

Sistemas Termodinâmicos:

conceitos introduzidos na 1ª aula:

i) Variáveis microscópicas e variáveis macroscópicas.
 $\{\vec{r}_i(t), \vec{p}_i(t)\} \rightarrow H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) + \sum_i U(\vec{r}_i)$

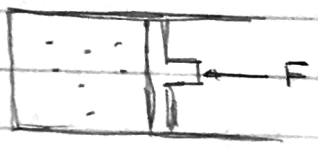
$\Rightarrow P, V, T, \bar{M}(\vec{r}, t), \bar{P}(\vec{r}, t) \dots$ valores médios de grandezas microscópicas: intensivas e extensivas.

ii) Sistemas Termodinâmicos (simples) macroscópicos e caracterizados por $E, V, N^{(1)}, N^{(2)}, \dots, N^{(r)}$ extensivas.

iii) Equilíbrio Termodinâmico. (postulado I - Callen)

iv) Transformações Termodinâmicas { quase-estáticas, remoção de vínculos, reversíveis }

v) Trabalho e calor



$$\frac{F}{A} = P \Rightarrow F \Delta x = \frac{F \Delta V}{A} = P \Delta V.$$

$$\underline{\Delta W = P \Delta V}$$

{ ΔQ - Transferência de energia de uma variável macroscópica para graus de liberdade microscópicos }

$$\boxed{\Delta U = \Delta Q - \Delta W.}$$

Problema básico: determinação do estado de equilíbrio após remoção de vínculos.

2

Postulado da entropia máxima (II-Callen)

Baseado na ideia de que equilíbrio \Leftrightarrow extremização de alguma função das variáveis Termodinâmicas.

i) Para qq sistema em equilíbrio \exists

$$S(E, V, N^{(i)}) \geq 0 \text{ derivável c/ respeito a } E, V, N^{(i)}$$

$$i=1, 2, \dots \text{ (n.º de mols ou partículas): } \partial S / \partial E |_{V, N^{(i)}} \geq 0$$

ii) M subsistemas $\rightarrow S$ é aditiva

$$S_{TOT} = \sum_{n=1}^M S(E_n, V_n, N_n^{(i)}); S(E_n, V_n, N_n^{(i)}) = S_n$$

iii) Sistema global isolado e composto por M subsistemas isolados e em equilíbrio. (vínculos internos). Relaxando vínculos \Rightarrow nova configuração de equilíbrio é tal que $\sum \Delta S(E_n, V_n, N_n^{(i)}) \geq 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{TOT} \geq 0 \text{ (isolado)}$$

U_1, V_1	U_2, V_2
$N_1^{(i)}$	$N_2^{(i)}$

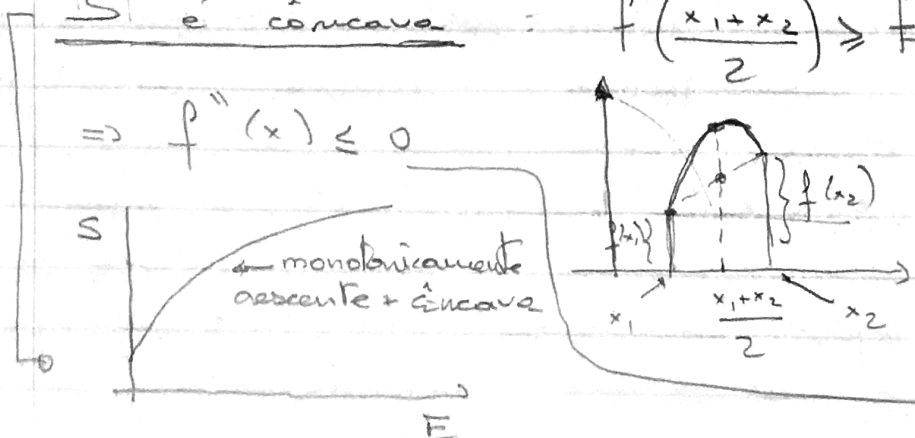
↳ vínculo interno $\left\{ \begin{array}{l} \text{adiabático} \rightarrow \Delta Q = 0 \\ \text{fixo} \rightarrow \Delta W = 0 \\ \text{impermeável} \rightarrow \Delta N^{(i)} = 0 \end{array} \right.$

