

2021-1, "STATPHYS", AULA 11

OBJETIVOS: REVISAR MUITO SU-
CINTAMENTE PRINCÍPIOS BÁSICOS
DE TERMODINÂMICA E FÍSICA ES-
TATÍSTICA DE EQUILÍBRIO.

TERMODINÂMICA

O OBJETIVO DA TERMODINÂMICA É A DETERMINAÇÃO DO ESTADO DE EQUILÍBRIO EVENTUALMENTE ATINGIDO POR UM SISTEMA "MUITO TEMPO" APÓS A "REMOÇÃO DE VÍNCULOS INTERNOS".

• TÍPICAMENTE, O SISTEMA É FECHADO MAS COMPOSTO (DE SUB-SISTEMAS), E MUITAS VEZES O INTERESSE ESTÁ EM UM SUBSIS-
TEMA. 1

* BASE AXIOMÁTICA

P1: AXIOMATICAMENTE, DESCRIVEMOS O COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO DE UM SISTEMA MEDIANTE UMA RELAÇÃO TERMODINÂMICA FUNDAMENTAL, ENVOLVENDO DIVERSAS VARIÁVEIS DE ESTADO, COMO A ENTROPIA S, A ENERGIA INTERNA U, O VOLUME V DE UM SISTEMA, SUA PRESSÃO P E O NÚMERO N DE PARTÍCULAS (UM GÁS FOI SUBENTENDIDO). A TEMPERATURA T É ONIPRESENTE!

• "VARIÁVEIS DE ESTADO" ESTÃO DEFINIDAS EM QUALQUER ESTADO DE EQUILÍBRIO E CORRESPONDEM, NO CÁLCULO, A VARIÁVEIS DEPENDENTES COM DIFERENCIAIS EXATAS. NÃO

É O CASO DO CALOR E DO TRABA-
LHO, QUE SE MANIFESTAM DE FOR-
MA DEPENDENTE DO CAMINHO ENTRE
DOIS ESTADOS DE EQUILÍBRIO E
CORRESPONDEM A DIFERENCIAIS INE-
XATAS.

PQ: A ENTROPIA S "EXISTE" COMO
UMA FUNÇÃO DE PARÂMETROS EXTEN-
SIVOS QUE, APÓS A REMOÇÃO DE VÍN-
CULOS, AJUSTAM-SE PARA MAXIMIZAR
S QUANDO O EQUILÍBRIO FOR ATIN-
GIDO. **2ª LEI, "SETA DO TEMPÔ"!!!**

• UMA VARIÁVEL / FUNÇÃO DE ES-
TADO É EXTENSIVA SE FOR UMA FUN-
ÇÃO HOMOGÊNEA DE GRAU UM QUAN-
DO EXPRESSA EM TERMOS DE OU-

TRAS VARIÁVEIS DE ESTADO.

- INTENSIVA: GRAU ZERO

PRINCÍPIO VARIACIONAL

MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA

$$S = S(U, V, N)$$

P3: A ENTROPIA DE UM SISTEMA É ADITIVA SOBRE SEUS SUB-SISTEMAS, E É UMA FUNÇÃO ~~CONTÍNUA~~ "SUAVE" DE SEUS ARGUMENTOS, SENDO MONOTONICAMENTE CRESCENTE EM RELAÇÃO À ENERGIA INTERNA U .

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

MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA

$$U = U(S, V, N)$$

AS RELAÇÕES FUNDAMENTAIS

$S = S(U, V, N)$ E $U = U(S, V, N)$ CONTÊM

"TODA A TERMODINÂMICA" DE UM SISTEMA ISOLADO / FECHADO. A

MESMA INFORMAÇÃO ESTÁ CONTIDA EM UMA QUANTIDADE SUFICIENTE

DE EQUAÇÕES DE ESTADO

INTENSIVAS!!!

