\Lambda_k^i} + (\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^i) \frac{(\Delta x^\nu)^2}{2\Lambda_k^i} \frac{\partial^2 A_k^i}{\partial (x^\nu)^2} \quad (4.79)$$

onde o termo

$$\mathcal{J}_{(k)}^i = \nabla^\nu (A_k^i \mathbf{J}_\nu^k) \quad (4.80)$$

representa a fonte/sumidouro da energia interna associada á propriedade X^i .

Se $\frac{\partial A_k^j}{\partial x^\nu} = 0 \quad \forall j \neq k$, então, tendo em conta (4.48) e (4.67), a eq.(4.79) reduz-se a :

$$\Pi^k \frac{\partial A_k^i}{\partial t} + \mathcal{J}_{(k)}^i = (\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^i) \frac{(\Delta x^\nu)^2}{2\Lambda_k^i} \frac{\partial^2 A_k^i}{\partial (x^\nu)^2} \quad (4.81)$$

A eq.(4.81) é a forma genérica das conhecidas equações de difusão . O *coeficiente de difusibilidade D* vem dado por :

$$D_{(k)} = (\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^i) \frac{(\Delta x^\nu)^2}{2\Lambda_k^i \Pi^k} \quad (4.82)$$

Duas situações típicas decorrentes da eq.(4.81) são as seguintes :

I - $\mathcal{J}_{(k)}^i = 0$

Nestas condições, a eq.(4.81) reduz-se a

$$\Pi^k \frac{\partial A_k^i}{\partial t} = (\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^i) \frac{(\Delta x^\nu)^2}{2A_k^i} \frac{\partial^2 A_k^i}{\partial (x^\nu)^2} \quad (4.83)$$

Por exemplo, com $X^i=U$, $X^k=S$, vem $A_k^i=T$ e $\Pi^k=C_V$ e (4.83) tem a forma :

$$C_V \frac{\partial T}{\partial t} - (\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^1) \frac{(\Delta x^\nu)^2}{2T} \frac{\partial^2 T}{\partial (x^\nu)^2} = 0 \quad (4.84)$$

Esta equação mostra que, uma vez que $C_V > 0$, só ocorrerá difusão de calor se $\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^1 > 0$, ou seja se existir divergência positiva do fluxo de energia interna. Tendo em conta (4.48) , (2.8) e (2.12) vem :

$$\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^1 = T \frac{\partial (\dot{S})_\nu}{\partial x^\nu} - P \frac{\partial v_\nu}{\partial x^\nu} + \mu \frac{\partial I_\nu}{\partial x^\nu} \quad (4.85)$$

ou seja, o coeficiente de difusibilidade depende das divergências dos fluxos de entropia $(\dot{S})_\nu$, de volume (v_ν) e de massa (I_ν) .

Consideremos, agora $X^i=U$, $X^k=V$, vindo $A_k^i=-P$ e $\Pi^k=P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{M,S}$ e de (4.83):

$$P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{M,S} \frac{\partial P}{\partial t} + (\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^1) \frac{(\Delta x^\nu)^2}{2P} \frac{\partial^2 P}{\partial (x^\nu)^2} = 0 \quad (4.86)$$

Neste caso, como em geral se verifica $P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{M,S} < 0$, a eq.(4.86) representará, ainda, um processo difusivo. U processo real que pode ser descrito por esta equação é, por exemplo, a evolução do campo da pressão na vizinhança de uma explosão.

$$\Pi - \frac{\partial A_k^i}{\partial t} = 0 \quad (\text{estacionaridade})$$

Neste caso estão incluídos os processos estacionários.

$$(\nabla^\nu \mathbf{J}_\nu^i) \frac{(\Delta x^\nu)^2}{2A_k^i} \frac{\partial^2 A_k^i}{\partial (x^\nu)^2} = y^i \quad (4.87)$$

As fontes \mathcal{Y}^i são, no caso de $X^i=S$:

$$\mathcal{Y}_{(S)}^i = \frac{\partial(\mathbf{TJ}_2^i)}{\partial x^\nu} = \dot{Q}_\nu \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x^\nu} + \frac{\partial \dot{Q}_\nu}{\partial x^\nu} \quad (4.88)$$

ou sejam, o acoplamento fluxo de calor/gradiente de temperatura e a divergência do fluxo de calor.

No caso de $X^k=V$

$$\mathcal{Y}_{(V)}^i = - \frac{\partial(\mathbf{PJ}_3^i)}{\partial x^\nu} = - v_\nu \frac{\partial P}{\partial x^\nu} - P \frac{\partial v_\nu}{\partial x^\nu} \quad (4.89)$$

As fontes $\mathcal{Y}_{(V)}^i$ são, agora, o acoplamento velocidade/gradiente de pressão e a divergência do campo de velocidade.

Finalmente, com $X^k=M$

$$\mathcal{Y}_{(M)}^i = \frac{\partial(\mu \mathbf{J}_4^i)}{\partial x^\nu} = I_\nu \frac{\partial \mu}{\partial x^\nu} + \mu \frac{\partial I_\nu}{\partial x^\nu} \quad (4.90)$$

Esta última equação dá conta dos processos que poderão alterar a parte da energia interna associada á massa : acoplamento corrente/gradiente do potencial mássico e divergência do campo da corrente. O primeiro processo ocorre, por exemplo, quando um fluxo de partículas é acelerada por um gradiente de potencial, o que origina variação da sua energia mássica. O segundo processo — divergência do campo da corrente — é característico das explosões, desintegrações radioactivas e da criação/destruição de partículas elementares em aceleradores de alta energia.

Na ausência de fontes/sumidouros $\mathcal{Y}_{(k)}^i$ a eq.(4.87) reduz-se a uma equação de Laplace :

$$\frac{\partial^2 A_k^i}{\partial (x^\nu)^2} = 0 \quad (4.91)$$

que descreve a distribuição espacial — *campo* — da variável A_k^i sujeita a determinadas condições fronteira.

4.8-Teste experimental de uma expressão da condutividade térmica

A condutividade térmica k_t é o módulo do coeficiente da derivada $\frac{\partial T}{\partial x^y}$ na eq.(4.26) :

$$k_t = J_{\nu}^1 \frac{\Delta x^{\nu}}{T} \quad (4.92)$$

Vamos tentar explicitar k_t , para um gás, em termos das variáveis que caracterizam este sistema. O sistema *gás ideal* é definido pela equação de estado (I.15):

$$U = Mc_V T \quad (4.93)$$

A energia interna é, neste caso, função de uma única variável extensiva, M. Tendo em conta (4.48), vem :

$$J_{\nu}^1 = J_{\nu}^4 c_V T = \rho \bar{v}^{\nu} c_V T \quad (4.94)$$

onde considerámos o fluxo de massa $J_{\nu}^4 = \rho \bar{v}^{\nu}$, sendo \bar{v}^{ν} a velocidade média (em módulo das moléculas do gás. Após percorrer, em média, um espaço igual ao *livre percurso médio* \bar{l} , a trajectória da molécula é alterada. O parâmetro espacial característico Δx^{ν} para a troca de propriedades X^j deve estar, de algum modo, relacionado com o *livre percurso médio* \bar{l} . Atendendo á argumentação expandida no § 4.2, nomeadamente á eq.(4.17), ocorre identificar neste caso o parâmetro característico Δx^{ν} com o valor da metade do livre percurso médio [14] :

$$\Delta x^{\nu} = \bar{l}/2 = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi d_e n_0} \quad (4.95)$$

onde d_e é o diâmetro eficaz, para a colisão, das moléculas de gás e n_0 o número de moléculas de gás na unidade de volume.

4.8-Teste experimental de uma expressão da condutividade térmica

Tendo em conta (4.94), (4.95), e $\bar{v}^{\nu}=(k_B T/m)^{1/2}$ onde k_B é a constante de Boltzmann, m a massa da molécula do gás, a eq.(4.92) toma a forma :

$$k_t = A_0 c_V T^{1/2} \quad ; \quad A_0 = \sqrt{2} (\pi R_g^{1/2} d_e^2)^{-1} \quad (4.96)$$

Atendendo á expressão já encontrada para c_V [eq.(3.20)] , a eq.(4.96) pode, finalmente, escrever-se como :

$$T^2 = (A_0 \mu_c / T_c)^{2/3} (T^{7/3} k_t^{-2/3}) - T_c^2 \quad (4.97)$$

Esta equação foi testada para os gases *Hélio* (He), *Neon* (Ne), *Argon* (Ar), *Dióxido de carbono* (CO₂), *Amoníaco* (NH₃), *Propano* (C₃H₈), *Azoto* (N₂) e *Cloreto de metilo* (CH₃Cl), para valores de k_t obtidos a pressões próximas da pressão atmosférica normal [10]. A verificar-se a eq.(4.97), os valores experimentais (T, k_t) devem originar uma recta quando esta equação é representada no espaço de coordenadas $(T^2, T^{7/3} k_t^{-2/3})$. O resultados constam das figs.(22)-(29)[*Apêndice IV*].

De acordo com o que seria de esperar, esta representação originou rectas em praticamente todos os casos. Exceptuam-se os casos do *ozigénio*, do *propano* e do *amoniaco* em que, para baixas temperaturas, temos um segmento de recta de coeficiente angular diferente do observado para médias e altas temperaturas.

Como também seria de esperar, pela eq.(4.97), todas as rectas intersectam o eixo vertical em pontos de coordenada vertical negativa.

Os resultados estão sumarizados no *Quadro IV* (pg. 112), no qual os valores entre parêntesis na coluna dos valores do coeficiente angular das rectas se referem ao segmento de recta correspondente á zona de baixas temperaturas [figs.(25),(26) e (28)].

Um parâmetro que pode ser determinado imediatamente é o valor da *temperatura crítica* de cada gás, pois segundo (4.97) corresponderá á raiz quadrada do simétrico do valor da intersecção das rectas no eixo vertical. Como se pode observar no *Quadro IV*, á excepção dos três gases cujos gráficos exibem dois segmentos de recta e, tendo em conta que o traçado das rectas não foi

4.8-Teste experimental de uma expressão da condutividade térmica

otimizado, podemos considerar que, de um modo geral, não há desacordo entre os valores de T_c — cuja determinação está afectada de alguma imprecisão — determinados por este método e os valores reais. Para alguns gases, dada a imprecisão do traçado da recta que afecta especialmente os casos em que a intersecção se verifica perto da origem, foram apresentados intervalos onde se deverá situar o valor real de T_c .

Por outro lado, os valores do coeficiente angular referentes ao segmento de recta correspondente á zona de mais baixas temperaturas originam valores bastante aceitáveis para a temperatura critica dos três gases em causa (*oxigénio, propano e amoníaco*). As temperaturas correspondentes á intersecção dos dois segmentos de recta são, para os três gases em causa, as seguintes : *oxigénio* — 689. K, *propano* — 616.K e *amoníaco* — 762.K. Não temos notícia de qualquer alteração que se processe nestes gases a estas temperaturas, apenas observamos que, para os dois últimos, estas temperaturas são bastante próximas do valor de T_c fornecido pelo coeficiente angular do segmento de recta correspondente ás altas temperaturas (*Quadro IV*).

Outro parâmetro que também pode ser determinado é o diâmetro eficaz para a colisão molecular d_e , a partir do coeficiente angular de cada recta (4.97) e, tendo em conta os valores de μ_c já determinados (*Quadro III*) — (para os gases monoatômicos d_e não pôde ser calculado pelo facto de não dispormos do valor de μ_c). Estes valores são, igualmente, apresentados no *Quadro IV* conjuntamente com os valores do diâmetro molecular dos mesmos gases, obtidos a partir do valor da densidade máxima da fase líquida (*valores entre parêntesis*) [10]. Como se pode observar, estes valores, para um mesmo gás aproximam-se bastante dos respectivos valores do diâmetro eficaz d_e .

Finalmente, note-se que a eq.(3.20) respeitante ás capacidades térmicas dos gases foi validada independentemente, de forma directa pelos valores experimentais das capacidades térmicas mássicas c_V e de forma indirecta pelos valores experimentais das condutividades térmicas dos gases em cuja fórmula (4.97) está incluída.

Não explorámos na totalidade as potencialidades de aplicação do formalismo ao estudo dos processos irreversíveis. Poderíamos ir mais longe em extensão e em profundidade, o que não fizemos por estar além dos objectivos a que nos propusemos na introdução ao presente trabalho.

Quadro IV

Gás	$(A_0\mu_c/T_c)^{2/3}$	$T_c(K)$ (eq.4.97)	$T_c(K)$	$d_c(A^\circ)$
H ₂	.0570	[25.~75.]	33.0	-
He	.0512	[.0~45]	5.2	-
Ne	.0220	[39.~55.]	44.5	-
Ar	.0120	[141.~158.]	150.8	-
N ₂	.0176	[122.~141.]	126.2	3.8 (4.4)
O ₂	.0193 (.0156)	291.0 (158.1)	154.7	3.5 (4.2)
NH ₃	.0416 (.0280)	728.0 (400.0)	405.4	3.5 (3.4)
CO ₂	.0180	300.0	304.2	3.9 (4.0)
C ₃ H ₈	.0360 (.0176)	600.0 (374.3)	369.8	5.5 (4.8)
CH ₃ Cl	.0218	418.3	416.3	5.2 (4.5)

CAPÍTULO V

OBSERVAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

5.1 - Aspectos gerais

Como temos referido ao longo dos capítulos precedentes, procurámos, em primeiro lugar mostrar que o formalismo matemático desenvolvido no *Cap. I* poderia ser aplicável a uma descrição dos sistemas termodinâmicos no espaço quadridimensional \mathcal{T} de coordenadas U, S, V e M . Para tal procurámos obter relações termodinâmicas conhecidas (*Cap. II*) e novas relações para as capacidades térmicas mássicas a volume constante que mostrámos serem validadas pela experiência (*Cap. III*). Também procurámos estender a aplicação do formalismo aos processos irreversíveis, tendo obtido formalmente algumas leis fenomenológicas conhecidas e mostrado que o formalismo tinha potencialidades para obtenção de todas as leis fenomenológicas do tipo *fluxo/gradiente*. Mostrámos, inclusive, que existe acordo experimental com uma expressão da condutividade térmica derivada a partir do presente formalismo (*Cap. IV*).

Seguir-se-á, naturalmente, o aprofundamento de algumas questões, o esclarecimento de algumas dúvidas, nomeadamente de interpretação (por ex. § 3.6) e a delimitação da aplicabilidade do formalismo. Antes, porém, convém fazer uma pausa para reflexão.

Um aspecto fundamental deste formalismo consiste no facto de a equação

$U=U(S,V,M)$ ser escrita a partir dos valores *absolutos* das variáveis S,V,M [eq. (2.43)] e não na forma diferencial [eq. (2.16)]. A forma diferencial, característica do formalismo termodinâmico descrito no referencial experimental $(T,-P,\mu)$ dá lugar a uma formulação algébrica da relação fundamental que exige, como seria de esperar, três constantes α, β, γ para a sua definição.

Outro aspecto importante a reter é o de que o *estado crítico* se constitui como como *estado privilegiado de referência* de todos os estados possíveis do sistema. De facto, as constantes α, β e γ estão relacionadas com os parâmetros críticos T_c, P_c e μ_c [eq. (2.118)]. São estes parâmetros que, através da relação fundamental (2.119) determinam toda a Termodinâmica da substância respectiva. Como mostrámos [§ 2.9], α, β e γ constitui o referencial das coordenadas geodésicas do espaço termodinâmico, o que lhe confere uma facilidade de tratamento, em termos formais, muito especial. Ao analisar conjuntamente todos estes aspectos poderemos ir mais além no entendimento do que estará por detrás destes relacionamentos.

5.2 - Parâmetros críticos e interacção electromagnética

As propriedades termodinâmicas das substâncias estão relacionadas com as configurações electrónicas das moléculas de que são constituídas. De facto, nos sistemas que são, normalmente, tratados através do formalismo termodinâmico as distâncias inter-partículas são tais que a força predominante é a *força electromagnética*. É de admitir, pois, que os parâmetros críticos estejam, de algum modo, relacionados com parâmetros que definem a interacção electromagnética entre as moléculas. De facto, por exemplo, para moléculas não polares idênticas a interacção é descrita através do *potencial de Lennard-Jones* $\Phi(r)$:

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma^6}{r^6} - \frac{\sigma^{12}}{r^{12}} \right) \quad (5.1)$$

onde r é a distância intermolecular e ϵ e σ são parâmetros característicos da interacção molecular. Diferenciando (5.1) e igualando a zero conclui-se que ϵ representa o mínimo do potencial $\Phi(r)$ e que a esse mínimo corresponde uma distância intermolecular $r_m = 2^{1/6} \sigma$. Para muitas substâncias existem fórmulas semi-empíricas que permitem relacionar ϵ e σ com a temperatura crítica T_c e o volume

crítico V_c :

$$\epsilon/k = 0.77 T_c \quad ; \quad \sigma^3 = \frac{9}{8\pi \tilde{N}} V_c \quad (5.2)$$

onde \tilde{N} é o Número de Avogadro. Estas fórmulas permitem perceber que existe uma estreita relação entre os parâmetros críticos e as constantes que no caso do *potencial de Lennard-Jones* definem a interacção electromagnética entre as moléculas. Deste ponto de vista, não surpreende que a termodinâmica de uma determinada substância seja determinada pelas constantes α , β e γ , pois estas estão, como vimos atrás, relacionadas com os parâmetros críticos T_c , P_c e μ_c .

Na análise que fizemos dos supercondutores (e superfluidos) fizemos notar que na transição para a fase supercondutora (ou superfluida) existe um estado com as características de *estado crítico*, acontecendo que, para temperaturas abaixo da temperatura de transição T_c , as constantes α , β e γ teriam valores diferentes dos relativos á respectiva fase normal [§ 4.6]. Dentro do raciocínio que vimos desenvolvendo teremos de admitir que a interacção electromagnética entre as partículas constituintes do sistema é profundamente alterada quando da ocorrência dessa transição, o que corresponderá á alteração das propriedades termodinâmicas da substância em causa.

5.3 - Conclusões — síntese sequencial

Apresentamos, seguidamente, de forma sintética e sequencial as principais conclusões do presente estudo, embora sob a reserva que resulta do facto de ser necessário testar o formalismo a todos os domínios onde é, potencialmente, aplicável:

1) *A estrutura matemática resultante dos Postulados P1 e P2 é aplicável a um espaço termodinâmico qudridimensional de coordenadas U, S, V e M , na medida em qu e permite reproduzir as relações termodinâmicas fundamentais (§ 2.1).*

2) *Os estados de equilíbrio de sistemas isolados são definidos por máximos das variáveis entropia (S) e massa (M) e mínimos do volume (V). Esta conclusão resulta*

directamente do Teorema II e do Corolário IIa conjuntamente com a condição de as variáveis intensivas T , μ e $-P$ não poderem assumir valores infinitamente grandes (§ 2.2). Análogamente, num sistema isentrópico os estados de equilíbrio são definidos por um mínimo da energia interna (U). Pudemos, igualmente, mostrar que nada se pode concluir quanto ao aumento global e contínuo da entropia no sistema Universo (§ 2.3).

3) Mostrámos que se pode definir uma transformação que a partir das coordenadas S, V e M do sub-espaço dos estados de equilíbrio gere as coordenadas geodésicas $\Omega^s, \Omega^v, \Omega^m$ desse sub-espaço e inversamente (§ 2.4). Estas duas transformações permitem determinar os símbolos de Christoffel nesse sub-espaço (Teorema IV). Trabalhando com as coordenadas geodésicas encontramos relações diferenciais conhecidas entre as variáveis extensivas e intensivas (§ 2.5).

4) As Relações de Maxwell resultaram muito simplesmente da propriedade de simetria dos índices inferiores dos símbolos de Christoffel (§ 2.6). Esta propriedade de simetria que tinha sido posta em evidência pelo uso das coordenadas geodésicas (Corolário IVa) é, contudo, intrínseca ao sub-espaço dos estados de equilíbrio, pois a definição deste pode, igualmente, ser feita através da condição de extremo de um funcional Ψ^i (§ 1.6).

5) As formas diferenciais entre as propriedades extensivas e intensivas permitem definir a medida destas últimas, em Termodinâmica, já que as suas variações podem ser relacionadas com variações (mensuráveis) de extensão dos sistemas. Estabelece-se, desta forma a conexão formalismo-experimentação e a definição de sistema de medida (§ 2.7).

6) Foram analisadas as condições de coexistência de dois estados diferentes da mesma substância e relacionadas as variáveis intensivas correspondentes ao ponto crítico com a base covariante α, β, γ das coordenadas geodésicas. Concluímos,

com base no Teorema VI que o estado crítico, a existir, será único, isto é, não poderá existir um ponto crítico na curva de transição líquido-sólido (§ 2.8).

7) Mostrámos que o conhecimento dos parâmetros críticos T_c , P_c e μ_c permitirá determinar todas as propriedades termodinâmicas da substância a que respeitam. Definimos o referencial das coordenadas geodésicas como o referencial próprio da substância (RPS) e constatámos que o sub-espaço dos estados de equilíbrio tem curvatura intrínseca o que torna a descrição termodinâmica em coordenadas que não as geodésicas, algo mais complicada (§ 2.9).

8) A partir da equação que determina a entropia em função da massa volumica e da temperatura encontramos uma expressão para a capacidade térmica mássica a volume constante (§ 3.1). O confronto com valores experimentais da capacidade térmica de líquidos e sólidos revelou que essa expressão era válida em intervalos de temperatura definidos e interpretámos os limites desses intervalos como correspondendo a transições de fase de segunda espécie (§ 3.2).

9) Discutimos o conceito de volume acessível de um sistema termodinâmico e relacionámos este conceito com o domínio espacial das transformações das coordenadas das partículas constituintes do sistema que, deixam a energia interna invariante. À luz deste conceito interpretámos as transformações de fase de segunda espécie como variações, num curto intervalo de temperatura, do volume acessível das substâncias em causa (§3.3).

10) Em quatro substâncias que têm a propriedade de terem fases supercondutoras, foi possível identificar as transições de fase de segunda espécie, detectadas através da aplicação da expressão encontrada para as capacidades térmicas aos valores experimentais, como transições para as fases supercondutoras. As temperaturas a que ocorrem as transições de segunda espécie, determinadas por este método, revelaram boa concordância com as temperaturas a que se processa a

transição de supercondutividade. Verificou-se que as substâncias em causa apresentavam uma forte redução do volume acessível quando da transição para a fase supercondutora (§ 3.4). Foi apresentada, igualmente, uma possível explicação para os desvios que se verificam a muito baixas temperaturas relativamente à lei de Debye das capacidades térmicas (§ 3.5).

11) Foi constatada a dificuldade de o presente formalismo tratar o sistema gás ideal. Este aparece aqui como a situação assintótica correspondente ao limite em que os parâmetros críticos tendem simultaneamente para zero. A aplicação da expressão da capacidade térmica foi feita sob a condição especial de $P/s \ll 2\gamma$ definir o sistema gás. Nestas condições, a expressão encontrada para as capacidades térmicas revelou-se de acordo com os valores experimentais e foi possível, com boa exactidão, determinar a temperatura crítica de cada gás a partir da expressão referida. Foi, igualmente, possível obter independentemente — por duas vias — o valor de μ_c que se revelou, praticamente, coincidente como seria de esperar (§ 3.6).

