



# Revisão de Termodinâmica [Parte 2]

Mecânica Estatística 2024/01  
PPGFís/UFPEl  
Prof. José Rafael Bordin



# Sumário

- Entropia
- Potenciais Termodinâmicos
- Algumas relações matemáticas



# O Teorema de Clausius

→A segunda Lei afirma que o calor sempre flui do quente para o frio - nunca o oposto. Isso é satisfeito pelo **Teorema de Clausius**, que diz que

*"Para qualquer transformação cíclica – reversível ou não,*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0,$$

*onde  $\delta Q$  é o incremento de calor no sistema a temperatura  $T$ ."*



**Prova:** Podemos subdividir o ciclo em uma série de transformações infinitesimais nas quais o sistema recebe energia na forma de calor  $\bar{d}Q$  e trabalho  $\bar{d}W$ . O sistema não precisa estar em equilíbrio em cada intervalo. Direcionemos todas as trocas de calor do sistema para uma porta de um motor Carnot, que possui outro reservatório a uma temperatura fixa  $T_0$ . Como o sinal de  $\bar{d}Q$  não foi especificado, a máquina de Carnot deve operar uma série de ciclos infinitesimais em qualquer direção. Para fornecer calor  $\bar{d}Q$  ao sistema em algum estágio, o motor deve extrair calor  $\bar{d}Q_R$  do reservatório fixo. Se o calor for fornecido a uma parte do sistema que está localmente a uma temperatura  $T$ , então,

$$\bar{d}Q_R = T_0 \frac{\bar{d}Q}{T}.$$



Após um ciclo completo, o sistema e o motor de Carnot retornam aos seus estados originais. O efeito resultante do processo combinado é extrair calor  $Q_R = \oint \bar{d}Q_R$  do reservatório e convertê-lo em um trabalho externo  $W$ . O trabalho  $W = Q_R$  é a soma total dos elementos de trabalho realizados pelo motor de Carnot e o trabalho realizado pelo sistema em o ciclo completo. Pelo enunciado de Kelvin da segunda lei,  $Q_R = W \leq 0$ , e uma vez que  $T_0 > 0$ ,

$$T_0 \oint \frac{\bar{d}Q}{dT} \leq 0 \Rightarrow \oint \frac{\bar{d}Q}{dT} \leq 0. \quad (1.27)$$

\*Observe que  $T$  na eq. acima se refere à temperatura de todo o sistema apenas para processos quasi-estáticos nos quais ela pode ser definida de forma única ao longo do ciclo. Caso contrário, é apenas uma temperatura local (digamos, em um limite do sistema) na qual o motor de Carnot deposita o elemento de calor.



# Consequências do Teorema de Clausius

1. Para um ciclo reversível  $\oint \frac{dQ_{rev}}{dT} \leq 0$ , uma vez que ao executar o ciclo na direção oposta  $dQ_{rev} \rightarrow -dQ_{rev}$ , e pelo teorema acima,  $dQ_{rev}/T$  é não-negativo e não-positivo simultaneamente e, portanto, zero. Este resultado implica que a integral  $dQ_{rev}/T$  entre dois pontos A e B quaisquer é independente do caminho, uma vez que para dois caminhos (1) e (2)

$$\int_A^B \frac{dQ_{rev}^{(1)}}{T_1} + \int_B^A \frac{dQ_{rev}^{(2)}}{T_2} = 0 \rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{rev}^{(1)}}{T_1} = \int_B^A \frac{dQ_{rev}^{(2)}}{T_2} \quad (1.28)$$



# Consequências do Teorema de Clausius

1. Para um ciclo reversível  $\oint \frac{dQ_{rev}}{dT} \leq 0$ , uma vez que ao executar o ciclo na direção oposta  $dQ_{rev} \rightarrow -dQ_{rev}$ , e pelo teorema acima,  $dQ_{rev}/T$  é não-negativo e não-positivo simultaneamente e, portanto, zero. Este resultado implica que a integral  $dQ_{rev}/T$  entre dois pontos A e B quaisquer é independente do caminho, uma vez que para dois caminhos (1) e (2)

$$\int_A^B \frac{dQ_{rev}^{(1)}}{T_1} + \int_B^A \frac{dQ_{rev}^{(2)}}{T_2} = 0 \rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{rev}^{(1)}}{T_1} = \int_B^A \frac{dQ_{rev}^{(2)}}{T_2} \quad (1.28)$$

Função de estado!