Note bem: S só é definida em equilíbrio

Num processo quase-estático: $S_{TOT} = S_{TOT}(t)$

S é côncava : $f\left(\frac{x_1+x_2}{2}\right) \geq \frac{f(x_1)+f(x_2)}{2}$

$$\Rightarrow f''(x) \leq 0$$



Demo:

Se S fosse convexa

$$S\left(\frac{E_1 + E_2}{2}\right) \leq \frac{S(E_1) + S(E_2)}{2}$$

$$E_1 = E + \Delta E \quad \text{e} \quad E_2 = E - \Delta E$$

$$\Rightarrow S(E) < \frac{S(E + \Delta E) + S(E - \Delta E)}{2}$$

$$\Rightarrow S(E + \Delta E) + S(E - \Delta E) \geq 2S(E) = S(2E)$$

\Rightarrow estabelecimento de vínculo implicaria no crescimento de S , o que contradiz a hipótese do crescimento da entropia sem vínculos.

Variáveis intensivas: definições: $S = S(E, V, N^{(i)})$

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V, N^{(i)}}$$

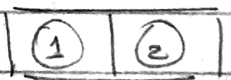
$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{E, N^{(i)}}$$

$$-\frac{\mu^{(i)}}{T} = \frac{\partial S}{\partial N^{(i)}} \Big|_{E, V}$$

$$S = S_1 + S_2$$

$$S_1(E_1, V_1) = S(E_1, V_1, N_1^{(i)})$$

$$S_2(E_2, V_2) = S(E_2, V_2, N_2^{(i)})$$

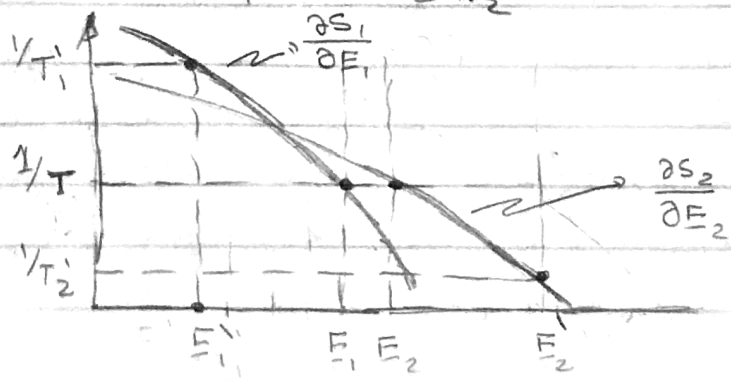


i) Suponha parede diatérmica $S = S_1 + S_2$

$$dS = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Big|_{V_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{V_2} dE_2 = 0$$

$$\text{como } E = E_1 + E_2 \Rightarrow dE_1 = -dE_2$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Big|_{V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{V_2} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T}$$

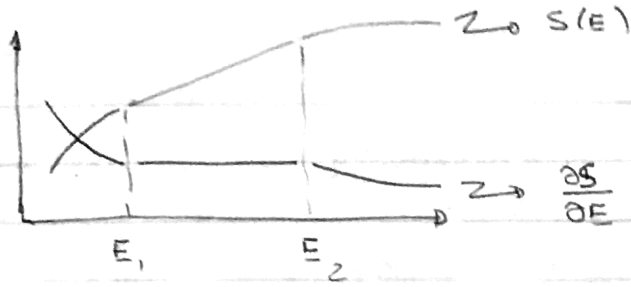


$$T_1' < T_2' \Rightarrow T_1' < T < T_2'$$

$\frac{\partial S}{\partial E}$ decrescente

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \leq 0$$

(4)



$$\Rightarrow \text{entre } E_1 \text{ e } E_2 \quad \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \text{const} \Rightarrow T = \text{const} \Rightarrow \text{transição de fase.}$$

