

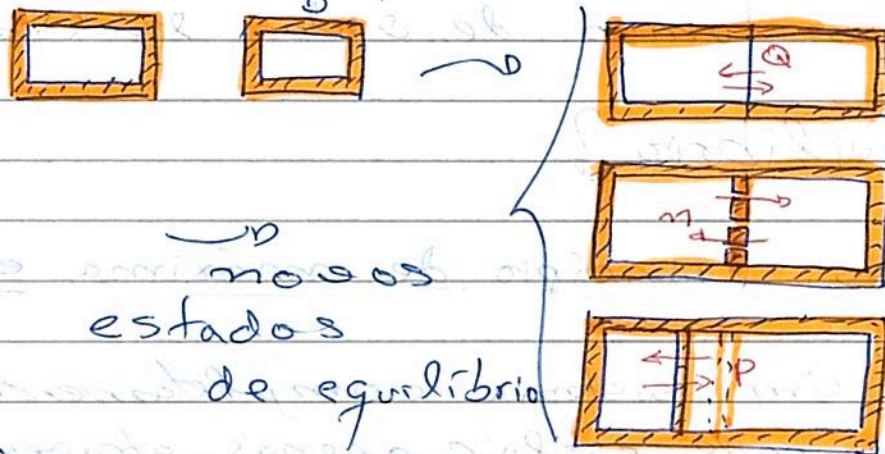
EQUILÍBRIO E ESTABILIDADE

135

Estado de equilíbrio $\leftrightarrow$ conj de variações termodinâmicas.

Mudança $\leftrightarrow$ atuações do meio externo do sistema.

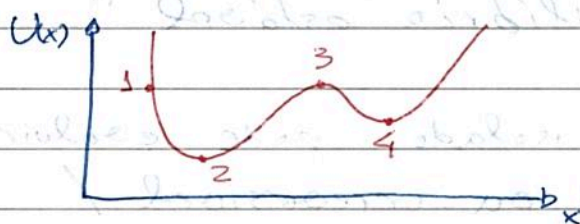
- 2 sistemas (inicialmente completamente isolados e em estados de equilíbrio)



nosso
estados
de equilíbrio

Equilíbrio

Ex: Sistema mecânico.



1 - m é pto de equilíbrio

2 - pto de eq. estável.

3 - " " " instável

4 - " " " estável.

mes com energia maior que pto 2.

(meta-estável)

$$\frac{dU(x)}{dx} = 0 \rightarrow \text{ptos equilíbrio}$$

$$\frac{d^2U(x)}{dx^2} > 0 \rightarrow \text{eq. estável.}$$

$$\frac{d^2U(x)}{dx^2} < 0 \rightarrow \text{eq. instável.}$$

Sistemas termodinâmicos.

Equilíbrio instável nunca mantido.

Um sistema busca o estado de equilíbrio mais estável de acordo com vínculos impostos.

e equilíbrio estável (relativo) mas não absoluto

$\Rightarrow$ meta-estável.

tem tempo de vida limitado.

Equilíbrio?

$\rightarrow$ princípio de máxima entropia

"Um sistema completamente isolado que pode evoluir apenas através de processos que diminuam sua entropia está em um estado de equilíbrio estável"

Obs: sist. completamente isolado pode evoluir de forma reversível ou irreversível /

$\Delta S \geq 0$, $\rightarrow$ se o sist. só evolui se $\Delta S < 0$ ele de fato não evolui!

371

137

Ex:



paredes

1: S_1, U_1, V_1

2: S_2, U_2, V_2

sist. rígido, adiabático e impermeável

$$\rightarrow \left\{ \begin{array}{l} dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1 \end{array} \right. \quad (A)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_2}{T_2} dV_2 \end{array} \right. \quad (B)$$

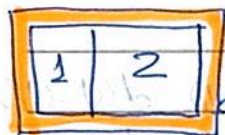
$$\rightarrow S_i = S_i(U_i, V_i) \quad / \quad \frac{\partial S_i}{\partial U_i} = \frac{1}{T_i} \quad \text{e} \quad \frac{\partial S_i}{\partial V_i} = \frac{P_i}{T_i}$$

Entropia total:

$$S(U_1, U_2, V_1, V_2) = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2)$$

e $U_{\text{tot}} = U_1 + U_2 = \text{cte.}$

Agora systs. 1 e 2 são colocados em contato térmico



$$\rightarrow \delta Q_1, \delta Q_2 \neq 0$$

U_1 e U_2 mudam mas $U = U_1 + U_2$ é mantida constante

Com $U = \text{cte} \rightarrow U_2 = U - U_1$ e variações de energia em 2 pode ser inferida pela var. de energia em 1.

