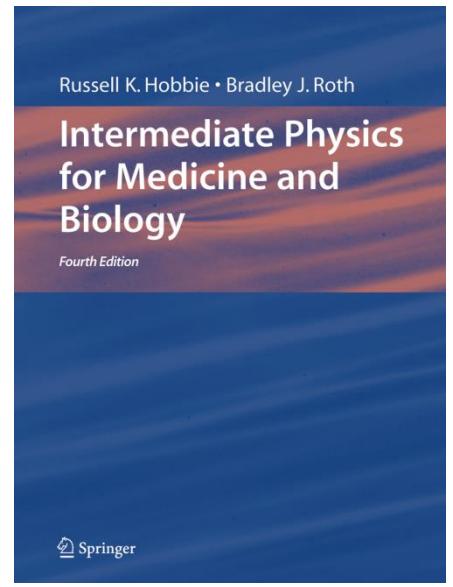


# Capítulo 3

## Sistemas de muitas partículas



# Cap.3 - Sistemas de muitas partículas

## 3 Systems of Many Particles

- 3.1 Gas Molecules in a Box . . . . .
- 3.2 Microstates and Macrostates . . . . .
- 3.3 The Energy of a System: The First Law of Thermodynamics . . . . .
- 3.4 Ensembles and the Basic Postulates . . . . .
- 3.5 Thermal Equilibrium . . . . .
- 3.6 Entropy . . . . .
- 3.7 The Boltzmann Factor . . . . .
- 3.8 The Nernst Equation . . . . .
- 3.9 The Pressure Variation in the Atmosphere . . . . .
- 3.10 Equipartition of Energy and Brownian Motion . . . . .
- 3.11 Heat Capacity . . . . .
- 3.12 Equilibrium When Particles Can Be Exchanged: The Chemical Potential . . . . .
- 3.13 Concentration Dependence of the Chemical Potential . . . . .
- 3.14 Systems That Can Exchange Volume . . . . .
- 3.15 Extensive Variables and Generalized Forces . . . . .
- 3.16 The General Thermodynamic Relationship . . . . .
- 3.17 The Gibbs Free Energy . . . . .
  - 3.17.1 Gibbs Free Energy . . . . .
  - 3.17.2 An Example: Chemical Reactions . . . . .
- 3.18 The Chemical Potential of a Solution . . . . .
- 3.19 Transformation of Randomness to Order . . . . .

# Introdução

- É inviável aplicar as leis da dinâmica para estudar um sistema de **MUITAS** partículas a partir da dinâmica de cada uma delas:

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + F_i \Delta t / m, \quad (i = x, y, z)$$

- Considere o exemplo:

TABLE 3.1. Some constituents of 1 mm<sup>3</sup> of blood.

Constituent	Concentration in customary units	Number in 1 mm <sup>3</sup> ( $= 10^{-9}$ $m^3 = 10^{-3} \text{ cm}^3$ )
Water	1 g cm <sup>-3</sup>	$3.3 \times 10^{19}$
Sodium	3.2 mg cm <sup>-3</sup>	$8.3 \times 10^{16}$
Albumin	4.5 g dl <sup>-1</sup>	$3.9 \times 10^{14}$
Cholesterol	200 mg dl <sup>-1</sup>	$3.1 \times 10^{15}$
Glucose	100 mg dl <sup>-1</sup>	$3.3 \times 10^{15}$
Hemoglobin	15 g dl <sup>-1</sup>	$1.4 \times 10^{15}$
Erythrocytes	$5 \times 10^6$ mm <sup>-3</sup>	$5 \times 10^6$

# Introdução

- Neste capítulo, vamos buscar uma interpretação de pressão, temperatura e pressão em termos de física estatística
- Vamos ver também:
  1. O fator de Boltzmann, que mostra como concentrações de partículas variam com energia potencial
  2. O princípio da equipartição de energia, que é subjacente ao processo de difusão
  3. O potencial químico, que descreve o estado de equilíbrio de dois sistemas quando há troca de partículas, como se dá o fluxo de partículas quando os sistemas não estão em equilíbrio
  4. A energia livre de Gibbs, que permite saber a direção em que uma reação química se dá e entender como as células do corpo usam a energia

# Moléculas de gás em uma caixa

- A física estatística trabalha com **quantidades médias** como pressão, temperatura e concentração de partículas, e com distribuições de probabilidade de variáveis, como velocidade
- P. ex. o número de partículas em cada metade de uma caixa contendo um número fixo de moléculas de gás
- Por enquanto, não vamos considerar posição, velocidade ou distribuição de velocidades das partículas, mas apenas dizer quantas moléculas há em um dado volume de interesse
- Isso será expresso em termos de **probabilidades**
- Vamos considerar que nos medimos esse número repetidamente e queremos saber com qual frequência relativa certos valores de probabilidade são obtidos

# Moléculas de gás em uma caixa

- O resultado pode ser obtido imaginando-se uma sucessão de diferentes caixas (iguais), em que as partículas foram colocadas de forma aleatória
- Podemos contar o número de moléculas no volume de interesse de cada caixa
- Esta coleção de caixas semelhantes é chamado de um *ensemble* (conjunto)
- O conceito de ensembles de sistemas semelhantes será fundamental para as ideias deste capítulo

# Moléculas de gás em uma caixa

- Vamos imaginar um conjunto (ensemble) de caixas, cada uma dividida na metade (Fig. 3.1). Queremos saber quantas vezes um determinado número partículas encontra-se na metade esquerda
- Se apenas uma partícula estiver numa caixa ( $N = 1$ ), há apenas dois casos distintos: à esquerda (L) ou à direita (R)
- Cada caso é igualmente provável, uma vez que nada distingue uma metade da caixa da outra. Se  $n$  é o número de partículas na metade esquerda, então, caso L tenha  $n = 1$ , R terá  $n = 0$

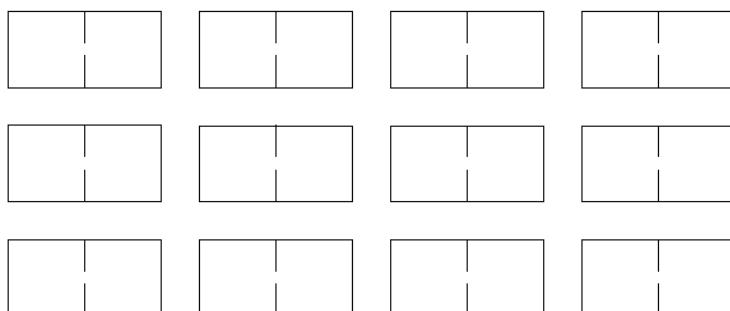


FIGURE 3.1. An ensemble of boxes, each divided in half by an imaginary partition.

# Moléculas de gás em uma caixa

- A probabilidade de se ter um dado valor de  $n$  é definido como

$$P = \frac{\text{no. de sistemas no ensemble no qual é encontrado } n}{\text{no. total de sistemas}}$$

- Isto vale quando o no. total de sistemas é muito grande
- No exemplo, apenas dois valores de valores de  $n$  são possíveis, 0 ou 1, e cada um corresponde a uma das configurações são igualmente possíveis,  $P(0) = 0,5$ ,  $P(1) = 0,5$
- A soma das probabilidades é 1
- Recapitulando:  $n$  é o número de moléculas na metade esquerda da caixa, e  $N$  é o número total de moléculas em toda a caixa
- Como  $N$  pode variar, vamos chamar a probabilidade de  $P(n; N)$

# Moléculas de gás em uma caixa

- Seja agora  $n=2$ . Os possíveis resultados de  $P(n; 2)$  são:

Molecule 1	Molecule 2	$n$	$P(n; 2)$
R	R	0	$\frac{1}{4}$
R	L	1	$\frac{1}{2}$
L	R	1	$\frac{1}{2}$
L	L	2	$\frac{1}{4}$

- No caso em que  $n=3$ ,  $P(n; 3)$  é dado por:

Molecule 1	Molecule 2	Molecule 3	$n$	$P(n; 3)$
R	R	R	0	$\frac{1}{8}$
R	R	L	1	
R	L	R	1	$\frac{3}{8}$
L	R	R	1	
L	L	R	2	
L	R	L	2	$\frac{3}{8}$
R	L	L	2	
L	L	L	3	$\frac{1}{8}$

# Moléculas de gás em uma caixa

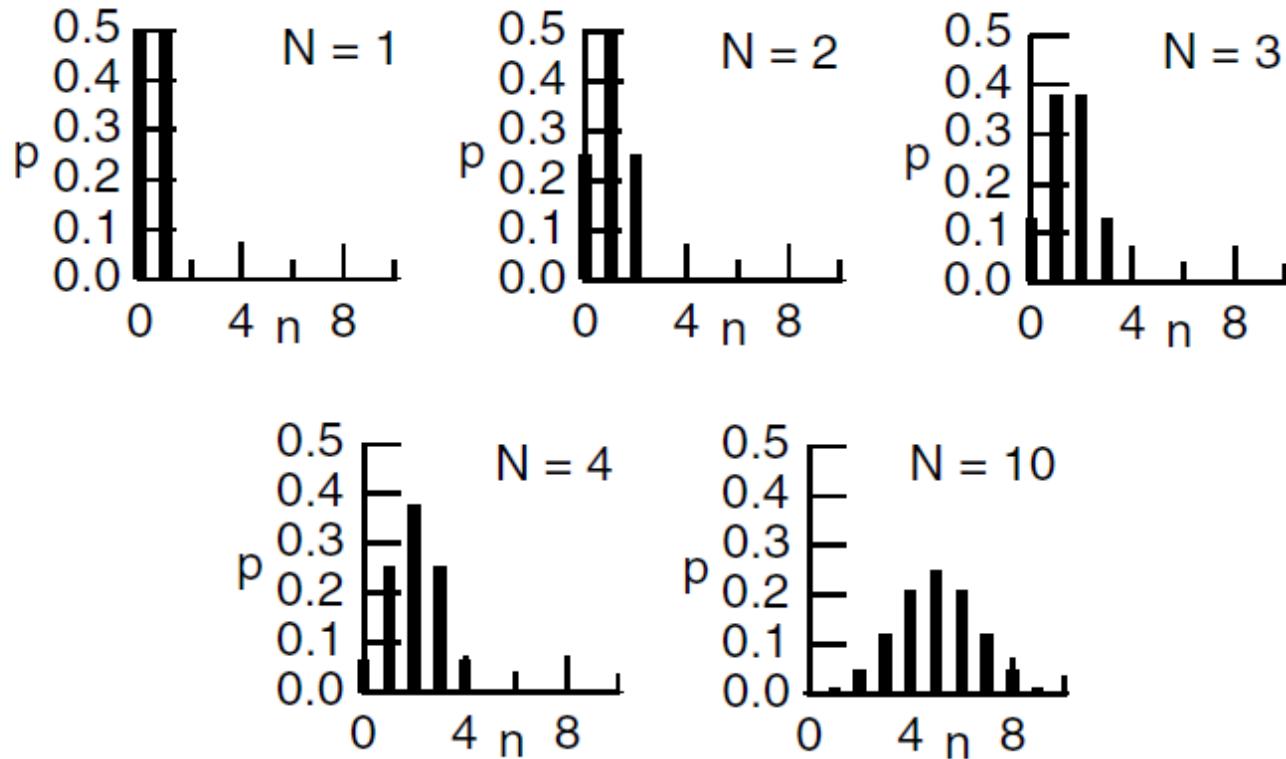


FIGURE 3.2. Histograms of  $P(n; N)$  for different values of  $N$ .

