Termodinâmica

Aula 12 – Pfaffianas e equações diferenciais

Prof. Diego J. Raposo

Universidade de Pernambuco, Escola Politécnica de Pernambuco (UPE-POLI)

Semestre 2025.1

Termodinâmica e equações diferenciais

- A diferencial total da energia interna pode ser escrita como:

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

- Se U é determinado apenas pelas variáveis V e T, $U(V, T)$, podemos relacionar V e T se U é constante, $\mathrm{d}U = 0$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = 0 = M(T, V)\mathrm{d}T + N(T, V)\mathrm{d}V$$

- Em que:

$$M(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \qquad N(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

- Podemos rearranjar essa equação como:

$$-M(T,V)\mathrm{d}T = N(T,V)\mathrm{d}V \Rightarrow \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = -\frac{M(T,V)}{N(T,V)} = f(T,V)$$

- Esse é um exemplo de equação diferencial de primeira ordem, como, por exemplo:

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = f(x,y)$$

- Resolvendo essa equação obtem-se a relação entre x e y, se existir. É na necessidade de resolver esse tipo de equação que surge o método do fator integrante e sua conexão com a termodinâmica;
- Uma equação desse tipo é separável, e com resolução via integração simples, se $f(x,y) = m(x)/n(y)$:

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = \frac{m(x)}{n(y)} \Rightarrow m(x)\mathrm{d}x = n(y)\mathrm{d}y \Rightarrow \int_x m(x)\mathrm{d}x = \int_y n(y)\mathrm{d}y$$

$$\Rightarrow F(x) + C = G(y) + C'$$

- Outro caso simples de resolver ocorre quando temos uma equação diferencial exata, onde:

$$M(x,y)\mathrm{d}x + N(x,y)\mathrm{d}y = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y = 0$$

- O que significa que:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

- Nesse caso existe uma função F integrável, de modo que:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x = -\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y \Rightarrow \int_x \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x = -\int_y \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y$$

$$\left[\int_x \left(\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x}\right) \mathrm{d}x\right]_y = -\left[\int_y \left(\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}y}\right) \mathrm{d}y\right]_x$$

- Portanto

$$\int_x \left(\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x}\right) \mathrm{d}x + C'(y) = -\int_y \left(\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}y}\right) \mathrm{d}y - C(x)$$

$$\Rightarrow F(x) + C'(y) = -[F(y) + C(x)]$$

- De modo que podemos estabelecer a relação $x \leftrightarrow y$;
- Naturalmente que isso só é permitido se o critério de Euler é obedecido:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

- Se não, ainda é possível postular a existência de um fator integrante u que, multiplicado por M e N gere uma função com diferencial exata F (isto é, uma função de estado);
- Antes de detalhar esse método, no entanto, vale apresentar outro caso especial de equações diferenciais de primeira ordem, mais propensas à resolução.

- Podemos definir uma função $f(x, y)$ homogênea de grau r se ela exibe a seguinte propriedade:

$$f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^r f(x, y)$$

- Em termodinâmica é comum encontrar os seguintes tipos de função:
  - de grau 1 ($r = 1$): variáveis extensivas como N, V e U:[1]

$$U(\lambda N) = \lambda^1 U(N) = \lambda U(N)$$

  - de grau 0 ($r = 0$): variáveis intensivas como T, p e ρ:

$$U(\lambda T) = \lambda^0 U(T) = U(T)$$

- Identifica-se uma equação diferencial homogênea quando $M(x, y)$ e $N(x, y)$ são funções homogêneas de mesmo grau. Nesse caso é possível fazer a substituição $\beta = y/x$ e tornar a equação diferencial original em uma na qual as variáveis são separáveis.

[1] São homogêneas para fases homogêneas. Em fases heterogêneas, as funções também não são mais homogêneas.

