Potenciais termodinâmicos,

Refs.: Cap. 7, Adkins
Cap. 8, Lemons
Cap. 7, Sears

Def.: um potencial termodinâmico é uma função de estado com dimensão de energia. (83.1)

Lembrar 1ª lei (29.1): definição energia interna U:
função de estado e $[U]$: energia.

· considerar um sistema c/ 2 graus de liberdade: nesse caso, é possível definir 4 potenciais termodinâmicos;

em particular, p/ um sistema hidrostático, temos que:

U: energia interna

$H = U + pV$: entalpia : Eq. (48.1)

(83.2)

$F = U - TS$: função de Helmholtz ou energia livre de Helmholtz

$G = F + pV$
$= U - TS + pV$: " " Gibbs ou " " " Gibbs

Obs.: quantidades análogas podem ser introduzidas p/ os sistemas termodinâmicos simples (2) - (5) discutidos pgs. (25.1) - (25.6) via a substituição $-p \to X$
$V \to x$, de acordo tabela (6.1)

· considerar: potenciais termodinâmicos (83.2) sob um processo infinitesimal,

(1) energia interna,

Eq. (78.1): $dU = TdS - pdV$

como (78.1) é uma diferencial exata e/ou U é uma função de estado, podemos escrever:

$$U = U(S, V) \qquad (84.1)$$

nesse caso: S e V: variáveis independentes naturais associadas a U.

↳ $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$

⊕ Eq. (78.1) → $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ e $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ (84.2)

(2) entalpia,

como $H = U + pV$ → $dH = dU + pdV + Vdp$

$= TdS - pdV + pdV + Vdp$

Eq. (78.1)

↳ $dH = TdS + Vdp$ → $H = H(S, p)$ (84.3)

como $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$

↳ $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ e $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$ (84.4)

notar: entalpia é interessante p/ descrever um processo isobárico:

como $p = cte \xrightarrow{Eq.(84.3)} dH = TdS = đQ_{REV}$

Eq. (74.1)

(85.1)

↳ $\Delta H = Q_{REV}$: calor trocado via processo reversível.

(3) função de Helmholtz.

como $F = U - TS \rightarrow dF = dU - TdS - SdT$

$= TdS - pdV - TdS - SdT$

↳ $dF = -SdT - pdV \rightarrow F = F(T,V)$ (85.2)

como $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$

↳ $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ e $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ (85.3)

· notar: é possível expressar os potenciais U, H e G em termos de $F = F(T,V)$:

como $F = U - TS \rightarrow U = F + TS$

e Eq. (85.3) permite escrever S em termos F, temos que

$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$

similar: $H = U + pV = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ (85.4)

e $G = F + pV = F - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$:

: equações de Gibbs-Helmholtz

· a função de Helmholtz é interessante p/ descrever um processo isotérmico:

1ª lei ⊕ Eq. (76.2): $đW = dU - đQ \leq dU - TdS$

p/ um processo reversível e isotérmico, temos que

$$đW_{REV} = dU - TdS = d(U - TdS) = dF \; : \qquad (86.1)$$

: F pode ser visto como uma "energia potencial" p/ o processo!

(4) função de Gibbs.

Como $G = F + pV \rightarrow dG = dF + pdV + Vdp$

$$= -SdT - pdV + pdV + Vdp$$

↳ $dG = -SdT + Vdp \rightarrow G = G(T,p)$ (86.2)

como $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$

↳ $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ e $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ (86.3)

· notar: p/ um processo isobárico e isotérmico

↳ $dG = 0$ ou $G = cte$;

Ex.: transição de fase de 1ª ordem.

Resumo:

$U = U(S,V)$

$H = H(S,p)$: potenciais termodinâmicos (86.4)

$F = F(T,V)$ em termos de suas variáveis

$G = G(T,p)$ independentes naturais

Obs. 1: a escolha de um determinado potencial está associada ao conjunto de variáveis mais adequado p/ descrever o sistema

Obs. 2: p/ um sistema c/ n graus de liberdade, é possível definir 2^n potenciais termodinâmicos (veja abaixo)

Transformada de Legendre.

considerar sistema descrito pelas variáveis (x,y)

se $f = f(x,y) \rightarrow df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = u\,dx + v\,dy$

onde $u = u(x,y)$ e $v = v(x,y)$

ideia: determinar transformação tal que sistema seja descrito pelas variáveis (u,y)

notar: $df = u\,dx + v\,dy = d(ux) - x\,du + v\,dy$

$$df - d(ux) = d(f - ux) = v\,dy - x\,du \qquad (87.1)$$

Def.: transformada de Legendre de $f(x,y)$ w.r.t. x:

$$g(u,y) = f(x,y) - ux \qquad (87.2)$$

como $dg = -x\,du + v\,dy \rightarrow g = g(u,y)$

$$= \left(\frac{\partial g}{\partial u}\right)_x du + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_u dy \rightarrow x = -\left(\frac{\partial g}{\partial u}\right)_x \text{ e } v = \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_u$$

onde $x = x(u,y)$ e $v = v(u,y)$

notar: Eq. (87.2) define uma mudança de variáveis $(x,y) \to (u,y)$!

em particular, p/ os potenciais termodinâmicos, temos que

(1) energia interna e entalpia,

Eq. (78.1): $dU = TdS - pdV$

como $d(pV) = pdV + Vdp \to -pdV = Vdp - d(pV)$

$\hookrightarrow dU = TdS - d(pV) + Vdp$

$dU + d(pV) = d(U+pV) = TdS + Vdp \equiv dH$: comparar Eq. (87.1)