Note que V_1 e V_2 são constantes.

$$\hookrightarrow S(U_1, U_2, V_1, V_2) = S(U_1, U_2)$$

$$\rightarrow S(U_1, U_2) = S(U_1) = S_1(U_1) + S_2(U - U_1)$$

Equilíbrio:

138

$$\frac{dS}{dU_1} = \frac{dS_1(U_1)}{dU_1} + \frac{dS_2(U-U_1)}{dU_1}$$

$$= \frac{dS_1(U_1)}{dU_1} + \frac{dS_2(U-U_1)}{d(U-U_1)} \cdot \frac{d(U-U_1)}{dU_1}$$

pelos eqs.

$$(A) \text{ e } (B) = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$$

$$\therefore \frac{dS}{dU_1} = 0 \Leftrightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \Rightarrow \boxed{T_1 = T_2}$$

Estável?

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

$$= -\frac{1}{T_1^2} \frac{dT_1}{dU_1} + \frac{1}{T_2^2} \frac{dT_2}{dU_1}$$

$$\frac{1}{T_2^2} \frac{dT_2(U-U_1)}{d(U-U_1)} \frac{d(U-U_1)}{dU_1}$$

$$\therefore \frac{d^2S}{dU_1^2} = -\frac{1}{T_1^2} \frac{1}{C_{V_1}^{(1)}} - \frac{1}{T_2^2} \frac{1}{C_{V_2}^{(2)}} - 1$$

$$C_{V_i}^{(i)} = \frac{\partial U_i}{\partial T_i} \equiv C_{V_i} \quad \text{p/ pto equilíbrio } T_1 = T_2 \equiv T$$

$$\Rightarrow \frac{d^2S}{dU_1^2} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{1}{C_{V_1}} + \frac{1}{C_{V_2}} \right) < 0$$

$$\hookrightarrow \text{Entropia é máxima} \Leftrightarrow \left| \frac{1}{C_{V_1}} + \frac{1}{C_{V_2}} > 0 \right|$$

Se sist. 1 é idêntico a sist 2 $\rightarrow C_{V1} = C_{V2} = C_V$

$$\rightarrow \frac{d^2 S}{dU^2} < 0 \Leftrightarrow \boxed{C_V > 0}$$

Estabilidade intrínseca.

Obs -> desigualdade de Clausius:

$$\frac{\delta Q}{T_0} \leq dS, \quad T_0 \text{ - temp. meio.}$$



sist. completamente isolado do meio

$$\delta Q = 0, dV = 0 \rightarrow dU = \delta Q + p_0 dV = 0$$

↳ pressão imposta pelo meio

$$\rightarrow \left. \frac{dS}{dU, dV} \right|_{U, V} \geq 0 \rightarrow \text{princípio de máxima entropia.}$$

$$\hookrightarrow dU = 0, dV = 0$$

De forma geral:

Como $\delta Q = dU + p_0 dV$

$$\rightarrow \text{desigualdade de Clausius: } dU + p_0 dV \leq T_0 dS$$

→ outros critérios de estabilidade.

→ processos que preservam entropia e volume.

$$dV = 0, dS = 0 \rightarrow \left. \frac{dU}{dS} \right|_{V, S} \leq 0$$

11
 E.A.: dV e dU impedem processos que aumentem a energia interna.

→ Princípio de mínima energia

"Um sistema que tendo V e S preservados, e pode sofrer algum processo que apenas aumente a sua energia interna, está em estado de equilíbrio estável."

Segundo $dU_{SV} \leq 0$ Essa mudança não ocorre de fato.

→ processos em que $dS=0$ $dp=0 \rightarrow p=p_0$

$$p_0 dV = d(p_0 V) - V dp_0 = d(p_0 V)$$

$$\rightarrow dU + d(p_0 V) \leq 0 \rightarrow d(U + p_0 V) \Big|_{S, p} \leq 0$$

$$d(U + pV) \Big|_{S, p} \leq 0$$

$$U + pV = H \equiv \text{entalpia}$$

→ $dH \Big|_{S, p} \leq 0, dS=0, dp=0$
 "princípio de mínima entalpia."

Um sistema que, preservando sua entropia e mantendo a sua pressão constante, pode mudar apenas pelo acréscimo de sua entalpia, está em equilíbrio estável.

$$\rightarrow dV=0 \quad dT=0 \quad / \quad T=T_0$$

$$T_0 dS = T dS = d(TS) - S dT \xrightarrow{0}$$

$$\rightarrow dU + p_0 dV \leq d(TS)$$

$$\hookrightarrow d(U - TS) \Big|_{T,V} \leq 0$$

$U - TS = F \equiv$ energia livre de Helmholtz.

$$dF \Big| \leq 0$$

processo nunca aumento F :

Princípio de mínima energia livre de Helmholtz

"Um sistema que, tendo seu volume preservado e a temperatura constante, pode mudar de estado apenas pelo aumento de sua energia livre de Helmholtz está em equilíbrio estável."

$$\rightarrow dp=0 \quad p_0=p \quad e \quad dT=0 \quad T_0=T$$

$$\rightarrow d(U + p_0 V - T_0 S) \Big|_{V,T} \leq 0$$

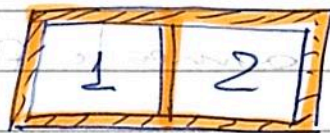
$$G = U - pV - TS \quad \rightarrow dG \Big|_{V,T} \leq 0$$

"Sist. que pode mudar seu estado apenas através do aumento de G e seja mantido a temperatura e pressão constantes, está em equilíbrio estável."