Pressão = parede móvel e diatérmica

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Big|_{V_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{V_2} dE_2 \right) + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \Big|_{E_1} dV_1 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \Big|_{E_2} dV_2 \right) = 0$$

$$E = E_1 + E_2 \Rightarrow dE_1 = -dE_2$$

$$V = V_1 + V_2 \Rightarrow dV_1 = -dV_2$$

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 = 0$$

$$\Leftrightarrow T_1 = T_2 \text{ e } P_1 = P_2$$

Se $T_1 = T_2$ e $P_1 > P_2$ a hipótese $dS \geq 0 \Rightarrow dV_1 > 0$ ou compartimento c/ maior pressão expande!

Potencial químico = parede diatérmica e permeável

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 - \left(\frac{\mu_1^{(i)}}{T_1} - \frac{\mu_2^{(i)}}{T_2} \right) dN_1^{(i)} = 0$$

$$\Rightarrow T_1 = T_2 \text{ e } \mu_1^{(i)} = \mu_2^{(i)}$$

Se $T_1 = T_2$ e $\mu_1^{(i)} > \mu_2^{(i)}$ a hipótese $dS \geq 0 \Rightarrow dN_1^{(i)} < 0 \Rightarrow$ compartimento c/ maior potencial químico perde partículas.

///

Equação de estado

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V = f_T(E, V)$$

$$\frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E = f_P(E, V)$$

como $f_T(E + \Delta E) < f_T(E) \Rightarrow E = g(T, V)$

$$\Rightarrow \frac{P}{T} = f_P(g(T, V), V) = h(T, V)$$

ou $| P = T h(T, V) |$ gas ideal: $PV = Nk_B T$

Processos quasi-estáticos e reversíveis:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \leftarrow \text{quase-estático}$$

$$\Rightarrow T dS = dE + P dV - \mu dN$$

$$\text{ou } dE = T dS - P dV + \mu dN$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N} = \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} \text{ é monotonicamente}$$

decrecente c/ energia $\Rightarrow S(E) \rightarrow E(S, N, V)$

$$\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, N} = T$$

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S, N} = -P$$

$$\left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S, V} = \mu$$

Também para $\delta W = F dx = P_{ext} A dx = -P dV$

$$P = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S, N} = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N} \rightarrow \text{quase-estático}$$

$dE = \delta Q + \delta W$ sempre, mas $dE = T dS + \delta W$
só se quase-estático

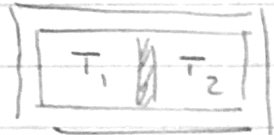
6

1 / 1

Transformação é reversível, se, quase-estática e $\Delta S = 0$

Exemplos de processos Termodinâmicos:

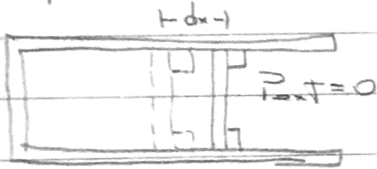
i) Quase-estática e \tilde{n} -reversível



parede quase-adiabática \Rightarrow
troca de calor muito lenta
 \Rightarrow processo quase-estático, mas
 \tilde{n} reversível porque o sistema total é
isolado e $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^T c_v \frac{dT}{T} - \int_{T_2}^T c_v \frac{dT}{T}$

$$= c_v \ln \frac{T_2}{T_1} > 0 \text{ pois } T_2 > T_1$$

ii) Infinitesimal mas \tilde{n} quase-estático



expansão em dx infinitesimal
 \Rightarrow para um gás ideal, por
exemplo $dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV$ parede adiabática

$$= \frac{P dV}{T} = n R T \frac{dV}{T V} = n R \frac{dV}{V} \neq \frac{dE}{T} \text{ pois } dE = 0!$$