$\hookrightarrow H = U + pV$ e $H = H(S,p)$: comparar Eq. (87.2)

i.e., temos uma transf. de Legendre associada à mudança de variável $(S,V) \to (S,p)$

(2) energia interna e função de Helmholtz,

como $d(TS) = TdS + SdT \to TdS = d(TS) - SdT$

$\hookrightarrow dU = TdS - pdV = d(TS) - SdT - pdV$

$\hookrightarrow dU - d(TS) = d(U - TS) = -SdT - pdV \equiv dF$: comparar Eq. (87.1)

$\hookrightarrow F = U - TS$ e $F = F(T,V)$: comparar Eq. (87.2)

i.e., temos uma transf. de Legendre associada à mudança de variável $(S,V) \to (T,V)$

(3) funções de Helmholtz e Gibbs.

como $d(pV) = pdV + Vdp \rightarrow -pdV = Vdp - d(pV)$

$\hookrightarrow dF = -SdT - pdV = -SdT + Vdp - d(pV)$

$\hookrightarrow dF + d(pV) = d(F + pV) = -SdT + Vdp \equiv dG$ (89.1)

$\hookrightarrow G = F + pV$ e $G = G(T,p)$. (89.2)

i.e., temos uma transf. de Legendre associada à mudança de variável $(T,V) \rightarrow (T,p)$

· o procedimento acima pode ser generalizado p/ um sistema c/ n graus de liberdade;

Ex.: fio sob tensão

Eq. (44.4) : $dU = đQ + fdL$; f: tensão sob fio

p/ processo reversível : $đQ_{REV} = TdS$: Eq. (74.1)

incluindo o volume V na descrição do sistema, temos que

$$dU = TdS + fdL - pdV \rightarrow U = U(S,L,V)$$

ideia: determinar potencial $G = G(T,L,p)$;

$$\hookrightarrow dU = \underbrace{TdS + SdT}_{d(TS)} - SdT + fdL \underbrace{- pdV - Vdp}_{-d(pV)} + Vdp$$

$\hookrightarrow d(U - TS + pV) = -SdT + fdL + Vdp \equiv dG$, (89.3)

i.e., $G = U - TS + pV$ e $G = G(T,L,p)$

Relações de Maxwell.

· p/ um sistema c/ 2 graus de liberdade, verifica-se que há 4 relações ~ derivadas parciais das variáveis termodinâmicas fundamentais;

em particular, p/ um sistema hidrostático, temos que:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T$$

: relações de Maxwell (90.1)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T$$

Eq. (90.1): derivadas a partir das propriedades das diferenciais das funções de estado U, H, F e G.

· notar: · produto "das diagonais": $TS = pV$
· pares opostos de variáveis = cte
· sinal positivo se há $(\partial T/\partial p)$

· vamos verificar Eq. (90.1):

· Eq. (84.2): $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \overset{\text{Eq. (16.3)}}{=} \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$

alternativa: como $U = U(S,V)$ e $dU = TdS - pdV$: diferencial exata

↳ Eq. (17.2): $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial(-p)}{\partial S}\right)_V$

· Eq. (84.4): $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$

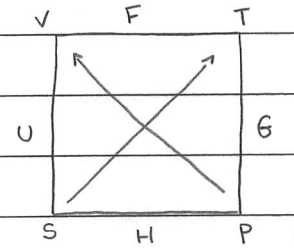
· Eq. (85.3): $-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

ou $\xrightarrow{\text{Eq. (16.1)}}$ $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T$

· Eq. (86.3): $-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

ou $\xrightarrow{\text{Eq. (16.1)}}$ $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T$

Obs.: as relações (84.2), (84.4), (85.3), (86.3) e (90.1) podem ser derivadas a partir do diagrama (veja Sec. 7.2, Callen)



(91.1)

variáveis extensivas

variáveis intensivas

· potenciais termodinâmicos entre variáveis independentes naturais;

$\longrightarrow$: indica sinal positivo da derivada;

a partir do diagrama (91.1), pode-se afirmar, e.g.,

$$(\partial U/\partial S)_V = T \quad \underline{e} \quad (\partial U/\partial V)_S = -p \quad : \text{Eq. (84.2)}$$

· relações de Maxwell ~ vértices do diagrama;

pode-se afirmar, e.g.,

· $(\partial V/\partial S)_P = (\partial T/\partial P)_S$: sinal positivo, pois posição setas diagonais simétricas w.r.t. derivadas

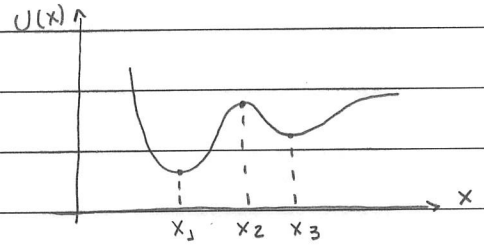
· $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V$: notar sinal negativo e orientação setas diagonais w.r.t. derivadas

Obs.: p/ sistema c/ n graus de liberdade, temos 2^n potenciais termodinâmicos e, verifica-se que, cada potencial fornece $\frac{1}{2}n(n-1)$ relações de Maxwell.

