

# Termo Estatística

## Aula- 01

August, 15th, 2022

KARIN  
FORNAZIER



Revisão  
Termodinâmica

# ENTROPIA E POTENCIAIS TERMODINAMICOS

ESTA AULA ABORDARÁ:

- A) CONCEITOS INICIAIS
- B) LEIS DA TERMODINAMICA
- C) PARAMETROS EXTENSIVOS/INTENSIVOS DA TERMODINAMICA
- D) EQUILIBRIO TERMODINAMICO ENTRE DOIS SISTEMAS (**TERMICO, MECANICO, QUIMICO**)
- E) POTENCIAIS TERMODINAMICOS
- F) RELAÇÕES DE MAXWELL

OBJETIVOS:

- #BREVE REVISÃO DOS CONCEITOS FUNDAMENTAIS DA TERMODINAMICA
- #CONDICOES DE EQUILIBRIO DE SISTEMAS TERMODINAMICOS
- #PROCEDIMENTOS PARA OBTENÇÃO DE ALGUMAS FUNÇÕES TERMODINAMICAS: ENERGIA LIVRE DE GIBBS E HELMHOLTZ
- #RELAÇÕES DE MAXWELL DA TERMODINAMICA

TERMODINAMICA:  
ESTADOS ESTATICOS E QUASI-ESTATICOS  
DE SISTEMAS MACROSCOPICOS

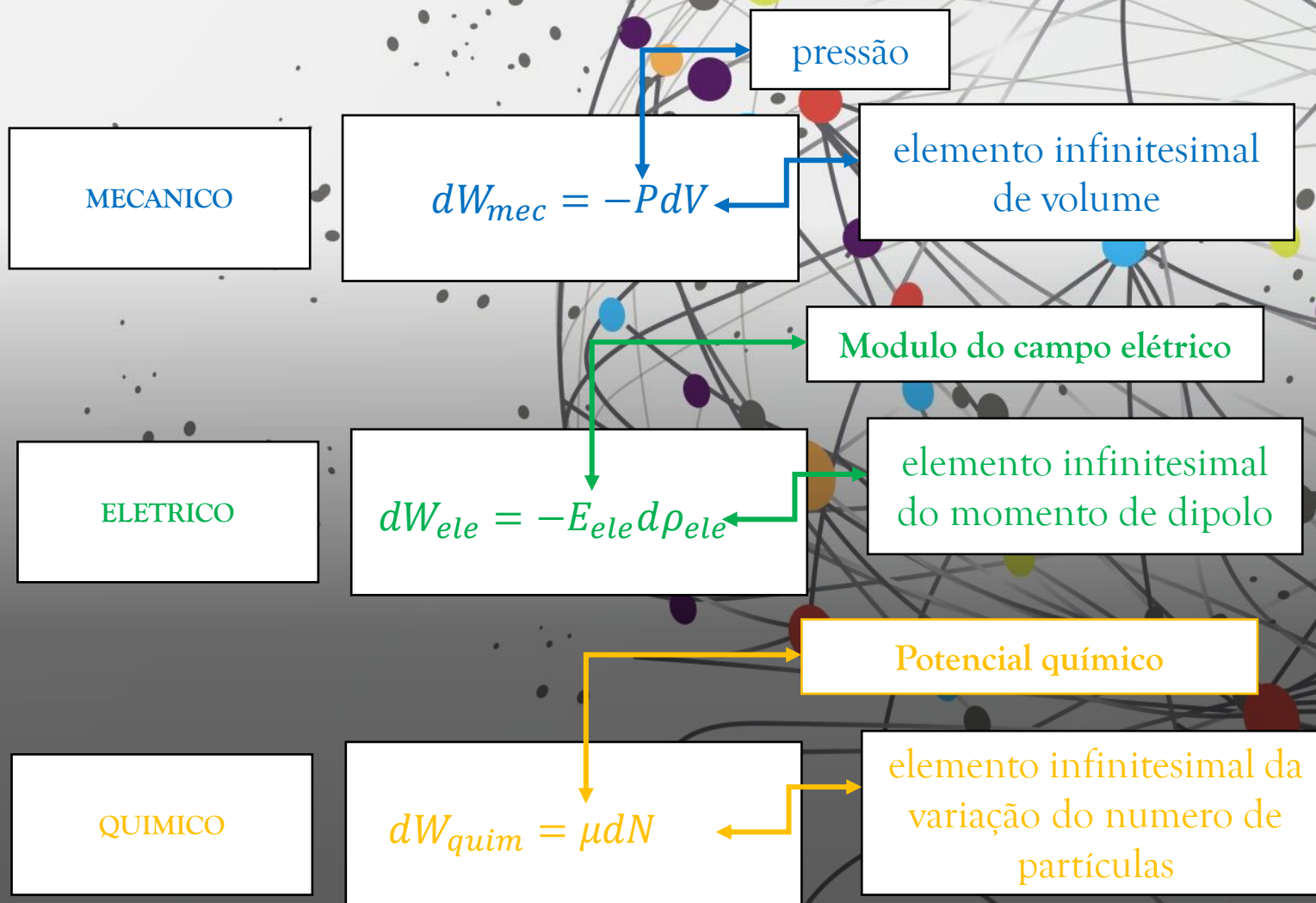
A

EVOLUÇÃO

B

REALIZAÇÃO DE TRABALHO E  
TRANSFERÊNCIA DE CALOR

TRABALHO: É UMA MEDIDA DA ENERGIA QUE É TRANSFERIDA PELA APLICAÇÃO DE UMA DETERMINADA FORÇA AO LONGO DO DESLOCAMENTO



TRANSFERENCIA DE CALOR: CALOR É UMA ENERGIA EM TRANSITO. A ENERGIA TRANSFERIDA DE UM ESTADO PARA OUTRO EM VIRTUDE DE UMA DIFERENÇA DE TEMPERATURA

É IMPOSSIVEL QUE UM OBJETO POSSUA DETERMINADA QUANTIDADE DE CALOR, DADO QUE ESTE É ATRIBUIDO PARA ENERGIA EM TRANSITO

*Observavel:*  
CAPACIDADE CALORIFICA

$$C = \left( \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{V,P} \right)$$

$dQ$  = quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de um objeto

V e P constantes