# Moléculas de gás em uma caixa

- Vamos considerar agora um caso mais geral
- Cada caixa está dividida em dois volumes,  $v$  e  $v'$ , com volume total  $V = v + v'$ 
  - Vamos chamar  $P$  a probabilidade de que uma partícula só esteja no volume  $v$ . A probabilidade de que a partícula esteja no restante da caixa,  $v'$ , é  $q$
- Dessa forma, temos  $p + q = 1$  
$$p = \frac{v}{V}$$
- Para  $N$  partículas, se  $n$  delas estão em  $v$  e  $n' = N - n$  estão em  $v'$ , a probabilidade disso acontecer é dada pela distribuição binomial de probabilidades (Apêndice H):

$$P(n; N) = P(n; N, p) = \frac{N!}{n! (N - n)!} p^n (1 - p)^{N-n}$$

- Ver na tabela a seguir  $P(n; 10)$ : próximo slide

# Moléculas de gás em uma caixa

TABLE 3.2. Calculation of  $P(n; 10)$  using the binomial probability distribution. Note that  $0!=1$ .

$$P(0; 10) = \frac{10!}{0!10!} \left(\frac{1}{2}\right)^0 \left(\frac{1}{2}\right)^{10} = \left(\frac{1}{2}\right)^{10} = 0.001$$

$$P(1; 10) = \frac{10!}{1!9!} \left(\frac{1}{2}\right)^1 \left(\frac{1}{2}\right)^9 = 10 \left(\frac{1}{2}\right)^{10} = 0.010$$

$$P(2; 10) = \frac{10!}{2!8!} \left(\frac{1}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{2}\right)^8 = 45 \left(\frac{1}{2}\right)^{10} = 0.044$$

$$P(3; 10) = \frac{10!}{3!7!} \left(\frac{1}{2}\right)^3 \left(\frac{1}{2}\right)^7 = 120 \left(\frac{1}{2}\right)^{10} = 0.117$$

$$P(4; 10) = \frac{10!}{4!6!} \left(\frac{1}{2}\right)^4 \left(\frac{1}{2}\right)^6 = 210 \left(\frac{1}{2}\right)^{10} = 0.205$$

$$P(5; 10) = \frac{10!}{5!5!} \left(\frac{1}{2}\right)^5 \left(\frac{1}{2}\right)^5 = 252 \left(\frac{1}{2}\right)^{10} = 0.246$$

$$P(6; 10) = \frac{10!}{6!4!} \left(\frac{1}{2}\right)^6 \left(\frac{1}{2}\right)^4 = 210 \left(\frac{1}{2}\right)^{10} = 0.205$$

$$P(7; 10) = \frac{10!}{7!3!} \left(\frac{1}{2}\right)^7 \left(\frac{1}{2}\right)^3 = 120 \left(\frac{1}{2}\right)^{10} = 0.117$$

$$P(8; 10) = \frac{10!}{8!2!} \left(\frac{1}{2}\right)^8 \left(\frac{1}{2}\right)^2 = 45 \left(\frac{1}{2}\right)^{10} = 0.044$$

$$P(9; 10) = \frac{10!}{9!1!} \left(\frac{1}{2}\right)^9 \left(\frac{1}{2}\right)^1 = 10 \left(\frac{1}{2}\right)^{10} = 0.010$$

$$P(10; 10) = \frac{10!}{10!0!} \left(\frac{1}{2}\right)^{10} \left(\frac{1}{2}\right)^0 = \left(\frac{1}{2}\right)^{10} = 0.001$$

Se  $N = 10$  e medimos o número de moléculas na metade esquerda muitas vezes, encontramos  $n = 5$  apenas cerca de 25% do tempo

Por outro lado, encontramos que  $n = 4, 5$ , ou  $6$  cerca de 65% do tempo, enquanto que  $n = 3, 4, 5, 6$ , ou  $7$  em 90% do tempo

# Microestados e Macroestados

- Se sabemos o "suficiente" sobre as propriedades detalhadas (p.ex. posição e momento) de cada partícula de um sistema, dizemos que o **microestado** do sistema está especificado
- Para saber o **macroestado** do sistema, precisamos de menos informação
  - Em um gás ideal, por exemplo, o macroestado seria definido pelo conhecimento do número de moléculas, volume, pressão, temperatura ou energia total
- Normalmente, existem muitos microestados correspondentes a macroestado
- Considere, por exemplo, as moléculas na caixa

# Microestados e Macroestados

- Outro exemplo: quarto de brinquedos (arrumado e bagunçado)
- Há muitos mais microestados correspondentes ao macroestado "bagunçado" do que há correspondentes ao macroestado "arrumado"
- As crianças tendem a considerar qualquer microestado como igualmente satisfatório; as chances de espontaneamente encontrar o macroestado "arrumado" são relativamente pequenas
- Situação em que  $P$  é pequena: **ordenada ou não aleatória**
- Situação em que  $P$  é grande: **desordenada ou aleatória**
- O macroestado "bagunçado" é mais provável que o macroestado "arrumado" e é desordenado ou aleatório

# Microestados e Macroestados

- A mesma ideia pode ser aplicada a uma caixa de moléculas de gás
- Inicialmente, as moléculas são mantidas na metade esquerda da caixa por uma divisória
- Se a divisória é subitamente removida, um grande número de microestados adicionais tornam-se disponíveis, de repente, para as moléculas
- Um macroestado em que as moléculas estivessem na metade esquerda da caixa sem a divisória é muito improvável ou altamente ordenado

# Microestados e Macroestados

- Logo após a divisória da caixa ser removida, a situação era muito ordenada
- O sistema espontaneamente evolui para uma situação muito mais aleatória em que quase metade das moléculas esteja em cada metade da caixa (Fig. 3.4 (a))
- Quando a média dos parâmetros macroscópicos não se altera com o tempo, dizemos que o sistema está num **estado de equilíbrio**
- A Figura 3.4 (b) mostra o sistema movendo-se para o estado de equilíbrio após a remoção da divisória

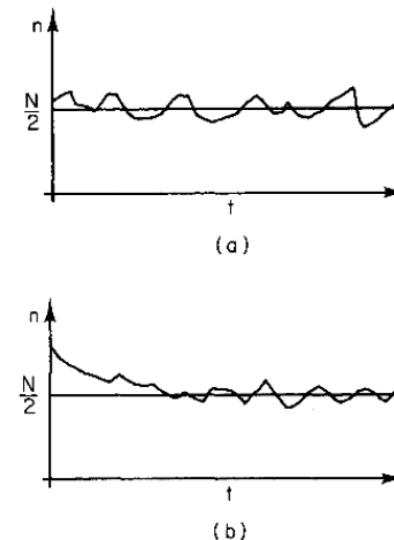


FIGURE 3.4. (a) Fluctuations of  $n$  about  $N/2$ . (b) The approach of the system to the equilibrium state after the partition is removed.

# Microestados e Macroestados

- Um estado de equilíbrio é caracterizado por parâmetros macroscópicos cujos **valores médios permanecem constantes com tempo**, embora os parâmetros possam oscilar em torno do valor médio
- Ele é o mais aleatório (isto é, o mais provável) macroestado possível sob as condições prescritas
- É mais fácil especificar o microestado de um sistema usando a mecânica quântica que a mecânica clássica
- Quando a energia de uma partícula individual de um sistema (p. ex. uma das moléculas da caixa) é medida com uma exatidão suficiente, apenas determinados valores discretos de energia podem ocorrer
- Os valores permitidos de energia são chamados os **níveis de energia** (exemplo: as linhas espectrais dos átomos)

# Microestados e Macroestados

- Uma partícula numa caixa tem um conjunto de níveis de energia determinado pelo tamanho e forma da caixa
- Em comparação com as medições macroscópicas de energia, estes níveis são muito próximos
- A partícula pode estar em qualquer um desses níveis, que são especificados por um conjunto de números quânticos
- Se a partícula se move em 3D, três números quânticos são necessários para especificar o nível de energia
- Se existem  $N$  partículas, será necessário especificar três números quânticos para cada partícula ou  $3N$  números no total

# Microestados e Macroestados

- O número total de números quânticos necessário para especificar o estado de todas as partículas do sistema é chamado o **número de graus de liberdade** do sistema,  $f$
- Um microestado de um sistema é especificado se todos os números quânticos de todas as partículas no sistema são especificados
- Na maior parte deste capítulo, não vai ser necessário considerar os níveis de energia em detalhes
- O fato importante é que cada partícula tem um sistema de níveis de energia discretos, e um microestado é especificado se o nível de energia ocupado por cada partícula é conhecido

# A energia de um sistema: A Primeira Lei da Termodinâmica

- A Fig. 3.5 mostra alguns níveis de energia ocupados por algumas partículas em um sistema
  - A energia total do sistema é  $U$ , a soma da energia de cada partícula
  - Assume-se que todas as partículas sejam iguais e que não interagem muito entre si
  - Cada partícula tem o mesmo conjunto de níveis de energia e a presença de outras partículas não afeta isso
- Nesse caso, podemos dizer que há um certo conjunto de níveis de energia do sistema, e que cada um dos níveis podem ser ocupado por qualquer número de partículas
- A energia do nível  $i$ , ocupado ou não, será chamada  $u_i$
- Para o exemplo da Fig. 3.5, a energia total é

$$U = 2u_{23} + u_{25} + u_{26} + 3u_{28}$$

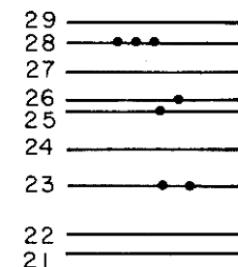


FIGURE 3.5. A few of the energy levels in a system. If a particle has a particular energy, a dot is drawn on the level. More than one particle in this system can have the same quantum numbers.