# Consequências do Teorema de Clausius

2. Usando a eq. anterior, podemos construir outra função de estado, a entropia  $S$ . Uma vez que a integral é independente do caminho e depende apenas dos dois pontos finais, podemos definir

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}. \quad (1.29)$$

Para processos reversíveis, podemos agora calcular o calor de  $dQ_{rev} = TdS$ . Isso nos permite construir curvas adiabáticas para um sistema geral (multivariáveis) a partir da condição de entropia constante. Observe que a eq. 1.29 apenas define a entropia até uma constante geral.



# Consequências do Teorema de Clausius

3. Considere uma mudança irreversível de A para B. Faça um ciclo completo voltando de B para A por um caminho reversível. Então

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} \leq 0 \Rightarrow \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A) \quad (1.30)$$



# Consequências do Teorema de Clausius

Na forma diferencial, isso implica que  $dS \geq \bar{d}Q/T$  para qualquer transformação. Em particular, considere isolar adiabaticamente uma série de subsistemas, cada um inicialmente separadamente em equilíbrio. À medida que chegam a um estado de equilíbrio conjunto, uma vez que  $\bar{d}Q = 0$ , devemos ter  $\delta S \geq 0$ . Assim, um sistema adiabático atinge um valor máximo de entropia em equilíbrio, uma vez que mudanças internas espontâneas só podem aumentar  $S$ . A direção de aumento a entropia, portanto, indica a seta do tempo e o caminho para o equilíbrio.



# Consequências do Teorema de Clausius

4. Para um processo irreversível e, portanto, quasi-estático,  $\bar{d}Q = TdS$  e  $\bar{d}W = \sum_i J_i dx_i$ , e a Primeira Lei pode ser escrita como

$$dE = \bar{d}Q + \bar{d}dW = TdS + \sum_i J_i dx_i. \quad (1.31)$$

Embora a eq. 1.31 tenha sido obtida de uma transformação reversível, como uma relação entre funções de estado é uma identidade geralmente válida da termodinâmica. Observe também que nesta equação  $S$  e  $T$  aparecem como variáveis conjugadas, com  $S$  desempenhando o papel de um deslocamento e  $T$  como a força correspondente.



# Consequências do Teorema de Clausius

5. O número de variáveis independentes necessárias para descrever um sistema termodinâmico também segue da eq. **1.31**. Se houver  $n$  formas de realizar trabalho em um sistema, representados por  $n$  pares conjugados  $(J_i, x_i)$ , então  $n+1$  coordenadas independentes são necessárias para descrever o sistema. (Devemos ignorar possíveis restrições entre as coordenadas mecânicas.) Por exemplo, escolhendo  $(E, x_i)$  como coordenadas, segue da eq. **1.31** que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\mathbf{x}} = \frac{1}{T}, \quad \text{and} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right)_{E, x_{j \neq i}} = -\frac{J_i}{T}. \quad (1.32)$$

onde  $\mathbf{x}$  é uma notação resumida de  $x_i$ .



# Potenciais Termodinâmicos

→ A evolução dos sistemas de não equilíbrio em direção ao equilíbrio é governada pela Segunda Lei da Termodinâmica. Por exemplo, mostramos que, para um sistema isolado adiabaticamente, a entropia deve aumentar em qualquer mudança **espontânea** e atingir um máximo no equilíbrio.

→ E os sistemas fora de equilíbrio que não são adiabaticamente isolados e que também podem estar sujeitos a trabalho mecânico externo? Geralmente é possível definir outros **potenciais termodinâmicos** que são extremos quando o sistema está em equilíbrio.