- *Grandezas de estado extensivas (aditivas)*. Essas grandezas são proporcionais a quantidade de matéria no sistema, o número de partículas ou a massa do sistema. Elas são aditivas e entre essas grandezas estão a energia, volume e, uma das mais características, a entropia, a qual está diretamente ligada a probabilidade dos estados microscópicos do estado, na descrição da física estatística. Em sistemas com diferentes fases, a grandeza extensiva é a soma do seu valor em cada fase, ela é aditiva.

Condições do Sistema Simples: macroscopicamente homogêneo , macroscopicamente isotrópico  
Eletricamente neutro

Condições do Sistemas Compostos: paredes adiabáticas,  
paredes fixas, paredes diatérmicas

Em sistemas termodinâmicos → Existe sempre a tendência a evolução em direção a estados em que as propriedades são determinadas por fatores intrínsecos e não por influência de campos externos previamente aplicados

Estados Terminais: Atemporais → uma vez alcançada a condição de equilíbrio, o sistema independe do passado, presente ou futuro → **Estado estacionário**

1) O estado de equilíbrio de um sistema termodinâmico macroscópico simples é completamente caracterizado pela **energia interna**  $U$ , pelo **volume**  $V$  e pelo número de partículas  $N$  (ou pela quantidade de matéria medida pelo número de moles)

2) Existe uma função  $S=S(U_i, V_i, N_i)$  que é chamada de **entropia**, escrita em termos de parâmetros extensivos ( $U, V, N$ ) definida para todos os estados de equilíbrio. Obedece a propriedade de que removendo-se os vínculos internos de um sistema composto, a entropia é maximizada na condição de equilíbrio

3) A entropia de um sistema composto é uma função aditiva sobre seus componentes. É também uma função contínua, diferenciável e monotonicamente crescente de energia