Sobre o equilíbrio termodinâmico,

ideia: determinar condições gerais p/ a determinação de estados de equilíbrio termodinâmico.

inicial 1: considerar partícula massa m, movimento 1-D sob ação potencial $U(x)$:



se $\left.\frac{dU}{dx}\right|_{x=x_0} = 0 \rightarrow x_0$: pto de equilíbrio

(92.1)

e se $\left.\frac{d^2U}{dx^2}\right|_{x=x_0} > 0 \rightarrow x_0$ é pto de equilíbrio estável

ou se $\left.\frac{d^2U}{dx^2}\right|_{x=x_0} < 0 \rightarrow$ " " " " " instável

em particular, p/ o exemplo acima:

x_1, x_3 : ptos equilíbrio estável

x_2 : " " instável

Potencial químico

(p/ detalhes, veja Sec. 11.6, Zemansky)

1ª lei: $dU = TdS - pdV$ e $U = U(S,V)$ (92.2)

considerar: sistema hidrostático aberto, constituído por 1 componente (ou tipo material/substância);

↳ nesse caso, é necessário considerar variável termodinâmica adicional p/ a descrição do sistema: número de moles n

↳ $U = U(S,V,n)$ (92.3)

nesse caso, temos que:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn \quad (92.4)$$

como discutido anteriormente, Eqs. (92.2) e (92.4)

↳ $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}$ e $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}$ (92.5)

Definição: potencial químico μ:

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} \quad (92.6)$$

↳ Eq. (92.4): $dU = TdS - pdV + \mu dn$: 1ª lei p/ sistema hidrostático aberto

e $U = U(S,V,n)$ (92.7)

notar: o terceiro termo da Eq. (92.7) pode ser interpretado como um trabalho químico reversível:

$$đW_c = \mu dn \qquad (92.8)$$

comparar Eqs. (32.1) e (92.8): μ: "força": var intensiva
n: "deslocamento": var extensiva:
: veja tabela (6.1)

· similar p/ sistemas fechados, Eq. (92.7) ⊕ transformadas de Legendre, verifica-se que (exercício):

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn \quad \text{e} \quad H = H(S,p,n)$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn \quad \text{e} \quad F = F(T,V,n) \qquad (92.9)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad \text{e} \quad G = G(T,p,n)$$

nesse caso, temos, e.g.,

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} \qquad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} \qquad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V}$$

(92.10)

$$\text{e} \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} \qquad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$$

· é possível generalizar Eqs. (92.7) e (92.9) p/ um sistema hidrostático aberto constituído por N componentes; nesse caso, temos, e.g.,

$$U = U(S,V,n_1,n_2,\ldots,n_N) \quad \text{ou} \quad U = U(S,V,n) \qquad (92.11)$$

onde : n_i : # moles componente i

$n = \{n_1, n_2, \ldots, n_N\}$

e $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, n'}$: potencial químico associado à componente i (92.11)

$n_{j \neq i}$: cte

↳ Eqs. (92.7) e (92.9) assumem a forma:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,n'}$$

$$= TdS - pdV + \sum_{i=1}^{N} \mu_i dn_i \quad \text{e} \quad U = U(S,p,n)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{e} \quad H = H(S,p,n)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{e} \quad F = F(T,V,n)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{e} \quad G = G(T,p,n)$$

(92.12)

↳ $\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n'}$; $\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n'}$

e $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'}$: útil p/ discussão transições de fase e reações químicas!

novamente: sistema hidrostático aberto constituído por 1 componente;

considerar: Eq. (92.9) e transformada de Legendre:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn + nd\mu - nd\mu$$

$$\hookrightarrow d(F - \mu n) = -SdT - pdV - nd\mu \equiv d\Phi \qquad (92.13)$$

e $\Phi = \Phi(T, V, \mu)$: gran potencial termodinâmico

Sec. 4.2, M. Oliveira

· Equações de Euler e Gibbs-Duhem (see notes S.R. Addison, 2003)

inicial: polinômios e funções homogêneas.

- o polinômio $a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \ldots + a_n x^n$ é um polinômio de grau n se $a_n \neq 0$;
- o polinômio $x^2 + 2xy + 4y^2$ é um polinômio homogêneo de grau 2, pois ele é um polinômio de grau 2 p/ as duas variáveis x e y;

- extendendo as ideias acima p/ funções, temos que:

se $f(\lambda x) = \lambda^n f(x)$; λ arbitrário (92.14)

↳ $f(x)$ é uma função homogênea de grau n

nesse caso: λ: fator de escala

· considerar sistemas 1 e 2, tais que $V_2 = \lambda V_1$ e $n_2 = \lambda n_1$

$\lambda > 0$;

como entropia e energia interna também são variáveis extensivas, temos que: $S_2 = \lambda S_1$ e $U_2 = \lambda U_1$;

como $U = U(S, V, n)$, as relações acima

↳ $U(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = \lambda U(S, V, n)$, (92.15)

i.e., variáveis extensivas são funções homogêneas de grau 1;

· derivada Eq. (145.2) w.r.t. λ:

$$U(S,V,n) = \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)}\right)_{V,n} \underbrace{\frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda}}_{S} + \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda V)}\right)_{S,n} \underbrace{\frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda}}_{V} + \left(\frac{\partial U}{\partial(\lambda n)}\right)_{S,V} \underbrace{\frac{\partial(\lambda n)}{\partial \lambda}}_{n}$$

como λ é arbitrário, podemos considerar $\lambda = 1$:

$$U(S,V,n) = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}}_{T} S + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}}_{-p} V + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}}_{\mu} n$$

: Eqs. (92.5) e (92.6)

↳ $U = TS - pV + \mu n$: Equação de Euler (92.16)

Eq. (146.1) : relação entre variáveis termodinâmicas, derivada via considerações de escala!

· como a função de Gibbs:

Eq. (83.2) : $G = F + pV = U - TS + pV$

⊕ Eq. (146.1) : $G = TS - pV + \mu n - TS + pV = \mu n \rightarrow G = \mu n$

p/ sistema $\underset{\sim}{n}$ componentes: $G = \sum_{i=1}^{\tilde{n}} \mu_i n_i$:

: relação entre a função de Gibbs e o potencial químico!

