

7600023 – Termodinâmica e Física Estatística

Diogo O. Soares-Pinto

Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo

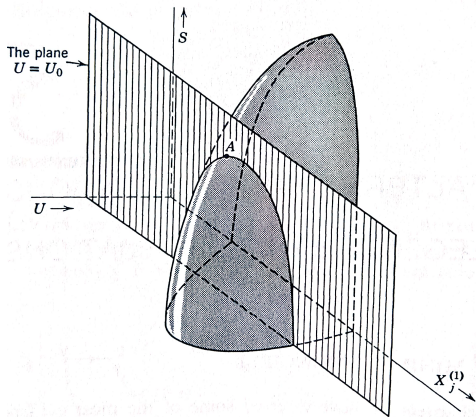
dosp@ifsc.usp.br

Princípio de mínima energia $\Leftrightarrow$ Princípio de máxima entropia

- Vamos reconsiderar aspectos formais da teoria e notar que o mesmo conceito pode ser reformulado de diversas formas matemáticas equivalentes. Cada formulação é particularmente conveniente para certo tipo de problema: **Selecionar uma formulação teórica particular que melhor se ajusta ao problema é uma *arte* em Termodinâmica.** **Encontrar essa dada formulação pode tornar o problema incrivelmente simples de resolver.** Muito pelo contrário, errar essa formulação pode tornar o problema intratável.
- **A teoria geral das transformações entre representações equivalentes é um aspecto fundamental da Termodinâmica.**
- **Representação da energia $\Leftrightarrow$ Representação da entropia:**
Papéis paralelos na teoria

- Existe um princípio de extremização na representação da energia que seja análogo ao princípio de máxima entropia?
- Enquanto o princípio de máxima entropia caracteriza o estado de equilíbrio como tendo máxima entropia para uma dada energia total, o princípio de mínima energia caracteriza o estado de equilíbrio como tendo mínima energia para uma dada entropia total.
- Portanto, os dois princípios são equivalentes:
 - **Princípio de máxima entropia:** O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno livre (sem vínculo) é tal que maximiza a entropia para o dado valor da energia interna.
 - **Princípio de mínima energia:** O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno livre (sem vínculo) é tal que minimiza a energia para o dado valor da entropia total.

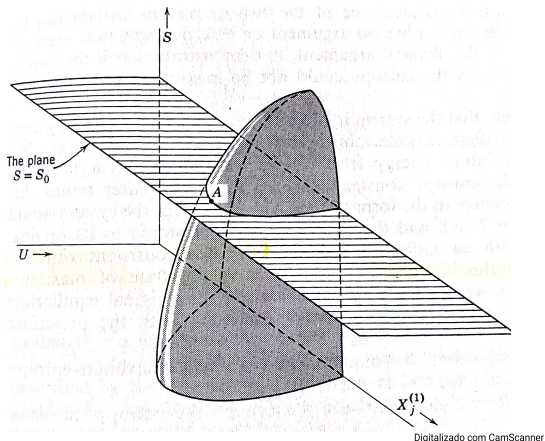
- Energia total do sistema composto é constante, $U = U_0$, e para a superfície $U = U(S, \{X_j^{(1)}\}, \{X_j^{(2)}\})$ com $(\partial S / \partial U)_{X_j} > 0$.



Digitalizado com CamScanner

- A relação fundamental (função de estado) do sistema é representada pela superfície. O ponto que representa o sistema deve estar na interseção da curva com o plano. O estado de equilíbrio é o que maximiza a entropia ao longo da curva permitida.

- Entropia total do sistema composto é constante, $S = S_0$, e para a superfície $U = U(S, \{X_j^{(1)}\}, \{X_j^{(2)}\})$ com $(\partial S / \partial U)_{X_j} > 0$.



- A relação fundamental (função de estado) do sistema é representada pela superfície. O ponto que representa o sistema deve estar na interseção da curva com o plano. O estado de equilíbrio é o que minimiza a energia ao longo da curva permitida.

Princípio de máxima entropia:

- X : um parâmetro extensivo particular; U : Energia interna.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0$$

- Usando que

$$P = P(U, X) = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0$$

Então, U é um extremo, pois

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = 0$$

- Para classificar como ponto de máximo, mínimo ou de inflexão devemos calcular

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S &= \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S + \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_X \underbrace{P}_{=0} + \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U \end{aligned}$$

- Logo

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U \quad \text{em } P = 0$$

- Portanto,

$$\frac{\partial}{\partial X} \left[-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} \right]_U = -\frac{\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}}{\frac{\partial S}{\partial U}} + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial X}}_{=0} \frac{\frac{\partial^2 S}{\partial X \partial U}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^2} = -T \frac{\partial^2 S}{\partial X^2}$$

Então

$$-T \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} > 0 \quad \text{em} \quad \frac{\partial S}{\partial X} = 0$$

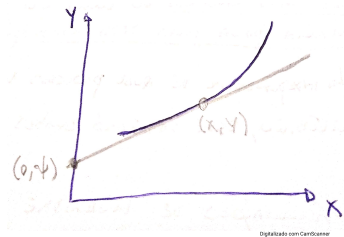
e assim, concluímos que U é um mínimo!