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

TEMPERATURA

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

E PRESSÃO

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

POTENCIAL

QUÍMICO

05

$$dU = \underbrace{Tds}_{\delta Q} - \underbrace{pdv}_{\delta W} + \mu dn$$

CALOR

$$\Delta U = Q - W$$

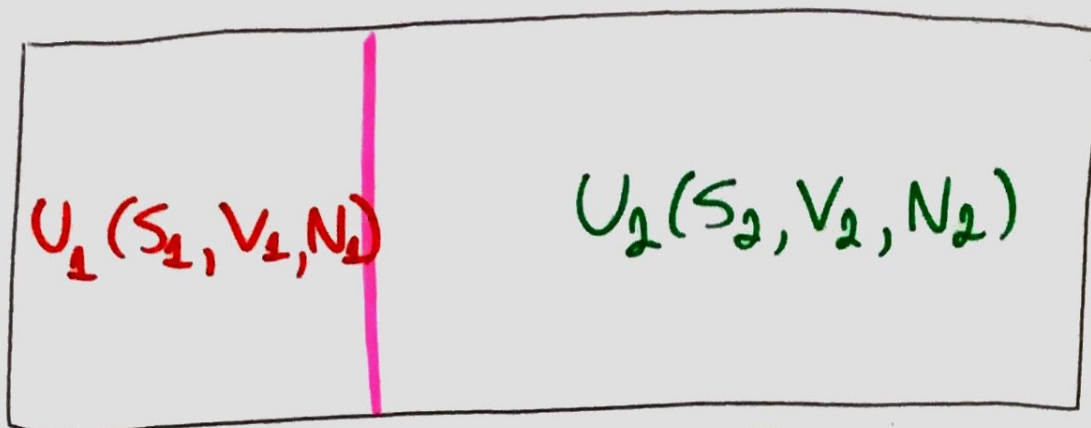
TRABALHO

POR QUE O
"MENOS"?

1ª LEI ~~DE~~ DA TERMODINÂMICA,
"CONSERVAÇÃO DA ENERGIA"

CONVENÇÃO: CALOR TRANSFERIDO AO
SYSTEMA, TRABALHO REALIZADO PELO
SYSTEMA (E NÃO SOBRE ELE).

OMISSÕES: EXEMPLOS, EQUILÍBRIOS
(TÉRMICO, MECÂNICO, FLUXO DE MATÉ-
RIA), PROCESSOS ADIABÁTICOS, RE-
VERSÍVEIS, ..., MÁQUINAS TÉRMICAS,
FUNÇÕES RESPOSTA, ESTABILIDADE.



→ MÓVEL?
 → POROSA?
 → DIATÉRMICA?

OU $S_1(U_1, V_1, N_1)$ VS. $S_2(U_2, V_2, N_2)$!

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

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

* SISTEMAS NÃO ISOLADOS
 E OS POTENCIAIS TERMODINÂMICOS ("ENERGIAS LIVRES")

SISTEMAS FÍSICOS NUNCA

SÃO PERFEITAMENTE ISOLADOS E ESSAS INTERAÇÕES COM O AMBIENTE SÃO "AJUSTADAS" COM "GRANDES" SISTEMAS, IMPERTURBÁVEIS, CARACTERIZADOS PELOS PARÂMETROS INTENSIVOS QUE DESEJAMOS IMPOR AO "PEQUENO" SISTEMA DE INTERESSE. AQUELES SÃO OS BANHOS OU RESERVATÓRIOS.

ASSIM, É DESEJÁVEL TERMOS COMO VARIÁVEIS INDEPENDENTES GRANDEZAS COMO P , T E μ , MAS AINDA MANTENDO PRINCÍPIOS VA-
RIACIONAIS. COMO?

EM MECÂNICA CLÁSSICA, DESCREVEMOS UM SISTEMA DE N

PARTÍCULAS POR UM LAGRANGIANO
DEPENDENTE DAS COORDENADAS GE-
NERALIZADAS $\{q_i\}$ E DAS VELOCI-
DADES GENERALIZADAS $\{\dot{q}_i\}$,
 $i = 1, \dots, N$, REPRESENTADO COMO

$$L(q, \dot{q}, t).$$

PORÉM, DEFINIDO CADA MOMENTO
CONJUGADO

$$p_i \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i},$$

$$p \equiv \{p_i\}$$

A DINÂMICA É EQUIVALENTEMENTE
DESCRITA POR UM HAMILTONIANO

$$H(q, p, t) = L(q, \dot{q}(p), t) - \sum_{i=1}^N p_i \dot{q}_i.$$

EFETIVAMENTE, A CONSERVAÇÃO DA

ENERGIA MANIFESTA-SE EXPLICITAMENTE NA FORMULAÇÃO HAMILTONIANA, MEDIANTE UMA DINÂMICA SIMPLÉTICA (DE CONSERVAÇÃO DE VOLUME/MEDIDA) NO ESPAÇO DE FASE. NOTE QUE