· Eq. (146.1) p/ um processo infinitesimal,

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dn + nd\mu$$

$$= \underbrace{TdS - pdV + \mu dn}_{dU \text{ : Eq. (141.5)}} + SdT - Vdp + nd\mu$$

↳ $SdT - Vdp + nd\mu = 0$: Equação de Gibbs-Duhem (92.17)

notar: T, p, μ : variáveis intensivas

Eq. (146.3) → 3 " " não são independentes!

Ex.: Considerar gás ideal, energia interna $U = C_V T$,
onde C_V: cte;

verifica-se que (p/ detalhes, veja P.10.8 e P.10.9, Lemons):

$$U(S,V) = U_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{nR/C_V} \exp\left((S-S_0)/C_V\right)$$

onde $U_0 = U(S_0, V_0)$

⊕ eq. de Euler (92.16)

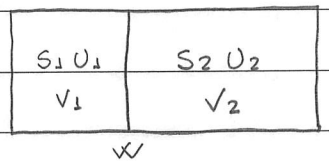
$$\hookrightarrow \mu(S,V,n) = U_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{nR/C_V} \left(1 - \frac{S - nR}{C_V}\right) \exp\left(\frac{S - S_0}{C_V}\right) : \quad (92.18)$$

: potencial químico p/ gás ideal!

↳ go to pg. 92

↳ ideia: determinar equivalente Eq. (92.1) p/ um sistema termodinâmico.

inicial 2: considerar sistemas 1 e 2, paredes externas e interna W rígidas;



Eq. (78.1): $dU_i = T_i dS_i - p_i dV_i$; $i = 1, 2$

hipótese (1): sistemas 1 e 2 isolados;
nesse caso, não há, em princípio, relações entre T_1 e T_2 e p_1 e p_2.

hipótese (2): parede interna W: fixa e diatérmica;
nesse caso, há troca de calor entre 1 e 2 sob os vínculos:

$$U = U_1 + U_2 = cte \; ; \quad V_1 = cte \; ; \quad V_2 = cte \qquad (93.1)$$

como $U = U(S, V)$, podemos escrever $S = S(E, V)$ ou $S = S(E)$
pois $V_i = cte$;

p/ o sistema composto

$$S(U_1, U_2) = S_1(U_1) + S_2(U_2) \overset{\text{Eq. (93.1)}}{=} S_1(U_1) + S_2(U - U_1) \rightarrow S = S(U_1)$$

Lembrar Eq. (77.1): estado de equilíbrio ~ estado máxima S
↳ podemos escrever condição p/ equilíbrio:

$$\frac{dS}{dU_1} = 0 \qquad : \text{comparar Eq. (92.1)} \qquad (93.2)$$

$$\frac{dS}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} + \frac{dS_2}{dU_1} = 0$$

como V_1 e V_2 : cte, temos que $dU_i = T_i dS_i$

↳ $\frac{dS_1}{dU_1} = \frac{1}{T_1}$ e $T_2 dS_2 = dU_2 = d(U-U_1) = -dU_1$

↳ $\frac{dS_2}{dU_1} = -\frac{1}{T_2}$

↳ $\frac{dS}{dU_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \rightarrow T_1 = T_2$: condição de equilíbrio: (94.1)

: derivada a partir de (77.1) !

· critério de estabilidade: nesse caso, é necessário determinar $\frac{d^2S}{dU_1^2}$:

$$\frac{d^2S}{dU_1^2} = \frac{d}{dU_1}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{d}{dU_1}\left(\frac{1}{T_1}\right) - \frac{d}{dU_1}\left(\frac{1}{T_2}\right)$$

Eq. (46.3)

como $T_1 = T_1(U_1) \rightarrow \frac{d}{dU_1} = \frac{dT_1}{dU_1}\frac{d}{dT_1} = \frac{1}{C_{V,1}}\frac{d}{dT_1}$, pois V_1 = cte

$T_2 = T_2(U_2) \rightarrow \frac{d}{dU_1} = \frac{dT_2}{dU_1}\frac{d}{dT_2} = -\frac{dT_2}{dU_2}\frac{d}{dT_2} = -\frac{1}{C_{V,2}}\frac{d}{dT_2}$

↳ $\frac{d^2S}{dU_1^2} = \frac{-1}{C_{V,1}T_1^2} - \frac{(-1)}{C_{V,2}} \cdot \frac{(-1)}{T_2^2} = -\frac{1}{C_{V,1}T_1^2} - \frac{1}{C_{V,2}T_2^2}$

p/ $T_1 = T_2 > 0$: $\frac{d^2S}{dU_1^2} = -\frac{1}{T_1^2}\left(\frac{1}{C_{V,1}} + \frac{1}{C_{V,2}}\right)$

Eq. (77.1) $\rightarrow d^2S/dU_1^2 < 0$: critério de estabilidade

↳ $\frac{1}{C_{V,1}} + \frac{1}{C_{V,2}} > 0$

próxima etapa: considerar caso geral.

considerar: sistema tal que ∃ interação entre sistema e meio;
temos que

$đQ \leq T_o dS$: Eq. (76.2) : calor trocado sistema / meio
e T_o : temperatura meio

hipótese: trabalho realizado sob ou pelo sistema
~ pressão p_o do meio : $đW = -p_o dV$

