

7600023 – Termodinâmica e Física Estatística

Diogo O. Soares-Pinto

Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo

dosp@ifsc.usp.br

O problema básico da Termodinâmica

- Problema central (define o núcleo da teoria Termodinâmica. Todos os resultados advêm de sua solução)
⇒ **Determinação do estado de equilíbrio que eventualmente surge depois da retirada de todos os vínculos internos em um sistema composto e fechado**
- Sejam dois ou mais sistemas simples. Podemos dizer que esses fazem parte de um sistema composto. Tal sistema é dito fechado se está cercado por paredes restritivas com respeito a energia total, ao volume total e ao número de moles total de cada componente do sistema composto.
- Os sistemas simples individuais dentro do sistema composto fechado não precisam ser também sistemas fechados. Contudo, os vínculos que impedem o fluxo de energia, volume ou matéria entre os sistemas simples são conhecidos como vínculos internos.

- Se um sistema composto está em equilíbrio com respeito a vínculos internos, e se alguns desses vínculos são retirados, certamente processos antes proibidos passam a ser permitidos. Esses processos levarão o sistema a um novo estado de equilíbrio. **Prever esse novo estado é o problema central da Termodinâmica.**
- **Postulados de máxima entropia:** Tentativa de solucionar o problema da Termodinâmica.
 - Difícil solução do problema a partir de observação experimental e não podemos lançar mão da mecânica estatística.
 - Postulados dependem mais de justificativa a posteriori do que a priori.
 - “Chute” mais natural que podemos ter considerando a solução formal mais simples (atitude típica em física teórica).
- Qual seria, portanto, o critério mais simples que pode ser imaginado para a determinação do estado de equilíbrio final?

- Da nossa experiência com outras teorias físicas: A forma mais simples para o critério de equilíbrio será em termos de um princípio de extremização.
 - Os valores dos parâmetros extensivos do estado de equilíbrio final são aqueles que maximizam (ou minimizam) uma função.
 - A função deve ter diversas propriedades matemáticas simples que garantem a simplicidade da teoria derivada a partir dela.
- **Postulado**: Existe uma função (chamada de entropia, S) dos parâmetros extensivos de um sistema composto, definida para todos os estados de equilíbrio e que tem a seguinte propriedade:

⇒ Os valores assumidos pelos parâmetros extensivos na ausência de vínculos internos são aqueles que maximizam a entropia (sobre a variedade de estados de equilíbrio com vínculo)

- Assim postulamos a existência da entropia somente para estados de equilíbrio: Na ausência de vínculo, o sistema é livre para selecionar qualquer um dos estados, cada qual também realizável na presença do vínculo apropriado. A entropia de cada um desses estados de equilíbrio a partir do vínculo é definida e a entropia é maior em um dado estado particular do conjunto. Na ausência de vínculos, esse estado de máxima entropia é selecionado naturalmente pelo sistema.
- O problema básico da Termodinâmica pode ser completamente solucionado com a ajuda de um princípio de extremização se a entropia do sistema for conhecida como uma função dos parâmetros extensivos. $\Rightarrow$ Relação fundamental!
 $\rightarrow$ Se a relação fundamental de um sistema for conhecida, todo atributo termodinâmico é completamente e precisamente determinado.

- **Postulado**: A entropia de um sistema composto é aditiva sobre os subsistemas constituintes. A entropia é uma função contínua, diferenciável e monotonicamente crescente da energia:

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}$$
$$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)} \left(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \dots, N_r^{(\alpha)} \right)$$

em que $S^{(\alpha)}$ é a entropia dos subsistemas e está em função dos parâmetros extensivos de cada subsistema.

- **OBS**: A entropia de cada sistema simples é uma função homogênea de primeira ordem dos parâmetros extensivos:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r)$$

Se todos os parâmetros extensivos são multiplicados por uma constante λ , então a entropia é multiplicada pela mesma constante.

- Da propriedade de monotonicidade temos que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0$$

A derivada parcial com respeito a energia é uma quantidade positiva.