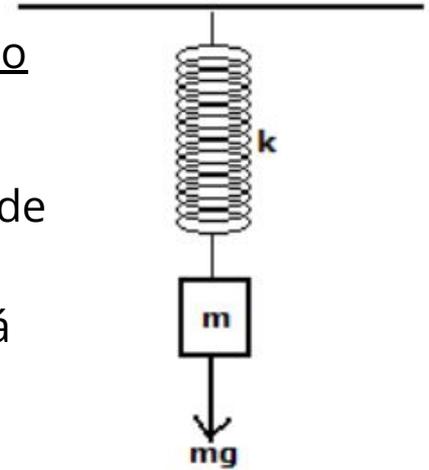


# Entalpia

A **entalpia** é a função apropriada quando **não há troca de calor** ( $dQ = 0$ ), e o sistema chega ao **equilíbrio mecânico sob a ação de uma força externa constante**. O princípio da entalpia mínima apenas formula a observação de que o equilíbrio mecânico estável é obtido minimizando a energia potencial líquida do sistema mais o agente externo.

Por exemplo, considere uma mola de extensão natural  $l_0$  e constante de mola  $k$ , sujeita à força exercida por uma partícula de massa  $m$ . Para uma extensão  $x = l - l_0$ , a energia interna da mola é  $kx^2/2$ , enquanto há uma variação de  $-mgx$  na energia potencial gravitacional da partícula.

O equilíbrio mecânico é obtido **minimizando** ( $kx^2/(-mgx)$ ) em uma extensão  $x_{eq} = mg/k$ . A mola em qualquer outro valor de deslocamento oscila inicialmente antes de parar em  $x_{eq}$  devido ao atrito.





# Entalpia

Para deslocamentos gerais  $\mathbf{x}$ , em forças generalizadas constantes  $\mathbf{J}$ , a entrada de trabalho para o sistema é  $dW \leq \mathbf{J} \cdot \delta\mathbf{x}$ . A igualdade é alcançada para uma mudança reversível, mas geralmente há alguma perda do trabalho externo em atrito. Uma vez que  $dQ = 0$ , temos da Primeira Lei que  $\delta E \leq \mathbf{J} \cdot \delta\mathbf{x}$ , e

$$\delta H \leq 0, \quad \text{onde} \quad H = E - \mathbf{J} \cdot \mathbf{x} \quad (1.33)$$

é a entalpia. As variações de  $H$  em equilíbrio são dadas por

$$dH = dE - d(\mathbf{J} \cdot \delta\mathbf{x}) = TdS + \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} - \mathbf{x} \cdot d\mathbf{J} - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} = TdS - \mathbf{x} \cdot d\mathbf{J} \quad (1.34)$$



# Entalpia

$$\delta H \leq 0, \quad \text{onde} \quad H = E - \mathbf{J} \cdot \mathbf{x} \quad (1.33)$$

é a entalpia. As variações de  $H$  em equilíbrio são dadas por

$$dH = dE - d(\mathbf{J} \cdot \delta \mathbf{x}) = TdS + \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} - \mathbf{x} \cdot d\mathbf{J} - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} = TdS - \mathbf{x} \cdot d\mathbf{J} \quad (1.34)$$

Observe que a primeira das equações acima se refere às variações de  $H$  ao se aproximar do equilíbrio, pois algum parâmetro que não é uma função do estado é variado (por exemplo, a velocidade da partícula unida à mola no exemplo acima). Em contraste, a segunda descreve uma relação entre as coordenadas de equilíbrio. Para diferenciar os dois casos, denotarei as primeiras variações de não equilíbrio por  $\delta$ .



# Energia Livre de Helmholtz

É útil para processos isotérmicos na ausência de trabalho mecânico ( $dW = 0$ ). Do Teorema de Clausius, o calor que entra no sistema a uma temperatura constante  $T$  satisfaz  $dQ \leq T\delta S$ . Então,  $\delta E = dQ + dW \leq T\delta S$ , e

$$\delta F \leq 0, \quad \text{onde} \quad F = E - TS \quad (1.35)$$

é a energia livre de Helmholtz.