4) A entropia se anula para o caso  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = 0 \rightarrow$  **Lei de Nernst**



## Lei zero da termodinâmica

Grandezas de estado termodinâmico são definidas e medidas somente em *equilíbrio*. Por *estado de equilíbrio* definimos como o estado macroscópico de um sistema fechado que o sistema alcança após passar um tempo suficientemente longo de tal maneira que possamos afirmar que as grandezas de estado não variam mais com o tempo. Na prática, em muitas situações, se o sistema permanece por um tempo longo o suficiente (dentro da escala temporal de interesse), podemos dizer que ele está em equilíbrio mesmo que saibamos que essa não é a situação rigorosa ou em escala de tempo maiores que as de interesse. Dizemos que temos um sistema em um *estado de quase-equilíbrio*. Da experiência, sabemos que todos os sistemas que estão em equilíbrio térmico com um sistema também estão em equilíbrio térmico entre si. Essa é a *lei zero da termodinâmica*. Caracterizamos o equilíbrio térmico por uma grandeza de estado intensiva *a temperatura*. Portanto, os sistemas que estão em equilíbrio térmico possuem a mesma temperatura.

possuem a mesma temperatura.

de estado intensiva a temperatura. Portanto, os sistemas que estão em equilíbrio térmico

### Primeira lei da termodinâmica

A primeira lei essencialmente estabelece a conservação de energia. Essa conservação deve incluir tanto as dimensões macroscópicas como as microscópicas. O trabalho está associado às variações macroscópicas enquanto que o calor está associado a distribuição estatística da energia (velocidades) dos constituintes microscópicos do sistema (teoria cinética dos gases, por exemplo). Portanto, para expressarmos a conservação de energia, temos que considerar a troca de trabalho e calor do sistema com o ambiente. Para isso, associamos uma *energia interna*  $U$  ao sistema macroscópico. Para sistemas isolados que não trocam calor ou trabalho com o meio, a energia interna  $U$  é idêntica a energia total  $E$  do sistema, como a conhecemos da mecânica ou da eletrodinâmica. No entanto, se o sistema pode trocar calor ou trabalho com o meio, a energia interna tem seu significado estendido e escrevemos a primeira lei da termodinâmica na forma

$$dU = \delta Q + \delta W$$

A PRIMEIRA LEI DA TERMODINAMICA é obtida como consequência da lei de conservação de energia

termodinâmica na forma

com o meio, a energia interna tem seu significado estendido e escrevemos a primeira lei da

## Segunda lei da termodinâmica

O estado de equilíbrio foi definido como o estado que o sistema atinge após um tempo longo e não se altera mais. O processo de evolução do sistema para esse estado sempre conserva a energia total. Portanto, é necessário associar uma outra grandeza termodinâmica ao sistema que caracteriza o estado de equilíbrio. Essa grandeza é a entropia. Ela é definida como a quantidade de calor trocado em um processo reversível quando a temperatura varia,

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Para processos irreversíveis, temos,

$$\delta Q_{irr} < \delta Q_{rev} = TdS$$

Para sistemas isolados, temos,

$$\delta Q_{rev} = 0$$

$$\delta S^{tot} = 0$$

Para sistemas isolados, temos,

PBL:  
COMO DESCREVER ENTROPIA  
DE MANEIRA INFORMAL ?

COMO DIFERENCIAR A  
ENTROPIA DA 1 LEI DA  
TERMODINAMICA?

Ou seja, em um sistema isolado a entropia é uma constante do equilíbrio termodinâmico e possui um valor extremo ( $dS = 0$ ). Toda experiência mostra que esse extremo é um *máximo*. Portanto, em um sistema isolado, todos os processos irreversíveis que levam o sistema ao equilíbrio tem um aumento de entropia, até que essa atinge seu valor máximo, quando alcança o equilíbrio. Essa é a segunda lei da termodinâmica, que podemos expressar na forma

$$dS = 0, \quad S = S_{max}$$

$$dS > 0$$

A entropia é uma grandeza extensiva, uma vez que o calor é uma grandeza extensiva e faz parte das grandezas de estado que caracterizam o sistema em equilíbrio.