↳ 1ª lei: $dU = đQ + đW \leq T_o dS - p_o dV$

$$\text{ou} \quad dA \equiv dU - T_o dS + p_o dV \leq 0 \qquad (95.1)$$

como T_o = cte e p_o = cte, temos que

$$A = U - T_o S + p_o V \quad : \text{disponibilidade} \qquad (95.2)$$

notar: T_o e p_o ~ meio;
em geral, $T_o \neq T$ e $p_o \neq p$, T e p ~ sistema

· Eq. (95.1): p/ ∀ processo natural, a disponibilidade A
nunca aumenta
↳ $A = A_{MIN}$ p/ estado de equilíbrio

ou
p/ processos infinitesimais que deslocam o sistema
de um estado de equilíbrio, temos que:

$$dA = 0 \quad : \text{condição p/ equilíbrio} \qquad (95.3)$$
dadas as condições do
meio (vínculos)

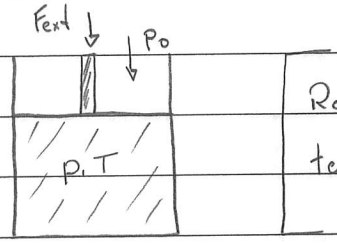
· sobre a disponibilidade A: medida W_{MAX} que pode ser extraído de um sistema dadas as condições do meio:

: disponibilidade de trabalho

p/ verificar a afirmação acima, vamos considerar o sistema gás ⊂ cilindro c/ uma parede móvel,

paredes adiatérmicas,

meio: temperatura T_0 e pressão p_0



Reservatório térmico T_0 : nesse caso, é possível escolher F_{ext} tal que $p \neq p_0$

(C) : máquina de Carnot

Lembrar exemplo pg. 80 : W_{MAX} extraído sistema:

: via processos reversíveis;

p/ um processo reversível infinitesimal, temos que:

$$dU = TdS - pdV$$

e $$dA = dU - T_0dS + p_0dV = \underbrace{(T-T_0)dS}_{} - \underbrace{(p-p_0)dV}_{} \qquad (96.1)$$

(*) { W_{MAX} extraído sistema via ΔS ; W mecânico líquido

p/ verificar (*), vamos considerar uma máquina de Carnot reversível operando entre o sistema S e o meio;

1ª lei p/ C : $dW = -(đQ + đQ_0)$

$đQ$ trocado Carnot - meio

$đQ_0$ " " Carnot - sistema

como os processos são reversíveis: $đQ = đQ_{REV} = TdS$

$đQ_0 = T_0 dS_0$

p/ o universo = sistema, meio, máquina:

$$dS + dS_0 + \underbrace{dS_{MAQ}}_{=0} = 0$$, pois processos reversíveis

, pois máquina executa ciclo

↳ $dS_0 = -dS \rightarrow đW = -(đQ + đQ_0) = -(T - T_0)dS$: (*)

· notar Eq. (96.1): enquanto $T \neq T_0$ e $p \neq p_0$ é possível extrair W do sistema.

· próxima etapa: considerar Eq. (96.1) e a condição (95.3) p/ determinar as condições de equilíbrio p/ um sistema:

$$dA = \underbrace{(T - T_0)dS}_{(1)} - \underbrace{(p - p_0)dV}_{(2)} = 0 \qquad (97.1)$$

como (1) e (2) ~ graus de liberdade distintos

↳ $dA = 0 \rightarrow (1) = (2) = 0$.

vamos considerar 4 casos particulares,

(1) sistema termicamente isolado e $V = cte$;

nesse caso, p/ processos infinitesimais reversíveis que deslocam o sistema de um estado de equilíbrio:

$dV = 0 \rightarrow dA = (T - T_0)dS$

como, em geral, $T \neq T_0$: $dA = 0 \rightarrow dS = 0$

↳ Eq. (95.1): $dA = dU = 0$

↳ $dS = 0$, $dV = 0$, $dU = 0$: condições p/ equilíbrio (98.1)

(2) sistema termicamente isolado e $p = cte$;

similar (1) : $dS = 0 \rightarrow dA = (p_0 - p)dV$

como, em geral, $dV \neq 0$: $dA = 0 \rightarrow p = p_0$ ou $dp = 0$

↳ Eq. (95.1): $dA = dU + pdV \underset{p=cte}{=} d(U + pV) = dH = 0$

↳ $dS = 0$, $dp = 0$, $dH = 0$: condições p/ equilíbrio (98.2)

(3) troca de calor sistema/meio permitida e $V = cte$,

similar (1) : $dV = 0 \rightarrow dA = (T - T_0)dS$

como, em geral, $dS \neq 0$: $dA = 0 \rightarrow T = T_0$ ou $dT = 0$

↳ Eq. (95.1) : $dA = dU - TdS \underset{T=cte}{=} d(U - TS) = dF = 0$

↳ $dT = 0$, $dV = 0$, $dF = 0$: condições p/ equilíbrio (98.3)

(4) troca de calor sistema/meio permitida e $p = cte$,

similar (3) : $T = T_0$ ou $dT = 0$, pois, em geral, $dS \neq 0$

" (2) : $p = p_0$ ou $dp = 0$, " , " , $dV \neq 0$

↳ Eq. (95.1): $dA = dU - TdS + pdV = d(U - TS + pV)$

$= dG = 0$

↳ $dT = 0$, $dp = 0$, $dG = 0$: condições p/ equilíbrio (98.4)

· sobre as condições de equilíbrio (98.1) - (98.4):

(1) em cada caso, a relação envolve um potencial termodinâmico e as respectivas variáveis naturais;

(2) condições equivalentes, escolha ~ condições / variáveis utilizadas p/ descrever o sistema;

(3) não consideram explicitamente os graus de liberdade internos do sistema, apenas os graus de liberdade associados às variáveis naturais;

p/ o sistema hidrostático discutido acima:

2 graus de liberdade

e 3 condições de equilíbrio: condição adicional ~ graus de liberdade internos.