# Energia Livre de Helmholtz

$$dF = dE - d(TS) = TdS + \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} - SdT - TdS = -SdT + \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} \quad (1.36)$$

o conjunto de coordenadas  $(T, \mathbf{x})$  – as quantidades mantidas constantes durante uma transformação isotérmica sem realização de trabalho – e mais adequado para descrever a energia livre. As forças de equilíbrio e a entropia podem ser obtidas de

$$J_i = \left( \frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{T, x_{j \neq i}}, \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}}. \quad (1.37)$$

$$E = F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}} = -T^2 \left( \frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}}. \quad (1.38)$$



# Energia Livre de Gibbs

Aplica-se a transformações isotérmicas envolvendo trabalho mecânico com força externa constante. As desigualdades naturais para trabalho e entrada de calor no sistema são dadas por  $\vec{d}W \leq \mathbf{J} \cdot \delta \mathbf{x}$  e  $\vec{d}Q \leq T\delta S$ . Então  $\delta E \leq T\delta S + \mathbf{J} \cdot \delta \mathbf{x}$ , o que nos leva a

$$\delta G \leq 0, \quad \text{onde} \quad G = E - TS - \mathbf{J} \cdot \mathbf{x} \quad (1.39)$$

é a energia livre de Gibbs. As variações de  $G$  são dadas por

$$dG = dE - d(TS) - d(\mathbf{J} \cdot \mathbf{x})$$

$$= TdS + \mathbf{J} \cdot \mathbf{x} - SdT - TdS - \mathbf{x} \cdot d\mathbf{J} - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} = -SdT - \mathbf{x} \cdot d\mathbf{J} \quad (1.40)$$



As eqs. **1.33**, **1.35** e **1.39** são exemplos de transformações de Legendre, usadas para alterar variáveis para o ensemble mais natural de coordenadas para descrever uma situação particular. Na tabela abaixo resumimos as inequidades satisfeitas pelos potenciais termodinâmicos.

	$\bar{d}Q = 0$	$T$ constante
$\bar{d}W = 0$	$\delta S \geq 0$	$\delta F \leq 0$
$\mathbf{J}$ constante	$\delta H \leq 0$	$\delta G \leq 0$



# Grande Potencial Termodinâmico

Até agora, assumimos implicitamente um número constante de partículas no sistema. Em reações químicas, e em equilíbrio entre duas fases, o número de partículas em um determinado constituinte pode mudar. A mudança no número de partículas envolve necessariamente mudanças na energia interna, que é expressa em termos de um trabalho químico  $dW = \mu d\mathbf{N}$ . Aqui,  $\mathbf{N} = \{N_1, N_2, \dots\}$  é o número de partículas de cada espécie e  $\mu = \{\mu_1, \mu_2, \dots\}$  os potenciais químicos associados que medem o trabalho necessário para adicionar partículas adicionais de cada espécie ao sistema.





# Grande Potencial Termodinâmico

o trabalho químico é tratado de forma diferente do trabalho mecânico e não é subtraído de  $E$  na energia livre de Gibbs, eq. **1.39**. Para o equilíbrio químico em circunstâncias que não envolvem trabalho mecânico, a função de estado apropriada é o Grande Potencial  $\Phi$  dado por

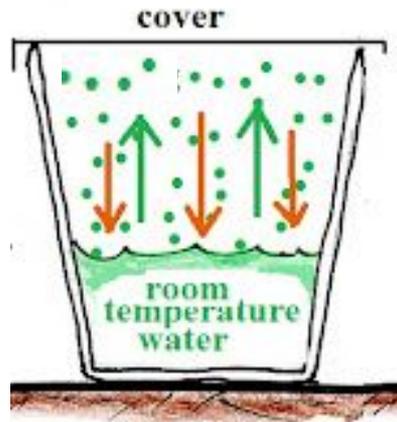
$$\Phi = E - TS - \mu \cdot \mathbf{N}. \quad (1.41)$$

$\Phi(T, \mu, \mathbf{x})$  é minimizada no equilíbrio químico, e suas diferenças satisfazem (em geral)

$$d\Phi = -SdT - \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} - \mathbf{N} \cdot d\mu. \quad (1.42)$$



**EXEMPLO:** Para ilustrar os conceitos desta seção, considere um sistema de  $N$  partículas de vapor supersaturado em um recipiente de volume  $V$  a uma temperatura  $T$ . Como podemos descrever a aproximação do vapor para uma mistura em equilíbrio com  $N_l$  partículas na fase líquida e  $N_v$  partículas na fase gasosa?