Teorema de Euler

- Para um conjunto de variáveis x_1, x_2, ..., x_k de uma função homogênea de grau r, é possível demonstrar [facilmente] que se:

  $$F(\lambda x_1, \ldots, \lambda x_k) = \lambda^r F(x_1, \ldots, x_k)$$

  Então:

  $$rF(x_1, \ldots x_k) = \sum_{j=1}^{k} \left(\frac{\partial F}{\partial x_j}\right) x_j \tag{1}$$

- O que, para variáveis extensivas significa:

  $$F(x_1, \ldots, x_k) = \sum_{j=1}^{k} \left(\frac{\partial F}{\partial x_j}\right) x_j \tag{2}$$

Voltando...

- Voltando às equações diferenciais onde a condição de Euler não é obedecida:

$$\mathrm{d}f = M(x,y)\mathrm{d}x + N(x,y)\mathrm{d}y = 0, \qquad \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

- Multiplicando essa equação pela função $u(x,y)$:

$$u(x,y)M(x,y)\mathrm{d}x + u(x,y)N(x,y)\mathrm{d}y = 0$$

- Para que a equação seja tal que a diferencial seja exata[2],

$$\frac{\partial}{\partial y}\left[u(x,y)M(x,y)\right] = \frac{\partial}{\partial x}\left[u(x,y)N(x,y)\right]$$

$$M(x,y)\frac{\partial}{\partial y}u(x,y) + u(x,y)\frac{\partial}{\partial y}M(x,y) = N(x,y)\frac{\partial}{\partial x}u(x,y) + u(x,y)\frac{\partial}{\partial x}N(x,y)$$

[2] Omitimos variáveis constantes nas derivadas parciais para simplificar.

- Podemos simplificar o problema assumindo que u depende apenas de uma das variáveis. Por exemplo, $u = u(x)$:

$$u(x)\frac{\partial M(x,y)}{\partial y} = N(x,y)\frac{\mathrm{d}u(x)}{\mathrm{d}x} + u(x)\frac{\partial N(x,y)}{\partial x}$$

- Fazendo um rearranjo temos:

$$u(x)\left[\frac{\partial M(x,y)}{\partial y} - \frac{\partial N(x,y)}{\partial x}\right] = N(x,y)\frac{\mathrm{d}u(x)}{\mathrm{d}x}$$

$$\frac{\mathrm{d}u(x)}{\mathrm{d}x} = \frac{u(x)}{N(x,y)}\left[\frac{\partial M(x,y)}{\partial y} - \frac{\partial N(x,y)}{\partial x}\right]$$

- Se do lado direito da equação depender apenas de x, a equação para u pode ser resolvida, e u é um fator integrante que torna a equação diferencial, inicialmente inexata, numa exata. Ou seja, a função uf é uma função de estado.

Aplicando a sistemas termodinâmicos

- Como vimos anteriormente

$$\mathrm{d}U \underset{\substack{\downarrow \\ \text{sistemas} \\ \text{isolados e} \\ \text{fechados}}}{=} \delta q + \delta w \Rightarrow \delta q = \mathrm{d}U - \delta w \underset{\substack{\downarrow \\ \text{trabalho de} \\ \text{expansão ou} \\ \text{compressão}}}{=} \mathrm{d}U + p_{\text{ext}}\mathrm{d}V$$

$$\delta q \underset{\substack{\downarrow \\ \text{processos} \\ \text{reversíveis}}}{=} \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \delta q_{\text{rev}}$$

- Aplicando a diferencial total de U:

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = C_V\mathrm{d}T + \pi_T\mathrm{d}V = \delta q_{\text{rev}} - p\mathrm{d}V$$

$$\delta q_{\text{rev}} = C_V\mathrm{d}T + (\pi_T + p)\,\mathrm{d}V$$

- Verifiquemos se δq_{rev} é uma diferencial exata. Assumindo que $x = T$ e $y = V$, temos que $M = C_V$ e $N = \pi_T + p$. Verificando as derivadas adequadas, para um gás ideal ($p = nRT/V$ e $\pi_T = 0$):

$$\left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

- Assim confirmamos que o calor (trocado reversivelmente) é uma diferencial inexata. Digamos, porém, que o multipliquemos por um fator integrante $u(T)$. Como uma das derivadas é nula,

$$\left[\frac{\partial (uM)}{\partial V}\right]_T = 0$$

- Já a outra, para uma substância em geral, deve-se ter:

$$\left[\frac{\partial (uN)}{\partial T}\right]_V = \left\{\frac{\partial [u(\pi_T + p)]}{\partial T}\right\}_V = \left[\frac{\partial (u\pi_T)}{\partial T}\right]_V + \left[\frac{\partial (up)}{\partial T}\right]_V = 0$$