· sobre a natureza dos extremos,

(1) $dS = 0$, $dV = 0$, $dU = 0$: Eq. (98.1):

como $dA = dU - TdS + pdV \leq 0$, temos que

· se V e S dados $\rightarrow$ $dV = dS = 0$ e $dA = dU \leq 0$

↳ $A_{MIN} \rightarrow U_{MIN}$

(*) · se U e V dados $\rightarrow$ $dU = dV = 0$ e $dA = -TdS \leq 0$

↳ $A_{MIN} \rightarrow S_{MÁX}$ (99.1)

· se U e S dados $\rightarrow$ $dU = dS = 0$ e $dA = pdV \leq 0$

↳ $A_{MIN} \rightarrow V_{MIN}$

(2) $dS = 0$, $dp = 0$, $dH = 0$: Eq. (98.2):

como $H = U + pV \rightarrow dH = dU + pdV + Vdp = dU + pdV + Vdp$

↳ $dA = (dH - \cancel{pdV} + Vdp) - TdS + \cancel{pdV} = dH - Vdp - TdS \leq 0$

temos que,

· se S e p dados -> $dS = dp = 0$ e $dA = dH \leq 0$ -> A_{MIN} -> H_{MIN}

· se H e p fixos -> $dH = dp = 0$ e $dA = -T_0 dS \leq 0$ -> A_{MIN} -> $S_{MÁX}$

· se H e S fixos -> $dH = dS = 0$ e $dA = -V dp \leq 0$ -> A_{MIN} -> $p_{MÁX}$

(100.1)

(3) $dT = 0$, $dV = 0$, $dF = 0$: Eq. (98.3) :

como $F = U - TS$ -> $dF = dU - TdS - SdT = dU - T_0 dS - SdT$

↳ $dA = (dF + \cancel{T_0 dS} + SdT) - \cancel{T_0 dS} + p_0 dV = dF + SdT + p_0 dV \leq 0$,

temos que,

(*): se T e V dados -> $dT = dV = 0$ e $dA = dF \leq 0$ -> A_{MIN} -> F_{MIN}

· se F e T dados -> $dF = dT = 0$ e $dA = p_0 dV \leq 0$ -> A_{MIN} -> V_{MIN}

· se F e V dados -> $dF = dV = 0$ e $dA = SdT \leq 0$ -> A_{MIN} -> T_{MIN}

(100.2)

(4) $dT = 0$, $dp = 0$, $dG = 0$: Eq. (98.4) :

como $G = U - TS + pV$ -> $dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$

$= dU - T_0 dS - SdT + p_0 dV + Vdp$

↳ $dA = (dG + \cancel{T_0 dS} + SdT - \cancel{p_0 dV} - Vdp) - \cancel{T_0 dS} + \cancel{p_0 dV}$

$dA = dG + SdT - Vdp \geq 0$

temos que:

(*) · se T e p dados -> $dT = dp = 0$ e $dA = dG \leq 0$ -> A_{MIN} -> G_{MIN}

· se G e T dados -> $dG = dT = 0$ e $dA = -Vdp \leq 0$ -> A_{MIN} -> $p_{MÁX}$

· se G e p dados -> $dG = dp = 0$ e $dA = SdT$ -> A_{MIN} -> T_{MIN} (105.1)

notar condições (99.1) - (100.1):

· se variáveis naturais dadas / fixas -> condição de equilíbrio ~ correspondente potencial termodinâmico mínimo: similar mecânica clássica: Eq. (92.1);

· novamente: condições equivalentes, escolha depende das variáveis utilizadas p/ descrever o sistema;

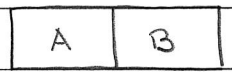
· as condições (*) são as mais úteis dadas as possibilidades de controle das variáveis T, p, V e U;

· importante: condições baseadas no princípio de aumento de entropia: Eqs. (76.2), (77.1) e (95.1).

Sobre o equilíbrio termodinâmico II,
análise alternativa;
p/ detalhes, veja Sec. 3.2. Oliveira

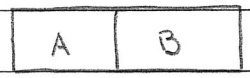
Considerar: sistema = subsistema A ⊕ subsistema B

Estado 1: subsistemas A e B isolados e em equilíbrio



parede rígida e adiabática

Estado 2: subsistemas A e B em contato térmico
e/ou mecânico



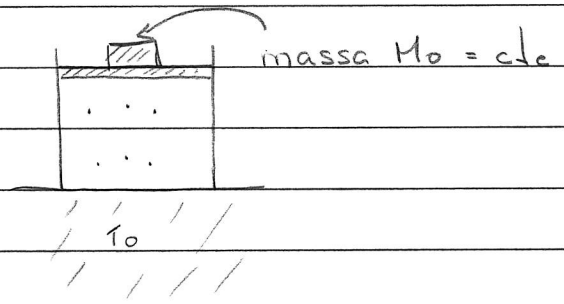
parede móvel e/ou diatérmica

Obs.: estados 1 e 2: estados de equilíbrio!
considerar: processo sistema estado 1 → estado 2;
como sistema (completo) isolado → U_{TOTAL} = cte
e V_{TOTAL} = cte;

Sob essas condições, Eq. (76.3) → $\Delta S_T = S_2 - S_1 \geq 0$ (101.2)

próxima etapa: vamos verificar que Eq. (101.2)
↳ determinação das condições de
estabilidade de um sistema