# A energia de um sistema: A Primeira Lei da Termodinâmica

- Suponha que um sistema seja isolado, de modo que não ganha ou perde energia
- As partículas do sistema podem trocar energia e mover-se para níveis de energia diferentes, desde que o total de energia não seja alterado
- Portanto, o número de partículas ocupando cada nível de energia pode mudar, contanto que a energia total permaneça constante
- Para um sistema em equilíbrio, o número médio de partículas em cada nível não muda com o tempo
- Existem duas maneiras em que o total de energia de um sistema pode mudar: pode ser realizado trabalho no sistema pelo ambiente, ou calor pode fluir do ambiente para o sistema

# A energia de um sistema: A Primeira Lei da Termodinâmica

- Vamos especificar brevemente o significado de trabalho e calor em termos dos níveis de energia do sistema
- Primeiro, vamos definir as convenções de sinal a eles associados. É usual definir  $Q$  como sendo o fluxo de calor para dentro de um sistema. Se nenhum trabalho é feito, a mudança de energia no sistema é

$$\Delta U = Q$$

- Costuma-se também chamar  $W$  o trabalho feito pelo sistema sobre o meio. Quando  $W$  é positivo, energia flui do sistema para o ambiente. Se isso não for acompanhado de fluxo de calor, a variação de energia do sistema é

$$\Delta U = -W$$

# A energia de um sistema: A Primeira Lei da Termodinâmica

- De modo mais geral, a energia de um sistema pode variar tanto pelo trabalho realizado pelo sistema como pelo fluxo de calor para o sistema
- A conservação de energia nesse caso é chamado de Primeira Lei da Termodinâmica:

$$\Delta U = Q - W$$

# A energia de um sistema: A Primeira Lei da Termodinâmica

- As posições dos níveis de energia de um sistema são determinadas por algumas propriedades macroscópicas do sistema
- Para um gás de partículas em uma caixa, por exemplo, as posições dos níveis são determinadas pelo tamanho e pela forma da caixa. Para partículas carregadas em um campo elétrico, as posições dos níveis são determinadas pelo campo elétrico
- Se os parâmetros macroscópicos que determinam as posições dos níveis de energia não são alterados, a única maneira para alterar o total de energia de um sistema é a de alterar a número médio de partículas que ocupam cada nível de energia, como na Fig. 3.6
- A mudança de energia apresentada neste exemplo é chamada de **fluxo de calor**

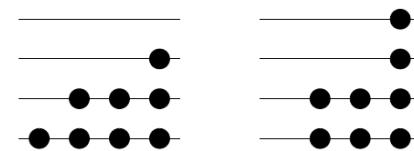


FIGURE 3.6. No work is done on the system, but heat is added. The positions of the levels do not change; their average population does change.

# A energia de um sistema: A Primeira Lei da Termodinâmica

- O trabalho está associado com a mudança macroscópica nos parâmetros (tais como volume) que determinam a posições dos níveis de energia
- Se os níveis de energia são deslocados ao se realizar trabalho, mas sem fluxo de calor, a alteração é denominada **adiabática**. Uma transformação adiabática é mostrada na Fig. 3.7
- Em geral, há também um deslocamento das populações dos níveis em uma transformação adiabática: a ocupação média de cada nível pode ser calculada usando-se o fator de Boltzmann (Seção 3.10). Não há nenhum fluxo de calor, mas o trabalho é feito em ou através do sistema, e a sua energia varia

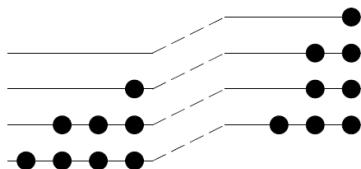


FIGURE 3.7. Work is done on the system, but no heat flows.  
Each level has been shifted to a higher energy.

# A energia de um sistema: A Primeira Lei da Termodinâmica

- Resumindo: o fluxo de calor puro envolve uma mudança no número médio de partículas em cada um dos níveis, sem uma mudança nas posições dos níveis.
- Trabalho envolve uma mudança nos parâmetros macroscópicos, que muda as posições de, pelo menos, alguns dos níveis de energia.
- Em geral, isto significa que existe também uma mudança na população média de cada nível
- A mudança de energia mais geral de um sistema envolve tanto trabalho e fluxo de calor. Nesse caso, a variação total de energia é a soma das alterações devida ao trabalho e ao fluxo de calor

# A energia de um sistema: A Primeira Lei da Termodinâmica

- É habitual usar os símbolos da Fig. 3.8 para descrever a forma como o sistema pode interagir com os arredores. Uma caixa de parede dupla significa que não há fluxos de calor e os processos que ocorrem são adiabáticos. Isto é mostrado na Fig. 3.8 (a).
- Se o trabalho pode ser feito no sistema, um pistão é mostrado como na Fig. 3.8 (b)
- Se o calor pode fluir para ou a partir do sistema, uma única parede é usada como na Fig. 3.8 (c)

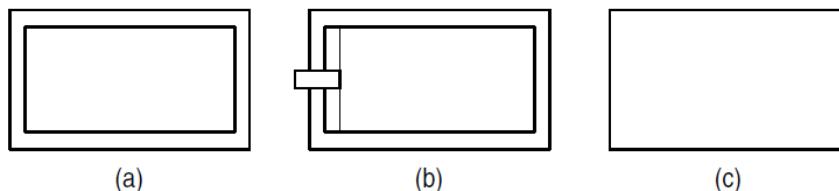


FIGURE 3.8. Symbols used to indicate various types of isolation in a system. (a) This system is completely isolated. (b) There is no heat flow through the double wall, but work can be done (symbolized by a piston). (c) No work can be done, but there can be heat flow through the single wall.

# Ensembles e Postulados Básicos

- Pontos que vamos considerar daqui para frente:
  - O postulado de que diz que, quando um sistema está em equilíbrio, cada microestado é igualmente provável
  - O conceito de que, quando energia, volume ou o número de partículas de um sistema aumenta, o número de microestados disponível para o sistema também aumenta
- Vamos obter os seguintes resultados:
  - Calor flui de um sistema para outro, em contato térmico, até que as suas temperaturas sejam as mesmas;
  - Se os volumes podem variar, isso vai acontecer até que as pressões sejam iguais;
  - Os sistemas em contato trocam partículas até que os seus potenciais químicos sejam os mesmos
- Outros pontos que veremos:
  - o conceito de entropia,
  - o fator de Boltzmann,
  - o teorema de equipartição de energia,
  - e o conceito de energia livre de Gibbs

# Ensembles e Postulados Básicos

- O microestado de um sistema é determinado pela especificação dos números quânticos de cada partícula no sistema
  - O número total de números quânticos é o número de graus de liberdade
- O macroestado de um sistema é determinado especificando-se duas coisas:
  1. Todos os parâmetros externos (tais como o volume de uma caixa de gás ou campo elétrico ou magnético externos) do qual as posições dos níveis de energia dependem
  2. A energia total do sistema,  $U$
- Duas restrições:
  - Os parâmetros externos determinam um conjunto de níveis de energia para as partículas do sistema
  - A energia total determina quais níveis de energia são acessíveis ao sistema

# Ensembles e Postulados Básicos

- Vamos imaginar um conjunto de sistemas "idênticos"
  - Esses sistemas são idênticos no sentido de que todos eles estão no mesmo macroestado
- Diferentes sistemas dentro desse conjunto estarão em diferentes microestados
- "Congelando" todos os sistemas do conjunto em dado instante, podemos examinar em que microestado cada um está
- Pode-se, então, determinar a probabilidade de que um sistema no conjunto esteja em um microestado  $i$ :

$$P(\text{de estar no microestado } i) = \frac{\text{no. de sistemas no microestado } i}{\text{no. total de sistemas no ensemble}}$$

# Ensembles e Postulados Básicos

- Se "descongelarmos" todos os sistemas do ensemble, deixando as partículas se moverem, as probabilidades i podem mudar com o tempo
  - Por exemplo, um conjunto de partículas numa caixa com ou sem uma divisória
- Vamos propor agora **dois postulados básicos** sobre os sistemas no ensemble
  1. Se um sistema isolado (na verdade, um conjunto de sistemas isolados) encontra-se com igual probabilidade em cada um dos seus microestados acessíveis, então ele está em equilíbrio. Por outro lado, se o sistema está em equilíbrio, ele se encontra com igual probabilidade em cada um dos seus microestados
  2. Se o sistema não está em equilíbrio, ele tende a mudar com tempo até que entre em equilíbrio. Portanto, o estado de equilíbrio é o estado mais aleatório e o mais provável
- Daqui para frente, vamos tratar de sistemas em equilíbrio

# Ensembles e Postulados Básicos

- Vamos considerar uma certa variável  $x$ , que pode assumir diferentes valores
  - P.ex.: a pressão de um gás, o número de moléculas de gás numa caixa ou a energia que cada moléculas tem
  - Para cada valor de  $x$ , haverá uma certa quantidade de microestados em que o sistema poderia estar, que seja consistente com o valor de  $x$
  - Haverá também um certo número total de microestados em que o sistema pode estar, que seja consistente com a sua preparação inicial
- Notação:
  - Vamos usar  $\Omega$  para identificar o número de microestados: o número total de microestados acessíveis (para todos os valores possíveis de  $x$ ) é  $\Omega$
  - O número de microestados para o qual  $x$  assume um valor específico é  $\Omega_x$
  - A partir do primeiro postulado, pode-se dizer que a probabilidade de que a variável tenha um valor  $x$  quando o sistema está em equilíbrio é

$$P_x = \frac{\Omega_x}{\Omega}. \quad (3.6)$$

# Equilíbrio Térmico

- Um sistema que nunca interage com o ambiente é uma idealização
  - As paredes adiabáticas da Fig. 3.8 (a) não podem nunca ser completamente realizadas
  - Contudo, vamos considerar dois sistemas que podem trocar calor, trabalho, ou partículas, mas que, em conjunto, estão isolados do resto do universo
- A Fig. 3.9 mostra os dois sistemas,  $A$  e  $A'$ , isolados do resto do universo, sendo  $A^*$  o sistema total
- Número total de partículas:  $N^* = N + N'$ 
  - (por ora,  $N$  e  $N'$  são fixos)
- Energia total:  $U^* = U + U'$ 
  - Os dois sistemas podem trocar energia através do fluxo de calor, de modo que  $U$  e  $U'$  podem variar, desde que a sua soma permaneça constante

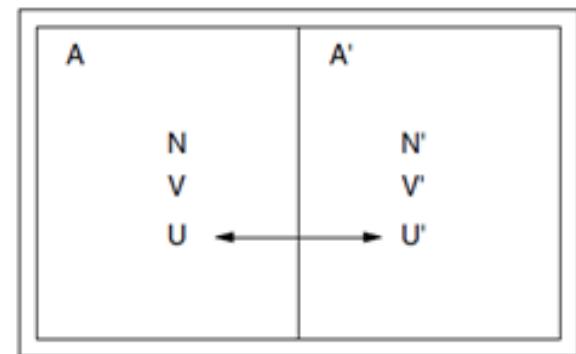


FIGURE 3.9

# Equilíbrio Térmico

- O número de microestados acessível ao sistema total é  $\Omega^*$ 
  - Foi dada originalmente ao sistema combinado uma energia total  $U^*$  (antes de ser isolado do resto do universo)
  - A barreira entre  $A$  e  $A'$  impede troca de partículas ou de trabalho
- O número total de microestados depende da quantidade de energia em cada sistema: quando um sistema  $A$  tem energia  $U$ , o número total de microestados é  $\Omega^*(U)$ 
  - Existem muitos microestados acessíveis ao sistema, com  $U$  e  $U'$  assumindo diferentes valores, desde  $U^* = U + U'$
  - Seja  $\Omega_{\text{tot}}^*$  o número total de microestados, incluindo todos os valores possíveis de  $U$
  - Então, de acordo com o postulado, a probabilidade de encontrar um sistema com energia  $U$  é

$$P(U) = \frac{\Omega^*(U)}{\Omega_{\text{tot}}^*} = C \Omega^*(U). \quad (3.7)$$

- $C = 1 / \Omega_{\text{tot}}^*$  é uma constante (independente de  $U$ )

# Equilíbrio Térmico

- Para entender melhor a Eq. 3.7, considere o seguinte exemplo:
  - Os sistemas  $A$  e  $A'$  consistem, cada um, de duas partículas, e os níveis de energia de cada partícula são  $u$ ,  $2u$ ,  $3u$ , e assim por diante
  - A energia total disponível para o sistema combinado é  $U^* = 10u$ .
  - A menor energia possível para o sistema  $A$  é  $U = 2u$ : ambas as partículas com energia  $u$
  - Se  $U = 3u$ , então existem dois estados em  $A$ : em um, uma partícula tem energia  $u$  e a outra,  $2u$ ; no segundo estado, as partículas são invertidas
  - Vamos chamar estes estados de  $(u, 2u)$  e  $(2u, u)$
  - Para  $U = 4u$ , há três possibilidades:  $(u, 3u)$ ,  $(2u, 2u)$  e  $(3u, u)$
  - Em geral, se  $U = nu$ , existem  $n-1$  estados, correspondentes à primeira partícula possuindo energia  $u, 2u, 3u, \dots, (n-1)u$
- Examine a Tabela 3.3 (próximo slide)

# Equilíbrio Térmico

- Vamos agora considerar  $\Omega^*$  em mais detalhes
  - Se existem dois microestados disponíveis para o sistema  $A$  e 6 disponíveis para o sistema  $A^*$ , existem  $2 \times 6 = 12$  estados disponíveis ao sistema total
  - $\Omega^* = \Omega\Omega'$  também é dada na Tabela 3.3

TABLE 3.3. An example of two systems that can exchange heat energy. The total energy is  $U^* = 10u$ . Each system contains two particles for which the energy levels are  $u, 2u, 3u$ , etc.