12) A estrutura matemática desenvolvida no Cap. I, nomeadamente o Corolário IIa, foi aplicada ao tratamento dos processos irreversíveis. A partir de uma expressão geral obtida foi possível caracterizar três situações de desenvolvimento espaço-temporal dos processos: quando a escala de variação espacial das variáveis intensivas é muito maior que a respectiva escala temporal estaremos em presença de processos difusivos; na situação inversa teremos processos do tipo resistor-indutor-capacitor (RLC) característicos, nomeadamente, dos circuitos eléctricos; na situação intermédia teremos processos mistos, inclusive ondulatórios, característicos do regime de turbulência (§ 4.2).

13) Centrando a atenção sobre os processos do primeiro tipo obtivemos expressões analíticas das conhecidas leis fenomenológicas dos processos difusivos do tipo fluxo-gradiente (Leis de Fourier, Poiseuille, Fick, Ohm) . Foi definido um parâmetro espacial característico de cada processo (§ 4.3).

14) *A generalização do formalismo para o tratamento de processos em que surgem acoplamento de fluzos decorre naturalmente. Sem esforço de maior foi possível tratar os fenómenos termo-eléctricos (Efeitos de Joule, Thomsom, Peltier), termo-mecânicos (Efeitos termo-mecânico, mecano-calórico, e convecção natural) e termo-difusivos (Efeitos de Soret e Dufour)(§ 4.4).*

15) *O Teorema da Reciprocidade de Onsager foi demonstrado dentro do presente formalismo sem necessidade de recurso ao formalismo estatístico (§ 4.5).*

16) *Foi, também, tratado o problema da supercondutividade (e da superfluidiez). Mostrou-se que a redução substancial do volume acessível — detectada quando da aplicação da expressão das capacidades térmicas dos supercondutores — é condição suficiente para que uma corrente se torne superfluida, isto é, flua sem resistência. A mesma condição implica que a energia interna permaneça constante ao longo da corrente. Constatou-se que o ponto de transição para o(s) estado superconductor(es) tem características de ponto crítico, definindo, portanto, parâmetros críticos para o(s) estado(s) supercondutore(s), diferentes daqueles que respeitam ao(s) estado(s) normal(is) pelo que as propriedades termodinâmicas serão profundamente alteradas (§ 4.6).*

17) *Foram, também, abordados os processos difusivos tendo sido caracterizadas as situações de regimes transientes com a presença e na ausência de fontes e de regimes estacionário com e sem fontes (equação de Laplace) (§ 4.7).*

18) *Foi encontrada uma expressão analítica para a condutividade térmica dos gases e feito o teste com valores experimentais. Esta expressão, revelou bom acordo com os valores experimentais e permitiu a determinação do valor da temperatura crítica de cada gás (embora, o método gráfico usado não permitisse a precisão adequada). Um outro parâmetro que pode ser obtido a partir da aplicação da*

expressão da condutividade térmica foi o diâmetro eficaz para a colisão molecular que se revelou da mesma ordem de grandeza do diâmetro molecular obtido, para cada gás, a partir do valor da densidade máxima da respectiva fase líquida (§ 4.8).

REFERÊNCIAS

- [1] - *Peizoto, J.P* (1972), "Dualidade em Termodinâmica", Memórias da Academia das Ciências de Lisboa.
- [2] - *Coburn, N* (1970), "Vector and Tensor Analysis", Dover Pub., New York.
- [3] - *Callen, H.B.* (1985), "Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics", John Wiley & Sons, New York.
- [4] - *Pippard, A.B.* (1957), "The Elements of Classical Thermodynamics", Cambridge University Press, Cambridge.
- [5] - *Landau, L. D.* (1967), "Physique Théorique", Tome V, Ed. Mir, Moscow.
- [6] - *Mandl, F.* (1989), "Statistical Physics", John Wiley & Sons, Chichester.
- [7] - *Wilks, J.* (1963), "The Third Law of Thermodynamics", Oxford University Press, Oxford.
- [8] - *Weast, R.C.* (1983), "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press Inc. Florida
- [9] - *Goldsmid, H. J.* (1975), "Problemas de la Física del Estado Sólido", E. Reverté, Barcelona.
- [10] - *Yaws, C. L.* (1977), "Physical Properties", McGraw-Hill, New York.
- [11] - *de Groot, S. R.* (1966), "Thermodynamics of irreversible processes", North-Holland Pub. Company, Amsterdam.
- [12] - *Joseph, D. D. e Luigi Preziosi* (1989) "Rev. of Modern Phys." vol. 61, No. 1.

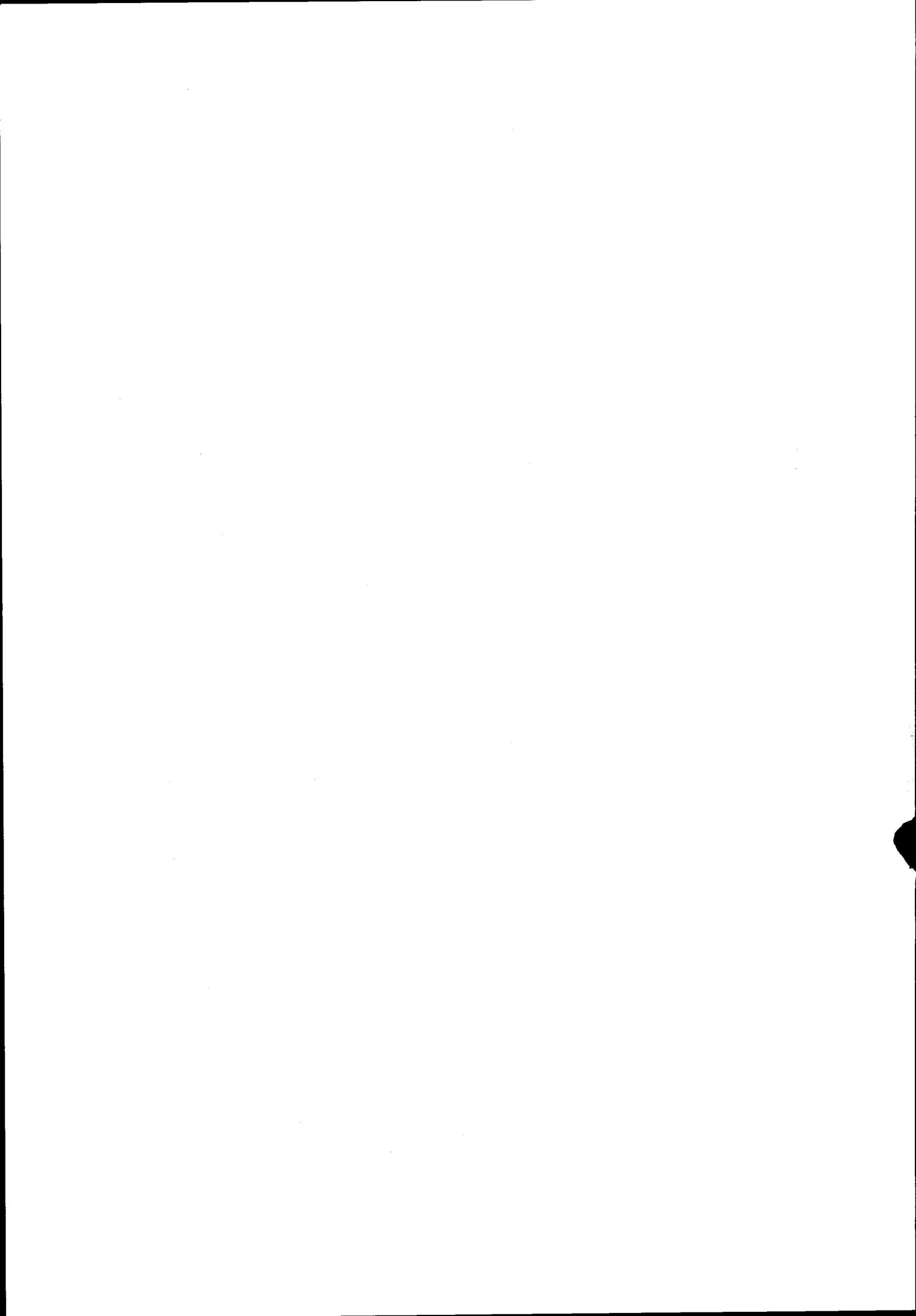
-
- [13] - *ASHRAE* (1981), Hand.- Fundamentals, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers Inc., Atlanta, U.S.A.
- [14] - *Montroll, E. W.* (1967), "Hand. of Phys." § 5, Ch. 2, McGraw-Hill, New York.
- [15] - *Bolz, E. R. e Tuve, L.T.* (1982), "Hand. of Tables for App. Eng. Sc.", CRC Press, Florida.
- [16] - *Bruhat, G.* ,(1968), "Thermodynamique ", Ed. Masson, Paris.
- [17] - *Huang, K.* ,(1967), "Statistical Mechanics", John Wiley & Sons, New York.
- [18] - *Waldram, J. R.* ,(1985), "The Theory of Thermodynamics", Cambridge University Press, Cambridge.

BIBLIOGRAFIA GERAL

- "*Theoretical Physics*", Vol. 2, (1971), B. J. Levich, Noth-Holland Pub.
- "*The Thermodynamics of Fluid Systems*", L. C. Woods, (1986), Clarendon University Press, Oxford.
- "*Quantum Theory of Collective Phenomena*", G. L. Sewell, (1986), Clarendon University Press, Oxford.
- "*Theory of Simple Liquids*", J. P. Hansen e I. R. McDonald, (1986), Academic Press, New York.
- "*Termodinâmica*", Enrico Fermi, (1937), Ed. Almedina, Coimbra, (1973).
- "*The second Law*", H.A. Bent,(1965), N. Y. Univ. Press, New York.
- "*Elementos de Cálculo Tensorial*", A. Lichnerowicz, (1972), Ed. Aguilar, Madrid.

APÊNDICE I

Capacidades térmicas dos líquidos



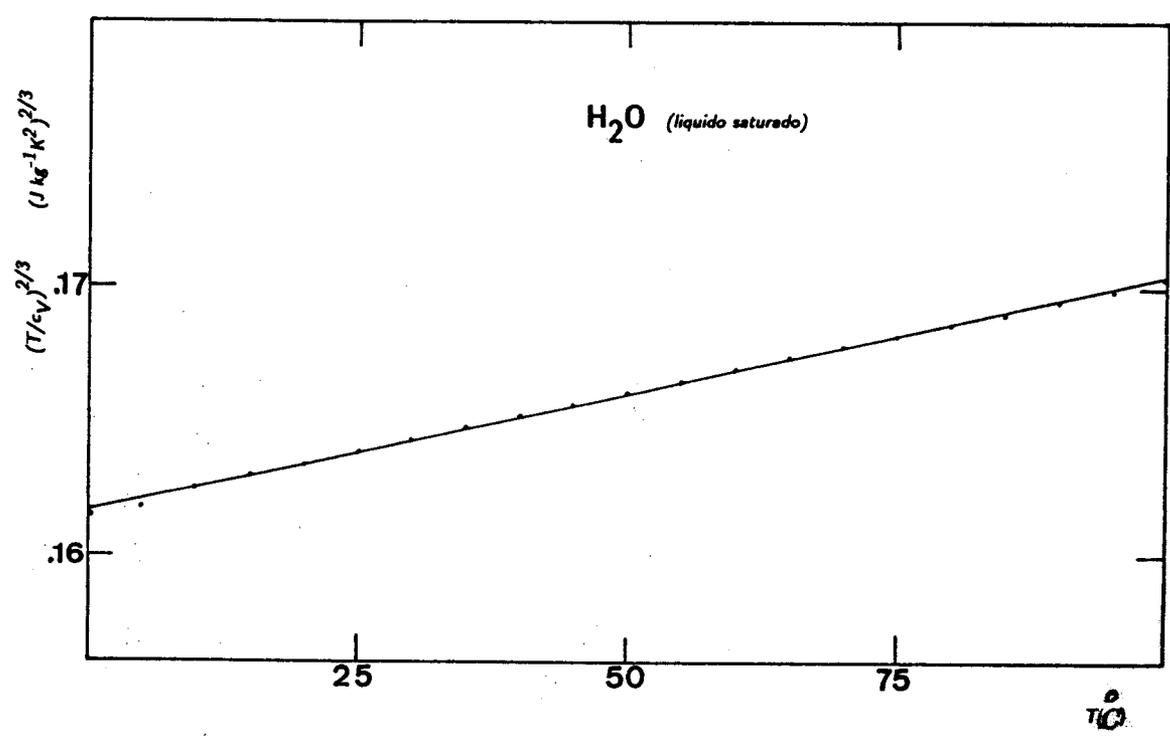


Fig. 1 - Verificação da eq. (3.4) para a fase líquida da água.

Fonte de dados experimentais : [13]



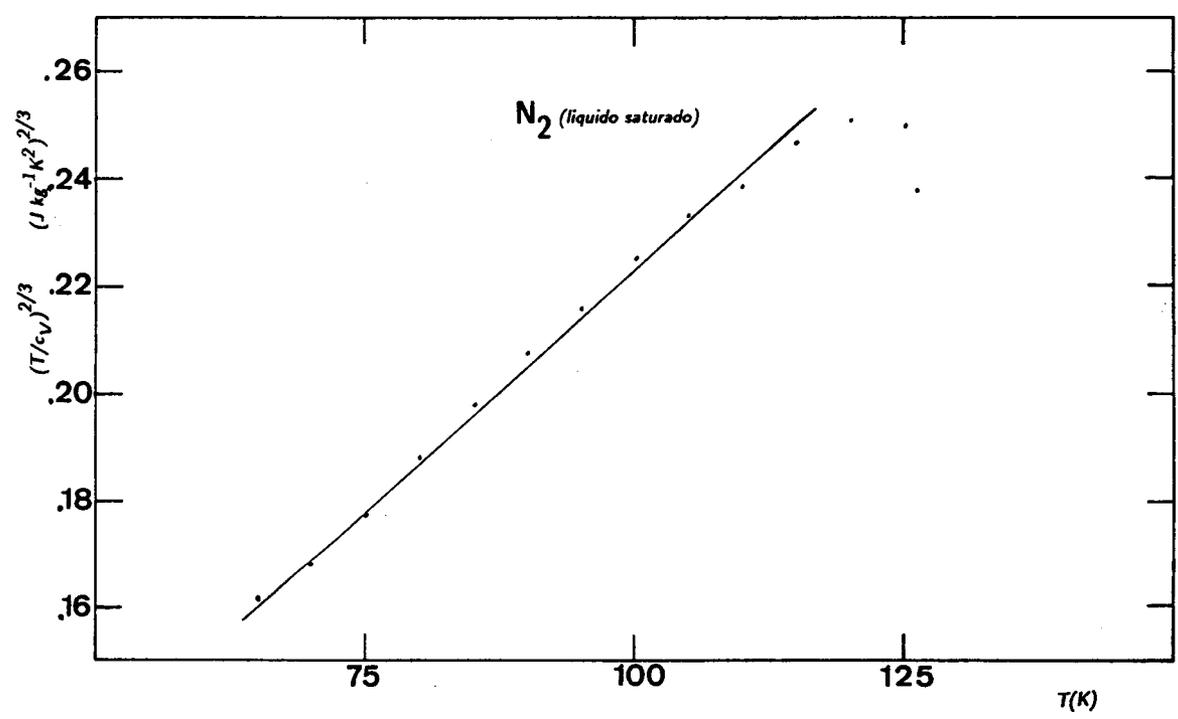


Fig. 2 - Verificação da eq. (3.4) para a fase líquida do azoto.

Fonte de dados experimentais : [13]



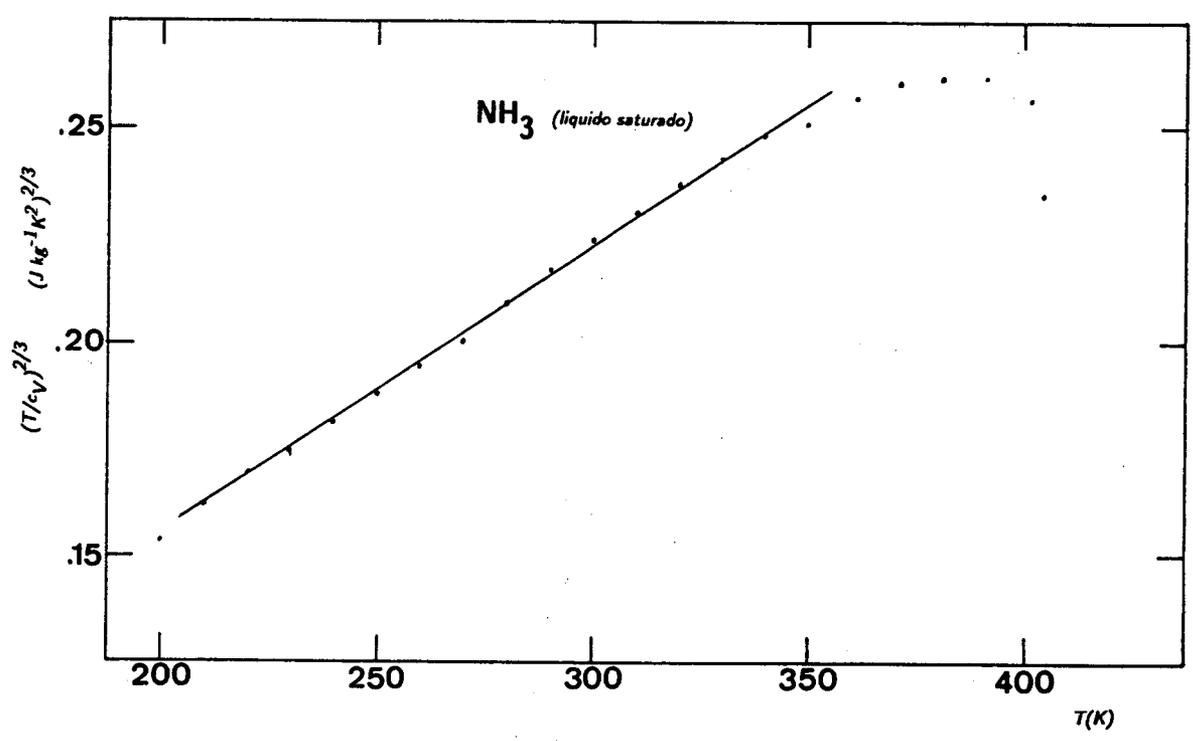


Fig. 3 - Verificação da eq. (3.4) para a fase líquida do amoníaco.

Fonte de dados experimentais : [13]



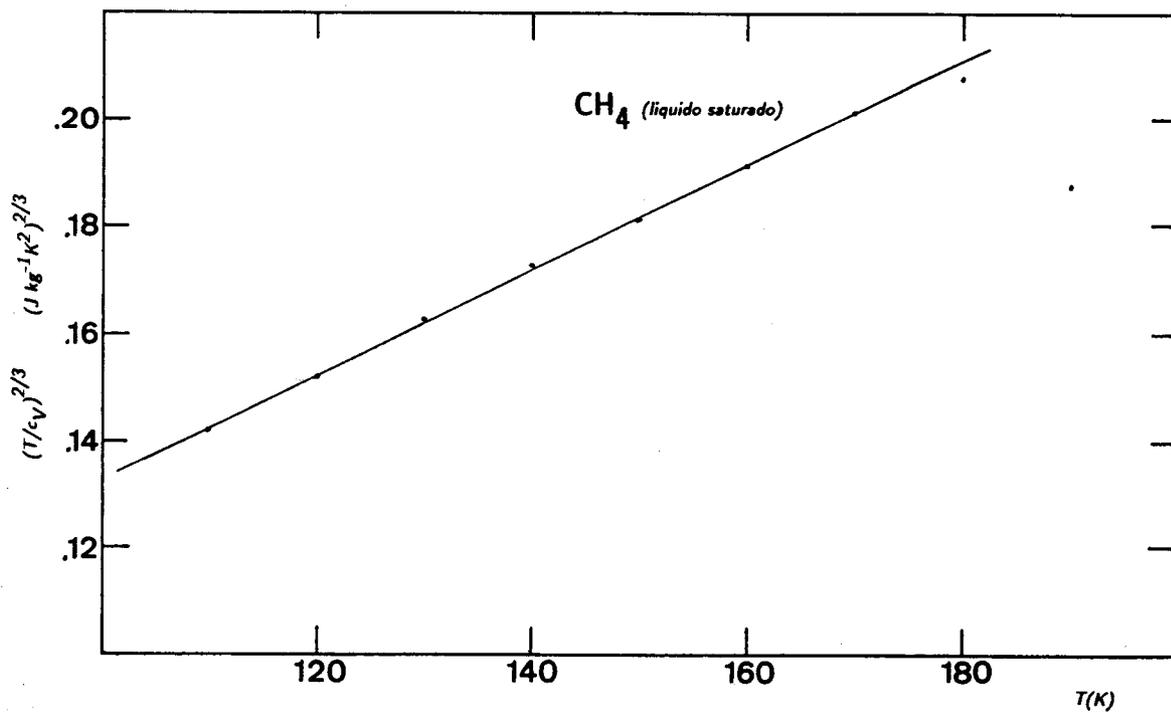


Fig. 4 - Verificação da eq. (3.4) para a fase líquida do metano.