- Portanto, **qualquer estado de equilíbrio** pode ser caracterizado ou como **um estado de máxima entropia para uma dada energia** ou como **um estado de mínima energia para uma dada entropia**.
- **Independente de qual processo termodinâmico (reversível ou irreversível) leva o estado ao de equilíbrio, esse satisfará ambas as condições extremas!**

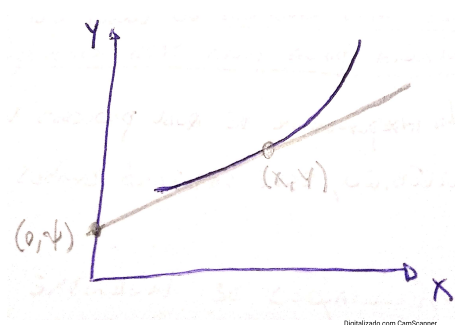
Transformações de Legendre

- Temos que:
 - Parâmetros extensivos $\rightarrow$ Variáveis independentes
 - Parâmetros intensivos $\rightarrow$ Variáveis derivadas a partir de outras (conceitos derivados)
- Experimentalmente parâmetros intensivos são mais facilmente mensuráveis e controláveis. Exemplo:
 - Temperatura (intensivo) $\rightarrow$ Facilmente mensurável e controlável com um termômetro ou termostato.
 - Entropia (extensivo) $\rightarrow$ Não existe instrumento capaz de medir diretamente.
- Por isso, seria interessante se operacionalmente as variáveis intensivas fossem independentes e as variáveis extensivas fossem quantidades derivadas.

- Vamos considerar o caso em que a relação fundamental é uma função de uma única variável independente X , $Y = Y(X)$, e a derivada $P \equiv \frac{\partial Y}{\partial X}$ é a inclinação da curva.



- Se quisermos considerar P como a variável independente no lugar de X , nosso primeiro impulso é eliminar X a partir da integração das expressões acima, obtendo $Y = Y(P)$. Entretanto, essa solução seria obtida a menos de uma constante de integração arbitrária. Isso nos dará uma família de soluções possíveis para $Y = Y(P)$ e, portanto, não podemos aceitar essa equação como equação básica no lugar de $Y = Y(X)$ sem sacrificar alguma informação contida na relação fundamental.



Digitalizado com CamScanner

- No gráfico, tal como qualquer ponto pode ser descrito por dois números X e Y , qualquer reta pode ser descrita pelos números P e ψ , em que o primeiro é a inclinação da reta e o segundo é o ponto em que essa reta intercepta o eixo Y . Assim, tal como a relação $Y = Y(X)$ seleciona um subconjunto de todos os pontos (X, Y) , a relação $\psi = \psi(P)$ seleciona um subconjunto de todas as retas (P, ψ) .

- O conhecimento do ponto ψ de intercepção das retas tangentes como função da inclinação nos permite construir uma família de linhas tangentes e, portanto, a curva que essa família envelopa. Portanto, a relação $\psi = \psi(P)$ é completamente equivalente a relação fundamental $Y = Y(X)$

$$\underbrace{\psi = \psi(P)}_{\text{representação } \psi} \xrightarrow{\text{equivalente}} \underbrace{Y = Y(X)}_{\text{representação } Y}$$

- Como obter a primeira relação se nos for dada a segunda?
Transformação de Legendre!
- Considerando a linha tangente que passa pelo ponto (X, Y) tem inclinação P e cruza o eixo Y em ψ :

$$P = \frac{Y - \psi}{X - 0} \Rightarrow \underbrace{\psi = Y - PX}_{\text{Transformada de Legendre de } Y}$$

- Considerando que $Y = Y(X)$ e sua derivada nos dá $P = P(X)$, podemos eliminar X e Y encontrando a relação de ψ com P . Diferenciando a expressão $\psi = Y - P X$ e lembrando que $dY = P dX$, temos

$$d\psi = dY - P dX - X dP = -X dP \Rightarrow -X = \frac{d\psi}{dP}$$

- Note que:

$Y = Y(X)$	$\psi = \psi(P)$
$P = \frac{dY}{dX}$	$-X = \frac{d\psi}{dP}$
$\psi = -P X + Y$	$Y = X P + \psi$
Elimin. X, Y temos $\psi = \psi(P)$	Elimin. P, ψ temos $Y = Y(X)$

- A generalização da transformada de Legendre para a função de mais de uma variável independente pode ser feita facilmente.