System $A$		System $A'$		System $A^*$
$U$	$\Omega$	$U'$	$\Omega'$	$\Omega^*$
$2u$	1	$8u$	7	7
$3u$	2	$7u$	6	12
$4u$	3	$6u$	5	15
$5u$	4	$5u$	4	16
$6u$	5	$4u$	3	15
$7u$	6	$3u$	2	12
$8u$	7	$2u$	1	7
				$\Omega_{\text{tot}}^* = 84$

# Equilíbrio Térmico

- Em geral, o número de microestados do sistema total é o produto do número de microestados de cada subsistema:

$$\Omega^*(U) = \Omega(U) \Omega'(U'). \quad (3.8)$$

- Para o exemplo em questão, há um total de 84 microestados acessíveis ao sistema quando  $U^*=10u$ 
  - Pela Eq. 3.7, vemos que dado que cada microestado, pelo postulado, é igualmente provável, a probabilidade de que a energia de um sistema seja  $3u$  é  $12/84 = 0,14$ .
  - O estado mais provável do sistema combinado é aquele para o qual  $A$  e  $A'$  ambos têm energia  $5u$

# Equilíbrio Térmico

- Próxima questão: Como  $\Omega$  e  $\Omega'$  dependem da energia no caso geral?
  - No exemplo, é proporcional a  $U$
  - Para três partículas, pode-se mostrar que  $\Omega$  aumenta com  $U^2$  (veja o Problema 15)
- Em geral, quanto mais partículas há em um sistema, mais rapidamente  $\Omega$  aumenta com  $U$
- Para um sistema com um grande número de partículas, *aumentando a energia, aumenta-se drasticamente o número de microestados acessível ao sistema*
  - À medida que mais energia é dada ao sistema  $A$  e  $\Omega(U)$  aumenta, há menos energia disponível para o sistema de  $A'$  e  $\Omega'(U')$  diminui
  - O produto  $\Omega^* = \Omega\Omega'$  passa por um máximo para um certo valor de  $U$ : este valor de  $U$ , portanto, é o mais provável

# Equilíbrio Térmico

- Os aspectos mencionados no slide anterior são mostrados na Fig. 3.10, que assume que  $U$  e  $\Omega$  são variáveis contínuas
  - Essa aproximação para o contínuo funciona bem para um grande número de partículas com níveis de energia muito pouco espaçados

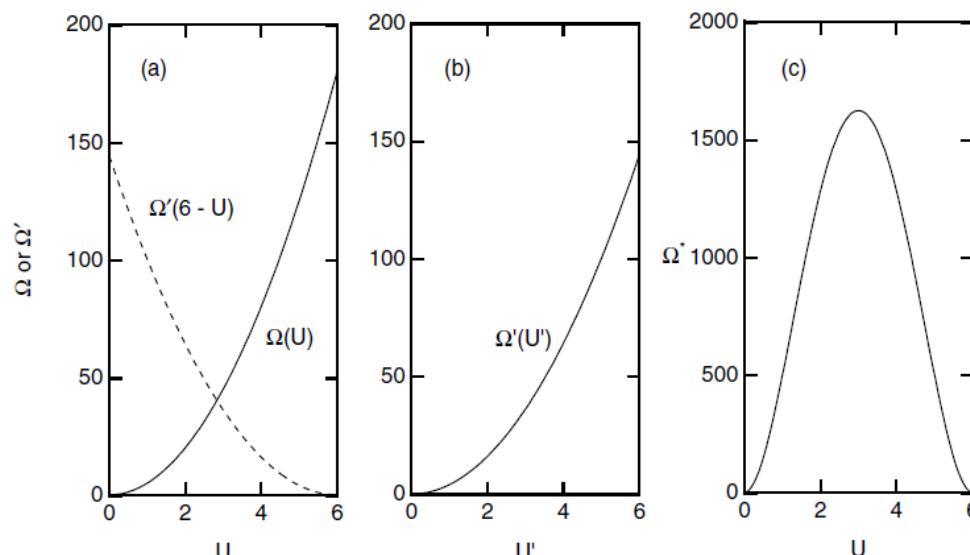


FIGURE 3.10. Example of the behavior of  $\Omega$ ,  $\Omega'$ , and  $\Omega^*$ . In this case, the values used are  $\Omega(U) = 5U^2$  and  $\Omega'(U') = 4(U')^2$ . (These functions give  $\Omega = 0$  when  $U = 0$ , which is not correct. But they are simple and behave properly at higher energies.) The total energy is 6, so only values of  $U$  between 0 and 6 are allowed. (a) Plot of  $\Omega(U)$ . The dashed line is  $\Omega'(6 - U)$ . (b) Plot of  $\Omega'(U')$ . (c) Plot of  $\Omega^* = \Omega\Omega'$ .

# Equilíbrio Térmico

- O valor mais provável de  $U$  é aquele para o qual  $P(U)$  é máximo
- Como  $P$  é proporcional a  $\Omega^*$ ,  $\Omega^*(U)$  também é máximo
- Logo, no valor mais provável de  $U$ , temos

$$\frac{d}{dU} [\Omega^*(U)] = 0 \quad (3.9)$$

- Usando a Eq. 3.8 e o fato de  $U + U' = U^*$ , podemos escrever

$$\Omega^*(U) = \Omega(U) \Omega'(U^* - U). \quad (3.10)$$

# Equilíbrio Térmico

- Usando 3.10, vamos calcular as derivadas:

$$\frac{d\Omega^*}{dU} = \frac{d\Omega}{dU} \Omega' + \Omega \frac{d\Omega'}{dU}$$

- Pela regra da cadeia:

$$\frac{d\Omega'}{dU} = \left( \frac{d\Omega'}{dU'} \right) \left( \frac{dU'}{dU} \right)$$

- Como  $U' = U^* - U$ ,  $dU'/dU = -1$ , portanto:

$$\frac{d\Omega^*}{dU} = \Omega' \frac{d\Omega}{dU} - \Omega \frac{d\Omega'}{dU'}. \quad (3.11)$$

- Fatorando:  $\frac{d\Omega^*}{dU} = \Omega \Omega' \left( \frac{1}{\Omega} \frac{d\Omega}{dU} - \frac{1}{\Omega'} \frac{d\Omega'}{dU'} \right).$  (3.12)

# Equilíbrio Térmico

- No equilíbrio, a Eq. 3.12 deve ser zero, por causa da Eq. 3.9
- Como o produto  $\Omega\Omega'$  não pode ser zero, conclui-se que o estado mais provável (ou estado de equilíbrio) implica que:

$$\frac{1}{\Omega} \frac{d\Omega}{dU} = \frac{1}{\Omega'} \frac{d\Omega'}{dU'}. \quad (3.13)$$

- Vamos introduzir agora  $\frac{1}{\tau} \equiv \frac{1}{\Omega} \frac{d\Omega}{dU}$

- A rigor, deveria ser:

$$\frac{1}{\tau} \equiv \frac{1}{\Omega} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial U} \right)_{N,V,\text{etc}}. \quad (3.14)$$

# Equilíbrio Térmico

- A quantidade  $\tau$  definida pela Eq. 3.14 depende apenas das variáveis de um sistema, o sistema A. Portanto, é uma propriedade desse sistema
  - O equilíbrio térmico ocorre quando  $\tau = \tau'$
  - Como  $\Omega$  é apenas um número, a Eq. 3.14 mostra que  $\tau$  tem dimensões de energia
- Os sistemas A e A', em contato térmico, estarão em equilíbrio (o estado de maior probabilidade) quando  $\tau = \tau'$
- Se um sistema quente é posto em contato com um sistema frio, o mais quente esfria e o mais frio esquenta. Os sistemas entram em equilíbrio quando estão ambos à mesma temperatura
- Isto sugere que  $\tau$  está, de algum modo, relacionada com a temperatura, mesmo que tenha dimensões de energia

# Equilíbrio Térmico

- Vamos propor (sem provar) a relação

$$\tau = k_B T. \quad (3.15)$$

- A constante de proporcionalidade  $k_B$  é chamada a constante de Boltzmann

# Entropia

- Usamos a ideia de que o número de microestados acessíveis a um sistema aumenta quando a energia do sistema aumenta, para desenvolver uma condição para equilíbrio térmico
- É usual trabalhar com o logaritmo natural do número de microestados, de forma que como  $\Omega^* = \Omega\Omega'$ , então:

$$\ln \Omega^* = \ln \Omega + \ln \Omega'. \quad (3.18)$$

- Agora, como  $\frac{d}{dx}(\ln y) = \frac{1}{y} \frac{dy}{dx}$  então a Eq. 3.14 pode ser escrita como

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\partial}{\partial U} (\ln \Omega). \quad (3.19)$$

# Entropia

- A entropia  $S$  é definida como

$$S = k_B \ln \Omega, \quad \Omega = e^{S/k_B}. \quad (3.20)$$

- Multiplicando ambos os lados de 3.19 por  $k_B$ , obtemos:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V,\text{etc.}} = \frac{k_B}{\tau} = \frac{1}{T}. \quad (3.21)$$

- A expressão acima representa uma propriedade fundamental da entropia, que justifica a definição de temperatura dada anteriormente, em 3.15
- Outra propriedade importante da entropia se obtém multiplicando ambos os membros da Eq. 3.18 por  $k_B$ :

$$S^* = S + S'. \quad (3.22)$$

# Entropia

- Uma terceira propriedade da entropia:  $S^*$  é máxima quando os sistemas  $A$  e  $A'$  estão em equilíbrio térmico
  - Isto decorre do fato de que  $\Omega^*$  é máximo no estado de equilíbrio, e que  $S^* = k_B \ln \Omega^*$  é logaritmo uma função monotônica
- Uma quarta propriedade: a variação de entropia em um sistema pode ser relacionada ao fluxo de calor para este sistema
  - A Eq. 3.21 mostra que, se ocorrer uma variação de energia no sistema quando  $N$  e os demais parâmetros que controlam o espaçamento entre os níveis de energia estão fixos, então