Por ser extensiva, depende das dimensões do Sistema.

$$S(U_1, V_1, N_1, U_2, V_2, N_2, \dots) = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$$

$$S(lU, lV, lN) = lS(U, V, N)$$

$l$  é um fator de escala que fornece o grau de ampliação do sistema

Escolhendo  $lN = 1$ , teremos:

$u$  é energia por partícula

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

$v$  é o inverso da densidade

$s$  é a densidade de entropia  
ou entropia por partícula

PBL:  
POR QUE ASSUMIR  $lN = 1$  e NÃO  
 $lN = 6$ , POR EXEMPLO ?

Relacionando entropia com parametros intensivos

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

↑ T
↑ P
↑ μ

$$dU = dQ + dW = dQ + dW_{mec} + dW_{qui}$$

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N,q,\dots}$$

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N,q,\dots}$$

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V,q,\dots}$$

*Equações de estado na representação da energia*

Relacionando entropia com parametros intensivos

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N,\dots}$$

$$\frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{S,N,\dots}$$

$$-\frac{\mu}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{S,V,\dots}$$

O procedimento também pode ser extendido para  $u$  e  $s$

$$du = Tds - Pdv$$

$$ds = \frac{du}{T} - \frac{P}{T}dv$$

$$\left( \frac{\partial u}{\partial s} \right) = T$$

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right) = -P$$

$$\left( \frac{\partial s}{\partial u} \right) = \frac{1}{T}$$

$$\left( \frac{\partial s}{\partial v} \right) = \frac{P}{T}$$

Equações de estado na representação da entropia

*Cálculo da Entropia para um sistema que é basicamente um gás ideal*

VOLUME

$$PV = NkT$$

PRESSÃO

TEMPERATURA

CONSTANTE DE  
BOLTZMANN

NUMERO DE  
MOLES DO GAS

*Para obtermos a expressão da energia total do sistema:*

*Uso do teorema da equipartição de energia*

*Cada termo quadrático da expressão hamiltoniana (ou da expressão da energia) do sistema contribui com meio de  $kT$  na energia media do sistema*

*Como o gás está imerso em um espaço tridimensional (3 graus de liberdade), cada partículas contrinui com três meios de  $kT$  na energia total do sistema*



*Cálculo da Entropia para um sistema que é basicamente um gás ideal*

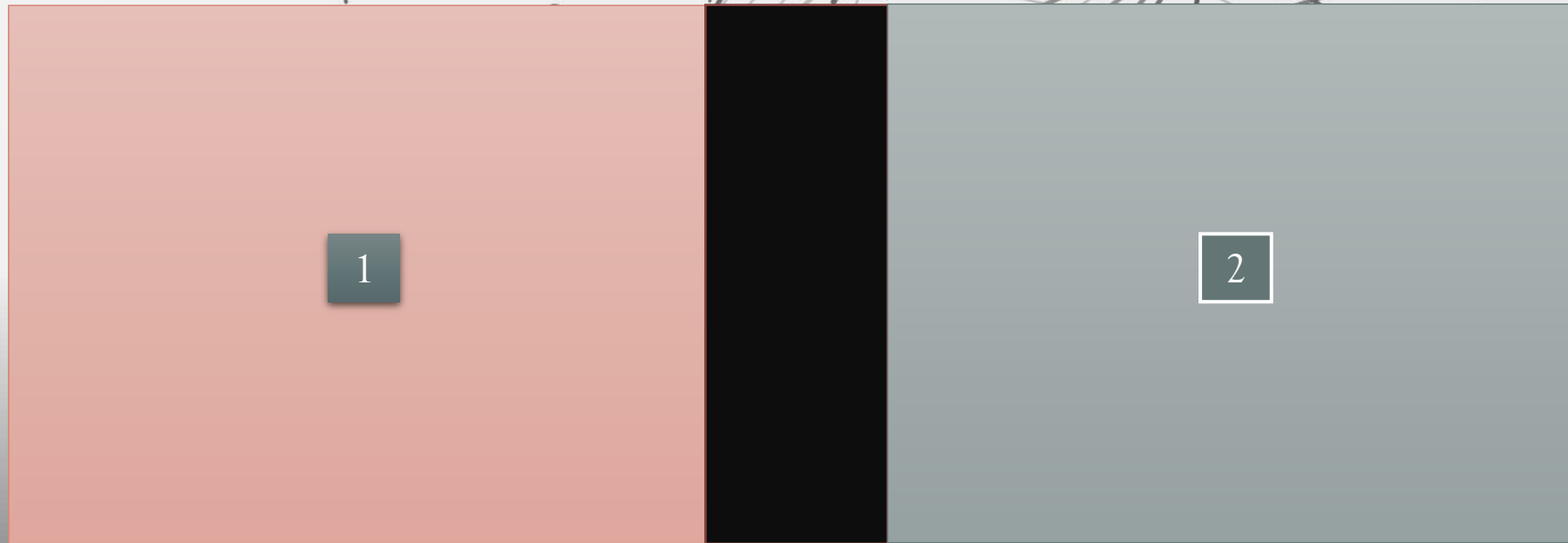
*Como o gás está imerso em um espaço tridimensional (3 graus de liberdade), cada partículas contribui com três meios de  $kT$  na energia total do sistema*