Se fosse quasi-estática seria reversível como, por exemplo na expansão isotérmica $V = V(T) \Rightarrow$

$$\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta Q = \Delta W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

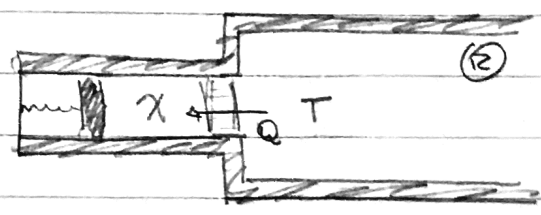
$$\Rightarrow \frac{\Delta Q}{T} = n R \frac{dV}{V} = \Delta S_{\text{gás}} = n R \frac{dV}{V} = -\Delta S_{\text{res}} = -\frac{\Delta Q}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = 0$$



Processo infinitamente lento, mas
 \tilde{n} quase-estático $\Delta S = n R \ln 2 \neq \frac{\Delta Q}{T}$
 $= 0$

Trabalho máximo e máquinas Térmicas



$$W = Q - \Delta E \quad \Delta S_{TOT} = \Delta S - \frac{Q}{T} \geq 0$$

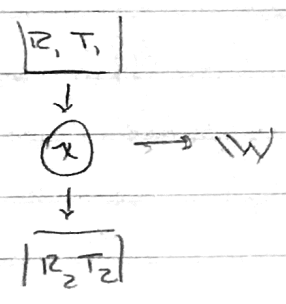
$$\Rightarrow Q \leq T \Delta S \quad (= \text{se } \Delta S_{TOT} = 0)$$

$$\Rightarrow W = -\Delta E + Q \leq T \Delta S - \Delta E$$

$$W = T \Delta S - \Delta E \Leftrightarrow \Delta S_{TOT} = 0 \quad (\text{proc. reversível})$$

$\Rightarrow W = W_{max}$; Trabalho máximo.

Máquina Térmica: processo cíclico $\Rightarrow \Delta E = 0$



Reversível: $\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_x = 0$

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + 0 = 0$$

Lo cíclico

$$\Rightarrow W = Q_1 - Q_2 = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

Eficiência: $\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ é máxima

no processo reversível!

De $\Delta S_{TOT} = \Delta S - \frac{Q}{T} \geq 0$ Temos

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad \text{ou} \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$\int_A^B dS \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$



8

/ /

Potenciais Termodinâmicos:

$$E = TdS - PdV + \mu dN \quad ; \quad T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{PN} \quad ; \quad P = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{SN}$$

$$\boxed{E = F(S, V, N)}$$

energia

$$\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{SV}$$

$$\Rightarrow E = TdS - SdT + SdT - PdV + \mu dN$$

$$= d(TS) - SdT - PdV + \mu dN$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad ; \quad -S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{VN} \quad , \quad -P = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{TN}$$

$$\boxed{F(T, V, N) = E - TS}$$

energia livre de Helmholtz

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{TV}$$

$$E = TdS - PdV + VdP - VdP + \mu dN$$

$$= TdS - d(PV) + VdP + \mu dN$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN \quad ; \quad \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{PN} = T \quad , \quad \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{SN} = V$$

$$\boxed{H(S, P, N) = E + PV}$$

entalpia

$$\left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{SP} = \mu$$

$$dF = -SdT - PdV + VdP - VdP + \mu dN$$

$$= -SdT - d(PV) + VdP + \mu dN$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad ; \quad \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{PN} = -S \quad , \quad \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{TN} = V$$

$$\boxed{G(T, P, N) = E - TS + PV}$$

energia livre de Gibbs

$$\left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{PT} = \mu$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN - Nd\mu + Nd\mu$$

$$= -SdT - PdV + d(\mu N) - Nd\mu$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \quad ; \quad \left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{VN} = -S \quad ; \quad \left. \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right|_{TN} = -P$$

$$\boxed{\Omega(T, V, \mu) = F - \mu N}$$

potencial termodinâmico

$$\left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{TV} = -N$$