- O que para um gás ideal ($\pi_T = 0$) significa que:

$$\left[\frac{\partial(up)}{\partial T}\right]_V = 0$$

- Isso leva a uma equação diferencial específica, que também pode ser obtida pela aplicação da equação anterior para o fator integrante:

$$\frac{\mathrm{d}u(x)}{\mathrm{d}x} = \frac{u(x)}{N(x,y)}\left[\frac{\partial M(x,y)}{\partial y} - \frac{\partial N(x,y)}{\partial x}\right]$$

$$\frac{\mathrm{d}u(T)}{\mathrm{d}T} = \frac{u(T)}{p}\left[0 - \frac{nR}{V}\right] = -\frac{u(T)nR}{pV} = -\frac{u(T)}{T}$$

- Resolvendo a equação:

$$\frac{\mathrm{d}u(T)}{\mathrm{d}T} = -\frac{u(T)}{T} \Rightarrow \frac{\mathrm{d}u(T)}{u(T)} = -\frac{\mathrm{d}T}{T} \Rightarrow \ln u(T) + C = -\ln T + C'$$

$$\ln u(T) = -\ln T + C' - C = -\ln T + \ln C_0 = \ln\left(\frac{C_0}{T}\right)$$

- Como C_0 não influencia na exatidão da diferencial, podemos arbitrariamente escolher $C_0 = 1$. Portanto:

$$u(T) = \frac{1}{T}$$

- E $1/T$ é fator integrante de δq_{rev}, e a nova função $uf = \delta q_{\text{rev}}/T$ é uma função de estado (diferencial exata) que conhecemos como entropia ($\mathrm{d}S$);
- Esse método de "deduzir" a existência da função S é uma versão muito simplificada do método usado por Constantin Carathéodory, que usou enuncia a primeira e a segunda lei com base em axiomas e propriedades geométricas das pfaffianas;
- O enunciado da segunda lei de acordo com Carathéodory (enunciado A) é: arbitrariamente próximo a qualquer estado existem estados que não podem ser alcançados a partir de um estado inicial por meio de processos adiabáticos.

Referências adicionais

- D. McQuarrie, Mathematical Methods for Scientists and Engineers, University Science Books, 2003 [diferentes tipos de equações diferenciais e relação com termodinâmica];
- S.M. Blinder, Mathematical Methods in Elementary Thermodynamics, JCE, 43(2), 1966;
- P.F.R. Ortega, N.J. Pires e C.P. Lima, O critério de Euler como ferramenta para o estudo e diferenciação entre funções de estado e variáveis de processo em termodinâmica química, QN, 41(8), 2018;
- S. Lee, K. Lee, J. Lee, An Alternative Presentation of the Second Law of Thermodynamics, JCE, 92(4), 2014 [T é fator integrante não só em gases ideais];

Referências adicionais

- V.C. Weiss, The uniqueness of Clausius' integrating fator, Am. J. Phys., 74(8), 2006 [$1/T$ é o único fator integrante possível para o calor];
- L. Pogliani, M.N. Berberan-Santos, Constantin Carathéodory and the axiomatic thermodynamics, J. Math. Chem., 28(1-3), 2000;
- P.S. da S. Júnior; Sobre a Dedução do Axioma de Carathéodory da Segunda Lei da Termodinâmica dos Princípios de Clausius e Kelvin, Rev. Bras. Ensino Fís., 43, 2021 [relação de enunciado A com os outros];