- E vamos definir que a temperatura é sempre uma quantidade não-negativa da seguinte forma

$$\frac{1}{T} := \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0$$

- As propriedades consideradas no último postulado têm como implicação que o funcional da entropia pode ser invertido com respeito a energia e que a energia é uma função de valor único, contínua e diferenciável de $S, V, N_1, \dots, N_r$:

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r) \Rightarrow U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

Formas alternativas da relação fundamental e ambas contêm toda informação termodinâmica sobre o sistema.

- Note que da extensividade da entropia podemos reescalar as propriedades de N moles para 1 mol

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = N S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, \frac{N_1}{N}, \dots, \frac{N_r}{N}\right)$$

onde usamos a mesma propriedade válida para a constante λ anterior e $\frac{1}{N} = \sum_{k=1}^r \frac{1}{N_k}$.

- Para um sistema simples de uma componente

$$S(U, V, N) = N S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) = N s(u, v)$$

em que a entropia do sistema com 1 mol, s , fica definida a partir de $u \equiv \frac{U}{N}$ (energia por mol) e $v \equiv \frac{V}{N}$ (volume por mol).

- Postulado:** A entropia de qualquer sistema vai a zero no estado em que a temperatura vai a zero

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} = 0$$

OBS: Implicação: S , tal como V e N , mas diferente de U , tem um zero bem definido.

Em suma (método de solução do problema típico da Termodinâmica):

- Temos um sistema composto e supomos que a relação fundamental da cada constituinte do sistema é conhecida.
- Essas relações fundamentais determinam a entropia individual dos subsistemas quando esses estão em equilíbrio.
- Se o sistema total composto está num estado de equilíbrio sujeito a vínculos, com valores particulares dos parâmetros extensivos de cada sistema constituinte, a entropia total é conhecida como uma função dos vários parâmetros extensivos dos subsistemas.
- Derivando encontramos o extremo da função de entropia total. Baseado no sinal da segunda derivada concluímos se o ponto de inflexão é mínimo, máximo ou horizontal. Assim, classificamos os estados de equilíbrio baseado na estabilidade: Equilíbrio térmico estável ou instável.

- **OBS**: Método alternativo eventualmente mais eficiente

$$\underbrace{\text{minimizar } U(S, V, N)}_{\text{sob condições adequadas}} \Rightarrow \text{maximizar } S(U, V, N)$$

os dois procedimentos levam ao mesmo estado final

- **Note que**: A inversão da relação fundamental e a formulação alternativa do princípio de máxima entropia em princípio de mínima energia nos permite observar que:
- Em mecânica ignorando efeitos térmicos:

$$\underbrace{\text{Energia} = \text{Função dos parâmetros mecânicos}}_{\text{mínima energia} \Rightarrow \text{condição de equilíbrio}}$$

- Incluindo efeitos térmicos:

$$\underbrace{\text{Energia} = \text{Função dos parâmetros mecânicos} + \text{entropia}}_{\text{mínima energia} \Rightarrow \text{condição de equilíbrio}}$$

- **Correspondência entre termodinâmica e mecânica:** Garante que o princípio de equilíbrio termodinâmico se reduz ao princípio de equilíbrio mecânico quando os efeitos térmicos são negligenciados (reflexo da 1ª lei da termodinâmica)

$$\max \{S(U, V, N)\} \Rightarrow \min \{U(S, V, N)\}$$

garantido por

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} > 0$$

- Parâmetros intensivos
 - Relação fundamental: $U = U(S, V, N)$.
 - Variação infinitesimal:

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

- Assim definimos os parâmetros intensivos

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} &\equiv T \text{ (Temperatura)} \\ -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} &\equiv P \text{ (Pressão)} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} &\equiv \mu \text{ (Potencial químico)}\end{aligned}$$

- Assim

$$dU = T dS - P dV + \mu dN$$

- Comparando com uma expressão que obtivemos antes para processos infinitesimais

$$\delta Q = dU - \delta W$$

- Temos que para um processo com número de moles constante

$$T dS = dU + P dV$$

- ou seja,

$$\bar{d}W = -PdV \text{ (Trabalho quase estático)}$$

$$\bar{d}Q = T dS \text{ (Fluxo de calor quase estático)}$$

- O termo adicional μdN é definido como

$$\bar{d}W_c = \mu dN \text{ (Trabalho químico quase estático)}$$

Todos têm dimensão de energia.