As coordenadas fixas que descrevem este sistema são  $V$ ,  $T$  e  $N$ . A função termodinâmica apropriada da Tabela (2) é a energia livre de Helmholtz  $F(V, T, N)$ , cujas diferenças satisfazem

$$dF = d(E - TS) = -SdT - PdV + \mu dN. \quad (1.43)$$

Antes de atingir o equilíbrio em um determinado valor de  $N_l$ , o sistema passa por uma série de estados de não equilíbrio com com quantidades menores de água líquida. Se o processo for suficientemente lento, podemos construir um valor fora do equilíbrio para  $F$  como

$$F(V, T, N|N_l) = F_l(T, N_l) + F_v(V, T, N - N_l) \quad (1.44)$$



que depende de uma variável adicional  $N_l$  e assumimos que o volume ocupado pela água líquida é pequeno e irrelevante. De acordo com a eq. **1.37**, o ponto de equilíbrio é obtido minimizando  $F$  em relação a essa variável. Como

$$\delta F = \left( \frac{\partial F_l}{\partial N_l} \right)_{T,V} \delta N_l - \left( \frac{\partial F_v}{\partial N_v} \right)_{T,V} \delta N_l, \quad (1.45)$$

e, da equação **1.43**,  $(\partial F / \partial N)_{T,V} = \mu$ , a condição de equilíbrio é obtida pela igualdade entre os potenciais químicos, ou seja,

$$\mu_l(V, T) = \mu_v(V, T). \quad (1.46)$$



# Extensividade

Incluindo explicitamente o trabalho químico, a Primeira Lei, eq 1.31 é escrita como variações das coordenadas extensivas do sistema,

$$dE = TdS + \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} + \mu \cdot d\mathbf{N}. \quad (1.47)$$

Para coordenadas intensivas fixas, as quantidades extensas são simplesmente proporcionais ao tamanho ou ao número de partículas. Essa proporcionalidade é expressa matematicamente por

$$E(\lambda S, \lambda \mathbf{x}, \lambda \mathbf{N}) = \lambda E(S, \mathbf{x}, \mathbf{N}). \quad (1.48)$$



# Extensividade

Calculando a diferença da equação acima em relação a  $\lambda$  em  $\lambda = 1$  leva a

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\mathbf{x}, \mathbf{N}} S + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial x_i}\right)_{S, x_{j \neq i}, \mathbf{N}} \mathbf{x} + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial E}{\partial N_{\alpha}}\right)_{S, \mathbf{x}, N_{\beta \neq \alpha}} N_{\alpha} = E(S, \mathbf{x}, \mathbf{N}). \quad (1.49)$$

As derivadas parciais na equação acima podem ser identificadas a partir da eq. [1.47](#) como  $T$ ,  $J_i$  e  $\mu_{\alpha}$  respectivamente. Substituir esses valores na eq. [1.49](#) leva à chamada equação fundamental da termodinâmica:

$$E = TS + \mathbf{J} \cdot \mathbf{x} + \mu \cdot \mathbf{N}. \quad (1.50)$$



# Extensividade

Combinando a variação de 1.50

$$dE = TdS + SdT + \mathbf{J} \cdot d\mathbf{x} + \mathbf{x}d\mathbf{J} + \mu d\mathbf{N} + \mathbf{N}d\mu$$

com 1.47 nos leva a um vínculo entre as variações das coordenadas intensivas,

$$SdT + \mathbf{x} \cdot d\mathbf{J} + \mathbf{N} \cdot d\mu = 0, \quad (1.51)$$

conhecido como a relação de Gibbs-Duhem.