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V,\text{etc.}} dU = \left( \frac{dU}{T} \right)_{N,V,\text{etc.}}$$

- Mas, a variação de energia quando  $N$ ,  $V$  e quaisquer outros parâmetros estão fixos, é o fluxo de calor  $dQ$ . Portanto:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (3.23)$$

# O Fator de Boltzmann

- Seja um sistema  $A$  de uma única partícula em contato térmico com um grande sistema ou reservatório  $A'$ 
  - Transferir energia de  $A'$  para  $A$  diminui o número de microestados em  $A'$
  - O número de microestados em  $A$  pode mudar por um fator  $G$  (sobre o qual falaremos adiante) ou permanecer o mesmo
- Vamos colocar isso em termos quantitativos
  - Considere o sistema  $A$  quando ele tem duas energias diferentes,  $U_r$  e  $U_s$
  - A temperatura  $T'$  do reservatório  $A'$  mantém-se constante e ele tem muitos níveis de energia distribuídos quase continuamente
  - Seja  $\Omega'(U')$  o número de microestados em  $A'$  quando sua energia é  $U'$

# O Fator de Boltzmann

- A probabilidade relativa de que  $A$  tenha energia  $U_s$  comparada a ter energia  $U_r$  é dada pela relação entre o número total de microestados acessíveis para o sistema combinado:

$$\frac{P(U_s)}{P(U_r)} = \frac{\Omega^*(U = U_s)}{\Omega^*(U = U_r)} = \frac{\Omega(U_s) \Omega'(U^* - U_s)}{\Omega(U_r) \Omega'(U^* - U_r)}. \quad (3.24)$$

- Esta probabilidade é o produto de duas funções, uma que depende de  $A$  e outra que depende do reservatório  $A'$ :

$$G = \frac{\Omega(U_s)}{\Omega(U_r)},$$
$$R = \frac{\Omega'(U^* - U_s)}{\Omega'(U^* - U_r)}. \quad (3.25)$$

# O Fator de Boltzmann

- A razão R pode ser calculada através da Eq. 3.14
  - Como nem o volume nem o número de partículas varia, usamos a derivada convencional. Assim, em termos da temperatura do reservatório, podemos escrever

$$\frac{1}{\Omega'} \left( \frac{d\Omega'}{dU'} \right) = \frac{1}{k_B T'}, \quad \frac{d\Omega'}{dU'} = \left( \frac{1}{k_B T'} \right) \Omega'. \quad (3.26)$$

- Como T' é constante, podemos integrar a expressão anterior

$$\Omega'(U') = \text{const} \times e^{U'/k_B T'}$$

- Portanto, a razão R é

$$\begin{aligned} R &= \frac{\text{const} \times e^{(U^* - U_s)/k_B T'}}{\text{const} \times e^{(U^* - U_r)/k_B T'}} \\ &= e^{-(U_s - U_r)/k_B T}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

- A razão acima é o **fator de Boltzmann**
  - Ele dá o fator pelo qual o número de microestados diminui no reservatório quando este fornece uma energia  $U_s - U_r$  para o sistema A

# O Fator de Boltzmann

- A probabilidade relativa de se encontrar o sistema A com energia  $U_r$  ou  $U_s$  é dada por

$$\frac{P(U_s)}{P(U_r)} = G e^{-(U_s - U_r)/k_B T} = \left[ \frac{\Omega(U_s)}{\Omega(U_r)} \right] e^{-(U_s - U_r)/k_B T} \quad (3.28)$$

- O fator exponencial de Boltzmann é uma propriedade do reservatório
- $G$  é chamado de **fator de densidade de estados**. É uma propriedade do sistema
- Se A é um sistema de um único átomo com níveis de energia discretos e queremos saber a probabilidade relativa de que o átomo tenha um determinado valor da sua energia permitida,  $G$  pode ser a unidade
- Em outros casos, pode haver dois ou mais conjuntos de números quânticos correspondentes à mesma energia, aquilo que é chamado **degenerescência**
- Neste caso,  $G$  pode ser um número pequeno e precisaríamos saber mais detalhes para calculá-lo

# A Equação de Nernst

- A equação de Nernst é um exemplo do fator de Boltzmann
  - É amplamente usada em fisiologia para relacionar a concentração de íons de cada lado de uma membrana à diferença de potencial entre os lados da membrana
- Suponha que certos íons possam passar facilmente através de uma membrana
  - Se a membrana tem uma diferença de potencial elétrico (ddp), os íons terão energias diferentes em cada um dos lados da membrana
  - Como resultado, na situação de equilíbrio, haverá diferentes concentrações
- A razão da probabilidade de se encontrar um íon em cada lado da membrana é dada pela razão das concentrações nesses dois lados:

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{P(2)}{P(1)}$$

# A Equação de Nernst

- A energia total de um íon é sua energia cinética mais sua energia potencial:  $U = E_k + E_p$ 
  - O potencial elétrico  $v$  e a energia potencial estão relacionados por  $E_p = zev$

- A razão de concentração é dada pelo fator de Boltzmann, Eq. 3.28:

$$\frac{C_2}{C_1} = \left[ \frac{\Omega(2)}{\Omega(1)} \right] e^{-(U_2 - U_1)/k_B T}. \quad (3.29)$$

- Vamos ver como avaliar a quantidade entre colchetes, que é a razão entre o número de microestados disponíveis para o íon em cada lado da membrana
  - A concentração é o número de íons por unidade de volume e é proporcional à probabilidade um íon estar em um volume  $\Delta x \Delta y \Delta z$
  - Vamos admitir (sem prova) que, para uma partícula que pode se movimentar em 3D,  $\Omega(U)$  é  $a \Delta x \Delta y \Delta z$ , onde  $a$  é uma constante de proporcionalidade. Portanto

$$\frac{\Omega(2)}{\Omega(1)} = \frac{a \Delta x \Delta y \Delta z}{a \Delta x \Delta y \Delta z} = 1$$

# A Equação de Nernst

- Por outro lado, a diferença de energia é

$$U_2 - U_1 = E_k(2) - E_k(1) + ze(v_2 - v_1)$$

- Será mostrado adiante que a energia cinética média em ambos os lados da membrana é a mesma se a temperatura for a mesma. Sendo assim,

$$\frac{C_2}{C_1} = e^{-ze(v_2 - v_1)/k_B T}. \quad (3.30)$$

- Se a diferença de potencial é  $v_2 - v_1$ , então os íons estarão em equilíbrio, se a razão de concentração é dada pela Eq. 3.30
- Se isso não acontece, então os íons irão se mover através da membrana até que o equilíbrio seja atingido ou a ddp mude
- Se os íons são positivos e  $v_2 > v_1$ , então o expoente é negativo e  $C_2 < C_1$ . Se os íons são negativos, então  $C_2 > C_1$
- A diferença de concentração é explicada qualitativamente pela força elétrica no interior da membrana que causa a diferença de potencial
- Se  $v_2 > v_1$ , a força através da membrana sobre um íon positivo atua da região 2 para a região 1. Essa força retarda os íons positivos que se deslocam de 1 para 2 e acelera aqueles que se movem de 2 para 1. Assim, ela tende a aumentar  $C_1$

# A Equação de Nernst

- A equação de Nernst é obtida tomando logaritmos de ambos os lados da Eq. 3.30:

$$\ln \left( \frac{C_2}{C_1} \right) = -\frac{ze}{k_B T} (v_2 - v_1)$$

- Disso, resulta:  $v_2 - v_1 = \frac{k_B T}{ze} \ln \left( \frac{C_1}{C_2} \right)$

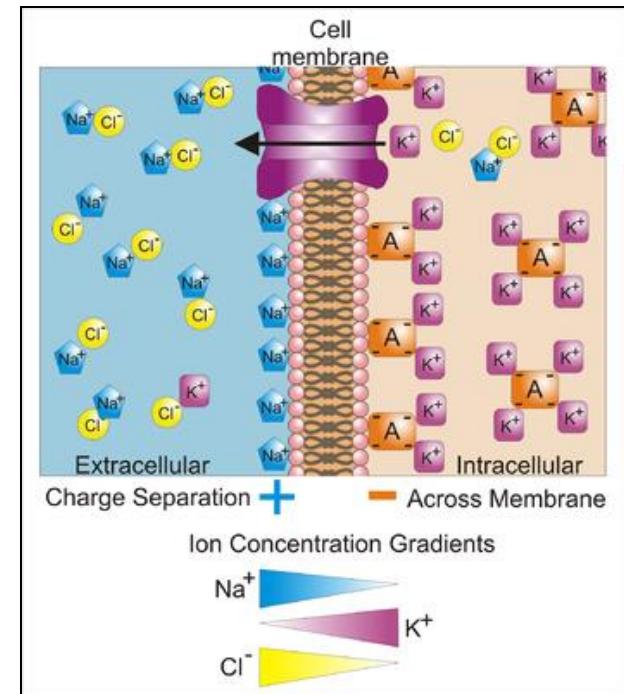
- Como  $N_A k_B = R = 8.31451 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . (3.31)

$$N_A e = F = 96485.31 \text{ C mol}^{-1}. \quad (3.32)$$

$$\frac{k_B T}{ze} = \frac{RT}{zF}. \quad (3.33)$$

- Dessa forma, obtemos a Equação de Nernst na sua forma usual:

$$v_2 - v_1 = \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{C_1}{C_2} \right), \quad (3.34)$$



# A variação de pressão na atmosfera

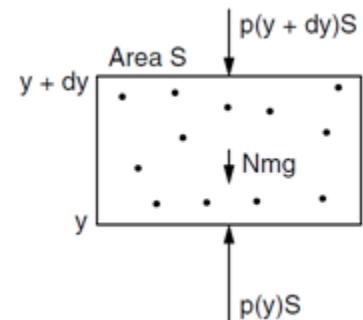
- A pressão atmosférica diminui com a altitude
  - Vamos ver como chegar ao fato de o número de partículas por unidade de volume é dado pelo fator de Boltzmann

$$C(y) = C(0)e^{-mgy/k_B T}. \quad (3.35)$$

- Vamos lembrar que, para um gás ideal:  $p = Nk_B T/V = Ck_B T$
- A condição de equilíbrio para forças exercidas conforme a figura abaixo é
$$p(y)S - p(y + dy)S - CSmg dy = 0.$$
- Como  $p(y) - p(y + dy) = -(dp/dy) dy$ , temos  $\left[ -\left(\frac{dp}{dy}\right) - Cgm \right] S dy = 0$
- Usando a lei dos gases ideais:  $-k_B T \frac{dC}{dy} - Cgm = 0$
- A equação acima pode ser escrita na forma abaixo,

$$\frac{dC}{dy} = -\frac{mg}{k_B T} C \quad (3.36)$$

- cuja solução é dada pela Eq. 3.35



# Equipartição de energia e Movimento Browniano

- Aplicação importante do fator de Boltzmann:
  - a energia cinética translacional média de uma partícula em contato térmico com um reservatório a temperatura  $T$  é  $k_B T/2$
- Este resultado é válido para partículas de qualquer massa: átomos, moléculas, grãos de pólen, etc
- Partículas mais pesadas têm uma velocidade menor, mas a mesma energia cinética média
  - Mesmo as partículas pesadas estão continuamente movendo-se com esta energia cinética média
- O movimento aleatório de partículas de pólen na água foi visto pela primeira vez pelo botânico, Robert Brown, em 1827
- Este movimento browniano será um tema importante no próximo capítulo

$$\overline{\left(\frac{p_x^2}{2m}\right)} = \frac{k_B T}{2}. \quad (3.38)$$

# Capacidade Térmica

- Considere um sistema para o qual flui uma quantidade de calor  $\Delta Q$ . Como consequência, em muitos casos, a temperatura sobe
- A capacidade térmica  $C$  do sistema é definida como

