

Potenciais termodinâmicos,

Refs.: Cap. 7, Atkins

Cap. 8, Lemons

Cap. 7, Sears

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

(83.1)

Lembra-se 1ª Lei (29.1): definição energia interna U :

função de estado = $\{U\}$: energia.

• consideram um sistema com 2 graus de liberdade: nesse caso, é possível definir 4 potenciais termodinâmicos;

em particular, para 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

$$G = F + PV$$

$$= U - TS + PV : \text{" " Gibbs} \quad \text{ou} \quad \text{" " Gibbs}$$

Obs.: quantidades análogas podem ser introduzidas para os sistemas termodinâmicos simples (2) - (5) discutidos pgs. (25.1) - (25.6) via a substituição $-P \rightarrow X$

$$V \rightarrow X, \text{ de acordo com a Tabela (6.1)}$$

• consideram: potenciais termodinâmicos (83.2) sob um processo infinitesimal,

(1) energia interna,

$$\text{Eq. (78.1)} : dU = TdS - pdV$$

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

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

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

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

$$\textcircled{+} \text{ Eq. (78.1)} \rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad e \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (84.2)$$

(2) entalpia,

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

$$= TdS - pdV + pdV + Vdp$$

Eq. (78.1) ↗

$$\hookrightarrow dH = TdS + Vdp \rightarrow H = H(S, p) \quad (84.3)$$

$$\text{como } dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dp$$

$$\hookrightarrow T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad e \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \quad (84.4)$$

notar: entropia é interessante para descrever um processo isobárico:

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

\uparrow
Eq. (74.1)

(85.1)

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

(3) função de Helmholtz,

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

$$= TdS - pdV - TdS - SdT$$

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

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

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

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

$$\text{como } F = U - TS \rightarrow U = F + TS$$

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

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

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

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

: equações de Gibbs-Helmholtz

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

$$1^{\text{a}} \text{ Lei} \oplus \text{Eq. (76.2)}: dW = dU - dQ \leq dU - TdS$$

p/ um processo reversível e isotérmico, temos que

$$dW_{\text{REV}} = dU - TdS = d(U - TdS) = dF: \quad (86.1)$$

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

(4) função de Gibbs.

$$\text{como } G = F + PV \rightarrow dG = dF + PdV + Vdp \\ = -SdT - PdV + PdV + Vdp$$

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

$$\text{como } dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dp$$

$$\hookrightarrow S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad \vee \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad (86.3)$$

notar: p/ um processo isobárico e isotérmico

$$\hookrightarrow dG = 0 \text{ ou } G = \text{cste};$$

Ex.: transição de fase de 1^a 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

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

Obs. 2: para um sistema com n graus de liberdade, é possível definir 2º potenciais termodinâmicos (veja abaixo)

Transformação de Legendre.

considere um sistema descrito pelas variáveis (x, y)

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

$$\text{onde } u = u(x, y) \quad e \quad v = v(x, y)$$

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{onde } x = x(u, y) \quad e \quad v = v(u, y)$$

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

em particular, p/ os potenciais termodinâmicos, temos que

(1) energia interna é entópica,

$$\text{Eq. (78.1)}: dU = TdS - pdv$$

$$\text{como } d(pv) = pdv + vdp \rightarrow -pdv = vdp - d(pv)$$

$$\hookrightarrow dU = TdS - d(pv) + vdp$$

$$dU + d(pv) = d(U+pv) = TdS + vdp \equiv dH : \text{comparar Eq. (87.1)}$$

$$\hookrightarrow H = U + pv \quad \text{e} \quad H = H(S,p) : \text{comparar Eq. (87.2)}$$

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

(2) energia interna é função de Helmholtz,

$$\text{como } d(TS) = TdS + SdT \rightarrow TdS = d(TS) - SdT$$

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

$$\hookrightarrow dU - d(TS) = d(U-TS) = -SdT - pdv \equiv dF : \text{comparar Eq. (87.1)}$$

$$\hookrightarrow F = U - TS \quad \text{e} \quad F = F(T,v) : \text{comparar Eq. (87.2)}$$

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

(3) funções de Helmholtz e Gibbs.