$$U = \frac{3}{2}NkT$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$dS = \frac{3}{2}Nk \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V}$$

$$S(T, V) - S_0(T_0, V_0) = \frac{3}{2}Nk \ln \frac{T}{T_0} + Nk \ln \frac{V}{V_0}$$



$U_1$  e  $U_2$  separados por uma parede interna diatérmica, impermeável e fixa.

Parede externa adiabática

Assegura-se que o sistema não troca calor com o ambiente e a parede não armazena energia potencial na forma de energia potencial elástica ao sofrer colisões com as partículas internas, mantendo volume constante

$$U = U_1 + U_2 = \text{constante}$$

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

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

$$N = N_1 + N_2 = \text{constante}$$

$$dU_1 = T_1 dS_1 - p_1 dV_1 + \mu_1 dN_1$$

$$dU_2 = T_2 dS_2 - p_2 dV_2 + \mu_2 dN_2$$

$$0 = (T_1 - T_2)dS_1 - (p_1 - p_2)dV_1 + (\mu_1 - \mu_2)dN_1$$

$$T_1 = T_2$$

$$p_1 = p_2$$

$$\mu_1 = \mu_2$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} = \frac{\partial}{\partial U_1} \left( \frac{1}{T_1} \right) + \frac{\partial}{\partial U_2} \left( \frac{1}{T_2} \right) = -\frac{1}{T_1^2} \frac{\partial T_1}{\partial U_1} - \frac{1}{T_2^2} \frac{\partial T_2}{\partial U_2}$$

Para que a segunda derivada seja negativa (máximo de entropia), temos que ter

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

Podemos inverter a função implícita,

$$\left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \right]^{-1} = \frac{1}{Nc_V}$$

onde  $c_V$  é o calor específico a volume constante.

A maximização da entropia está, portanto, diretamente ligada a uma propriedade fundamental da *estabilidade da matéria*: em um sistema termicamente estável, o calor específico - proporcional à razão entre a quantidade de calor injetado no sistema e a consequente variação da temperatura - não pode ser negativo.

$T_1 = T_2 \rightarrow$  Equilíbrio

$dS > 0 \rightarrow$  Evolução do sistema para condição de equilíbrio

$T_1 > T_2 \rightarrow$  Sistema 1 perde energia para Sistema 2

$T_1 < T_2 \rightarrow$  Sistema 2 perde energia para Sistema 1

Equilíbrio mecânico entre dois sistemas  $\rightarrow$  parede diatérmica *PODE* se mover

Parede diatérmica interna pode se mover, mas impermeável. Ou seja a energia interna do sistema 1 pode mudar, assim como do sistema 2