Fonte de dados experimentais : [13]



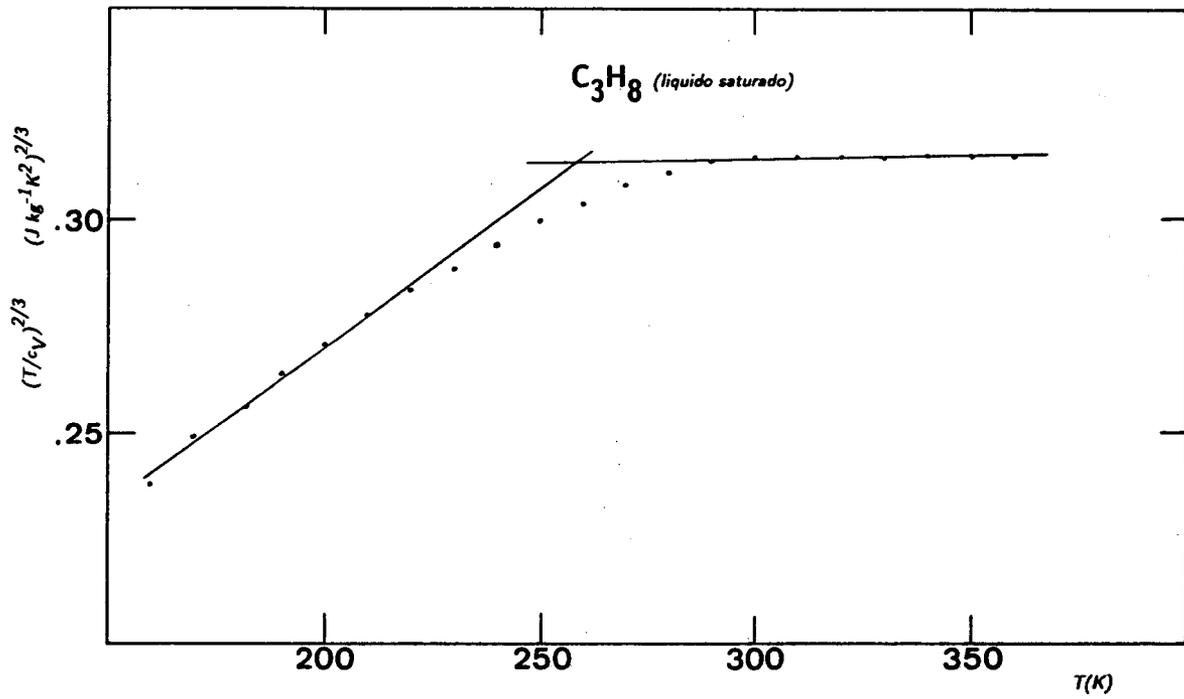
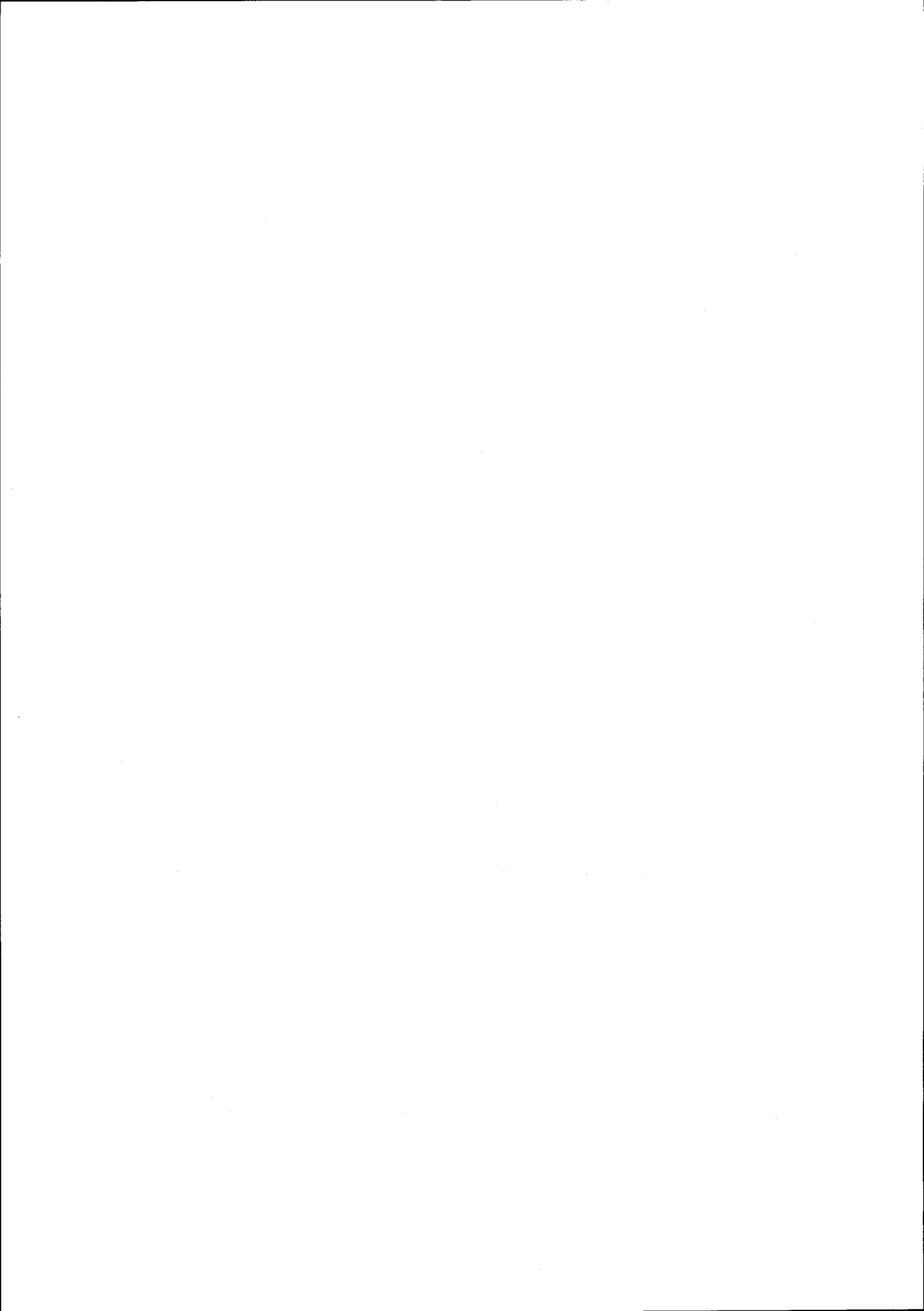


Fig. 5 - Verificação da eq. (3.4) para a fase líquida do propano.

Fonte de dados experimentais : [13]



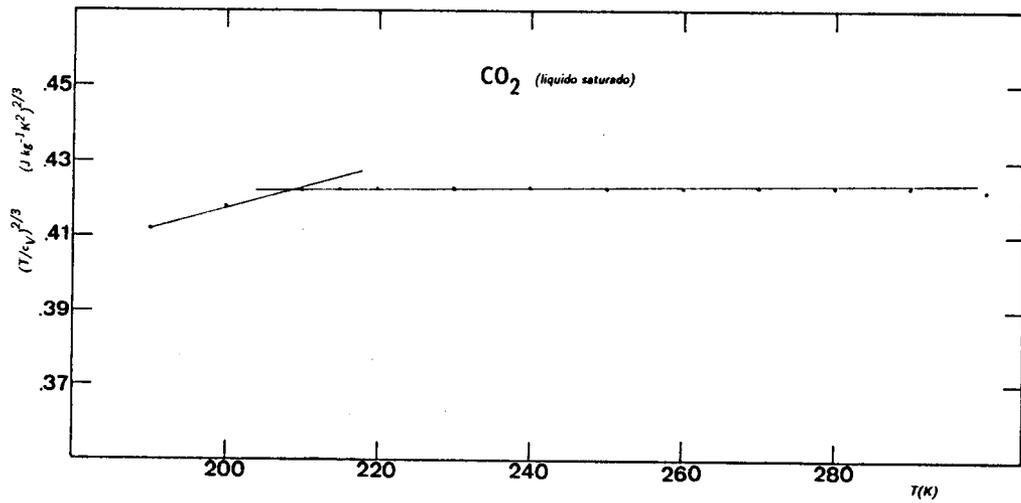


Fig. 6 - Verificação da eq. (3.4) para a fase líquida do dióxido de carbono.

Fonte de dados experimentais : [13]



APÊNDICE II

Capacidades térmicas dos sólidos



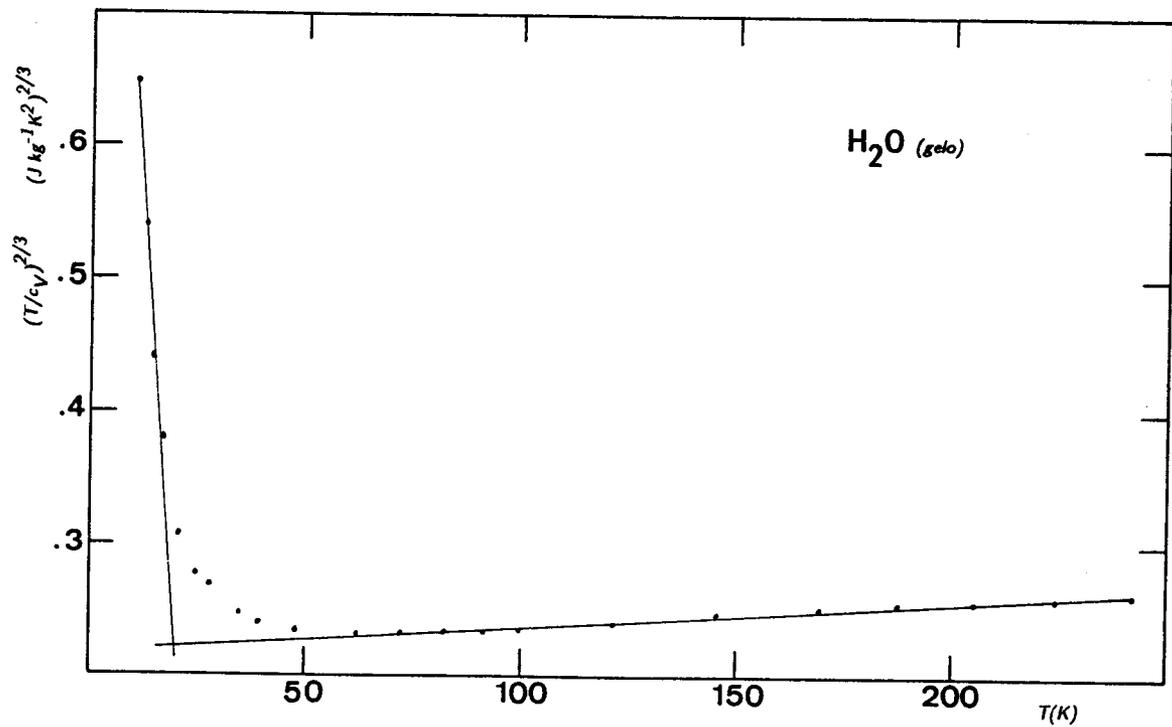


Fig. 7 - Verificação da eq. (3.4) para a fase sólida da água.

Fonte de dados experimentais : [9]



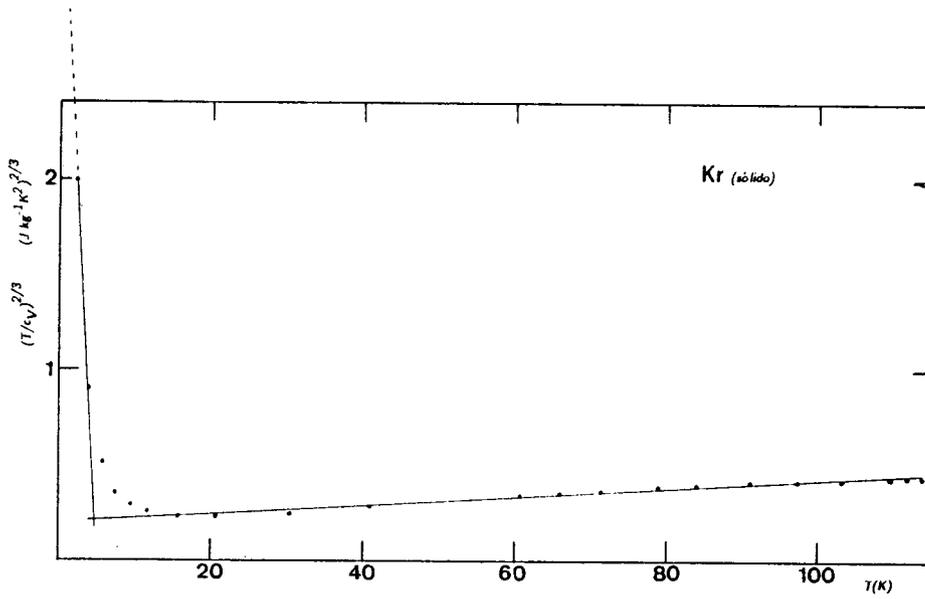
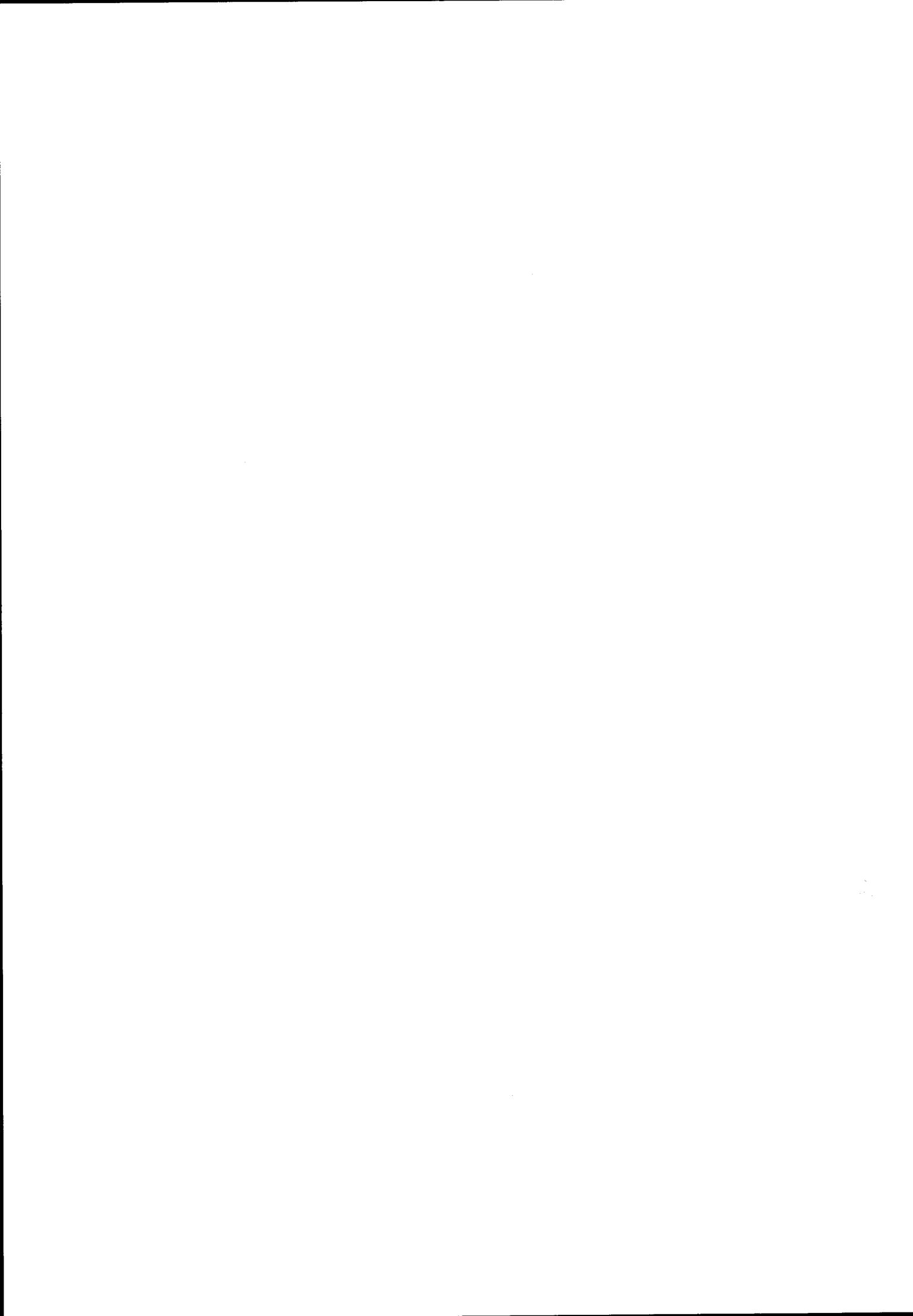


Fig. 8 - Verificação da eq. (3.4) para a fase sólida do krypton.

Fonte de dados experimentais : [9]



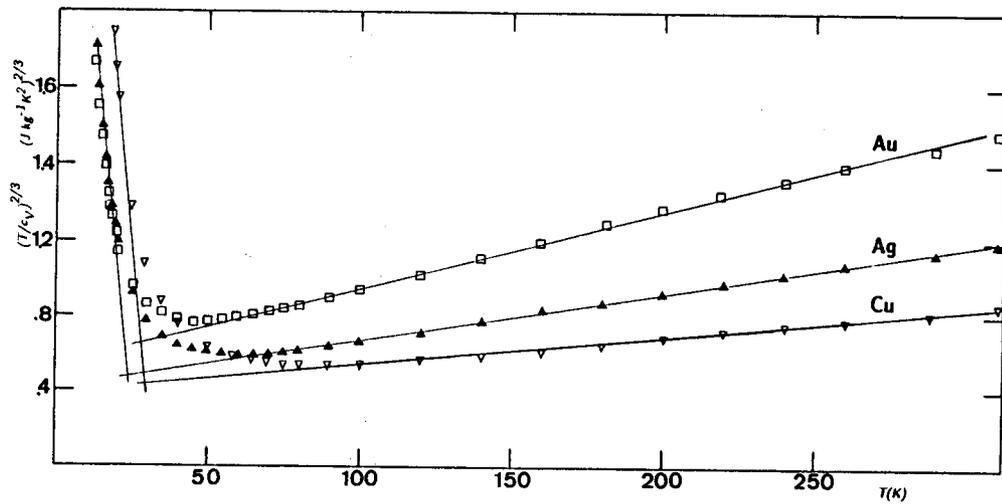
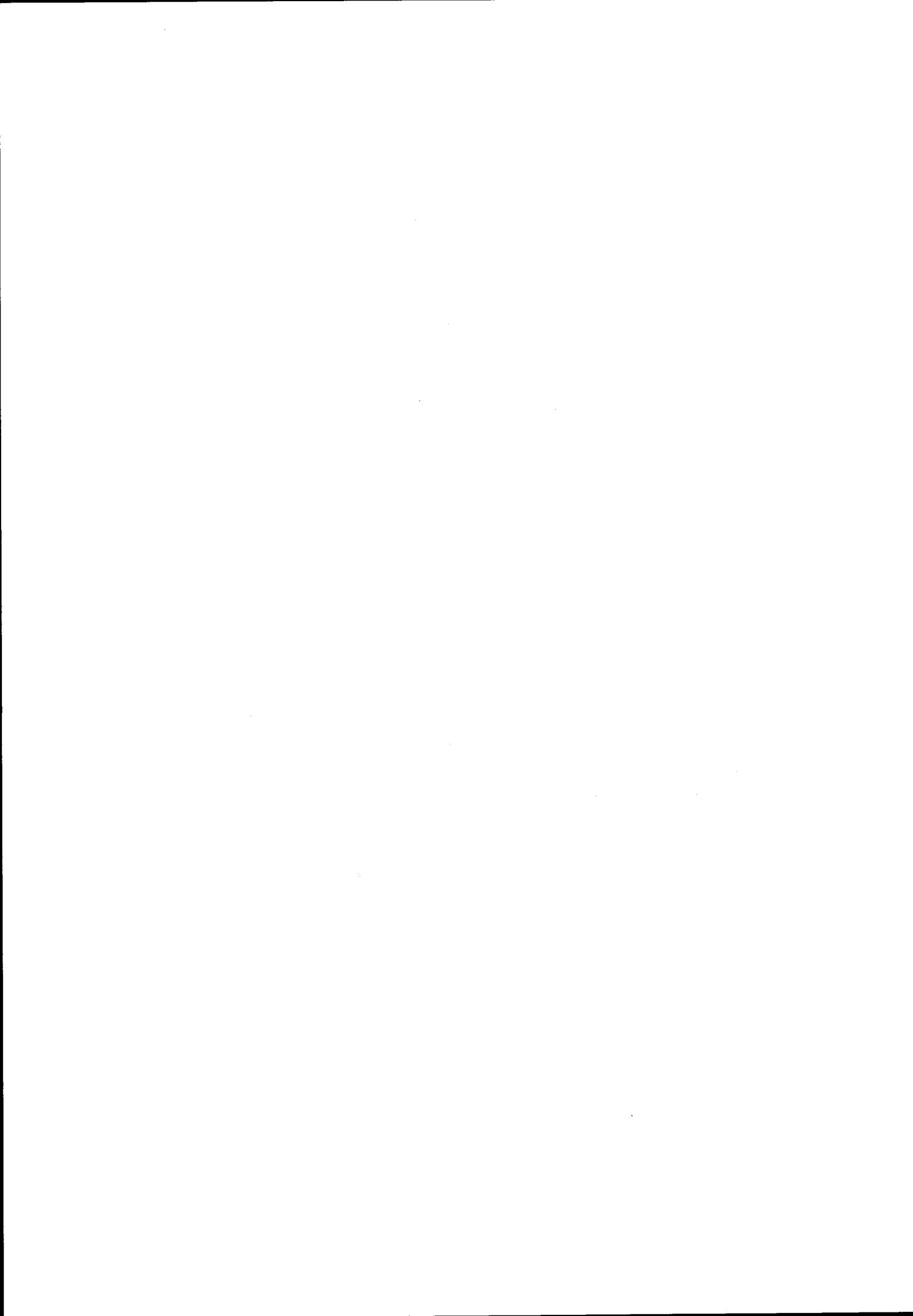


Fig. 9 - Verificação da eq. (3.4) para as fases sólidas do ouro, prata e cobre.