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (3.39)$$

- A capacidade térmica também depende de qualquer variação nos parâmetros macroscópicos que ocorra durante o fluxo de calor
- Lembremos que  $\Delta U = Q - W$
- Caso especial: **capacidade térmica a volume constante**,  $C_V$ 
  - Neste caso,  $W = pdV = 0$  e  $\Delta U = \Delta Q$ . Portanto:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (3.40)$$

# Capacidade Térmica

- Exemplo: capacidade térmica a volume constante do gás ideal monoatômico
- A energia cinética média de uma molécula de gás a temperatura  $T$ , movendo-se em três dimensões é de  $3/2 k_B T$
- A energia total de  $N$  moléculas é  $U = 3/2 N k_B T$
- Portanto, a volume constante, temos

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad C_V = \frac{3}{2} N_A k_B = \frac{3}{2} R$$

- As moléculas com dois ou mais átomos também podem ter energia rotacional e vibracional e a capacidade térmica é maior

# Equilíbrio quando as partículas podem ser trocadas: o potencial químico

- Como vimos, para dois sistemas que podem trocar calor, o estado mais provável (estado de equilíbrio) é aquele que em que o número total de microestados e a entropia total são máximos
  - Nessas condições, temos:

$$\frac{1}{\Omega} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial U} \right)_{N,V} = \frac{1}{\Omega'} \left( \frac{\partial \Omega'}{\partial U'} \right)_{N',V'}$$

- Isso equivale a  $T = T'$
- Isso equivale também a

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} = \left( \frac{\partial S'}{\partial U'} \right)_{N',V'}$$

# Equilíbrio quando as partículas podem ser trocadas: o potencial químico

- Vamos considerar agora o caso em que os sistemas podem trocar tanto energia (pelo fluxo de calor) como partículas
  - Diz-se que os sistemas estão em contato térmico e difusivo (Fig. 3.12)
  - O número de partículas em cada sistema não é fixo, mas a sua soma é constante:  $N + N' = N^*$

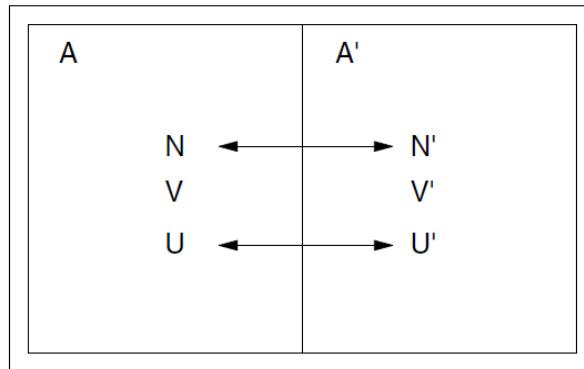


FIGURE 3.12. Two systems can exchange energy by heat flow and particles. The volume of each system remains fixed.

- O equilíbrio existirá para o estado mais provável, portanto haverá fluxo de calor até que as duas temperaturas sejam as mesmas e a Eq. 3.13 seja satisfeita

# Equilíbrio quando as partículas podem ser trocadas: o potencial químico

- No estado mais provável temos um máximo para  $\Omega^*$  ou  $S^*$  vs  $N$ 
  - Argumentos semelhantes aos usados na seção anterior com relação à troca de calor podem ser usados aqui para se obter a condição de equilíbrio

$$\frac{1}{\Omega} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial N} \right)_{U,V} = \frac{1}{\Omega'} \left( \frac{\partial \Omega'}{\partial N'} \right)_{U',V'} . \quad (3.43)$$

- Em termos de entropia, essa condição é expressa por:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = \left( \frac{\partial S'}{\partial N'} \right)_{U',V'} . \quad (3.44)$$

- Quanto ao contato térmico, a temperatura foi definida como a derivada de  $S$  com relação a  $U$ , de forma que, quando ocorre equilíbrio, temos  $T = T'$

# Equilíbrio quando as partículas podem ser trocadas: o potencial químico

- Uma quantidade análoga à temperatura, o **potencial químico**, é definida como

$$\mu \equiv -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}. \quad (3.45)$$

- Quando temos ambos, equilíbrio térmico e equilíbrio difusivo, observa-se que

$$T = T', \quad \mu = \mu'. \quad (3.46)$$

- Dois sistemas estão em equilíbrio térmico e difusivo quando têm a mesma temperatura e o mesmo potencial químico*

# Equilíbrio quando as partículas podem ser trocadas: o potencial químico

- Vamos considerar o que acontece com a entropia do sistema total se partículas são trocadas quando o sistema não está em equilíbrio
  - Sejam  $\Delta N$  e  $\Delta N'$  as variações no número de partículas em cada parte do sistema. A variação de entropia total é

$$\Delta S^* = \left( \frac{\partial S^*}{\partial N} \right) \Delta N = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right) \Delta N + \left( \frac{\partial S'}{\partial N'} \right) \Delta N'$$

- Usando a definição de potencial químico e o fato de que  $\Delta N' = -\Delta N$ , pode-se reescrever a expressão acima como

$$\Delta S^* = \left( -\frac{\mu}{T} \right) \Delta N - \left( -\frac{\mu'}{T'} \right) \Delta N.$$

- Se as temperaturas são iguais, isto implica que

$$\Delta S^* = \left( \frac{\mu' - \mu}{T} \right) \Delta N. \quad (3.47)$$

# Equilíbrio quando as partículas podem ser trocadas: o potencial químico

$$\Delta S^* = \left( \frac{\mu' - \mu}{T} \right) \Delta N. \quad (3.47)$$

- Vemos que a variação de entropia será zero para uma pequena transferência de partículas de um sistema para o outro se  $\mu = \mu'$
- Suponha agora que partículas fluem de  $A'$  para  $A$ , de modo que  $\Delta N$  seja positivo
  - Se  $\mu' > \mu$ , ou seja, se o potencial químico do  $A'$  é maior do que o de  $A$ , isso irá provocar um aumento da entropia do sistema combinado.
- *Se as partículas se movem de um sistema de maior potencial químico para um sistema de potencial químico menor, a entropia do sistema total aumenta*

# Potencial químico: dependência da concentração

- A variação do potencial químico de um gás ideal (ou de um soluto numa solução ideal) quando a concentração varia de  $C_0$  para  $C$  e ocorre uma variação na energia potencial é dada por:

$$\Delta\mu = k_B T \ln \left( \frac{C}{C_0} \right) + \Delta(\text{potential energy per particle}). \quad (3.48)$$

- Esta expressão será derivada mais adiante, na seção sobre o **Potencial Químico de uma Solução**

# Sistemas que podem trocar volume

- Até aqui, foram considerados dois sistemas que podem trocar energia ou partículas. Vamos considerar agora os sistemas mostrados na Fig. 3.13

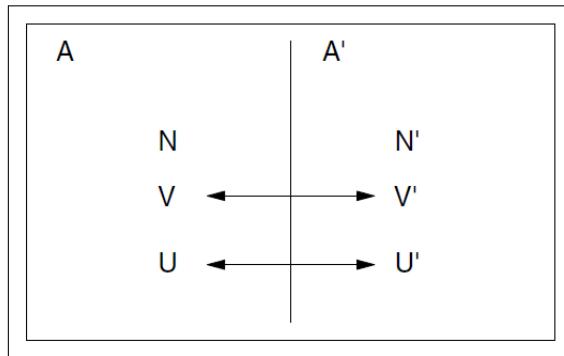


FIGURE 3.13. Two systems that can exchange volume are separated by a movable piston. Heat can also flow through the piston.

- Esses sistemas estão isolados do resto do universo
  - A linha vertical que os separa é um pistão que pode mover-se e conduzir calor, portanto energia e volume podem ser trocados entre os dois sistemas
  - O pistão evita que partículas sejam trocadas

# Sistemas que podem trocar volume

- Temos, para esses sistemas, as seguintes restrições:

$$V^* = V + V' \quad U^* = U + U'$$

- Portanto,  $dV = -dV'$  e  $dU = -dU'$
- **Condição de equilíbrio:** o número total de microestados e a entropia total são máximos. No caso da entropia:

$$\left(\frac{\partial S^*}{\partial U}\right)_{N,V} = 0, \quad \left(\frac{\partial S^*}{\partial V}\right)_{N,U} = 0$$

- Calculando conforme já foi feito, obtém-se

$$\left(\frac{\partial S^*}{\partial V}\right)_{N,U} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} + \left(\frac{\partial S'}{\partial V}\right)_{N,U} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} - \left(\frac{\partial S'}{\partial V'}\right)_{N',U'}$$

- O equilíbrio requer que  $T = T'$  (não há fluxo de calor)
- O pistão não irá se mover. Não haverá variação de volume quando:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} = \left(\frac{\partial S'}{\partial V'}\right)_{N',U'}. \quad (3.51)$$

# Sistemas que podem trocar volume

- Vejamos como calcular as derivadas do slide anterior
  - Para pequenas trocas de calor e de trabalho, temos  $dU = dQ - dW$
  - Nesse caso, trabalho significa variação de volume:  $dU = dQ - pdV$
  - Vimos anteriormente (Eq. 3.23) que:  $dQ = TdS$
  - Portanto,  $dU = TdS - pdV$
- A última expressão acima pode ser reescrita como:

$$dS = \left(\frac{1}{T}\right) dU + \left(\frac{p}{T}\right) dV. \quad (3.52)$$

- Em geral,  $S = S(U, V, N)$ . Mas, como  $N$  não pode variar, temos

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} dV. \quad (3.53)$$

- Comparando essas duas últimas expressões, temos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = \frac{1}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} = \frac{p}{T}. \quad (3.54)$$

## Sistemas que podem trocar volume

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} = \frac{p}{T}. \quad (3.54)$$

- A expressão acima permite obter a condição de equilíbrio quando há variação de volume
- Da Eq. 3.51, temos  $\frac{p}{T} = \frac{p'}{T'}$
- Portanto, o equilíbrio requer que  $T = T'$  e  $p = p'$ .  
$$p = p'. \quad (3.55)$$
- Ou seja, o pistão não se move quando as pressões são iguais em ambos os lados

# Variáveis Extensivas e Forças Generalizadas

- O número de microestados e a entropia de um sistema dependem do número de partículas, da energia total e das posições dos níveis de energia do sistema
- As posições dos níveis de energia dependem do volume e podem também depender de outros parâmetros macroscópicos
  - Por exemplo, elas podem depender do comprimento de uma fibra de músculo estirado ou de uma molécula de proteína.
  - Para partículas carregadas em um campo elétrico, elas dependem da carga
  - Para um filme fino, tal como o fluido de revestimento dos alvéolos dos pulmões, a entropia depende da área de superfície da película
- Número de partículas, energia, volume, carga elétrica, área de superfície e comprimento são todas **variáveis extensivas**
  - Se um sistema homogêneo é dividido em duas partes, o valor de uma variável extensiva para o sistema total (volume, carga, etc) é a soma dos valores de cada parte
- Uma variável extensiva geral será chamada  $x$

# Variáveis Extensivas e Forças Generalizadas

- Uma variação adiabática de energia é aquela em que nenhum calor flui para o ou a partir do sistema
  - A variação de energia ocorre devido ao trabalho feito sobre ou pelo sistema quando um parâmetro macroscópico varia, deslocando, pelo menos, alguns dos níveis de energia
  - Para cada variável extensiva  $x$  podemos definir uma força generalizada  $X$  tal que a variação da energia de um processo adiabático seja

$$dU = -dW = Xdx. \quad (3.56)$$

- Exemplos de variáveis extensivas e suas forças associadas são dados na tabela abaixo

TABLE 3.4. Examples of extensive variables and the generalized force associated with them.