Potenciais termodinâmicos

- Relação fundamental:
 - $Y = Y(X_0, X_1, \dots) \rightarrow U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_t) = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$
 - As derivadas $P_0, P_1, \dots \Rightarrow T, -P, \mu_1, \mu_2, \dots$ (variáveis intensivas)

As funções transformadas de Legendre são chamadas de potenciais termodinâmicos.

- Potencial de Helmholtz ou energia livre de Helmholtz** $\rightarrow$ Transformação parcial de U que substitui a entropia pela temperatura: $F = F(T, V, N_1, N_2, \dots) \equiv U[T]$ (relação fundamental)

$U = U(S, V, N_1, \dots)$	$F = F(T, V, N_1, \dots)$
$T = \frac{\partial U}{\partial S}$	$-S = \frac{\partial F}{\partial T}$
$F = U - TS$	$U = F + TS$
$U, S \rightarrow F = F(T, V, N_1, \dots)$	$F, T \rightarrow U = U(S, V, N_1, \dots)$

- Forma diferencial: $dF = -SdT - PdV + \mu_1 dN_1 + \dots$

- **Entalpia** $\rightarrow$ Transformação parcial de U que substitui o volume pela pressão: $H = H(S, P, N_1, N_2, \dots) \equiv U[P]$

$U = U(S, V, N_1, \dots)$	$H = H(S, P, N_1, \dots)$
$-P = \frac{\partial U}{\partial V}$	$V = \frac{\partial H}{\partial P}$
$H = U + PV$	$U = H - PV$
$U, V \rightarrow H = H(S, P, N_1, \dots)$	$H, P \rightarrow U = U(S, V, N_1, \dots)$

- Como $-P$ é o parâmetro intensivo associado a V , há uma mudança de sinal no segundo item.
- Forma diferencial: $dH = TdS + VdP + \mu_1 dN_1 + \dots$

- **Potencial de Gibbs ou energia livre de Gibbs** → Transformação simultânea da entropia pela temperatura e do volume pela pressão: $G = G(T, P, N_1, N_2, \dots) \equiv U[T, P]$

$U = U(S, V, N_1, \dots)$	$G = G(T, P, N_1, \dots)$
$T = \frac{\partial U}{\partial S}$	$-S = \frac{\partial G}{\partial T}$
$-P = \frac{\partial U}{\partial V}$	$V = \frac{\partial G}{\partial P}$
$G = U - TS + PV$	$U = G + TS - PV$
$U, S, V: G = G(T, P, N_1, \dots)$	$G, T, P: U = U(S, V, N_1, \dots)$

- Forma diferencial: $dG = -SdT + VdP + \mu_1 dN_1 + \dots$

Funções de Massieu generalizadas

- Transformações de Legendre na entropia no lugar da energia:
 - $S = S(U, V, N_1, N_2, \dots) \rightarrow$ Relação fundamental na qual a transformação ocorrerá
 - Transformações da entropia são conhecidas como funções de Massieu (para distinguir dos potenciais termodinâmicos)
- Três funções de Massieu representativas:
 - $S \left[\frac{1}{T} \right] \equiv S - \frac{1}{T} U = -\frac{F}{T} \rightarrow$ Energia interna é substituída pela temperatura
 - $S \left[\frac{P}{T} \right] \equiv S - \frac{P}{T} V = -\frac{F}{T} \rightarrow$ Volume é substituído por $\frac{P}{T}$
 - $S \left[\frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right] \equiv S - \frac{1}{T} U - \frac{P}{T} V = -\frac{G}{T} \rightarrow$ Duas substituições acontecem simultaneamente.

- **OBS:** Não é trivialmente ligado aos potenciais termodinâmicos introduzidos antes.

$S = S(U, V, N_1, \dots)$	$S \left[\frac{P}{T} \right] = S \left(U, \frac{P}{T}, N_1, \dots \right)$
$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}$	$-V = \frac{\partial S \left[\frac{P}{T} \right]}{\partial \left(\frac{P}{T} \right)}$
$S \left[\frac{P}{T} \right] = S - \frac{P}{T} V$	$S = S \left[\frac{P}{T} \right] + \frac{P}{T} V$
$S, V: S \left[\frac{P}{T} \right] = S \left(U, \frac{P}{T}, N_1, \dots \right)$	$S \left[\frac{P}{T} \right], \frac{P}{T}: S = S(U, V, N_1, \dots)$

- Forma diferencial: $dS \left[\frac{P}{T} \right] = \left(\frac{1}{T} \right) dU - V d \left(\frac{P}{T} \right) - \left(\frac{\mu_1}{T} \right) dN_1 - \dots$