$T_1 = T_2 \rightarrow$  Equilíbrio

$P_1 = P_2 \rightarrow$  Equilíbrio

$dV > 0 \rightarrow$  Evolução do sistema para condição de equilíbrio

$P_1 > P_2, dV_1 > 0 \rightarrow$  Sistema 1 pressiona o embolo para o Sistema 2

$P_2 > P_1, dV_2 > 0 \rightarrow$  Sistema 2 pressiona o embolo para o Sistema 1

$T_1 = T_2 \rightarrow$  Equilíbrio

$P_1 = P_2 \rightarrow$  Equilíbrio

$\mu_1 = \mu_2 \rightarrow$  Equilíbrio

Havendo qualquer tipo de desequilíbrio, as partículas tendem a se mover do potencial químico mais alto para o potencial químico mais baixo

### POTENCIAIS TERMODINAMICOS

Potenciais Termodinâmicos são também chamados de Energia Livre e se referem a funções tipo energia onde o equilíbrio termodinâmico corresponde a um mínimo global.

Essa “Energia Livre” se refere a uma determinada quantidade de energia disponível para a realização de um trabalho mecânico em situações diversas.

A existência de potenciais termodinâmicos está ligada à necessidade de descrever um sistema termodinâmico por meio de uma determinada variável de estado.

Para exemplificar a afirmação anterior pode-se considerar certa situação na qual é simples controlar a temperatura e o volume do sistema, enquanto que a pressão e a entropia ficam livres podendo assumir qualquer valor. Em outra situação pode ser mais fácil controlar a pressão e a temperatura deixando assim o volume livre

Como exemplos de potenciais termodinâmicos podem ser citados a Energia Interna, a Energia Livre de Gibbs, a Energia Livre de Helmholtz e o Grande Potencial Termodinâmico.

POTENCIAIS TERMODINAMICOS – TRANSFORMAÇÕES DE LEGENDRE

É possível obter a equação de estado de um sistema usando diversos conjuntos distintos de variáveis extensivas.

De forma geral, frequentemente devemos recorrer a relações termodinâmicas que devem ser mais acessíveis do ponto de vista experimental.

Por exemplo, ao longo de um experimento poderia argumentar que é mais conveniente e prático medir a temperatura  $T$  do que a entropia  $S$ .

Devemos lembrar que  $T$  é a variável canônica da entropia  $S$  e  $P$  canônica do volume  $V$

A forma fundamental de se representar a energia interna de um sistema:  $U = U(S, V, N)$ . Utilizando mudanças de variáveis podemos escrever:  $U = U(T, V, N)$  ou  $U = U(T, P, N) \rightarrow$  Transformações de Legendre

POTENCIAIS TERMODINAMICOS – TRANSFORMAÇÕES DE LEGENDRE -HELMHOLTZ

De maneira simplista, podemos escrever:

$$A = U - TS \quad (\text{Pares canônicos})$$

Exemplo: Queremos reescrever  $U = U(S, V, N)$  em termos das variáveis  $A=A(T,V,N)$

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

Nesse caso,  $F(T, V, N)$  é chamada de energia livre de Helmholtz. Aqui ela representa a energia total necessária para criar um sistema,  $U$ , menos o calor que pode ser extraído livremente do ambiente.

A energia livre representa uma combinação do princípio de entropia máxima e energia interna mínima

POTENCIAIS TERMODINAMICOS – TRANSFORMAÇÕES DE LEGENDRE - GIBBS

$$A = U - TS \quad (\text{Pares canônicos})$$

$$G = U - TS - PV$$
$$dG = -SdT - VdP + \mu dN$$

A energia livre de Gibbs é o potencial químico por partícula do sistema. Para acrescentarmos uma partícula ao sistema temos que fornecer uma energia igual a energia livre de Gibbs.