Considerar: gás ⊂ cilindro ⊕
reservatório térmico R_T, temperatura T_0
" mecânico R_M, pressão p_0



Estado 1: gás isolado: V_1, U_1, S_1

Estado 2: gás em contato com RT e RM: V_2, U_2, S_2

p/ processo 1 -> 2:

- RT: como T_0 = cte -> $\Delta S_{RT} = \frac{1}{T_0} Q_{RT}$ (101.3)

- RM: como p_0 = cte -> $W_{RM} = -p_0 \Delta V_{RM} = -p_0(V_1 - V_2)$

↳ $\Delta S_T = S_2 - S_1 + \Delta S_{RT} = S_2 - S_1 + \frac{1}{T_0} Q_{RT}$, pois $Q_{RM} = 0$

e $\Delta U_T = \Delta U_{GAS} + \Delta U_{RT} + \Delta U_{RM}$

$= (U_2 - U_1) + Q_{RT} + W_{RT} = (U_2 - U_1) + Q_{RT} + p_0(V_2 - V_1)$

hipótese 1: $\Delta U_T = 0$

↳ $U_2 - U_1 + Q_{RT} + p_0(V_2 - V_1) = 0$ (101.4)

como $\Delta U_T = 0$ e V_T = cte -> $\Delta S_T \geq 0$: Eq. (101.2), i.e.,

$$S_2 - S_1 + \frac{1}{T_0} Q_{RT} \geq 0 \qquad (101.5)$$

Eqs. (101.4) e (101.5):

$$T_0(S_1 - S_2) - (U_1 - U_2) - p_0(V_1 - V_2) \leq 0 \qquad (101.6)$$

como estado 2: gás em contato c/ RT e RM, podemos escrever: $S_2 \to S_0$

$U_2 \to U_0$ e $V_2 - V_0$:

$$T_0(S_1 - S_0) - (U_1 - U_0) - p_0(V_1 - V_0) \leq 0 \qquad (101.7)$$

notar: se $V_1 = V_0 \to S_1 \leq S_0 + 1/T_0 (U_1 - U_0)$

$$\text{ou} \quad S(U) \leq S_0 + 1/T_0 (U - U_0) \qquad (101.8)$$

· hipótese 2: $\Delta S_T = 0$;

como $V_T = cte$, Eq. (95.1) $\to \Delta U_T \leq 0$;

$\hookrightarrow S_2 - S_1 + 1/T_0 \, Q_{RT} = 0$

e $U_2 - U_1 + Q_{RT} + p_0(V_2 - V_1) \leq 0$

$\hookrightarrow (U_2 - U_1) + p_0(V_2 - V_1) - T_0(S_2 - S_1) \leq 0$

$$\text{ou} \quad (U_1 - U_0) + p_0(V_1 - V_0) - T_0(S_1 - S_0) \geq 0 \qquad (101.9)$$

notar: se $V_1 = V_0 \to U_1 \geq U_0 + T_0(S_1 - S_0)$

$$\text{ou} \quad U(S) \geq U_0 + T_0(S - S_0) \qquad (101.10)$$

Obs.: Eqs. (101.8) e (101.10) permitem verificar a equivalência das desigualdades (101.7) e (101.9), veja Fig. 3.3, Oliveira.

Eqs. (101.7) e (101.9): condições gerais de estabilidade de um sistema;

· próxima etapa: vamos considerar 4 casos particulares;

· considerar:

- estado 2: gás ⊕ RT ⊕ RM: estado de referência
  e reescrever: $U_0 \to U$; $S_0 \to S$
  $p_0 \to p$; $T_0 \to T$ e

- estado 1: estado arbitrário;

se $\Delta U = U_1 - U_0 = U_1 - U$ $\qquad \Delta S = S_1 - S_0 = S_1 - S$

e $\Delta V = V_1 - V_0 = V_1 - V$ $\qquad$ estado de REF. !

↳ Eq. (101.9): $\underbrace{(U_1 - U)}_{\Delta U} + \underbrace{p(V_1 - V)}_{\Delta V} - \underbrace{T(S_1 - S)}_{\Delta S} \geq 0$ $\qquad$ (101.11)

(1) processo isocórico;

Como $\Delta V = 0 \to$ Eq. (101.11): $\Delta U - T\Delta S \geq 0$

considerando $U = U(S,V)$, temos que:

$$U_1 = U + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}_{=T} \underbrace{(S_1 - S)}_{\Delta S} + \frac{1}{2!}\underbrace{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V}_{=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} (S_1 - S)^2 + \ldots$$

: Eq. (84.2)

ou $\Delta U = U_1 - U = T\Delta S + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V (\Delta S)^2 + \ldots$

↳ $\Delta U - T\Delta S = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V (\Delta S)^2 \geq 0$

como $(\Delta S)^2 \geq 0 \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \geq 0$

como $C_V = T\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$: veja Eq. (102.1)

(101.12)

↳ $C_V \geq 0$: condicção de estabilidade p/ capacidade térmica a V = cte !

(2) processo isobárico, pressão $p = p_1$;

p/ sistema hidrostático : $\Delta U = Q + W = T_1 \Delta S - p\Delta V$; $p = p_1$

↳ Eq. (101.11) : $\Delta U + p\,\Delta V - T\,\Delta S \geq 0$ ~ estado de REF.