**Exemplo:** Para uma quantidade fixa de gás ideal ( $dN = 0$ ), variações no potencial químico ao longo de uma isoterma pode ser obtido como segue. Como  $dT = 0$ , a relação de Gibbs-Duhem fica  $-VdP + Nd\mu = 0$ , e

$$d\mu = \frac{V}{N}dP = k_B T \frac{dP}{P}, \quad (1.52)$$

onde usamos a equação de estado do gás ideal  $PV = Nk_B T$ . Assim,

$$\int_{\mu_0}^{\mu} d\mu = k_B T \int_{P_0}^P \frac{dP}{P}$$

$$\mu = \mu_0 + k_B T \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = \mu_0 - k_B T \ln \left( \frac{V}{V_0} \right), \quad (1.53)$$

onde  $(P_0, V_0, \mu_0)$  são as coordenadas de um ponto de referência.



# Relações de Maxwell

Combinar as regras matemáticas de diferenciação com as relações termodinâmicas leva a vários resultados úteis. O mais importante deles são as relações de Maxwell que decorrem da propriedade comutativa

$$\partial_x \partial_y f(x, y) = \partial_y \partial_x f(x, y)$$

das diferenças. Pro exemplo, de 1.47

$$\left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\mathbf{x}, \mathbf{N}} = T, \quad \left( \frac{\partial E}{\partial x_i} \right)_{S, x_{j \neq i} \mathbf{N}} = J_i. \quad (1.54)$$

A segunda derivada conjunta de  $E$  é então

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial x_i} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial S} = \left( \frac{\partial T}{\partial x_i} \right)_S = \left( \frac{\partial J_i}{\partial S} \right)_{x_i}. \quad (1.55)$$



# Relações de Maxwell

A segunda derivada conjunta de  $E$  é então

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial x_i} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial S} = \left( \frac{\partial T}{\partial x_i} \right)_S = \left( \frac{\partial J_i}{\partial S} \right)_{x_i}. \quad (1.55)$$

Como  $(\partial y / \partial x) = (\partial x / \partial y)^{-1}$ , podemos inverter a equação acima e obter

$$\left( \frac{\partial x_i}{\partial T} \right)_S = \left( \frac{\partial S}{\partial J_i} \right)_{x_i}. \quad (1.56)$$

Identidades similares podem ser obtidas a partir das variações de outras funções de estado. Supondo que estejamos interessados em encontrar uma identidade envolvendo  $(\partial S/\partial x)_T$ . Gostaríamos de encontrar uma função de estado cujas variações incluem  $SdT$  e  $Jdx$ . A escolha apropriada é

$$dF = d(E - TS) = -SdT + Jdx.$$

Olhando para a segunda derivada de  $F$  obtemos a relação de Maxwell

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_x. \quad (1.57)$$

Para calcular  $(\partial S/\partial J)_T$  considere  $d(E - TS - Jx) = -SdT - xdJ$ , que leva à identidade

$$\left(\frac{\partial S}{\partial J}\right)_T = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_J. \quad (1.58)$$



Existem uma variedade de métodos para ajudar a lembrar e construir relações de Maxwell, como Quadrados Mágicos e Jacobianos – que eu nunca decorei. Mas qualquer relação pode ser obtida se lembrarmos das Leis da Termodinâmica, especialmente a eq. **1.31** e então manipular até obter a diferença apropriada usando as regras da diferenciação.



**Exemplo:** Para obter

$$(\partial\mu/\partial P)_{N,T}$$

para um gás ideal, comece com

$$d(E - TS + PV) = -SdT + VdP + \mu dN.$$

Então,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{N,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{P,T} = \frac{V}{N} = \frac{k_B T}{P} \quad (1.59)$$

da mesma forma que obtido em [1.52](#). Da eq. [1.31](#)],

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{P}{T} = -\frac{(\partial E/\partial V)_{S,N}}{(\partial E/\partial S)_{V,N}}, \quad (1.60)$$

onde usamos a eq. [1.49](#). Podemos reorganizar a equação acima para obter

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{S,N} = -1, \quad (1.61)$$

que é um exemplo típico da regra da cadeia para a diferenciação.