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

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

$$\hookrightarrow dF + d(pV) = d(F + pV) = -SdT + Vdp \equiv dG \quad (\text{BG.1})$$

$$\hookrightarrow G = F + pV \quad \text{e} \quad G = G(T, p), \quad (\text{BG.2})$$

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

$$\text{Eq. (44.4)} : dU = dQ + f dL ; \quad f: \text{Tensão sob fio}$$

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

incluindo o volume V na descrição do sistema, temos que

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

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

$$\hookrightarrow dU = TdS + SdT - SdT + f dL - pdV - Vdp + Vdp$$

$$d(TS)$$

$$- d(pV)$$

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

(BG.3)

$$\text{i.e., } G = U - TS + pV \quad \text{e} \quad G = G(T, L, p)$$

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:

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \quad : \text{relações de Maxwell} \quad (90.1)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

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

Eq. (90.1) : derivadas c/ p/ntin das propriedades das diferenças
das funções de estado U, H, F e G.

- notas:
 - produto "das diagonais" : $TS = PV$
 - pares opostos de variáveis = cte
 - signo positivo se h/ $(\partial T / \partial P)$

vamos verificar Eq. (90.1) :

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

Eq. (16.3)

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

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

• Eq. (84.4) : $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$

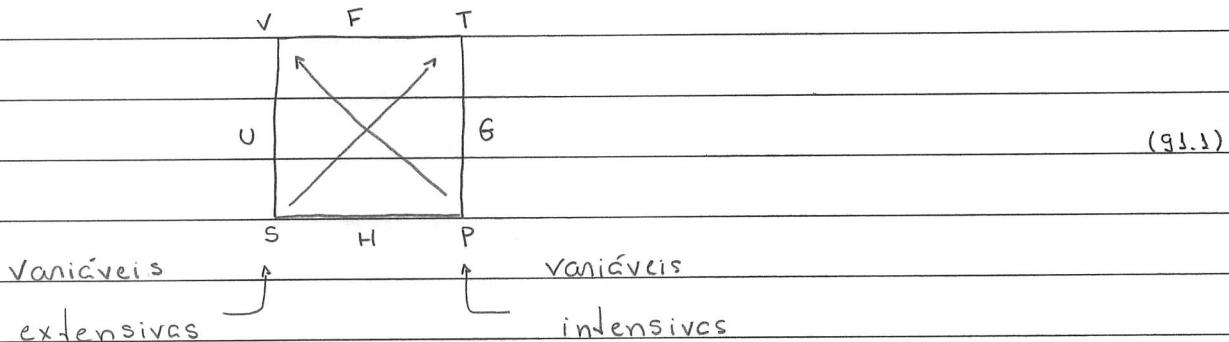
• Eq. (85.3) : $-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

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)



• potenciais termodinâmicos entre variáveis independentes naturais;

→ : indica sinal positivo da derivada;

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_S = -P : \text{Eq. (84.2)}$$

• relações de Maxwell ~ vértices do diagrama;
pode-se afirmar, e.g.,

• $(\partial V / \partial S)_P = (\partial T / \partial P)_S$: since positivo, pois posição se das diagonais simétricas w.r.t. derivadas

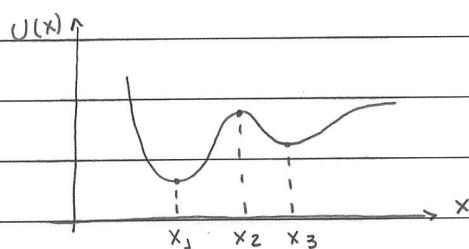
• $(\partial T / \partial V)_S = -(\partial P / \partial S)_V$: notar since negativo e orientação se das diagonais w.r.t. derivadas

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 $\left. \frac{dU}{dx} \right|_{x=x_0} = 0 \rightarrow x_0$ é 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

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

inicial 2: consideram sistemas 1 e 2, paredes externas e internas rígidas;

$S_1 U_1$	$S_2 U_2$
V_1	V_2
\nwarrow	

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

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): parde interna \nwarrow : fixa e dielétrica;

nesse caso, há troca de calor entre 1 e 2 sob os vínculos:

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

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

p/ o sistema composto

Eq. (93.1)

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

Lembra Eq. (77.1): estado de equilíbrio \approx estado máxima S

↳ podemos escrever condição p/ equilíbrio:

$$\frac{dS}{dU_1} = 0$$

: comparar Eq. (92.1)

(93.2)

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

como v_1 e v_2 : cle, temos que $dU_i = T_i dS_i$

$$\hookrightarrow \frac{dS_1}{dU_1} = \frac{1}{T_1} \quad \Leftrightarrow \quad T_2 dS_2 = dU_2 = d(U - U_1) = -dU_1$$

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

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

: derivada c parâm

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)

$$\text{como } T_1 = T_1(U_1) \rightarrow \frac{d}{dU_1} = \frac{dT_1}{dU_1} \frac{d}{dT_1} = \frac{1}{C_{V,1}} \frac{d}{dT_1}, \text{ pois } v_1 = \text{cle}$$

