



Revisão de Termodinâmica [Parte 3]

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



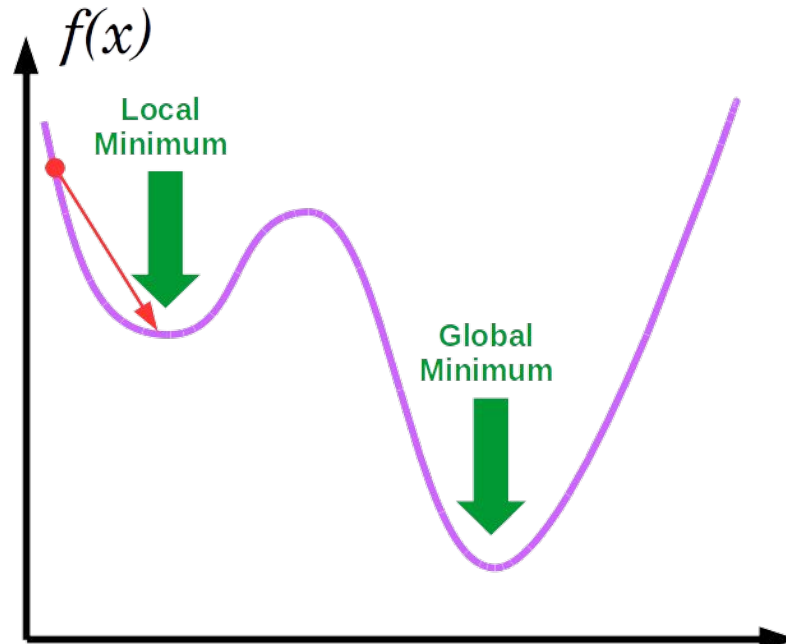
Sumário

- Condições de Estabilidade
- Terceira Lei da Termodinâmica
- Consequências da Terceira Lei



Condições de Estabilidade

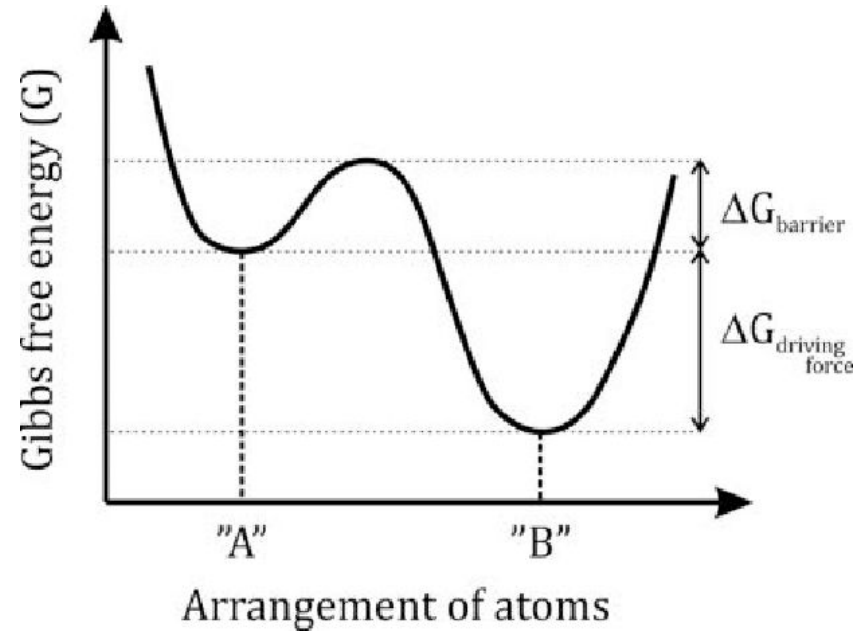
→ O equilíbrio estável de um sistema mecânico ocorre no mínimo da energia potencial.





Condições de Estabilidade

→ Para um sistema termodinâmico, o equilíbrio ocorre no **extremo do potencial apropriado**, por exemplo, no valor **máximo de entropia ou mínimo da energia livre** para um sistema isolado. O requisito de que mudanças espontâneas devem sempre levar a um aumento da entropia coloca restrições importantes nas funções resposta de equilíbrio