Fonte de dados experimentais : [8]



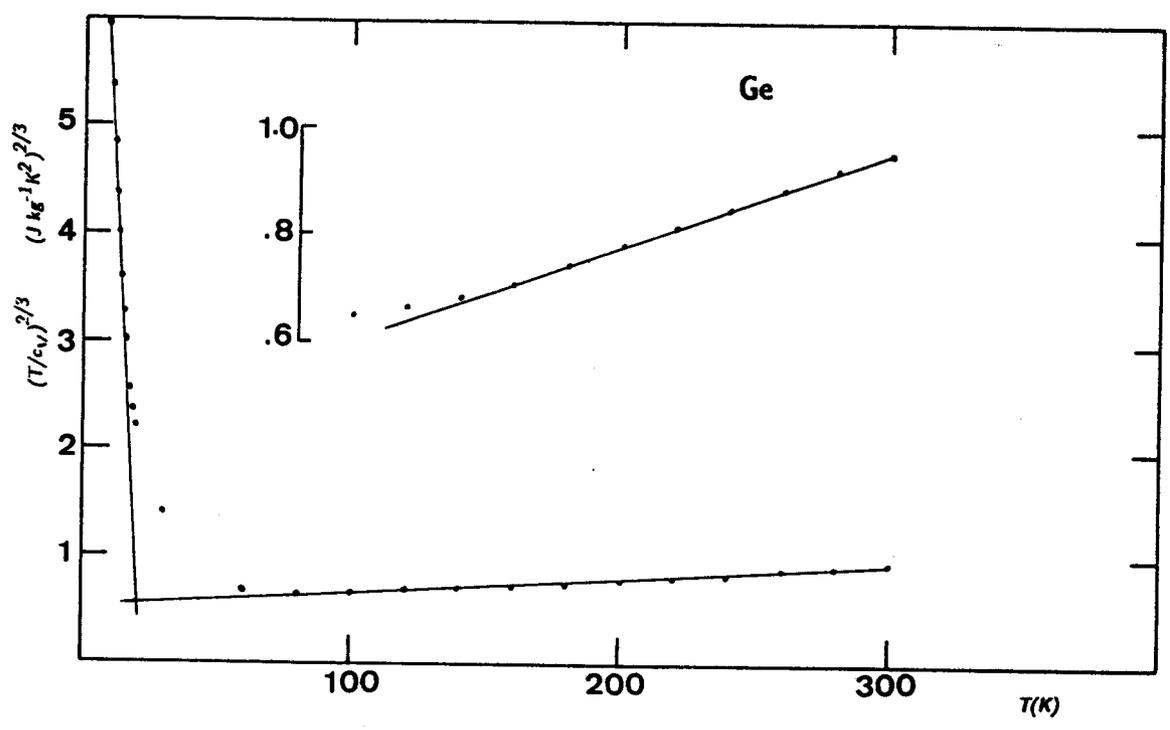
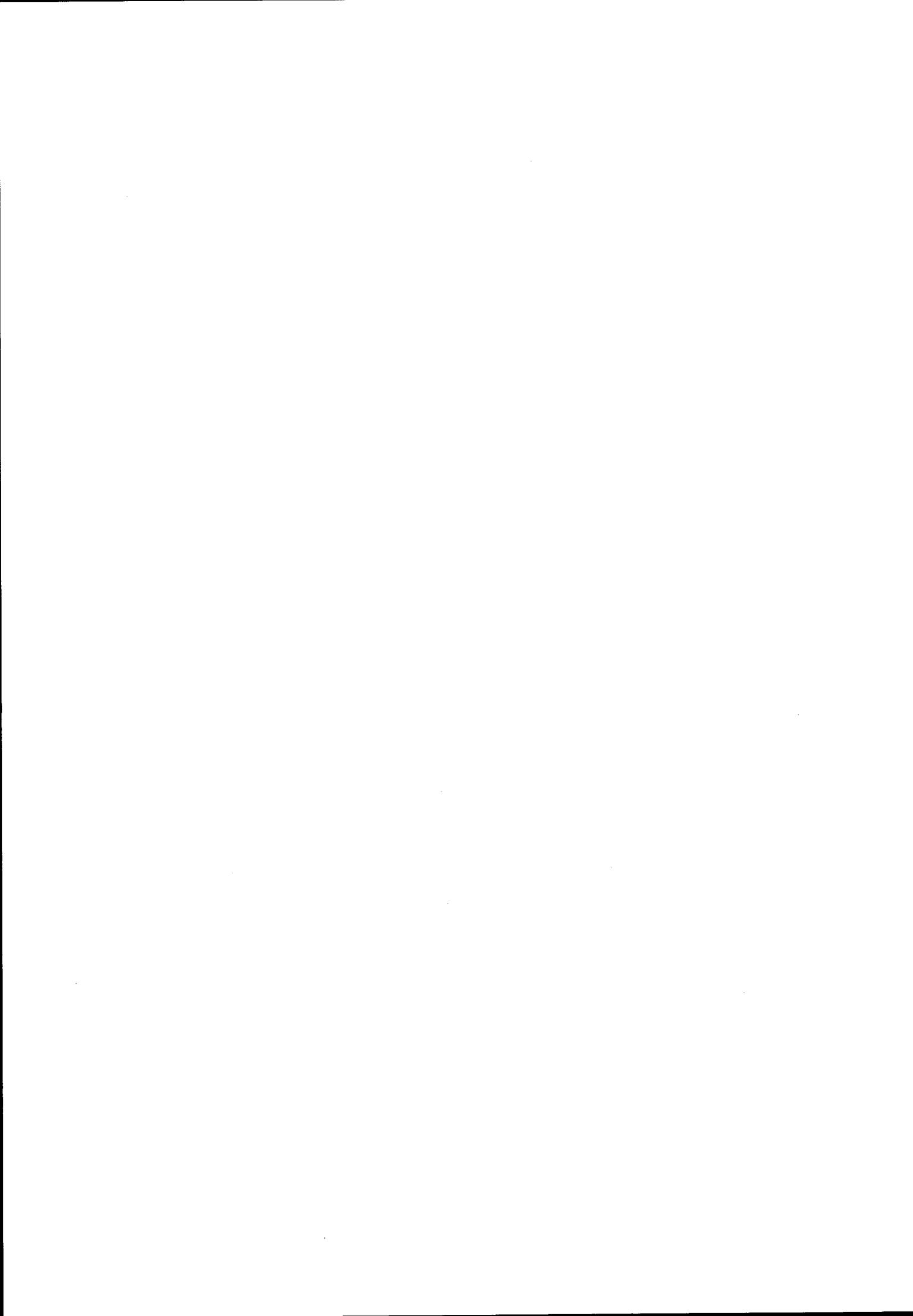


Fig. 10 - Verificação da eq. (3.4) para a fase sólida do germânio.
Ao cima, a representação da mesma função com a escala vertical ampliada 5X.
Fonte de dados experimentais : [8]



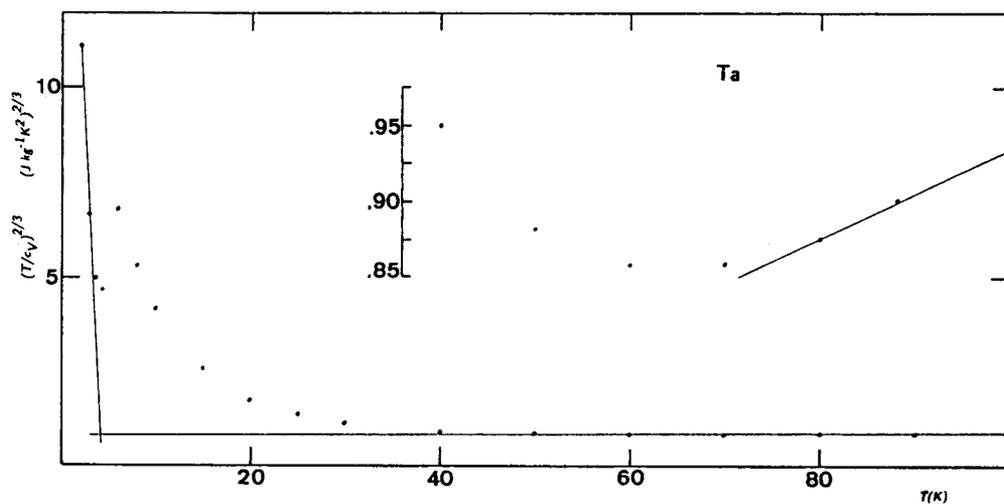
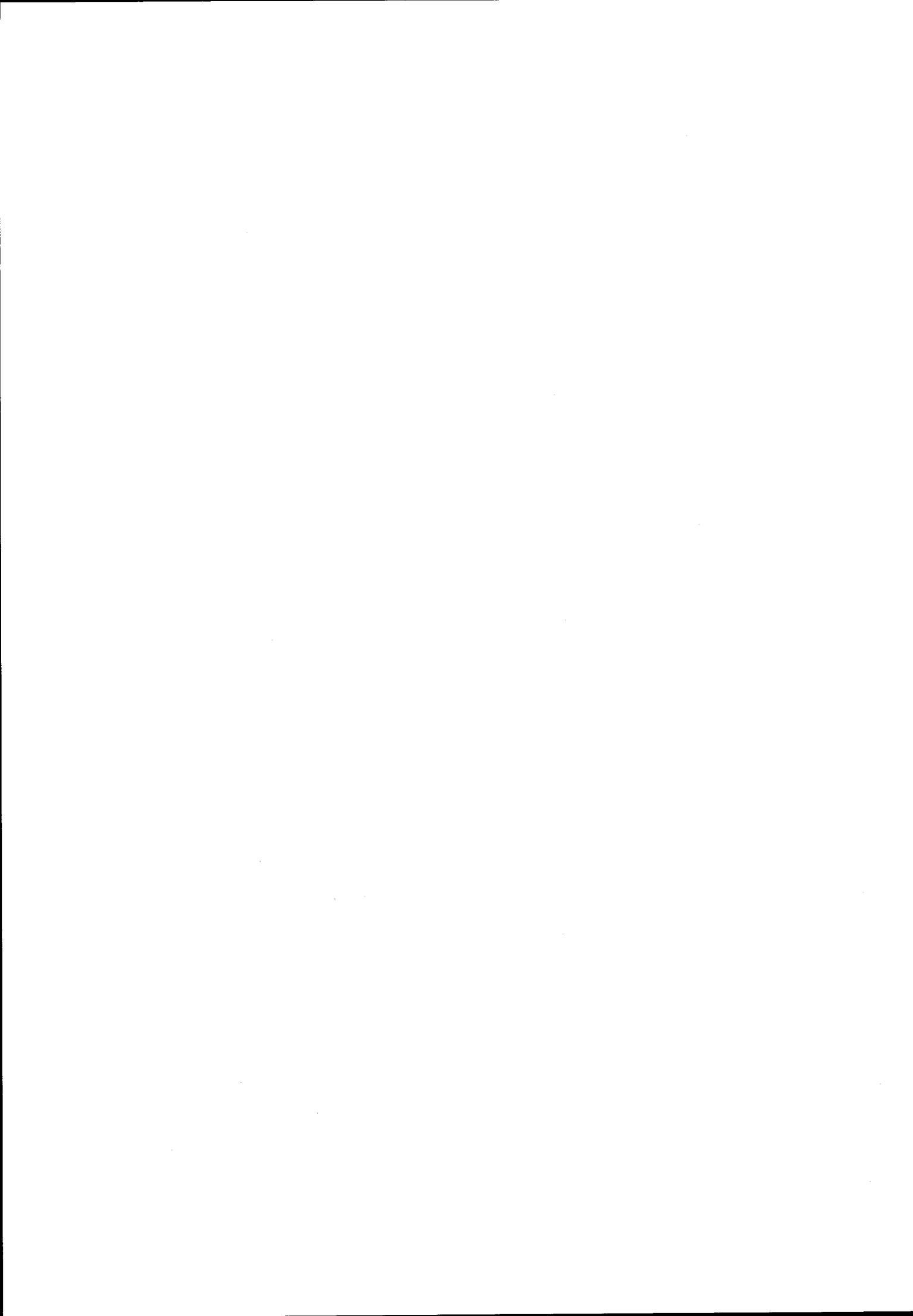


Fig. 11 - Verificação da eq. (3.4) para a fase sólida do tântalo.

Ao cima, a representação da mesma função com a escala vertical ampliada 40X.

Fonte de dados experimentais : [8]



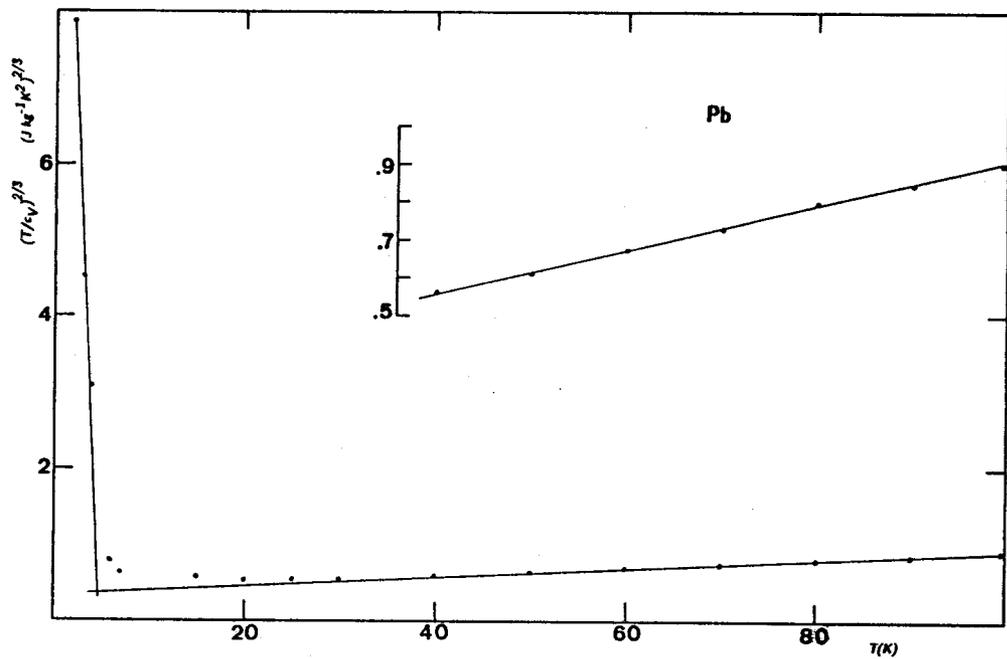
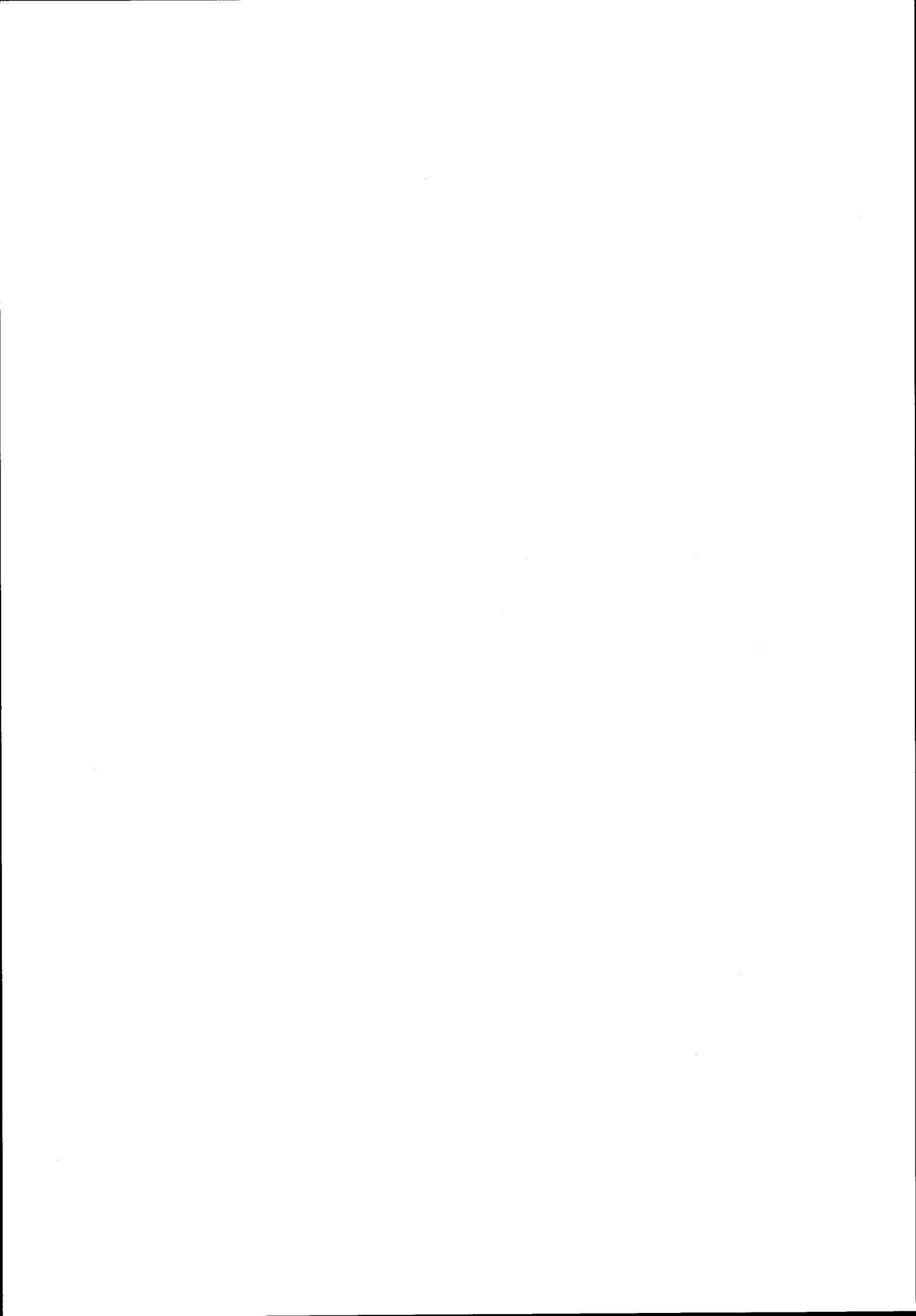


Fig. 12 - Verificação da eq. (3.4) para a fase sólida do chumbo.

Ao cima, a representação da mesma função com a escala vertical ampliada 5X.

Fonte de dados experimentais : [8]



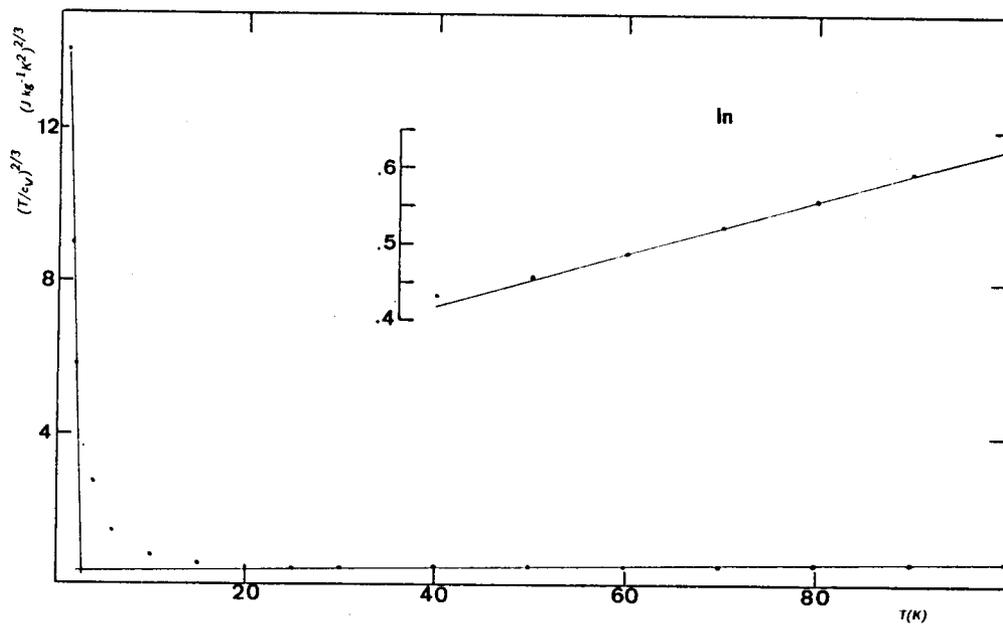


Fig. 13 - Verificação da eq. (3.4) para a fase sólida do índio.

Ao cima, a representação da mesma função com a escala vertical ampliada 20X.

Fonte de dados experimentais : [8]



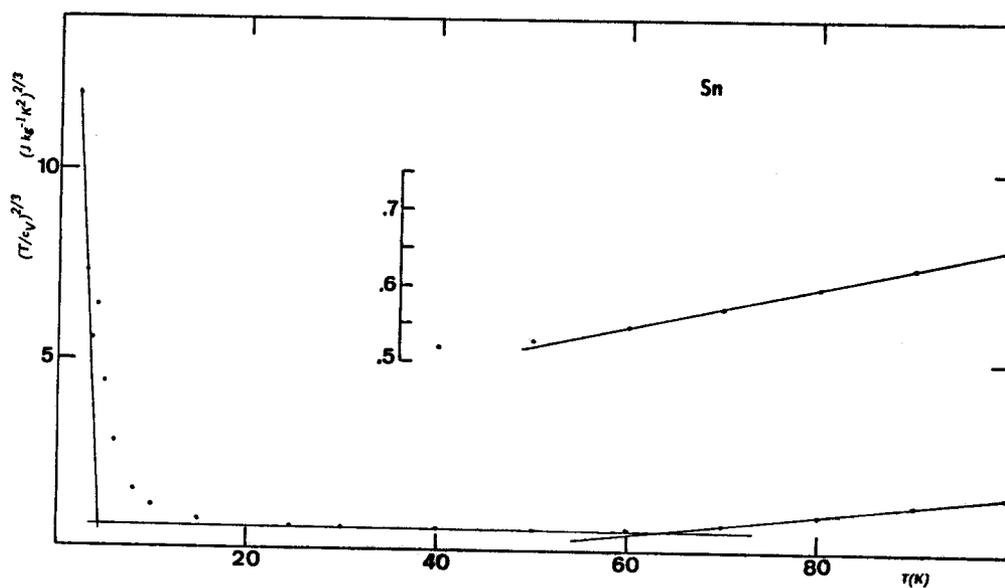
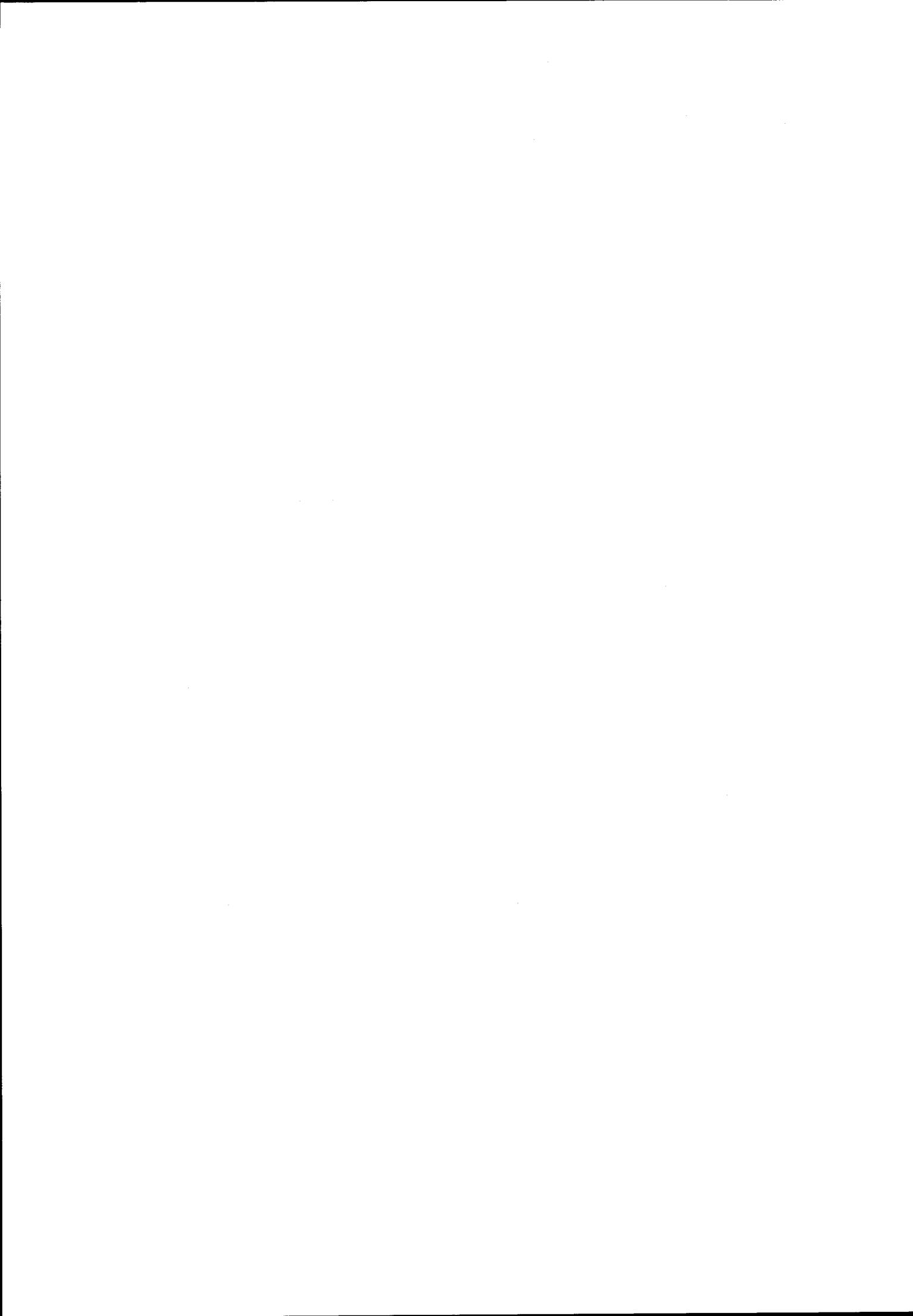


Fig. 14 - Verificação da eq. (3.4) para a fase sólida do estanho.