Resumo: Critério de estabilidade.

Vínculo	Variação permitida.	Critério de equilíbrio	crít. estabilidade
$dU=0, dV=0$	$dS _{U,V} \geq 0$	$dS _{U,V}=0$	$S_{\max}$
$dS=0, dV=0$	$dU _{S,V} \leq 0$	$dU _{S,V}=0$	$U_{\min}$
$dS=0, dp=0$	$dH _{S,p} \leq 0$	$dH _{S,p}=0$	$H_{\min}$
$dV=0, dT=0$	$dF _{V,T} \leq 0$	$dF _{V,T}=0$	$F_{\min}$
$dT=0, dp=0$	$dG _{T,p} \leq 0$	$dG _{T,p}=0$	$G_{\min}$

2 sistemas



1: S_1, U_1, V_1

2: S_2, U_2, V_2

sojeito a transformações / $dS=0$ e $dV=0$
total.

$$S = S_1 + S_2 = \text{cte}$$

$$V = V_1 + V_2 = \text{cte}$$

$$\Rightarrow U(S_1, V_1, S_2, V_2) = U_1(S_1, V_1) + U_2(S_2, V_2)$$

deve ser mínima em estado de equilíbrio estável.

Como $S_2 = S - S_1$, $V_2 = V - V_1$,

$$U(S_1, V_1) = U_1(S_1, V_1) + U_2(S - S_1, V - V_1)$$

Se interação entre 1 e 2 for tal que S_1 e S_2 sejam constantes $\rightarrow$ processo reversível p/1 e 2?

$$\rightarrow U(S_1, V_1) = U(V_1) = U_1(V_1) + U_2(V - V_1)$$

$$\therefore \frac{dU}{dV_1} = \frac{dU_1}{dV_1} + \frac{dU_2(V - V_1)}{d(V - V_1)} \underbrace{\frac{d(V - V_1)}{dV_1}}_{-1}$$

$$\left. \frac{dU_1}{dV_1} \right|_{S_1,cte} = -P_1 \quad \text{e} \quad \left. \frac{dU_2}{dV_2} \right|_{S_2,cte} = -P_2$$

$$\rightarrow \frac{dU}{dV_1} = -P_1 + P_2 = 0 \Leftrightarrow \boxed{P_1 = P_2} \quad \leftarrow \text{equilíbrio}$$

$$\frac{d^2U}{dV_1^2} = -\frac{dP_1}{dV_1} + \frac{dP_2}{d(V - V_1)} \frac{d(V - V_1)}{dV_1} \rightarrow -\frac{dP_1}{dV_1} - \frac{dP_2}{dV_2}$$

$$\frac{d^2U}{dV_2^2} > 0 \rightarrow \text{mínimo } U \Rightarrow \frac{dP_1}{dV_1} + \frac{dP_2}{dV_2} < 0$$

p/ ∇ sist. 1 e 2

$$\rightarrow \left(\frac{dp}{dV} \right)_S < 0.$$

compressibilidade adiabática

$$\kappa_S = -V^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \rightarrow \left(\frac{dp}{dV} \right)_S = -\frac{1}{\kappa_S V} < 0$$

$$\Leftrightarrow \kappa_S > 0$$

Somente fluidos / $\kappa_s > 0$ 144.
são intrinsecamente estáveis.

Agora se mandarmos os valores de V_1 e V_2 permitindo que 1 e 2 troquem calor reversivelmente;

$$\rightarrow U(S_1) = U_1(S_1) + U_2(S - S_1)$$

$$\left(\frac{dU}{dS_1} \right)_V = 0 \rightarrow T_1 = T_2 \in (0, \infty)$$

$$\frac{dU}{dS_1} = \frac{dU_1}{dS_1} + \frac{dU_2}{dS_1} = \frac{dU_1}{dS_1} + \frac{dU_2}{dS_2} \frac{dS_2}{dS_1} = \frac{dU_1}{dS_1} + \frac{dU_2}{dS_2} (-1) = 0$$

$$\frac{dU_1}{dS_1} = \frac{dU_2}{dS_2} = \frac{dU}{dS} = \frac{U''}{S}$$

$$0 > \frac{dU_1}{dS_1} + \frac{dU_2}{dS_2} = \frac{U''}{S} < 0$$

$$0 > \left(\frac{dU_1}{dS_1} \right) = \frac{U''}{S} \Rightarrow \frac{U''}{S} < 0$$

$$0 > \frac{1}{V_1 \kappa_1} = \left(\frac{dU_1}{dS_1} \right) = \left(\frac{U''}{S} \right) \Rightarrow \kappa_1 > 0$$

$$0 > \frac{1}{V_2 \kappa_2} = \left(\frac{dU_2}{dS_2} \right) = \left(\frac{U''}{S} \right) \Rightarrow \kappa_2 > 0$$