Considere um sistema homogêneo em equilíbrio, caracterizado por funções de estado intensivas (T, \mathbf{J}, μ) e variáveis extensivas $(E, \mathbf{x}, \mathbf{N})$. Agora imagine que o sistema está dividido arbitrariamente em duas partes iguais e que uma parte transfere espontaneamente alguma energia para a outra na forma de trabalho ou calor. Os dois subsistemas, A e B, inicialmente têm os mesmos valores para as variáveis intensivas, enquanto suas coordenadas extensivas satisfazem $E_A + E_B = E$, $\mathbf{x}_A + \mathbf{x}_B = \mathbf{x}$, e $\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B = \mathbf{N}$. Após a troca de energia entre os dois subsistemas, as coordenadas de A mudam para

$$(E_A + \delta E, \mathbf{x}_A + \delta \mathbf{x}, \mathbf{N}_A + \delta \mathbf{N}), \quad \text{e} \quad (T_A + \delta T_A, \mathbf{J}_A + \delta \mathbf{J}_A + \mu_A - \delta \mu_A) \quad (1.62)$$

e as de B para

$$(E_B - \delta E, \mathbf{x}_B - \delta \mathbf{x}, \mathbf{N}_B - \delta \mathbf{N}), \quad \text{e} \quad (T_B + \delta T_B, \mathbf{J}_B + \delta \mathbf{J}_B + \mu_B - \delta \mu_B) \quad (1.63)$$



Note que $E, \mathbf{x}, \mathbf{N}$ são mantidos constantes no sistema como um todo. Como as variáveis intensivas são funções das variáveis extensivas, para diferenças de primeira ordem de $(E, \mathbf{x}, \mathbf{N})$ temos

$$\delta T_A = -\delta T_b \equiv \delta T, \quad \delta J_A = -\delta J_B \equiv \delta J, \quad \delta \mu_A = -\delta \mu_b \equiv \delta \mu. \quad (1.64)$$

Usando a Eq. Fundamental 1.50 podemos escrever a entropia como

$$S = S_A + S_B = \left(\frac{E_A}{T_A} - \frac{\mathbf{J}_A}{T_A} \mathbf{x}_A - \frac{\mu_A}{T_A} \mathbf{N}_A \right) + \left(\frac{E_B}{T_B} - \frac{\mathbf{J}_B}{T_B} \mathbf{x}_B - \frac{\mu_B}{T_B} \mathbf{N}_B \right). \quad (1.65)$$

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



Uma pausa para lembrar de expansão de Taylor...

→ Enquanto as diferenças de primeira ordem de uma expansão de Taylor da entropia em torno do ponto de equilíbrio desaparecem porque neste ponto as forças resultantes são nulas, as **diferenças de segunda ordem capturam a curvatura da função entropia em torno desse ponto**. Isso significa que as diferenças de segunda ordem fornecem informações sobre como a entropia muda à medida que as perturbações se afastam do ponto de equilíbrio. Em sistemas termodinâmicos, isso é crucial pois fornece insights sobre a resposta do sistema a perturbações maiores. Assim, fazendo a expansão de Taylor (e obviamente pulando algumas etapas que vocês podem fazer em casa)



Como assumimos que estamos expandindo em torno de um ponto de equilíbrio, diferenças de primeira ordem desaparecem. Para segunda ordem temos

$$\delta S = \delta S_A + \delta S_B = 2 \left[\delta \left(\frac{1}{T_A} \right) \delta E_A - \delta \left(\frac{\mathbf{J}_A}{T_A} \right) \delta \mathbf{x}_A - \delta \left(\frac{\mu_A}{T_A} \right) \delta \mathbf{N}_A \right]. \quad (1.66)$$

Repare que, da eq. 1.65, a contribuição de segunda ordem do subsistema B é o mesmo que de A. Rearranjando,

$$\begin{aligned} \delta S &= -\frac{2}{T_A} \left[\delta T_A \left(\frac{\delta E_A - \mathbf{J}_A \cdot \delta \mathbf{x}_A - \mu_A \cdot \delta \mathbf{N}_A}{T_A} \right) + \delta \mathbf{J}_A \cdot \delta \mathbf{x}_A + \delta \mu_A \cdot \delta \mathbf{N}_A \right] \\ &= -\frac{2}{T_A} [\delta T_A \delta S_A + \delta \mathbf{J}_A \cdot \delta \mathbf{x}_A + \delta \mu_A \cdot \delta \mathbf{N}_A] \end{aligned} \quad (1.67)$$



A condição para equilíbrio estável é que qualquer mudança deve levar a uma diminuição da entropia, ou seja

$$\delta T \delta S + \delta \mathbf{J} \cdot \delta \mathbf{x} + \delta \mu \cdot \delta \mathbf{N} \geq 0. \quad (1.68)$$

Agora removemos o subscrito A, pois a condição acima deve se aplicar a todo o sistema, bem como a qualquer parte dele. A condição foi obtida assumindo que o sistema geral foi mantido com $E, \mathbf{x}, \mathbf{N}$ constantes. Na verdade, uma vez que todas as coordenadas aparecem simetricamente nesta expressão, o mesmo resultado é obtido para qualquer outro conjunto de restrições. Por exemplo, variações em δT e $\delta \mathbf{x}$ com $\delta \mathbf{N} = 0$, levam a

$$\begin{cases} \delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}} \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_T \delta x_i; \\ \delta J_i = \left(\frac{\partial J_i}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}} \delta T + \left(\frac{\partial J_i}{\partial x_i} \right)_T \delta x_i. \end{cases} \quad (1.69)$$