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

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

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

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

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

próxima etapa: considerar caso geral.

consideram sistema tal que \exists interacção entre sistema e meio; temos que

$dQ \leq T_{\text{ods}}$: Eq. (76.2) : calor trocado sistema/meio
 $\in T_0$: temperatura meio

hipótese: trabalho realizado sob ou pelo sistema
 \sim pressão p_0 do meio: $dW = -pdV$

\hookrightarrow 1ª Lei: $dU = dQ + dW \leq T_{\text{ods}} - pdV$

$$\text{ou } dA \equiv dU - T_{\text{ods}} + pdV \leq 0 \quad (95.1)$$

como $T_0 = \text{cte}$ e $p_0 = \text{cte}$, temos que

$$A = U - T_{\text{ods}} + pdV : \text{disponibilidade} \quad (95.2)$$

notam: T_0 e $p_0 \sim$ meio;

em geral, $T_0 \neq T$ e $p_0 \neq p$, $T \neq p \sim$ sistema

• Eq. (95.1): $p_1 \neq$ processo natural, a disponibilidade A nunca aumenta

$\hookrightarrow A = A_{\text{MIN}}$ p/ estado de equilíbrio

ou

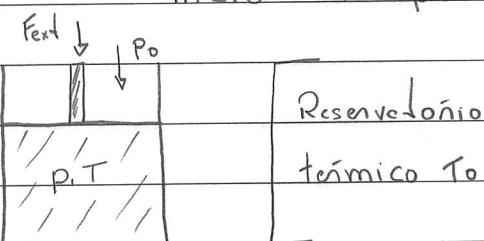
p/ processos infinitesimais que deslocam o sistema de um estado de equilíbrio, temos que:

$$dA = 0 : \text{condição p/ equilíbrio} \quad (95.3)$$

dadas as condições do meio (vínculos)

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

pt verificam a afirmação acima, vamos considerar o sistema gás e cilindro c/ uma parede móvel, paredes adiabáticas, meio: temperatura T_0 e pressão p_0



: nesse caso, é possível escolher F_{ext} de que $p \neq p_0$

(c) : máquina de Carnot

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

: via processos reversíveis;

pt um processo reversível infinitesimal, temos que:

$$dU = TdS - pdv$$

$$\therefore dA = dU - T_0 dS + pdv = (T - T_0) dS - (p - p_0) dv \quad (96.1)$$

(*) $\left\{ \begin{array}{ll} W_{MAX} \text{ extraído} & W \text{ mecânico} \\ \text{sistema via } \Delta S & \text{erguido} \end{array} \right.$

pt verificam (*), vamos considerar uma máquina de Carnot reversível operando entre o sistema S e o meio;

$$\therefore \text{Lei p/ C: } dW = -(dQ + dQ_0)$$

\uparrow dQ trocado Carnot - meio
" " " " Carnot - sistema

como os processos são reversíveis: $dQ = dQ_{REV} = TdS$

$$dQ_0 = T_0 dS_0$$

pr o universo = sistema, meio, máquina:

$$dS + dS_0 + \underbrace{dS_{M\Delta Q}}_{=0} = 0, \text{ pois processos reversíveis}$$

$= 0$, pois máquina executa ciclo

$$\Rightarrow dS_0 = -dS \rightarrow dW = -(dQ + dQ_0) = -(T - T_0)dS : (*)$$

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

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

$$dA = (T - T_0)dS - (p - p_0)dV = 0 \quad (97.1)$$

(1) (2)

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

$$\Rightarrow dA = 0 \rightarrow (1) = (2) = 0.$$

vamos considerar 4 casos particulares,

(1) sistema termicamente isolado e $V = \text{cte}$;

nesse caso, pr processos infinitesimalmente reversíveis que deslocam o sistema de um estado de equilíbrio:

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

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

$$\Rightarrow \text{Eq. (95.1)} : dA = dU = 0$$

$\hookrightarrow ds = 0, dv = 0, du = 0$: condições p/ equilíbrio (98.1)

(2) sistema termicamente isolado e $p = \text{cte}$;

similar (1) : $ds = 0 \rightarrow dA = (p_0 - p)dv$

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

\hookrightarrow Eq. (95.1) : $dA = du + pdv = d(u + pv) = dH = 0$

$$\uparrow p = \text{cte}$$

$\hookrightarrow ds = 0, dp = 0, dH = 0$: condições p/ equilíbrio (98.2)