POTENCIAIS TERMODINAMICOS – TRANSFORMAÇÕES DE LEGENDRE – Grande Potencial

$$\phi = U - TS - \mu N$$
$$d\phi = -SdT - PdV - Nd\mu$$

Este potencial é útil para descrever sistemas onde é possível trocar calor (banho termico) e partículas (reservatório de partículas)



POTENCIAIS TERMODINAMICOS – TRANSFORMAÇÕES DE LEGENDRE - ENTALPIA

$$A = U - TS \quad (\text{Pares canônicos})$$

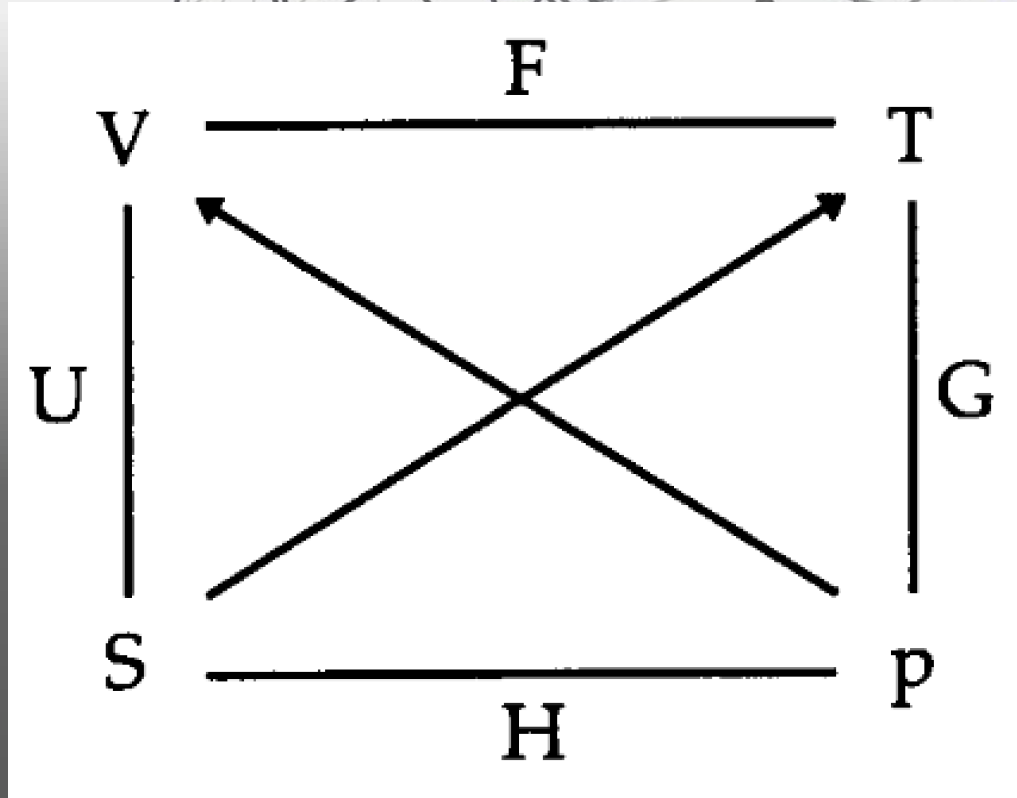
$$H = U + PV$$
$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

A entalpia pode ser interpretada como sendo a máxima energia teoricamente possível de ser removida de um sistema na forma de calor

## POTENCIAIS TERMODINAMICOS – RELACOES DE MAXWELL

Os potenciais termodinâmicos  $U$ ,  $F$ ,  $H$ ,  $G$ ,  $\Phi$  são funções de estado e, portanto, têm diferenciais exatas. Isso permite construir uma série de relações relacionando os potenciais termodinâmicos e as variáveis dos estado termodinâmicos. Essas são conhecidas como as relações de Maxwell

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



## REFERENCIAS

Sílvio R. A. Salinas, **Introdução à Física Estatística**, EdUSP, 1997.

Walter Greiner, Ludwig Neise e Horst Stöcker, **Thermodynamics and Statistical Mechanics**, Springer, 1994.

Daniel V. Schroeder, **An Introduction to Thermal Physics**, Addison&Wesley, 2000.

R.K.P. Zia, E.F. Redish, S.R. McKay, “Making sense of the Legendre transform”, *American Journal of Physics* **77**, 614 (2009).