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



Substituindo em **1.68**, e após um pouco de álgebra

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x (\delta T)^2 + \left(\frac{\partial J_i}{\partial x_i}\right)_T \delta x_i \delta x_j \geq 0. \quad (1.70)$$

Note que os termos cruzados proporcionais a $\delta T \delta x_i$ se cancelam devido à relação de Maxwell na eq. **1.58**. Como a eq. **1.70** é quadrática deve ser positiva para todas as escolhas de $\delta T \delta \mathbf{x}$. Os vínculos resultantes nos coeficientes são independentes de como o sistema foi inicialmente dividido em dois subsistemas A e B e representam as condições para um equilíbrio estável.

Se somente δT é diferente de zero, a eq. **1.68** exige que $(\partial S / \partial T)_x \geq 0$, resultando em um calor específico positivo, pois

$$C_x = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_x \geq 0. \quad (1.71)$$



Se apenas um dos δx_i na eq. 1.68 for diferente de zero, a função resposta correspondente $(\partial x_i / \partial J_i)_{T, x_j \neq i}$ deve ser positiva. No entanto, existe um requisito mais geral, uma vez que todos os valores $\delta \mathbf{x}$ podem ser escolhidos como não-zero. O requisito geral é que a matriz de coeficientes $(\partial J_i / \partial x_j)_T$ deve ser positiva definida. Uma matriz é positiva definida se todos os seus autovalores forem positivos. É necessário, mas não suficiente, que todos os elementos diagonais de tal matriz (as funções de resposta inversa) sejam positivos, levando a outros vínculos entre as funções de resposta. Incluindo o trabalho químico para um gás, a matriz apropriada é

$$\begin{bmatrix} -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} & -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,N} \end{bmatrix} \quad (1.72)$$

Além da positividade das funções respostas compressibilidade isotérmica $\kappa_{T,N} = -\frac{1}{V}(\partial V / \partial P)_{T,N}$ e $(\partial N / \partial \mu)_{T,N}$, o determinante da matriz deve ser positivo, o que é satisfeito se

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} \geq 0. \quad (1.73)$$



Outra consequência interessante da eq. **1.68** está relacionada com o ponto crítico do gás. Na temperatura crítica T_C devemos ter

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_C, N} = 0.$$

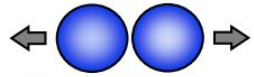
Assumindo que a isotherm crítica pode ser expandida analiticamente como

$$\delta P(T = T_C) = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_C, N} \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T, N} \delta V^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{T, N} \delta V^3 + \dots, \quad (1.74)$$

a condição de estabilidade $-\delta P \delta V \geq 0$ implica que $(\partial^2 P / \partial V^2)_{T_C, N}$ deve ser zero, e a terceira derivada negativa se a primeira derivada desaparece. Esta condição é usada para obter o ponto crítico do gás a partir de aproximações de campo médio para as isotérmicas (como as isotérmicas de van der Waals). De fato, geralmente não se justifica fazer uma expansão de Taylor em torno do ponto crítico como na eq. **1.74**, embora a restrição $-\delta P \delta V \geq 0$ permaneça aplicável.