(3) troca de calor sistema/meio permitido e $v = \text{cte}$,

similar (1) : $dv = 0 \rightarrow dA = (T - T_0)ds$

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

\hookrightarrow Eq. (95.1) : $dA = du - Tds = d(u - TS) = dF = 0$

$$\uparrow T = \text{cte}$$

$\hookrightarrow dT = 0, dv = 0, dF = 0$: condições p/ equilíbrio (98.3)

(4) troca de calor sistema/meio permitido e $p = \text{cte}$,

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

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

\hookrightarrow Eq. (95.1) : $dA = du - Tds + pdv = d(u - TS + pv)$

$$= dG = 0$$

$\hookrightarrow dT = 0, dp = 0, dG = 0$: 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 $V \neq S$ dados $\rightarrow dV = dS = 0 \Leftrightarrow dA = dU \leq 0 \rightarrow A \text{ min}$

$\hookrightarrow A_{\text{MIN}} \rightarrow U_{\text{MIN}}$

(*) • se $U \neq V$ dados $\rightarrow dU = dV = 0 \Leftrightarrow dA = -TdS \leq 0$

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

• se $U \neq S$ dados $\rightarrow dU = dS = 0 \Leftrightarrow dA = pdV \leq 0$

$\hookrightarrow A_{\text{MIN}} \rightarrow V_{\text{MIN}}$

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

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

$\hookrightarrow dA = (dH - pdV - Vdp) - TdS + pdV = dH - Vdp - TdS \leq 0$

temos que,

$$\cdot \text{ se } S \in p \text{ dados} \rightarrow dS = dp = 0 \Leftrightarrow dA = dH \leq 0 \rightarrow A_{\min} \rightarrow H_{\max}$$

$$\cdot \text{ se } H \in p \text{ fixos} \rightarrow dH = dp = 0 \Leftrightarrow dA = -T_0 dS \leq 0 \rightarrow A_{\min} \rightarrow S_{\max}$$

$$\cdot \text{ se } H \in S \text{ fixos} \rightarrow dH = dS = 0 \Leftrightarrow dA = -V dp \leq 0 \rightarrow A_{\min} \rightarrow p_{\max}$$

(100.1)

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

$$\text{como } F = U - TS \rightarrow dF = dU - T_0 dS - SdT = dU - T_0 dS - SdT$$

$$\hookrightarrow dA = (dF + T_0 dS + SdT) - T_0 dS + pdV = dF + SdT + pdV \leq 0,$$

temos que,

$$(*) \cdot \text{ se } T \in V \text{ dados} \rightarrow dT = dV = 0 \Leftrightarrow dA = dF \leq 0 \rightarrow A_{\min} \rightarrow F_{\max}$$

$$\cdot \text{ se } F \in T \text{ dados} \rightarrow dF = dT = 0 \Leftrightarrow dA = pdV \leq 0 \rightarrow A_{\min} \rightarrow V_{\max}$$

$$\cdot \text{ se } F \in V \text{ dados} \rightarrow dF = dV = 0 \Leftrightarrow dA = SdT \leq 0 \rightarrow A_{\min} \rightarrow T_{\max}$$

(100.2)

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

$$\text{como } G = U - TS + PV \rightarrow dG = dU - T_0 dS - SdT + pdV + Vdp$$

$$= dU - T_0 dS - SdT + pdV + Vdp$$

$$\hookrightarrow dA = (dG + T_0 dS + SdT - pdV - Vdp) - T_0 dS + pdV$$

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

temos que,

(*) Se T e p dadas $\rightarrow \partial T = \partial p = 0 \Leftrightarrow \partial A = \partial G \leq 0 \rightarrow A_{\min} \Rightarrow G_{\min}$

• Se G e T dadas $\rightarrow \partial G = \partial T = 0 \Leftrightarrow \partial A = -V \partial p \leq 0 \rightarrow A_{\min} \Rightarrow p_{\max}$

• Se G e p dadas $\rightarrow \partial G = \partial p = 0 \Leftrightarrow \partial A = S \partial T \rightarrow A_{\min} \Rightarrow T_{\min}$ (103.1)

notam condições (99.1) - (100.1):

• se variáveis naturais dadas / fixas \rightarrow condição de equilíbrio \sim correspondente potencial termodinâmico mínimo: similar mecânica clássica: Eq. (92.1);

• novamente: condições equivalentes, escolha depende das variáveis utilizadas para descrever o sistema;

• as condições (*) são as mais úteis dadas as possibilidades de controle das variáveis $T, p, V \in U$;

• importante: condições baseadas no princípio do aumento da entropia: Eqs. (76.2), (77.1) e (95.1).