$x$	$X$	$dU = -dW$
Volume $V$	-pressure $-p$	$-p dV$
Length $L$	Force $F$	$F dL$
Area $a$	Surface tension $\sigma$	$\sigma da$
Charge $q$	Potential $v$	$v dq$

## Relação Geral da Termodinâmica

- Suponha-se que um sistema tenha  $N$  partículas, energia total  $U$ , volume  $V$  e outros parâmetros macroscópicos  $x$  dos quais as posições dos níveis de energia podem depender
- O número de microestados  $e$ , portanto, a entropia, dependerá dessas quatro variáveis:  $S = S(U, N, V, x)$
- Se cada variável varia de uma pequena quantidade, há uma mudança de entropia, dada por:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V,x} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V,x} dN \quad (3.57)$$
$$+ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N,x} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_{U,N,V} dx.$$

# Relação Geral da Termodinâmica

- Considere agora variações da energia do sistema dos tipos:
  - Se ocorrer só fluxo de calor, há um aumento de energia:  $dQ = TdS$
  - Se for um processo adiabático com número de partículas constante, a variação de energia é  $-dW = Xdx - pdV$
  - Se houver fluxo de partículas para o sistema sem um concomitante fluxo de calor ou trabalho, a variação de energia é  $dU_n$
  - É razoável supor que esta alteração de energia devida apenas ao movimento de partículas seja proporcional a  $dN$ :  $dU_n = a dN$ 
    - Vai resultar disso que a constante de proporcionalidade  $a$  é o potencial químico
  - Para a variação total de energia resultante de todos esses processos, podemos escrever uma expressão de conservação da energia:

$$dU = TdS + Xdx - pdV + adN$$

- Trata-se de uma extensão da Eq. 3.5 para as variáveis adicionais das quais a energia pode depender, que pode ser rearranjada como

$$dS = \left(\frac{1}{T}\right) dU - \left(\frac{a}{T}\right) dN + \left(\frac{p}{T}\right) dV - \left(\frac{X}{T}\right) dx. \quad (3.58)$$

# Relação Geral da Termodinâmica

- Comparando as Eqs. 3.57 e 3.58, obtém-se

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V,x} = \frac{1}{T}, \quad (3.59a)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V,x} = -\frac{a}{T}, \quad (3.59b)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N,x} = \frac{p}{T}, \quad (3.59c)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_{U,N,V} = -\frac{X}{T}. \quad (3.59d)$$

- Comparando-se as Eqs. 3.59b e 3.45, vê-se que  $a=\mu$ 
  - Esta é a razão de ter-se incluído  $T$  em 3.45

# Relação Geral da Termodinâmica

- Com o correto valor de  $a$ , a Eq. 3.58 torna-se

$$TdS = dU - \mu dN + p dV - X dx. \quad (3.60)$$

- Esta equação é conhecida como *identidade termodinâmica* ou *equação fundamental da termodinâmica*
- É uma combinação de conservação de energia com a relação entre a variação de entropia e o fluxo de calor num processo reversível
  - (Um processo reversível é aquele que ocorre tão lentamente que todas as partes do sistema têm a mesma temperatura, pressão, etc)
- Esta equação e as relações derivativas, como as Eqs. 3.59, formam a base para a abordagem usual da termodinâmica

# A Energia Livre de Gibbs

- A energia livre de Gibbs é uma parâmetro macroscópico útil para descrever transformações que ocorrem em um sistema quando a temperatura e a pressão são constantes
  - Muitas das variações em sistemas biológicos ocorrem nestas condições
- Seja um sistema  $A$  em contato com um reservatório muito maior (Fig. 3.14)

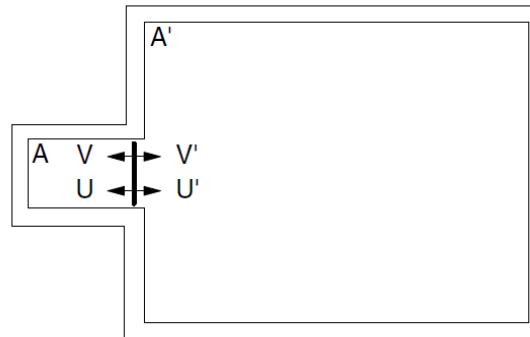


FIGURE 3.14. System  $A$  is in contact with reservoir  $A'$ . Heat can flow through the piston, which is also free to move. The reservoir is large enough to ensure that anything that happens to system  $A$  takes place at constant temperature and pressure.

- O reservatório tem a temperatura  $T'$  e pressão  $p'$
- Um pistão móvel separa  $A$  e  $A'$  (no equilíbrio,  $T = T'$  e  $p = p'$ )
- O reservatório é suficientemente grande, de modo que uma variação da energia ou do volume do sistema  $A$  não muda  $T'$  ou  $p'$

# A Energia Livre de Gibbs

- Vamos considerar a variação de entropia do sistema total que acompanha a troca de energia ou de volume entre A e A'
  - Anteriormente, esta variação de entropia foi fixada em zero para se obter a condição de equilíbrio. Agora, porém, vamos expressar a variação total de entropia do sistema mais o reservatório em termos das variações que ocorrem só no sistema
- A entropia total é de  $S^* = S + S'$ , logo a variação da entropia total é  $dS^* = dS + dS'$ . Se o reservatório A' trocar energia com o sistema A, a variação de energia será

$$dU' = T' dS' - dW' = T' dS' - p' dV'$$

- Agora, pode-se isolar  $dS'$  e o resultado pode ser colocado na expressão da variação da entropia total:

$$dS^* = dS + \frac{dU'}{T'} + \frac{p' dV'}{T'}$$

# A Energia Livre de Gibbs

- Queremos obter  $dS^*$  em termos de variações no sistema A
- Como A e A' juntos constituem um sistema isolado,  $dU = -dU'$  e  $dV = -dV'$ . Portanto,

$$dS^* = -\frac{-T' dS + dU + p' dV}{T'}. \quad (3.61)$$

- Esta expressão apresenta a variação de entropia total em termos de variações de S, U e V, que são variáveis do sistema A, e da pressão e da temperatura do reservatório
- A energia livre de Gibbs é definida como

$$G \equiv U - T'S + p'V. \quad (3.62)$$

# A Energia Livre de Gibbs

- Se o reservatório for suficientemente grande de forma que a interação do sistema com o reservatório não muda  $T'$  e  $p'$ , então a variação de  $G$  quando sistema A muda é

$$dG = dU - T'dS + p'dV. \quad (3.63)$$

- Comparando as Eqs. 3.61 e 3.63, vemos que

$$dS^* = -\frac{dG}{T'}. \quad (3.64)$$

- *A variação de entropia do sistema mais o reservatório está relacionada à variação de  $G$ , que é uma propriedade só do sistema, desde que a pressão e a temperatura sejam mantidas constantes pelo reservatório*

# A Energia Livre de Gibbs

- Para ver porque  $G$  é chamada de energia livre, considere a conservação de energia da seguinte forma :

$$\boxed{\text{trabalho realizado pelo sistema}} = \boxed{\text{energia perdida pelo sistema}} + \boxed{\text{calor adicionado ao sistema}}$$

$$dW = -dU + T dS$$

- Subtraindo  $p dV$  de ambos os lados desta equação, temos

$$dW - p dV = -dU + T dS - p dV = -dG$$

# A Energia Livre de Gibbs

$$dW - p dV = -dU + T dS - p dV = -dG$$

- O lado direito é a diminuição da energia livre de Gibbs do sistema
  - O trabalho realizado em qualquer processo reversível isotérmico, isobárica (pressão constante), excluindo o trabalho tipo pdV, é igual à queda da energia livre de Gibbs do sistema
- Este trabalho, que não é do tipo pdV, é chamado de trabalho útil
  - Ele pode representar a contração de uma fibra muscular, a transferência de partículas de uma região para outra, o movimento de partículas carregadas em um campo elétrico ou uma mudança de concentração de partículas
- Ele difere da variação da energia do sistema, dU, por duas razões:
  - O volume do sistema pode variar, o que resulta em trabalho pdV, e pode haver fluxo de calor durante o processo
- Por exemplo, considere o sistema como sendo uma bateria elétrica à temperatura e pressão constantes, que diminui a sua energia (química) interna e fornece energia elétrica
  - Da variação da energia química dU subtraímos TdS (que é o fluxo de calor para o ambiente) e -pdV, o trabalho realizado na atmosfera quando o líquido da bateria varia o seu. O que sobra é a energia disponível para o trabalho elétrico

# A Energia Livre de Gibbs

- Estudar no livro aplicação do conceito de Energia Livre de Gibbs no exemplo sobre Reações Químicas

# O Potencial Químico de uma Solução

- Vamos considerar agora uma solução binária de *sólido* e *solvente* para analisar as variações nos potenciais químicos quando essas duas substâncias são misturadas
- Precisamos da variação de entropia em uma solução quando  $N_s$  moléculas de soluto são misturadas com  $N_w$  moléculas de água
- Vamos fazer o cálculo para uma solução ideal, em que o volume total das moléculas de água não é alterado na mistura e em que não existe qualquer calor liberado ou absorvido na mistura
- Isto equivale a dizer que as moléculas de soluto e água são de mesmo tamanho e forma, e que a força entre uma molécula de água e as suas vizinhas é a mesma que a força entre uma molécula de soluto e a sua vizinhança
- A entropia resultante é chamada *entropia de mistura*

# O Potencial Químico de uma Solução

- Para calcular a entropia de mistura, imagine um sistema com  $N$  posições, todas ocupados por partículas
- O número de microestados é o número de diferentes maneiras que as partículas podem ser colocadas nessas posições
  - A primeira partícula pode ir em qualquer posição
  - A segunda pode ir em qualquer uma das  $N-1$  posições restantes, e assim por diante
- Portanto, o número total de diferentes maneiras para arranjar as  $N$  partículas é  $N!$
- Porém, se as partículas são idênticas, esses estados não podem ser distinguidos um do outro. Portanto há, na verdade, apenas um microestado
- O número de microestados é  $N! / N!$
- Numerador:  $N!$  - dá o número de arranjos
- Denominador:  $N!$  - dá o número de estados indistinguíveis

# O Potencial Químico de uma Solução

- Vamos supor agora que temos dois tipos diferentes de partículas
- O número total de partículas é  $N = N_w + N_s$  e o número total de formas de organizá-las é  $(N_w + N_s)!$ 
  - As  $N_w$  moléculas de água são indistinguíveis, logo este número deve ser dividido por  $N_w!$
  - Do mesmo modo, deve ser dividido por  $N_s!$
- Assim, apenas por causa das diferentes possíveis maneiras de se organizar as partículas, o número de microestados  $\Omega$  da mistura é  $(N_w + N_s)! / (N_w! N_s!)$ 
  - Um exemplo de contagem de microestados é mostrada na Fig. 3.15.