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}(q, \dot{q}, t) \text{ E A MUDANÇA}$$

DE VARIÁVEIS $\dot{q}_i \rightarrow p_i$ BASEIA-SE NA FIXAÇÃO DE $6N$ DOS $6N+1$ ARGUMENTOS DE L E EM "BOAS PROPRIEDADES" DE L (CONVEXIDADE, FORMA QUADRÁTICA NAS VELOCIDADES).

ANALOGAMENTE, EM TERMODINÂMICA, A ENERGIA LIVRE DE HELMHOLTZ ($A(T, V, N)$ "OFICIALMENTE", $F(T, V, N)$ "NA PRÁTICA") É DEFINIDA COMO

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

OU, SUCINTAMENTE,

$$F = U - T \cdot S$$

ONDE $S \rightarrow T$ MEDIANTE

$$\frac{\partial U}{\partial S}(S, V, N) = T(S, V, N).$$

FIXA $V \in N$, INVERTE $T(S, V, N)$
 \downarrow
 $S(T, V, N)$.

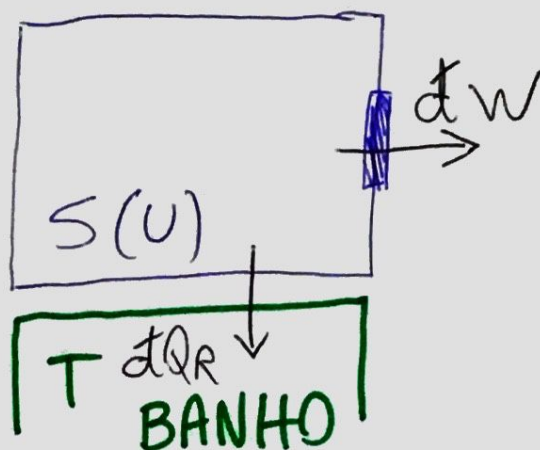
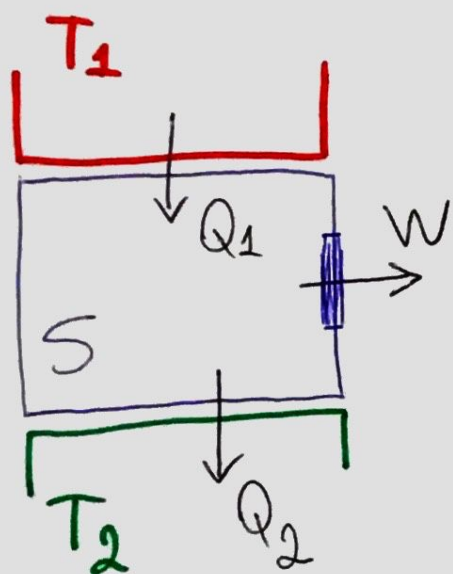
VAMOS INTERPRETAR F FÍSICAMENTE, GEOMETRICAMENTE E ANALITICAMENTE (OTIMIZAÇÃO).

* INTERPRETAÇÃO FÍSICA

NOSSO INTERESSE AGORA RESIDE

NÃO EM UM SISTEMA ISOLADO,

MAS SIM EM UM "PEQUENO" SISTEMA S EM CONTATO TÈRMICO COM UM "GRANDE" BANHO À TEMPERATURA T .



$$W = Q_1 - Q_2$$

$$dW = dQ_1 - dQ_2$$

MÁQUINA
TÈRMICA!

$$dS_{TOT} = 0$$

ENERGIA LIVRE

PI REALIZAR TRABALHO
A T CTE.

$$dU = -dQ_R - dW \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -dW = dU + dQ_R$$

REV.

$$= dU + T_R \cdot dS_R$$

REV.

$$= dU - T_R \cdot dS$$

LEI ZERO

$$= dU - TdS$$

$$= d(U - TS)$$

$$= dF$$