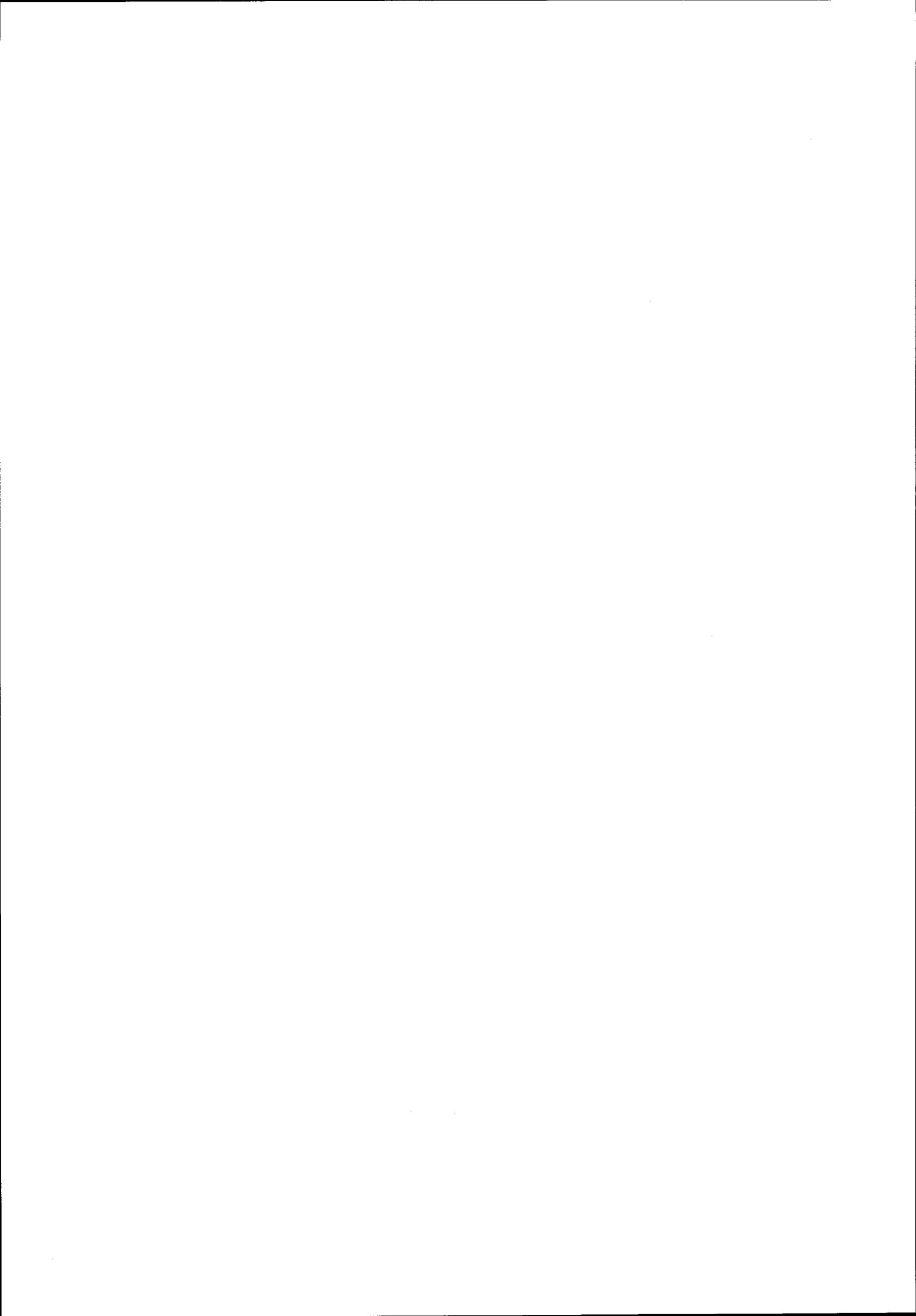
Ao cima, a representação da mesma função com a escala vertical ampliada 20X.

Fonte de dados experimentais : [13]



APÊNDICE III

Capacidades térmicas dos gases



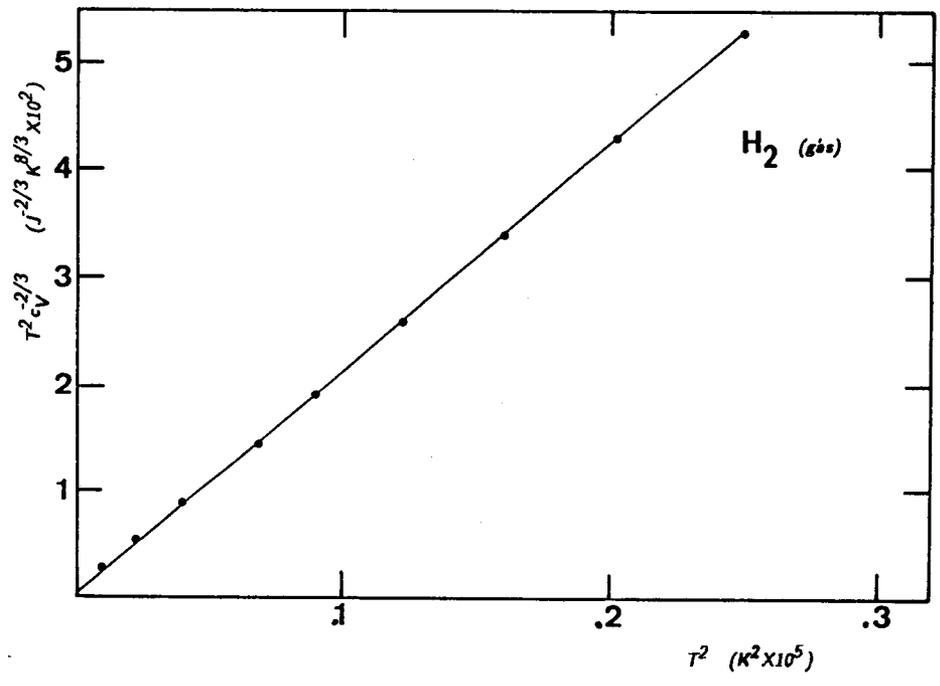
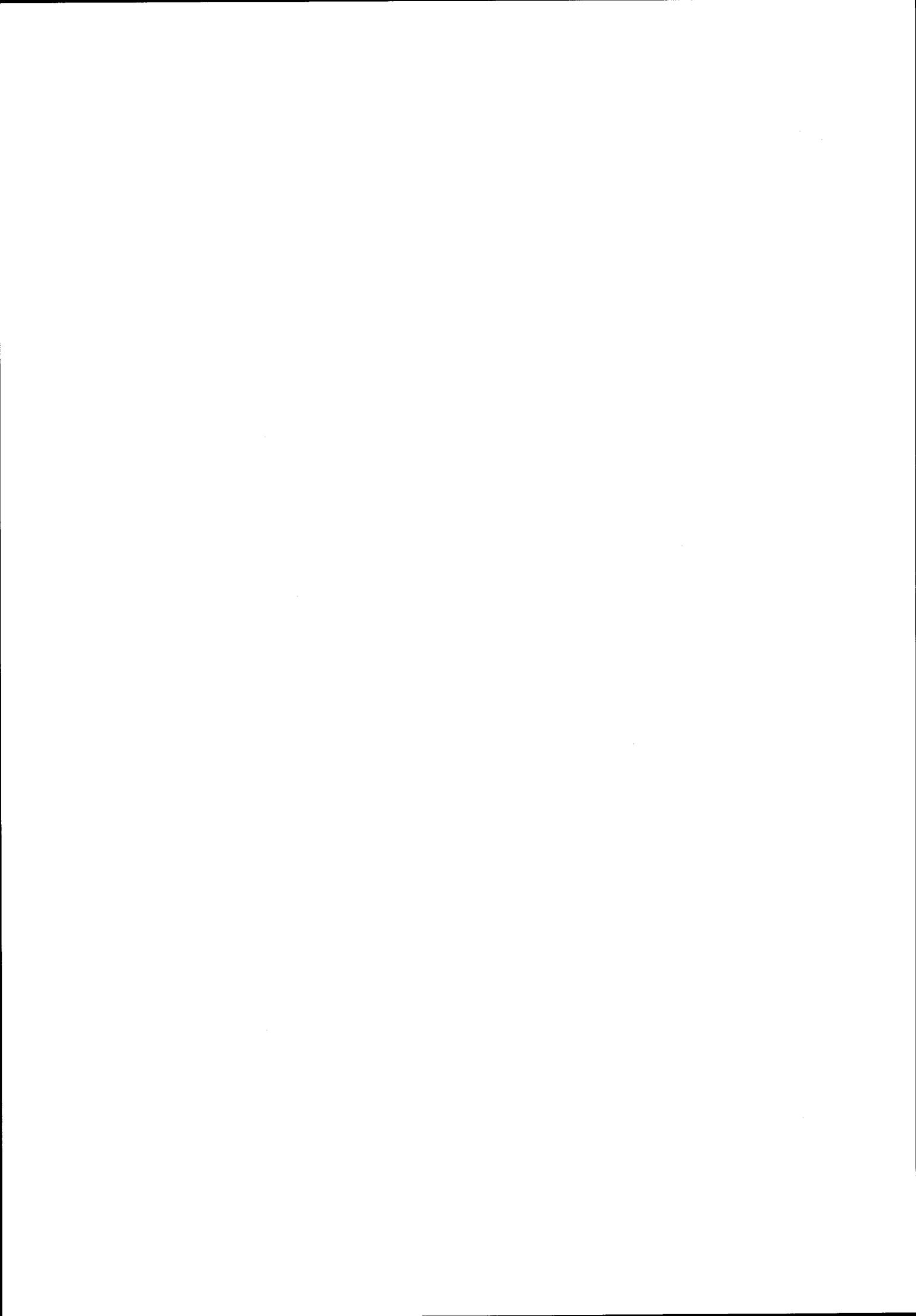


Fig. 15 - Verificação da eq. (3.21) para o hidrogénio.

Fonte de dados experimentais : [10]



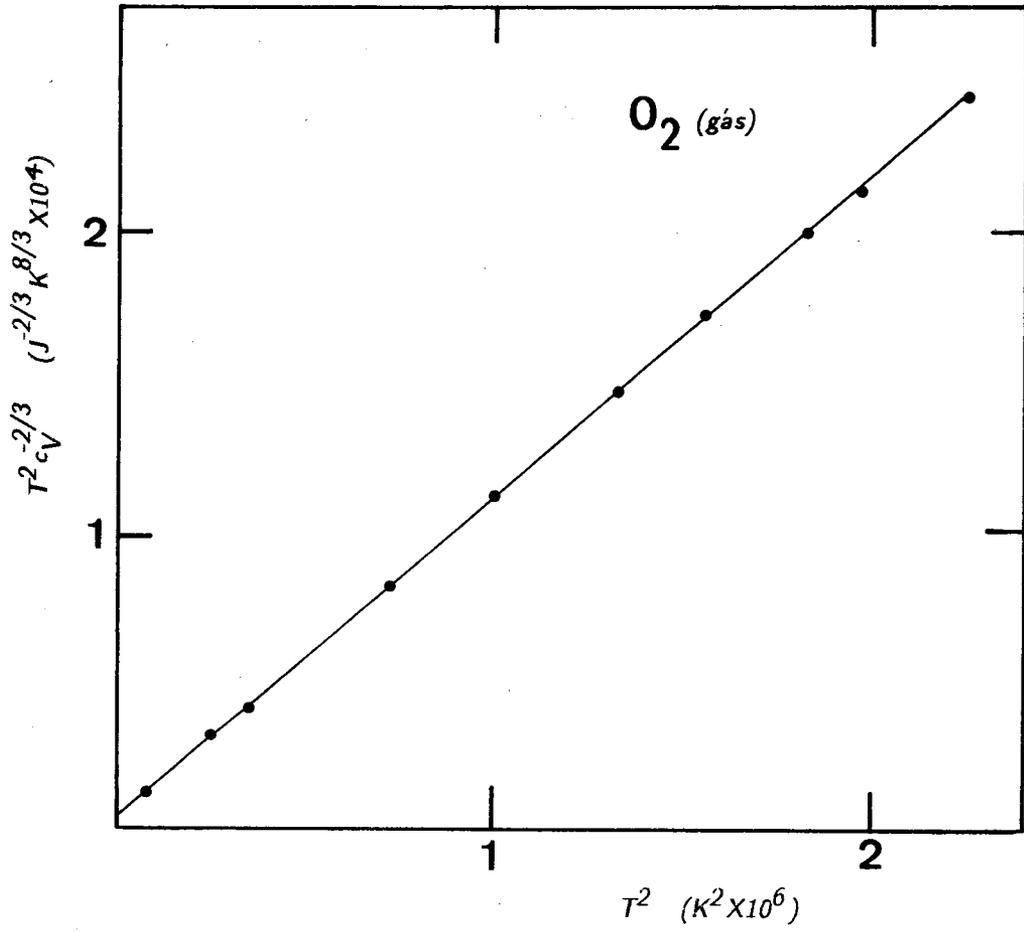
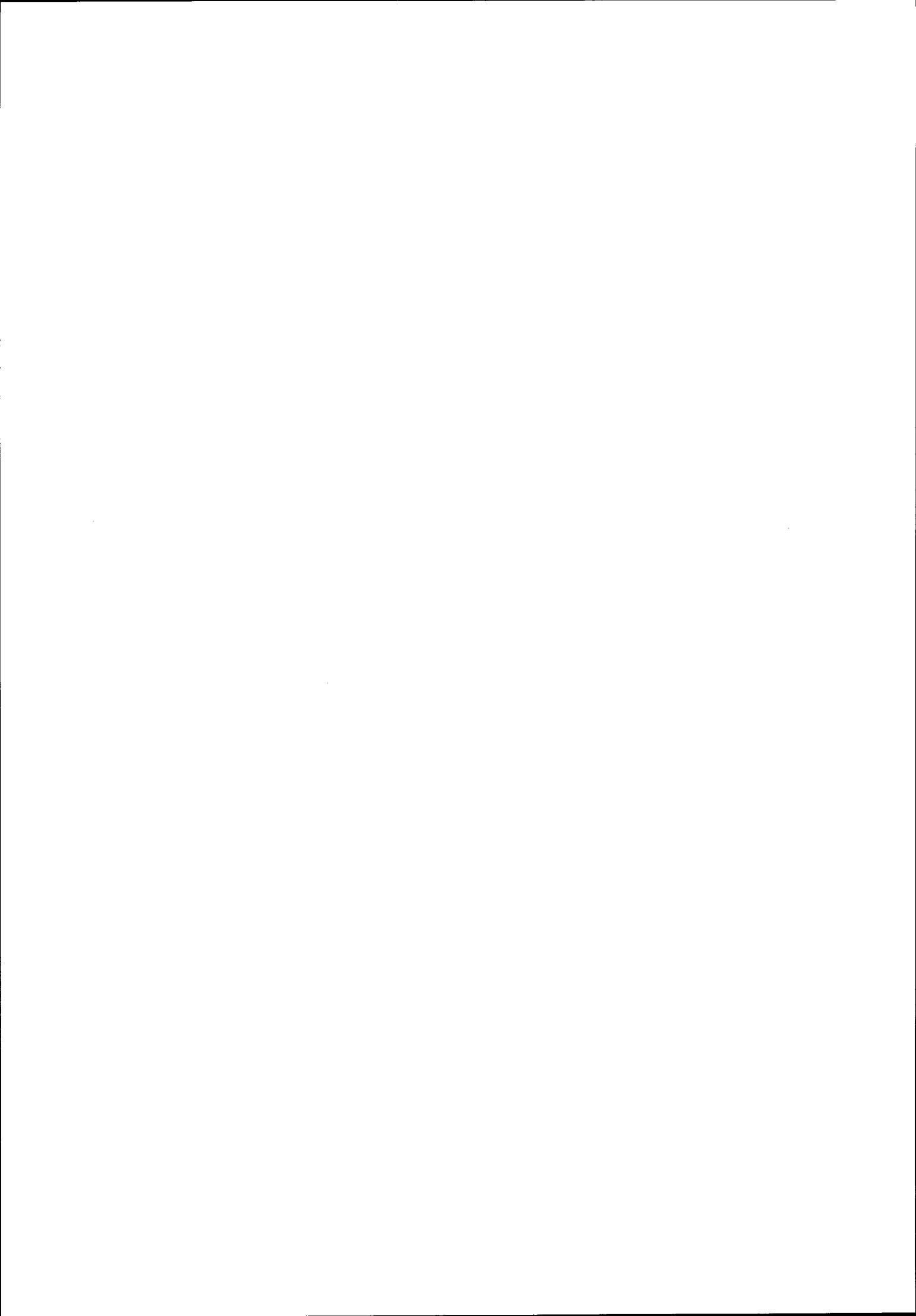


Fig. 16 - Verificação da eq. (3.21) para o oxigênio.

Fonte de dados experimentais : [10]



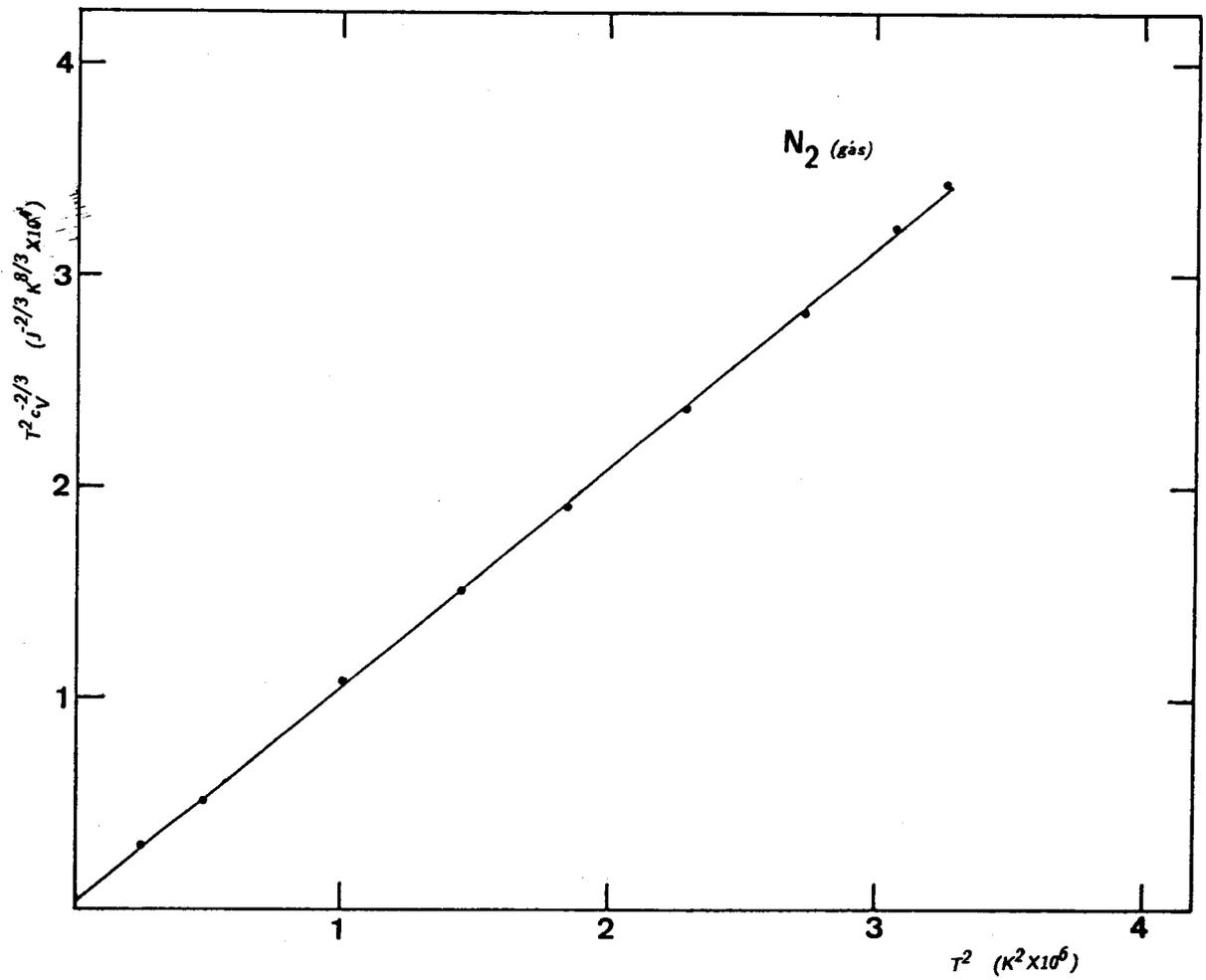


Fig. 17 - Verificação da eq. (3.21) para o azoto.