↳ $(T_1 \Delta S - p\,\Delta V) + p\,\Delta V - T\,\Delta S \geq 0$

considerando $T = T(S,p)$, temos que :

$$T_1 = T + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \underbrace{(S_1 - S)}_{=\Delta S} + \ldots$$

↳ $\left(T\Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p (\Delta S)^2 - p\,\Delta V\right) + p\,\Delta V - T\,\Delta S \geq 0$

↳ $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p (\Delta S)^2 \geq 0 \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \geq 0$, pois $(\Delta S)^2 \geq 0$

como $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$: veja Eq. (103.1)

↳ $C_p \geq 0$: condição de estabilidade p/ capacidade térmica a p = cte! (101.13)

(3) processo isotérmico, temperatura $T_1 = T$;

p/ sistema hidrostático: $\Delta U = Q + W = T\Delta S - p_1 \Delta V$

↳ Eq. (101.1): $\Delta U + p\Delta V - T\Delta S \geq 0$

$$(T\Delta S - p_1\Delta V) + p\Delta V - T\Delta S \geq 0$$

considerando $p = p(T, V)$, temos que:

$$p_1 = p + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \underbrace{(V_1 - V)}_{\Delta V} + \ldots$$

↳ $\left(T\Delta S - p\Delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right) + p\Delta V - T\Delta S \geq 0$

↳ $-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 \geq 0 \rightarrow -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \geq 0$, pois $(\Delta V)^2 \geq 0$

como $K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$: Eq. (25.3)

↳ $K_T \geq 0$: condição de estabilidade p/ compressibilidade isotérmica (coeficiente termodinâmico) (101.14)

ou

em uma, e.g., expansão isotérmica, a pressão do sistema (hidrostático) diminui.

(4) processo adiabático:

como $\Delta S = 0$ -> Eq. (101.11): $\Delta U + p\,\Delta V \geq 0$

considerando $U = U(S,V)$, temos que:

$$U_1 = U + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{= -p} \underbrace{(V_1 - V)}_{\Delta V} + \frac{1}{2!}\underbrace{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S}_{= -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S} (V_1 - V)^2 + \dots$$

: Eq. (84.2)

como $\Delta U = U_1 - U$ e $\Delta V = V_1 - V$ temos que

$$\left(-p\,\Delta V - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S (\Delta V)^2\right) + p\,\Delta V \geq 0$$

$$\hookrightarrow -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S (\Delta V)^2 \geq 0 \rightarrow -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \geq 0$$

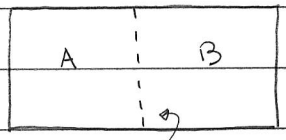
como $\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$: veja Eq. (104.3)

$\hookrightarrow \kappa_S \geq 0$: condição de estabilidade p/ compressibilidade adiabática

ou (101.15)

em uma, e.g., expansão adiabática, a pressão do sistema (hidrostático) diminui.

Ex.: considerar: cilindro, volume fixo, paredes adiabáticas,
2 partições A e B, volumes V_A e V_B fixos;
parede interna fixa, diatérmica, permite passagem apenas
da componente 1;
partição A: $U_A, V_A, n_{A,1}, n_{A,2}$
" B: $U_B, V_B, n_{B,1}, n_{B,2}$: sistema c/ duas
componentes 1 e 2



parede externa adiabática

parede interna diatérmica e permeável
apenas p/ componente 1.

1ª lei (141.5) p/ partição A:

$$dU_A = T_A dS_A - \underbrace{p_A dV_A}_{=0,\ \text{pois } V_A = cte} + \mu_{A,1} dn_{A,1} + \underbrace{\mu_{A,2} dn_{A,2}}_{=0,\ \text{pois } n_{A,2} = cte}$$

↳ $dU_A = T_A dS_A + \mu_{A,1} dn_{A,1}$

(101.16)

e $dU_B = T_B dS_B + \mu_{B,1} dn_{B,1}$

↳ p/ o sistema completo:

$$dS = dS_A + dS_B = \frac{1}{T_A} dU_A - \frac{1}{T_A} \mu_{A,1} dn_{A,1} + \frac{1}{T_B} dU_B - \frac{1}{T_B} \mu_{B,1} dn_{B,1}$$

(101.17)

como o sistema completo é isolado, temos que:

$dU = dU_A + dU_B = 0 \rightarrow dU_A = -dU_B$

$dn_1 = dn_{A,1} + dn_{B,1} = 0 \rightarrow dn_{A,1} = -dn_{B,1}$

↳ $dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) dU_A + \left(\frac{1}{T_B}\mu_{B,1} - \frac{1}{T_A}\mu_{A,1}\right) dn_{A,1}$ (101.18)

considerar equilíbrio: nesse caso, a troca de partículas entre A e B via processo adiabático e reversível
↳ $dS = 0$; como dU_A e $dn_{A,1}$ são arbitrários

↳ $T_A = T_B$ e $\mu_{A,1} = \mu_{B,1}$: condições de equilíbrio : (101.19)

: comparar c/ Eq. (94.1)

· sobre o fluxo de matéria entre as partições:
considerar sistema -> estado de equilíbrio via processo irreversível Eq. (76.2) → $dS > 0$;

p/ $T_A = T_B = T$, temos que Eq. (142.7):

$$dS = \frac{1}{T}\left(\mu_{B,1} - \mu_{A,1}\right) dn_{A,1} > 0 \quad (101.20)$$

notar:
se $\mu_{B,1} > \mu_{A,1}$ -> $dn_{A,1} > 0$ -> fluxo partículas B -> A,

se $\mu_{B,1} < \mu_{A,1}$ -> $dn_{A,1} < 0$ -> " " A -> B,

i.e., fluxo partículas sistema pot. químico maior (101.21)
p/ " " " menor!