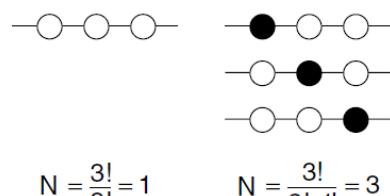


FIGURE 3.15. The system on the left contains three water molecules. Because they are indistinguishable there is only one way they can be arranged. The system on the right contains two water molecules and one solute molecule. Three different arrangements are possible. In each case the number of arrangements in given by  $(N_w + N_s)!/(N_w! N_s!)$ .

# O Potencial Químico de uma Solução

- Além do que foi considerado, poderia também haver dependência do volume e da energia
  - Essas dependências (do volume e da energia) também poderiam conter fatores de  $N_w$  e  $N_s$
  - Porém, a hipótese de que as moléculas de água e de soluto têm o mesmo tamanho, forma e forças de interação garante que essas dependências não irão mudar a forma como as moléculas do soluto estão misturadas com as moléculas de água
- A única variação de entropia será na entropia da mistura
- A variação de entropia da mistura em relação à entropia das  $N_w$  moléculas de água pura e  $N_s$  moléculas de soluto puro é

$$S_{\text{solution}} - S_{\substack{\text{pure water,} \\ \text{pure solute}}} = k_B \ln \left( \frac{\Omega_{\text{solution}}}{\Omega_{\substack{\text{pure water,} \\ \text{pure solute}}}} \right). \quad (3.66)$$

# O Potencial Químico de uma Solução

- Pelas nossas hipóteses, o valor de  $\Omega$  para soluto puro e água pura é 1, portanto a diferença de entropia torna-se

$$\begin{aligned} S_{\text{solution}} &= S_{\substack{\text{pure water,} \\ \text{pure solute}}} \\ &= k_B \ln \left( \frac{(N_w + N_s)!}{N_w! N_s!} \right) \\ &= k_B \{ \ln [(N_w + N_s)!] - \ln(N_w!) - \ln(N_s!) \}. \quad (3.67) \end{aligned}$$

- Esta expressão é simétrica quanto à água e o soluto e é válida para qualquer número de partículas
- Como, usualmente, lidamos com um grande número de partículas, podemos usar a aproximação de Stirling

$$\ln(n!) \approx n \ln n - n$$

e escrever

$$\begin{aligned} S_{\text{solution}} &= S_{\substack{\text{pure water,} \\ \text{pure solute}}} \quad (3.68) \\ &= k_B [(N_w + N_s) \ln(N_w + N_s) - N_w \ln N_w - N_s \ln N_s]. \end{aligned}$$

# O Potencial Químico de uma Solução

- Próximo passo: relacionar a entropia da mistura ao potencial químico
- A energia livre de Gibbs (Eq. 3.62) é dado por  $G = U + pV - TS$
- A soma dos dois primeiros termos,  $H = U + pV$ , é chamada **entalpia**
  - Qualquer variação de entalpia afeta o calor da mistura (neste caso, isso é zero)
  - O presente caso é realmente mais restritivo: P, V e U são todos constante)
- Uma vez que T também é constante, a variação na energia livre de Gibbs é devida apenas à variação de entropia:

$$\begin{aligned}\Delta G &= -T \Delta S = k_B T \left[ N_w \ln \left( \frac{N_w}{N_w + N_s} \right) \right. \\ &\quad \left. + N_s \ln \left( \frac{N_s}{N_w + N_s} \right) \right].\end{aligned}\tag{3.69}$$

- Esta expressão ainda é simétrica com respeito a água e soluto, mas diverge se  $N_w$  ou  $N_s$  é igual a zero devido à aproximação de Stirling

# O Potencial Químico de uma Solução

- Precisamos agora de uma expressão que relate  $\Delta G$  ao potencial químico
  - Isto pode ser derivado para o caso geral, através da argumentação que segue
- Usamos a Eq. 3.62 para escrever a variação mais geral na  $G$ :
$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT$$
- A equação fundamental da termodinâmica, Eq. 3.60, generalizada para duas espécies moleculares, é  $T dS = dU - \mu_w dN_w - \mu_s dN_s + p dV$ .
- Tal que  $dG = \mu_w dN_w + \mu_s dN_s + V dp - S dT$ . (3.70)
- Por inspeção, podemos escrever algumas derivadas parciais, que são válidas em geral:

$$\mu_w = \left( \frac{\partial G}{\partial N_w} \right)_{N_s, p, T}, \quad (3.71a)$$

$$\mu_s = \left( \frac{\partial G}{\partial N_s} \right)_{N_w, p, T}, \quad (3.71b)$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{N_s, N_w, T}, \quad (3.71c)$$

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N_s, N_w, p}. \quad (3.71d)$$

# O Potencial Químico de uma Solução

- Para encontrar o potencial químico, derivamos a Eq. 3.69 com relação a  $N_w$  e  $N_s$  e obtemos

$$\mu_w = k_B T \ln x_w, \quad \mu_s = k_B T \ln x_s. \quad (3.72)$$

- As expressões acima foram escritas em termos das frações molares:

$$x_w = \frac{N_w}{N_w + N_s}, \quad x_s = \frac{N_s}{N_w + N_s}. \quad (3.73)$$

- O potencial químico é zero quando a fração de moles para aquela espécie é um (isto é, a substância é pura)
- As expressões para  $\mu$  divergem para  $x_w$  ou  $x_s$  próximos de zero porque a aproximação de Stirling não vale para valores pequenos de  $x$

# O Potencial Químico de uma Solução

- A última etapa do cálculo consiste em escrever o potencial químico em termos de concentrações ao invés de frações molares
- Pode-se escrever a variação do potencial químico do **sólido** em termos das variações de concentração de um valor  $C_1$  para  $C_2$ , como

$$\Delta\mu_s = \mu_s(2) - \mu_s(1) = k_B T \ln(x_2/x_1).$$

- Considerando que o soluto é diluído  $\rightarrow N_w + N_s \approx N_w$
- Portanto,  $x_2/x_1 = C_2/C_1$
- Disso, obtemos

$$\Delta\mu_s = k_B T \ln(C_2/C_1)$$

- Esta equação está de acordo com a Eq. 3.48, vista anteriormente

# O Potencial Químico de uma Solução

- A variação do potencial químico da água pode ser escrita em termos de concentração de soluto
  - Como  $x_w + x_s = 1$  e  $\mu_w = k_B T \ln(1 - x_s)$ , para pequenos valores de  $x_s$ , o logaritmo pode ser expandido em série de Taylor:

$$\ln(1 - x_s) = -x_s - \frac{1}{2}x_s^2 - \dots$$

- O resultado final é

$$\left. \begin{aligned} \mu_w &= -k_B T x_s = -k_B T N_s / (N_s + N_w) \\ &\approx -k_B T (N_s/V) / (N_w/V), \end{aligned} \right\} \mu_w \approx -k_B T \frac{C_s}{C_w}. \quad (3.74a)$$

- Este é o potencial químico da água para pequenas concentrações de soluto
  - O zero do potencial químico é água pura. Este termo é negativo porque a adição de soluto diminui o potencial químico da água devido ao termo de entropia da mistura
- Uma variação na concentração de soluto implica em variação do potencial químico da água:

$$\Delta \mu_w = -\frac{k_B T \Delta C_s}{C_w}. \quad (3.74b)$$

- Dessa forma, obtemos como o potencial químico da água varia com a concentração

# O Potencial Químico de uma Solução

- No Cap. 5, vai nos interessar analisar o movimento de soluto e água, e vamos precisar saber a dependência dos potenciais químicos com a pressão. Para encontrar isso, vamos escrever

$$\Delta\mu_w = \left( \frac{\partial\mu_w}{\partial p} \right)_{T,N_w,C_s} \Delta p + \left( \frac{\partial\mu_w}{\partial C_s} \right)_{T,p,N_w} \Delta C_s.$$

- O segundo termo corresponde à Eq. 3.74b
- Para se obter a derivada do primeiro termo, usamos o fato de que, quando a derivada parcial de uma função é tomada com respeito a duas variáveis, o resultado é independente da ordem de diferenciação:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial G}{\partial N_w} \right)_{T,p,N_s} \right]_{T,N_w} = \left[ \frac{\partial}{\partial N_w} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N_w,N_s} \right]_{T,p}$$

$$(\partial V / \partial N_w)_{T,p}$$

# O Potencial Químico de uma Solução

- Das Eqs. 3.71a e 3.71c, obtemos

$$\left( \frac{\partial \mu_w}{\partial p} \right)_{T,N_w} = \left( \frac{\partial V}{\partial N_w} \right)_{T,p}. \quad (3.75)$$

- Para um processo a temperatura constante, a taxa de variação de  $\mu_w$  com relação a  $p$  para concentração de soluto constante é a mesma que a taxa de variação de  $V$  com relação a  $N_w$  quando  $p$  é fixo
- A quantidade  $(\partial V / \partial N_w)_{T,p}$  é a taxa de que o volume varia quando mais moléculas são adicionadas à temperatura e pressão constantes
- Para um líquido ideal incompressível ideal é o volume molecular,  $\bar{V}_w$   
Podemos repetir este argumento para o soluto para obter

$$\left( \frac{\partial \mu_w}{\partial p} \right)_{T,N_w} = \bar{V}_w, \quad \left( \frac{\partial \mu_s}{\partial p} \right)_{T,N_s} = \bar{V}_s. \quad (3.76)$$

# O Potencial Químico de uma Solução

- Em uma solução, o volume total é  $V = N_w \bar{V}_w + N_s \bar{V}_s$ 
  - $\bar{V}_w$  e  $\bar{V}_s$  são os volumes médios ocupados por uma molécula de água e de solutos
  - Dividindo por V dá  $1 = C_w \bar{V}_w + C_s \bar{V}_s$
  - Se a solução é diluída,  $\bar{V}_w \approx \frac{1}{C_w}$ . (3.77)
  - Em uma solução ideal,  $\bar{V}_w = \bar{V}_s$
- Para uma solução diluída ideal, temos então

$$\Delta\mu_w = \bar{V}_w (\Delta p - k_B T \Delta C_s) \approx \frac{\Delta p - k_B T \Delta C_s}{C_w}. \quad (3.78)$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_s &= k_B T \ln(C_{s2}/C_{s1}) + \bar{V}_s \Delta p \\ &\approx k_B T \ln(C_{s2}/C_{s1}) + \bar{V}_w \Delta p. \end{aligned} \quad (3.79)$$

# O Potencial Químico de uma Solução

- Vimos essa dependência da concentração anteriormente (Seção 3.13)
- Se a diferença de concentração é pequena, pode-se escrever

$$C_{s2} = C_{s1} + \Delta C_s$$

e utilizar a expansão  $\ln(1 + x) \approx x$

para obter

$$\Delta\mu_s \approx \frac{k_B T \Delta C_s}{C_s} + \frac{\Delta p}{C_w}. \quad (3.80)$$