Fonte de dados experimentais : [10]



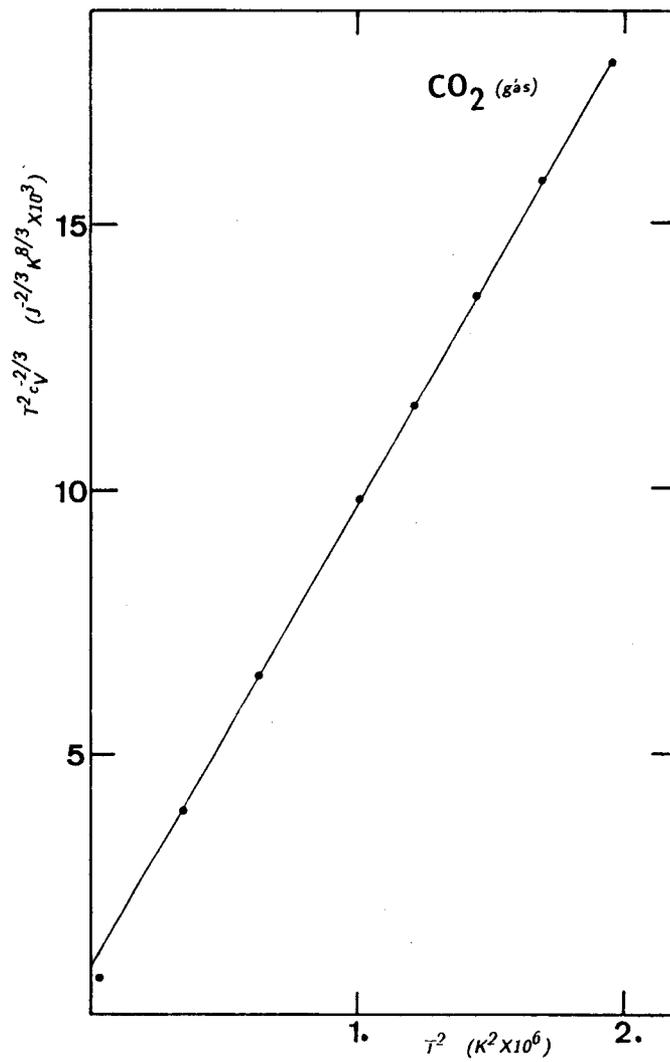
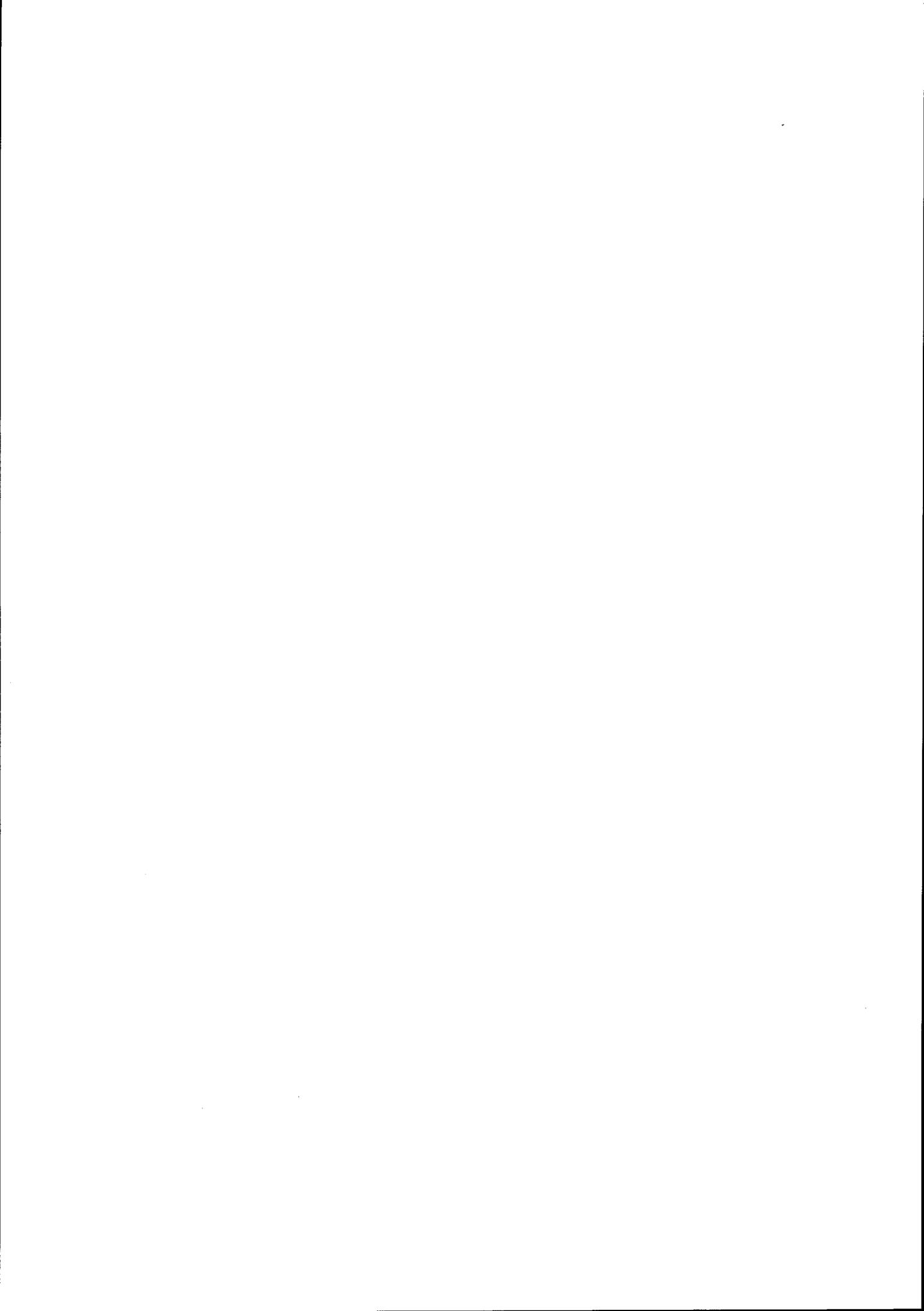


Fig. 18 - Verificação da eq. (3.21) para o dióxido de carbono.

Fonte de dados experimentais : [10]



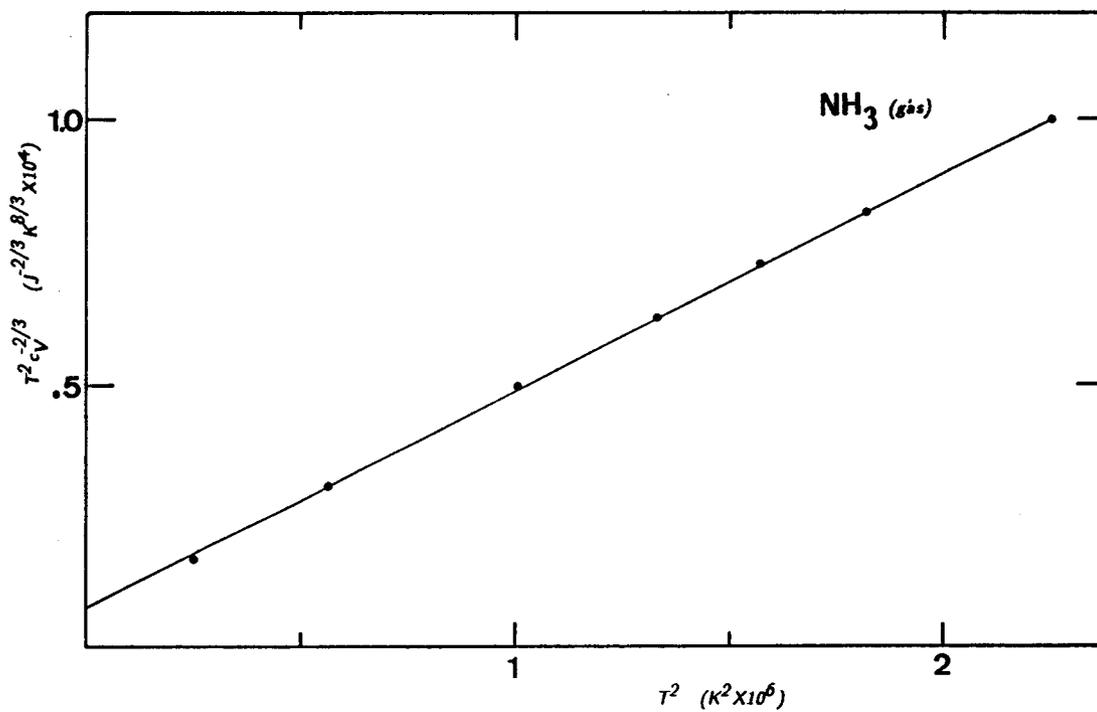
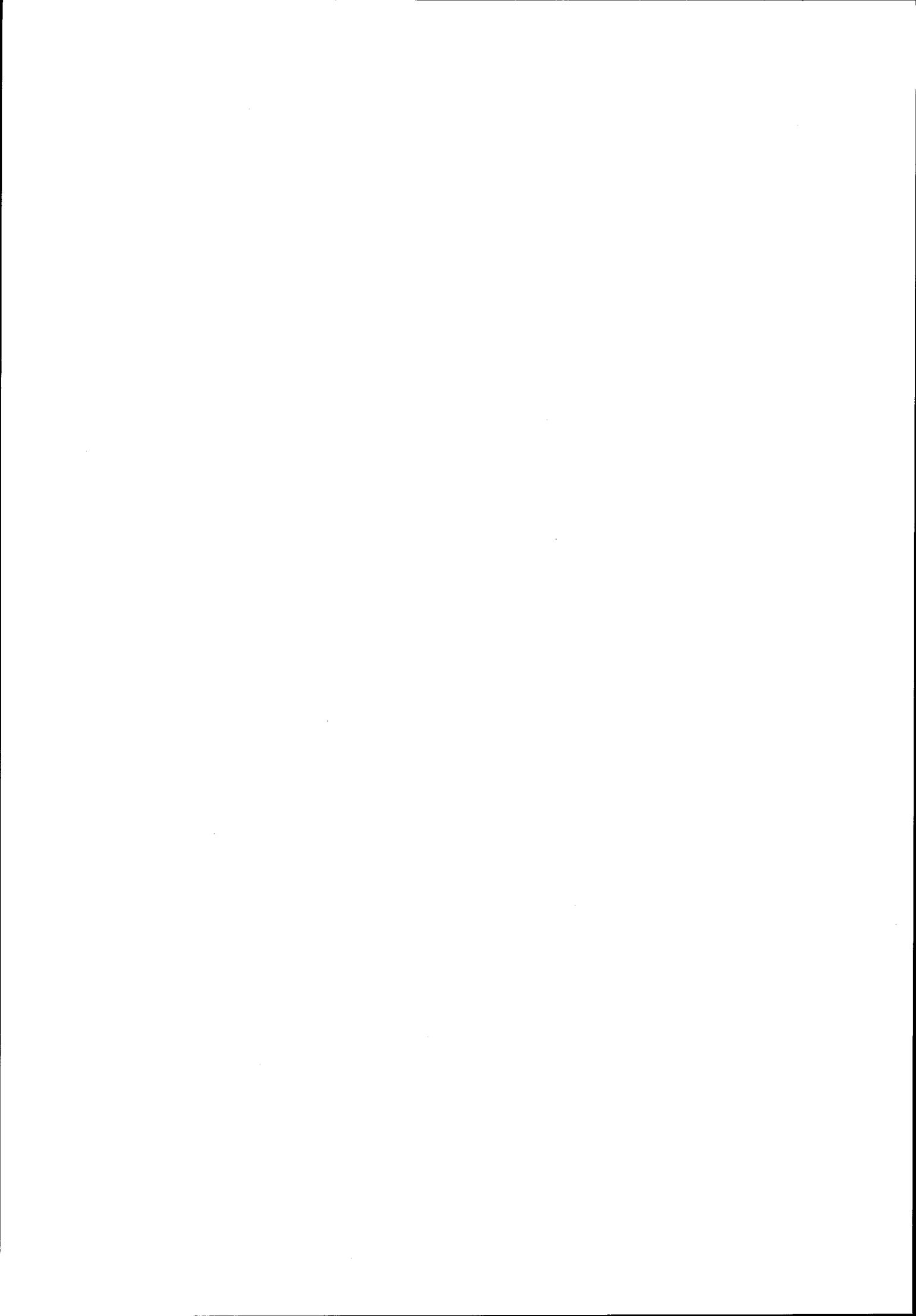


Fig. 19 - Verificação da eq. (3.21) para o amoníaco.

Fonte de dados experimentais : [10]



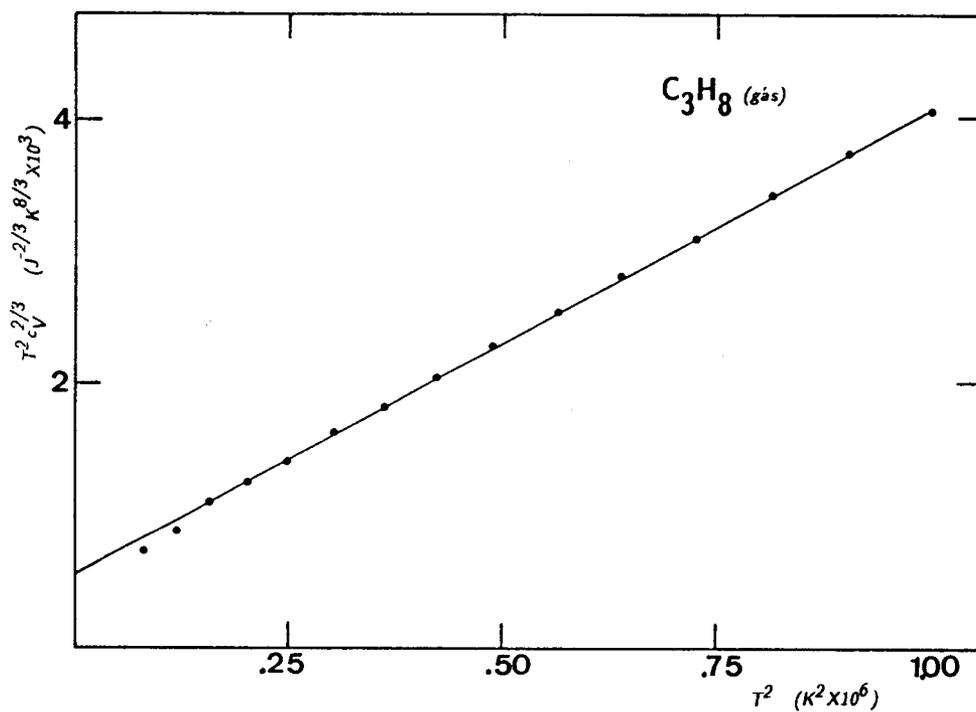
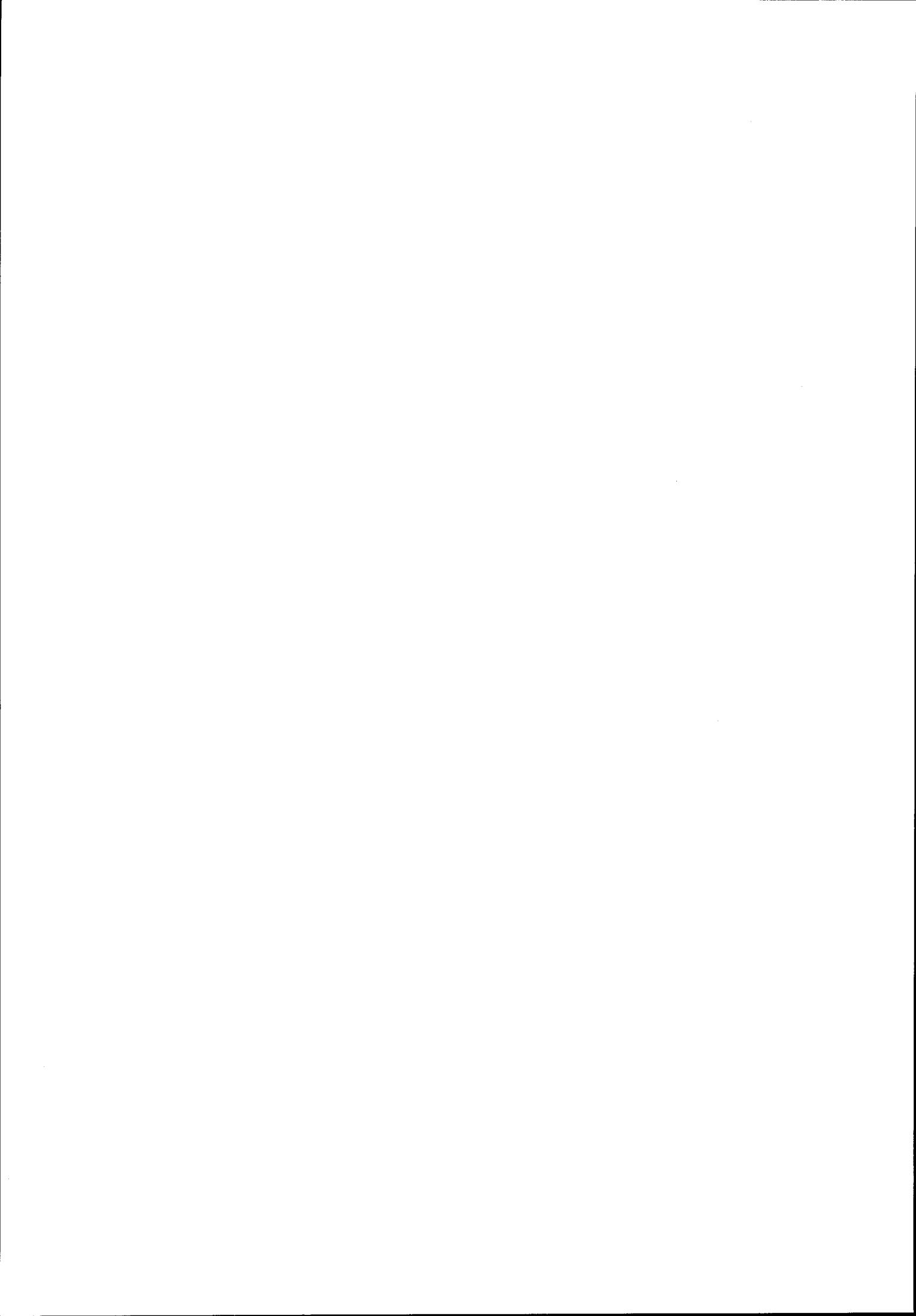


Fig. 20 - Verificação da eq. (3.21) para o propano.

Fonte de dados experimentais : [10]



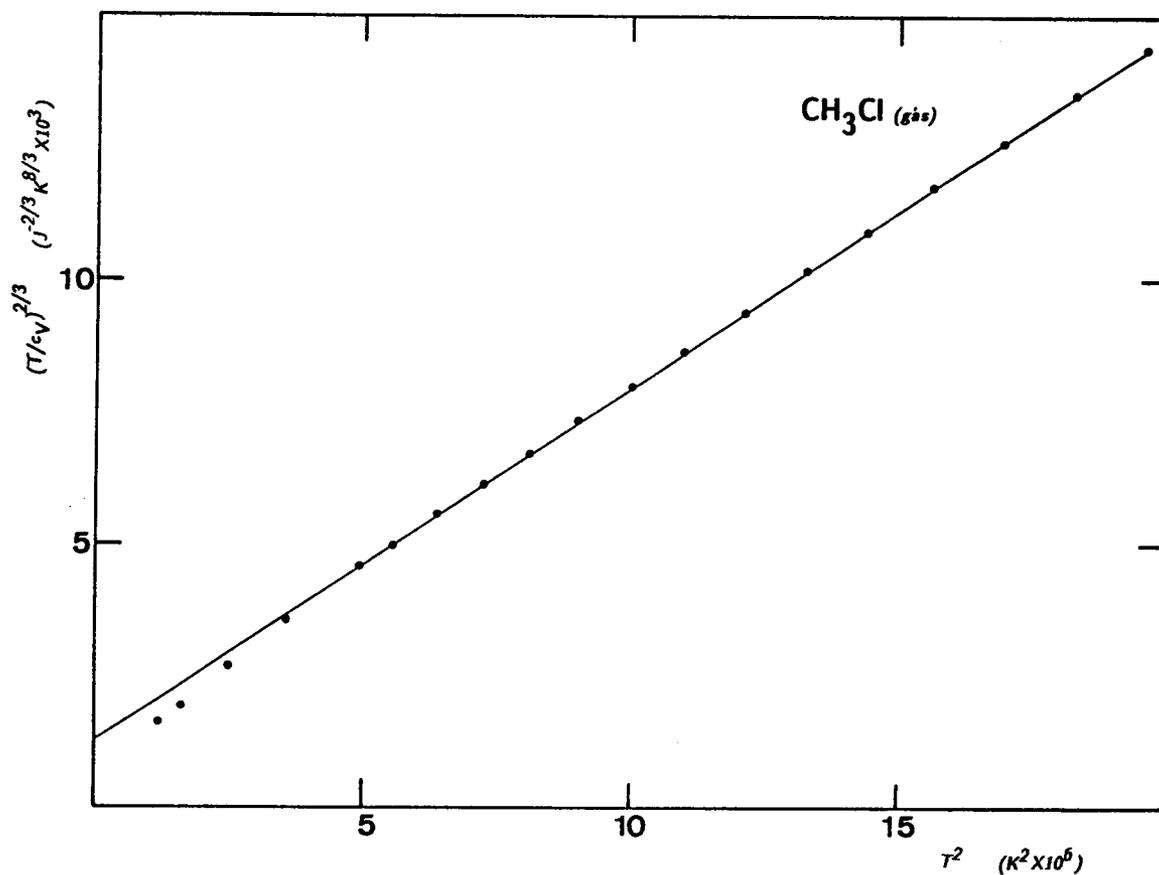
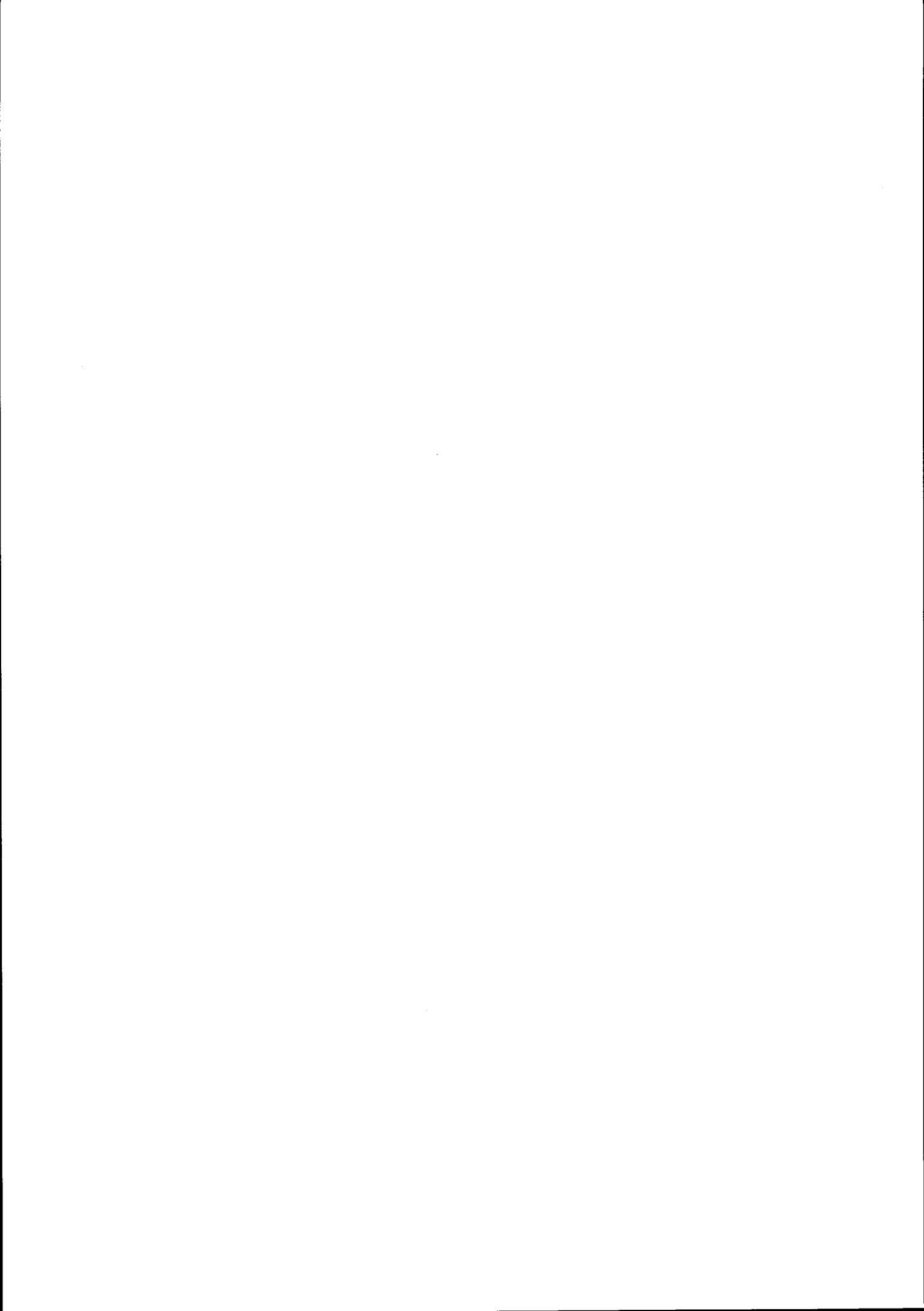


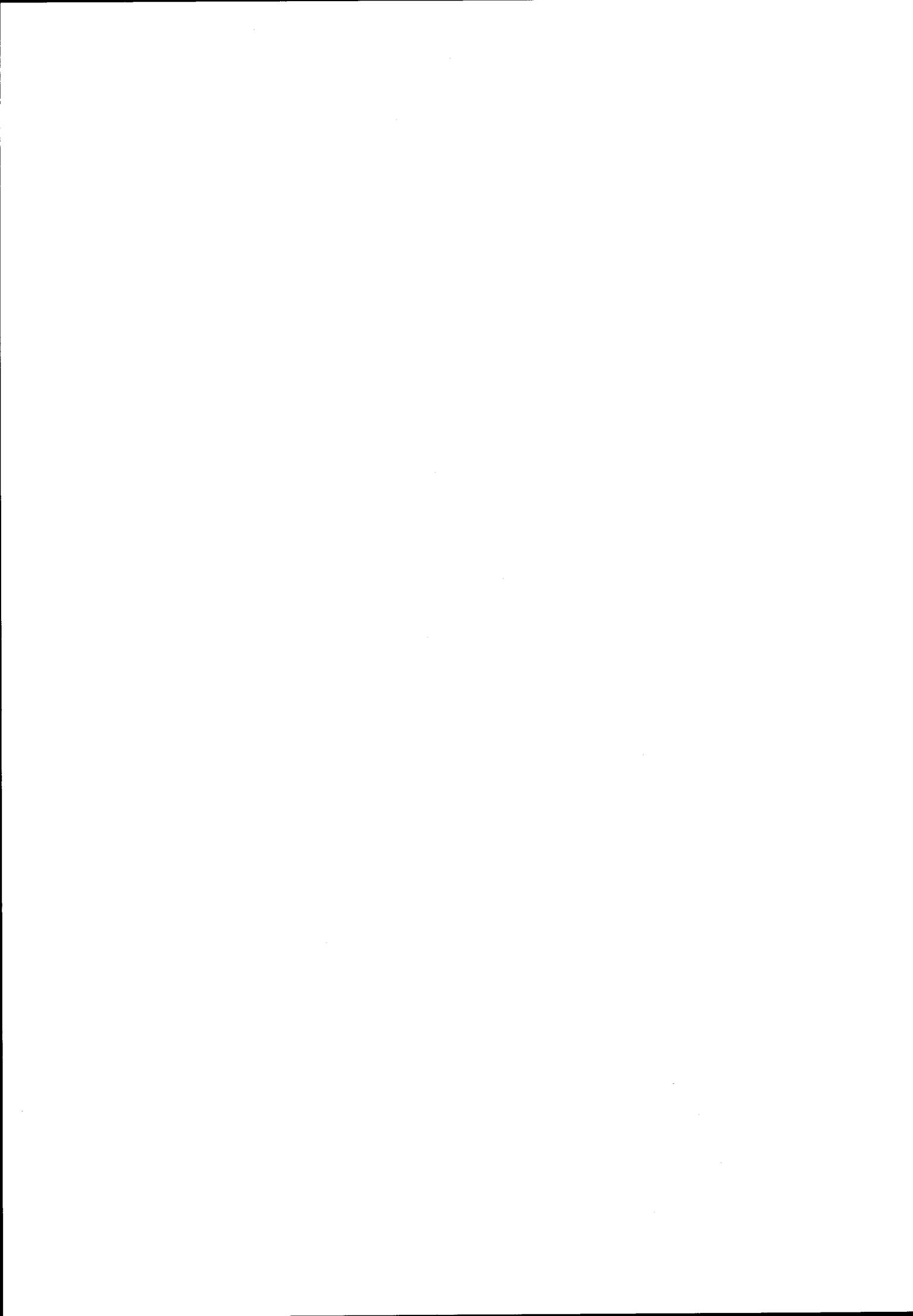
Fig. 21 - Verificação da eq. (3.21) para o cloreto de metilo.

Fonte de dados experimentais : [10]



APÊNDICE IV

Condutividades térmicas dos gases



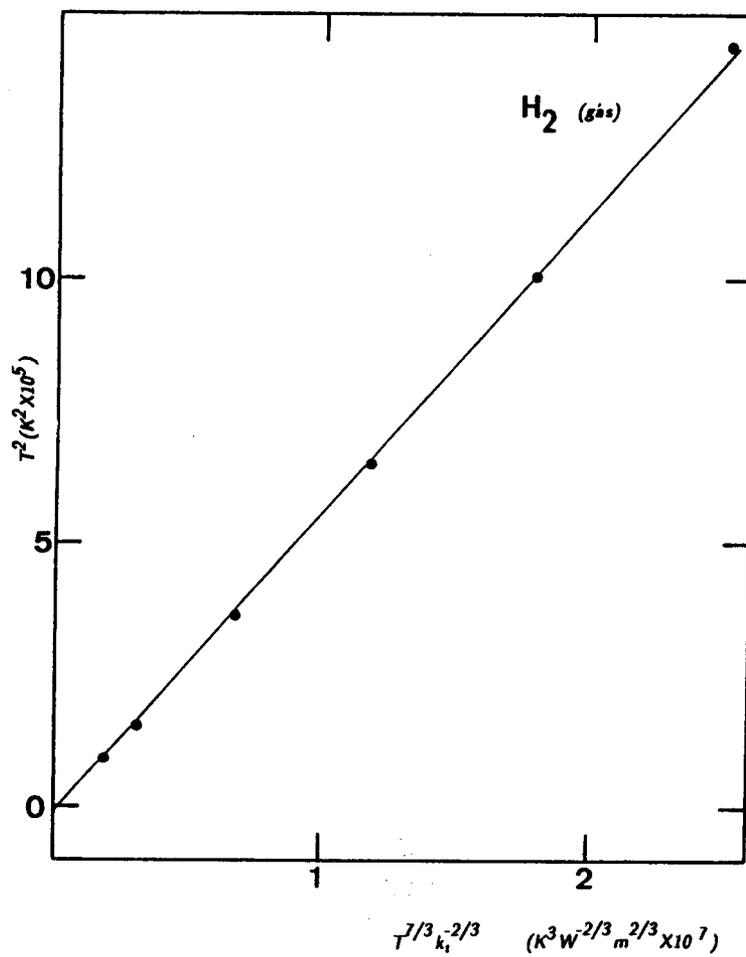
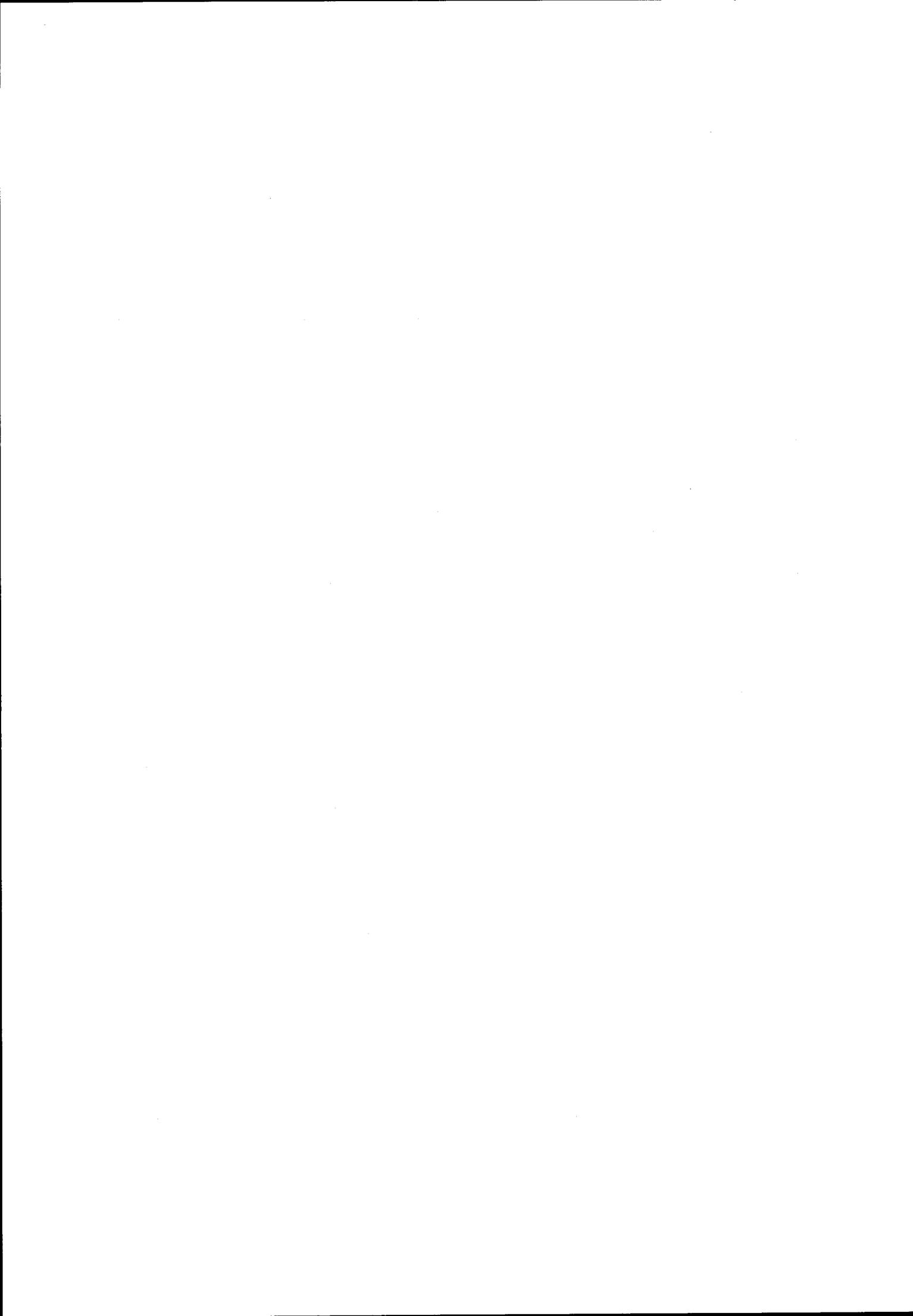


Fig. 22 - Verificação da eq. (4.97) para o hidrogênio.

Fonte de dados experimentais : [10]



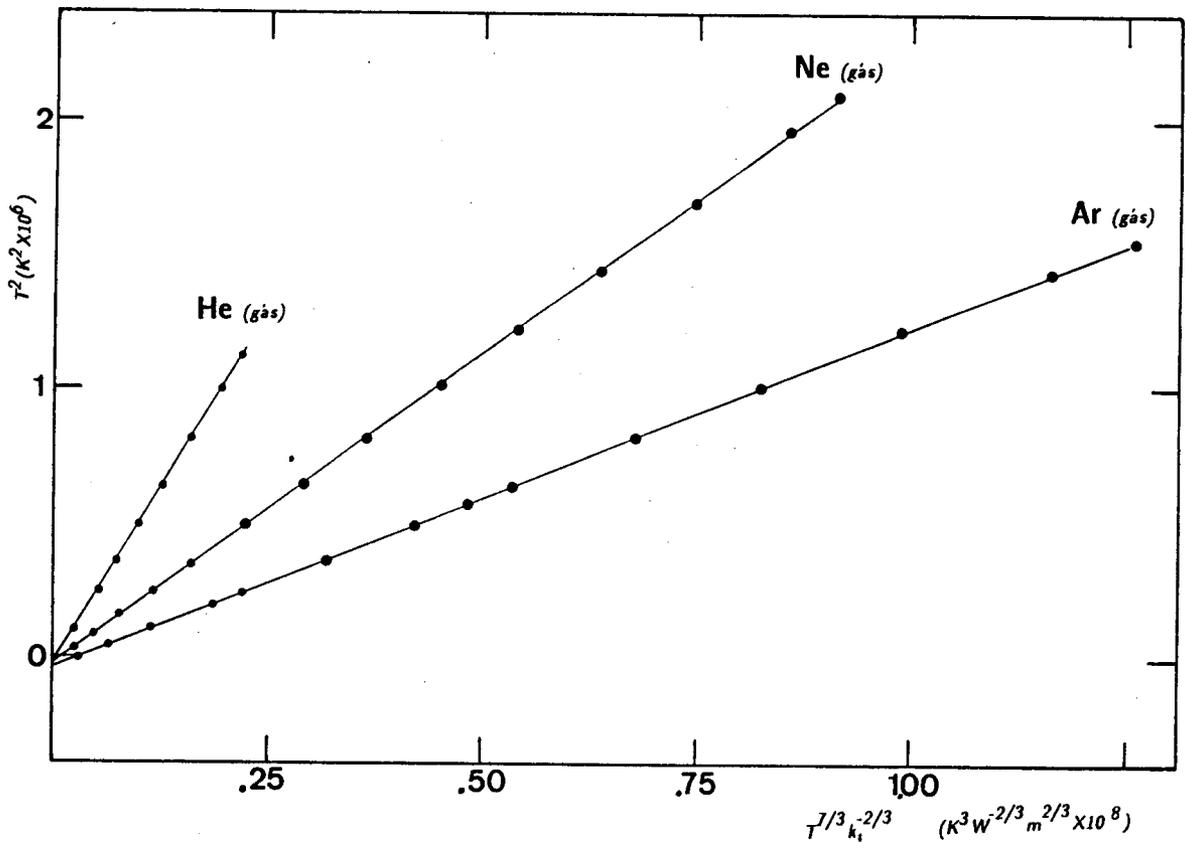
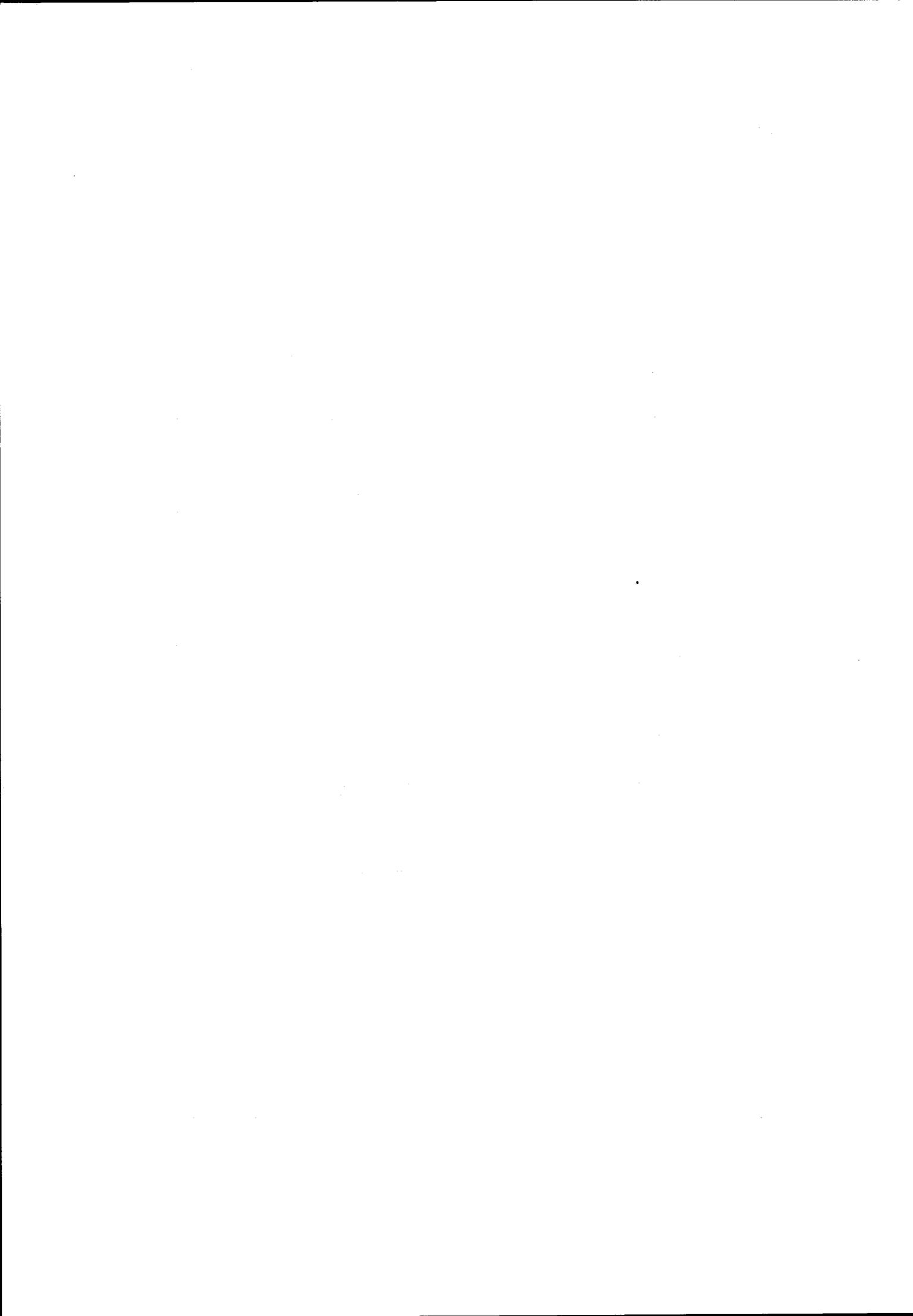


Fig. 23 - Verificação da eq. (4.97) para o hélio, néon e argon.

Fonte de dados experimentais : [10]



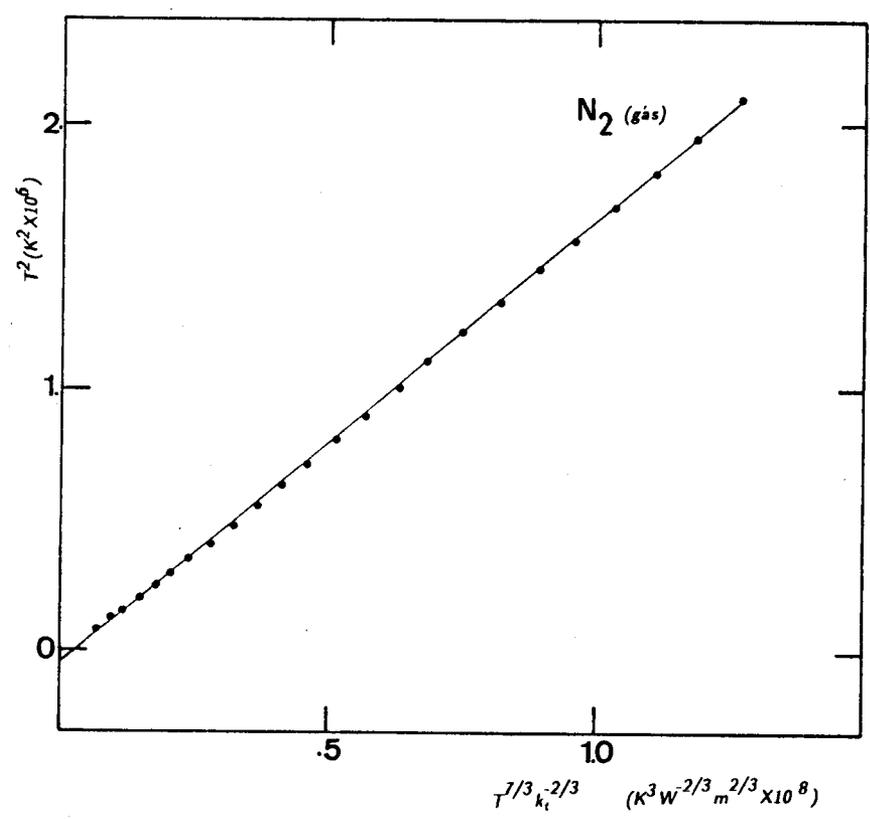


Fig. 24 - Verificação da eq. (4.97) para o azoto.

Fonte de dados experimentais : [10]



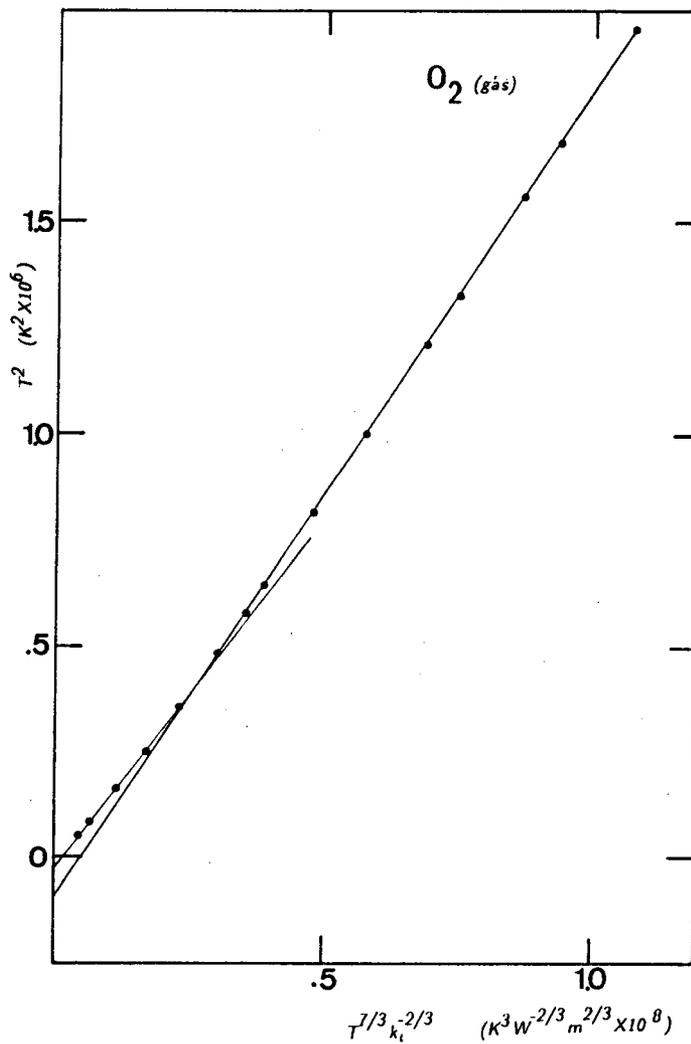


Fig. 25 - Verificação da eq. (4.97) para o oxigênio.

Fonte de dados experimentais : [10]



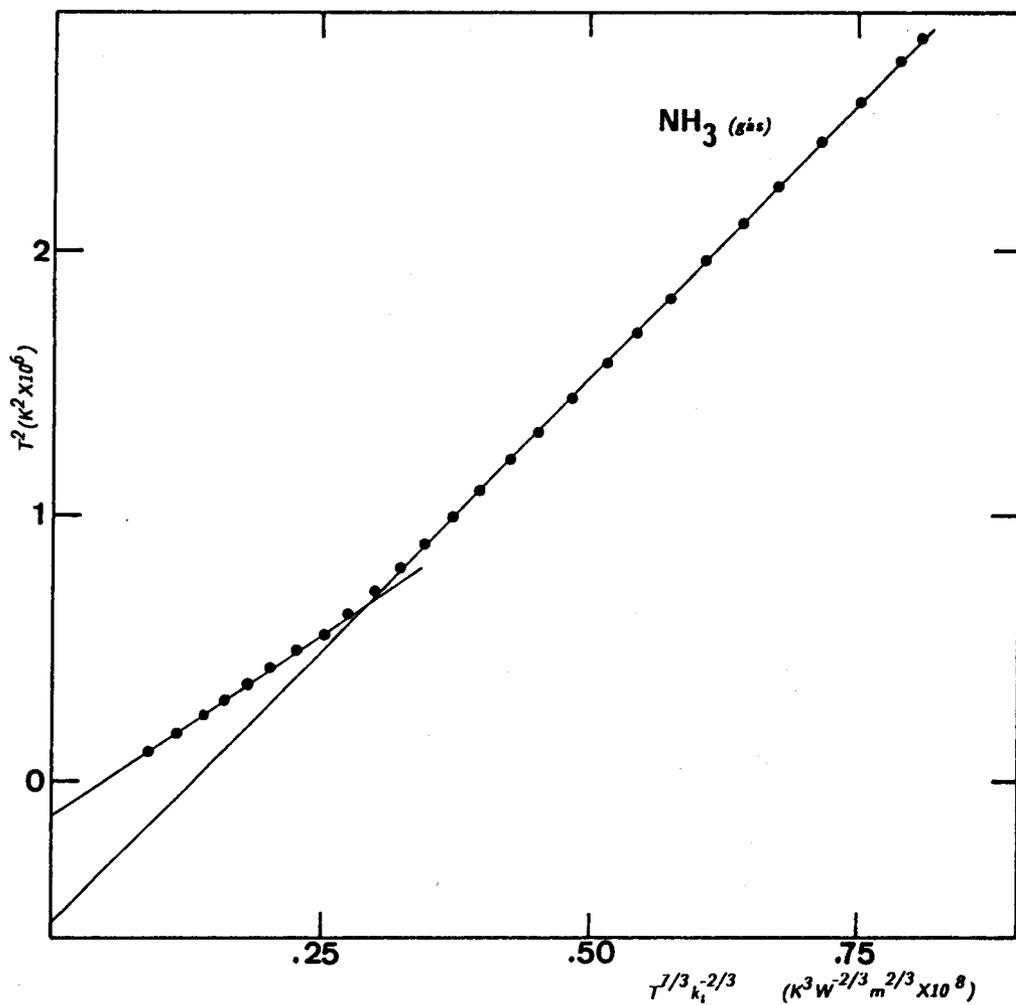
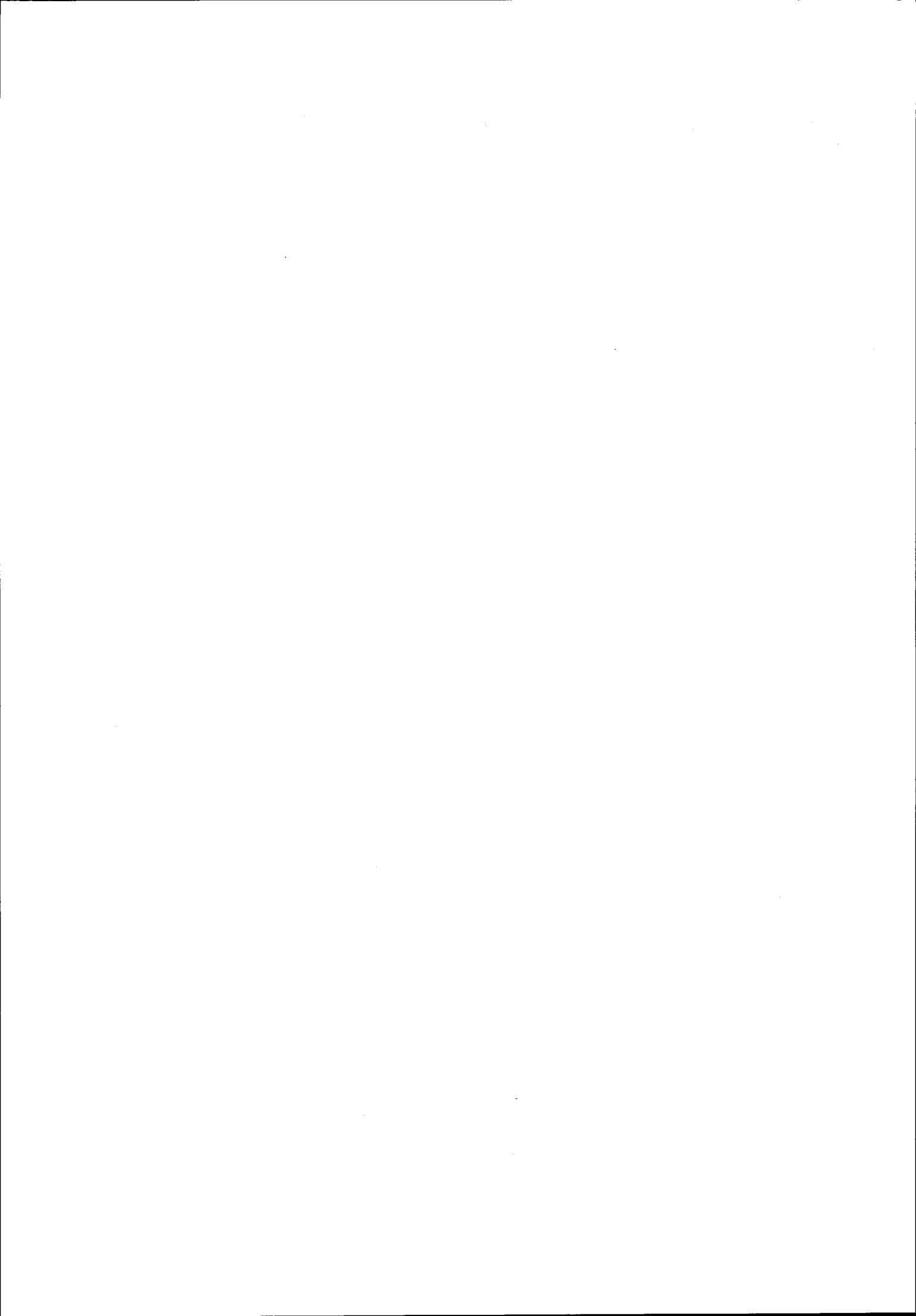


Fig. 26 - Verificação da eq. (4.97) para o amoníaco.

Fonte de dados experimentais : [10]



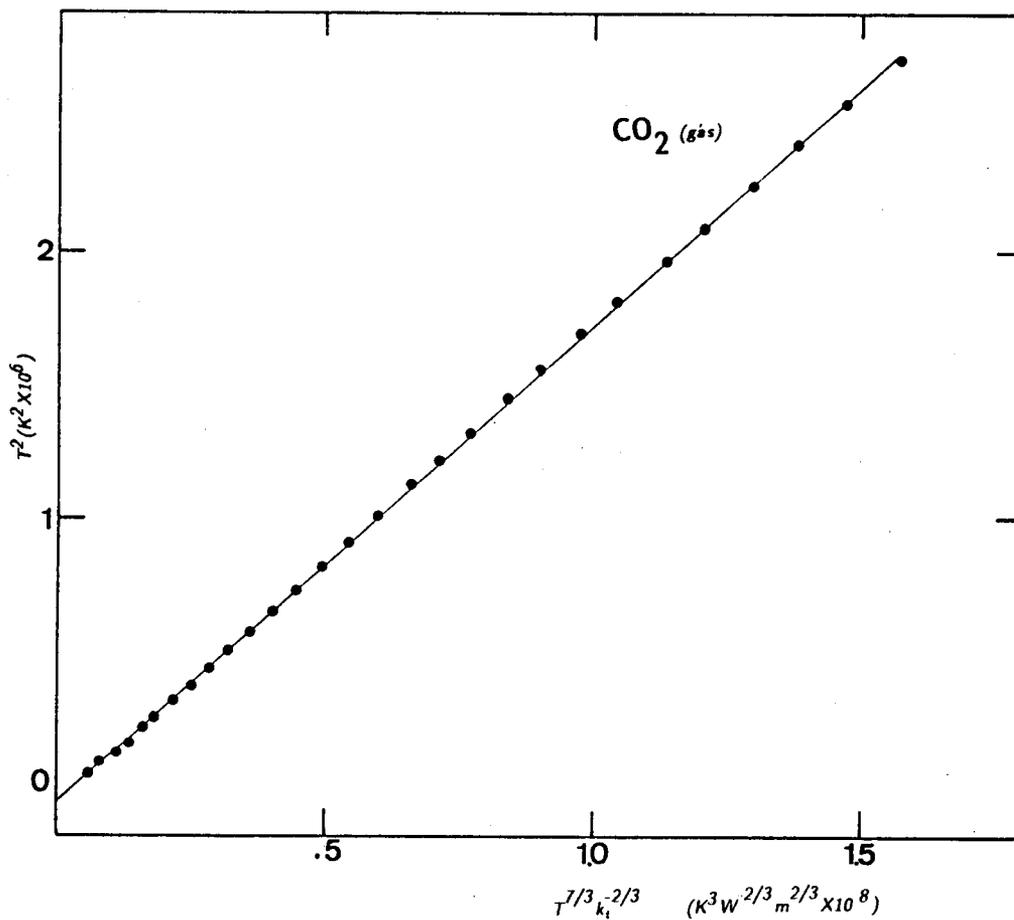


Fig. 27 - Verificação da eq. (4.97) para o dióxido de carbono.

Fonte de dados experimentais : [10]

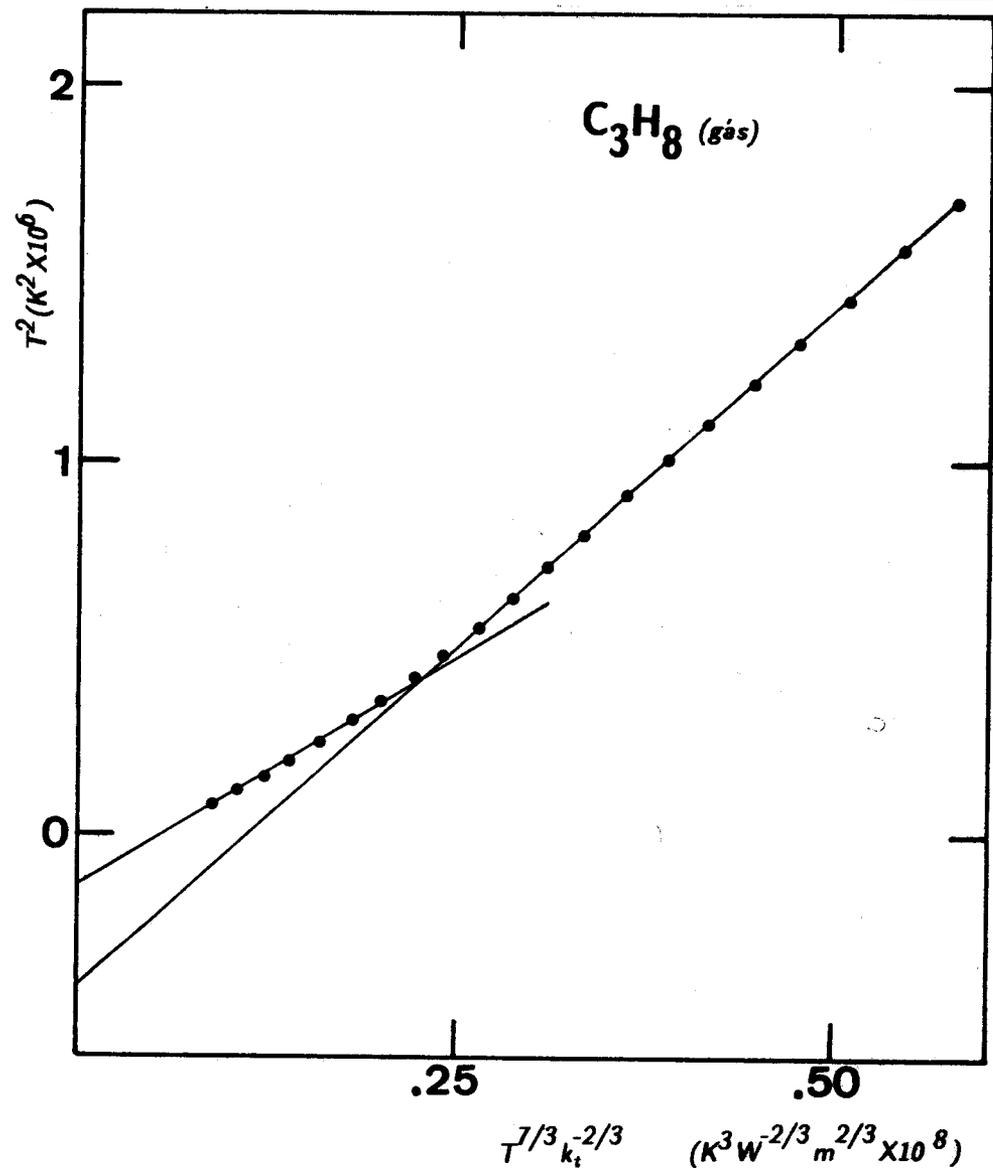
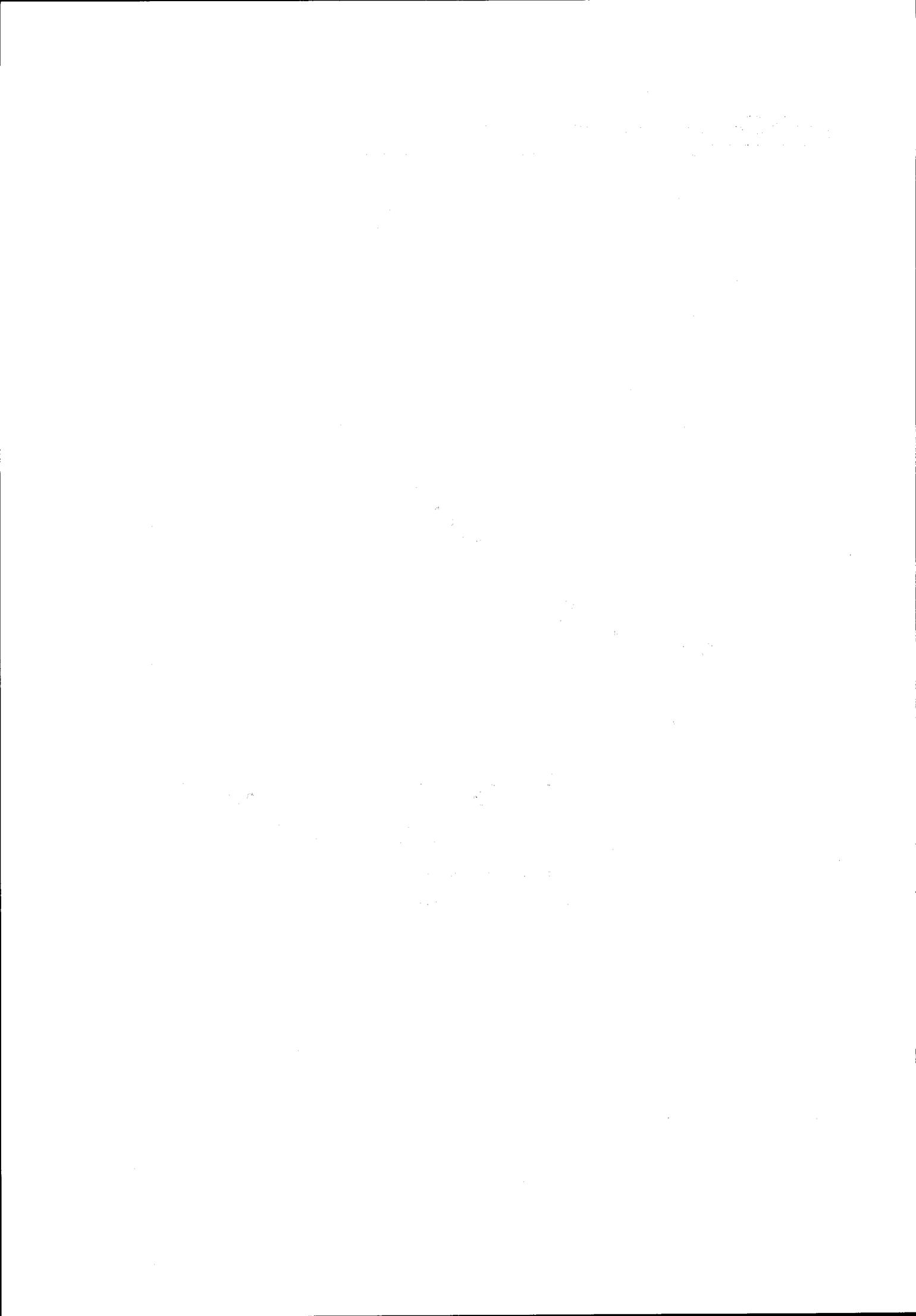


Fig. 28 - Verificação da eq. (4.97) para o propano.

Fonte de dados experimentais : [10]



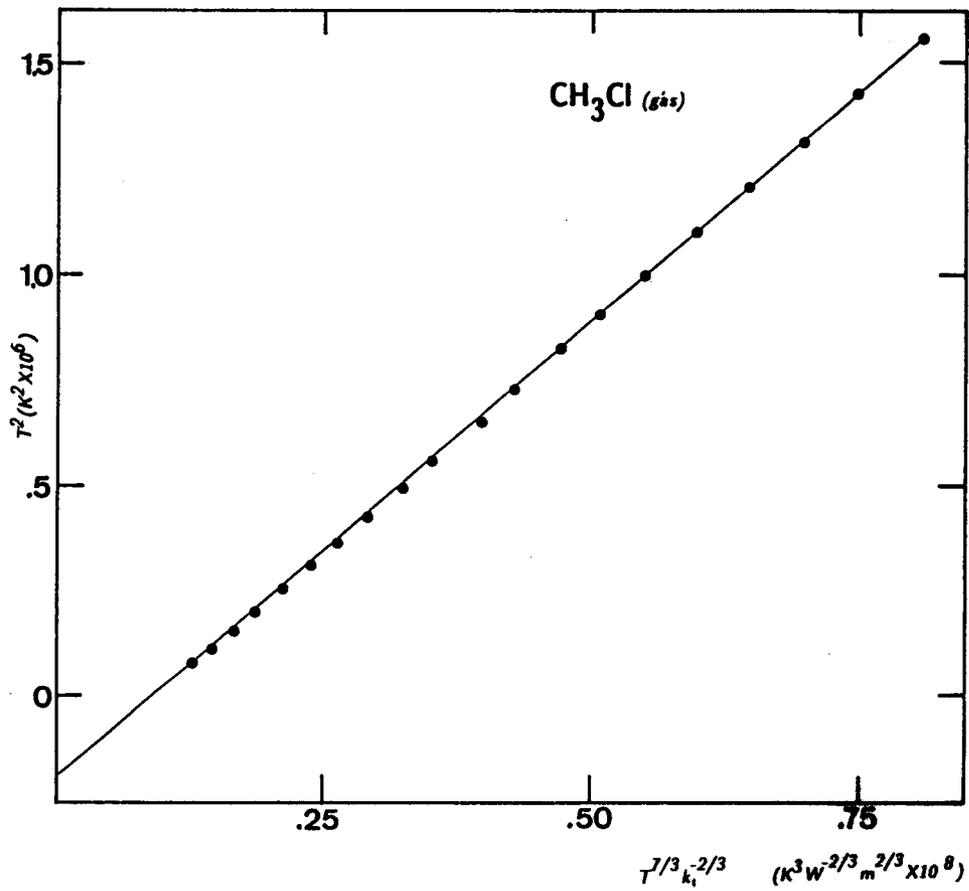


Fig. 29 - Verificação da eq. (4.97) para o cloreto de metilo.

Fonte de dados experimentais : [10]



ERRATA

Aditamento a "FORMALISMO TERMODINÂMICO COM BASE NOS PARÂMETROS CRÍTICOS"

<u>PÁG.</u> <u>LINHA</u>	<u>SUBSTITUIR</u>	<u>POR</u>
19 16 e 17	$\vec{u}_{(i)}dX^i = \vec{\Phi}_j^{(i)}dX^j$ $\vec{u}_{(j)}dX^j = \vec{\Phi}_j^{(i)}dX^j \quad j \neq i \text{ (não somado em } j\text{)}$	_____ } (eliminar as eqs. 1.21 e 122)
19 18	A eq. (1.21)...	A eq. (1.20)...
19 20	$\vec{\Phi}_j^{(i)} = A_j^i \vec{u}_{(i)}$	$\vec{\Phi}_j^{(i)} = 2A_j^k \vec{u}_{(k)}$
20 2	$\vec{\Phi}^{(i)j} = (A_j^i)^{-1} \vec{u}_{(i)}$	$\vec{\Phi}^{(i)j} = (2A_j^k)^{-1} \vec{u}_{(k)}$
25 5(eq.1.41)	... = $\overset{(i)}{T}_j^{\nu} A_{\nu}^i$... = $\overset{(i)}{T}_k^{\nu} A_{\nu}^i$
31 7	...das eqs.(1.65)-(1.67)...	...das eqs.(1.64)-(1.66)...
37 9(eq.1.95)	= $\frac{1}{2} A_q^i A_p^i (1-\delta_q^p) + \dots$	= $\frac{1}{2} A_q^i A_p^i (1-\delta_q^p) X^q X^p + \dots$
49 7(eq.2.45)	$d\Omega^{(u)} = \overset{(u)}{T}_j^{\nu} dX^j$	$d\Omega^{(u)} = \overset{(u)}{T}_j^{\nu} dX^j$
59 10	equilíbrio	equilíbrio
61 5	relaçãa	relação
71 6	Mecânica	Mecânica
78 9	Transformada	Transformada
81 25(eq.3.26)	$\lim_{\mu_c, T_c \rightarrow 0} (\mu_c/T_c)^{1/2} = R_g$	$\lim_{\mu_c, T_c \rightarrow 0} (\mu_c/T_c) = R_g$
101 12	coeficientes	coeficientes
102-105	Supercondutividade	Supercondutividade
107 12	U processo ...	Um processo ...
108 1	$X^i = S$	$X^k = S$
113 12	condutividade	condutividade
115 2	$\epsilon/k = 0.77T_c$	$\epsilon/k_B = 0.77T_c$
115 9	carateisticas	características
116 17	a definição deste pode, igualmente, ser feita....	evidencia-se, igualmente, quando a definição deste é feita...
119 16	propriedades termodinâmicas	propriedades termodinâmicas
146 Fig. 21	(abscissa) $(K^2 X 10^6)$	(abscissa) $(K^2 X 10^5)$