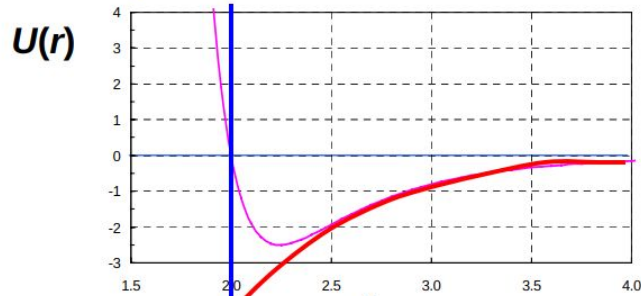


0 gás de van der Waals

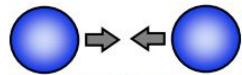


short-distance
repulsion

$$V_{eff} = V - Nb$$



$r = \sigma$



long-distance
attraction

$$P_{eff} = P + \frac{N^2 a}{V^2}$$

$$U(r) \propto \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$$

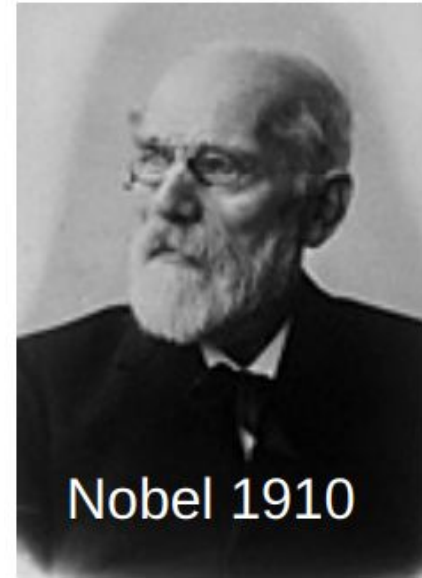
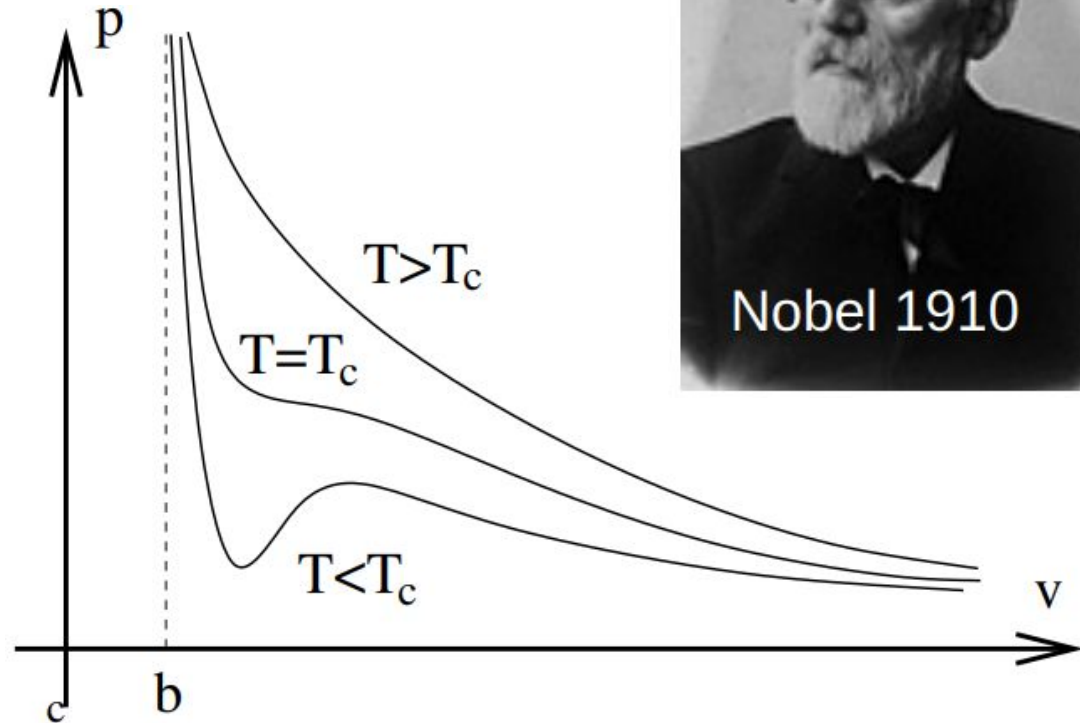
$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T$$



O gás de vdW

$$P = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

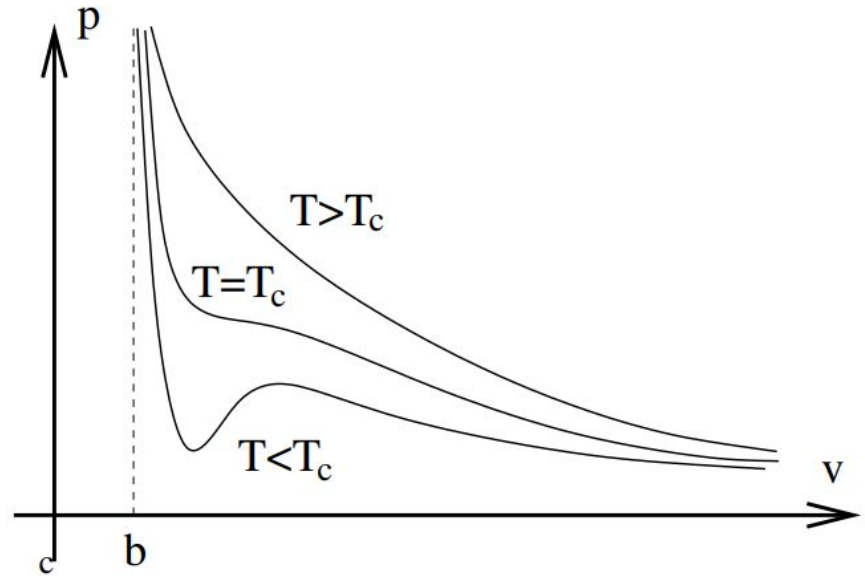
$$v = V/N$$





O gás de vdW

$$\left\{ \begin{array}{l} P = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \\ \frac{\partial P}{\partial v} \Big|_T = -\frac{k_B T}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0, \\ \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \Big|_T = \frac{2k_B T}{(v - b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \end{array} \right.$$



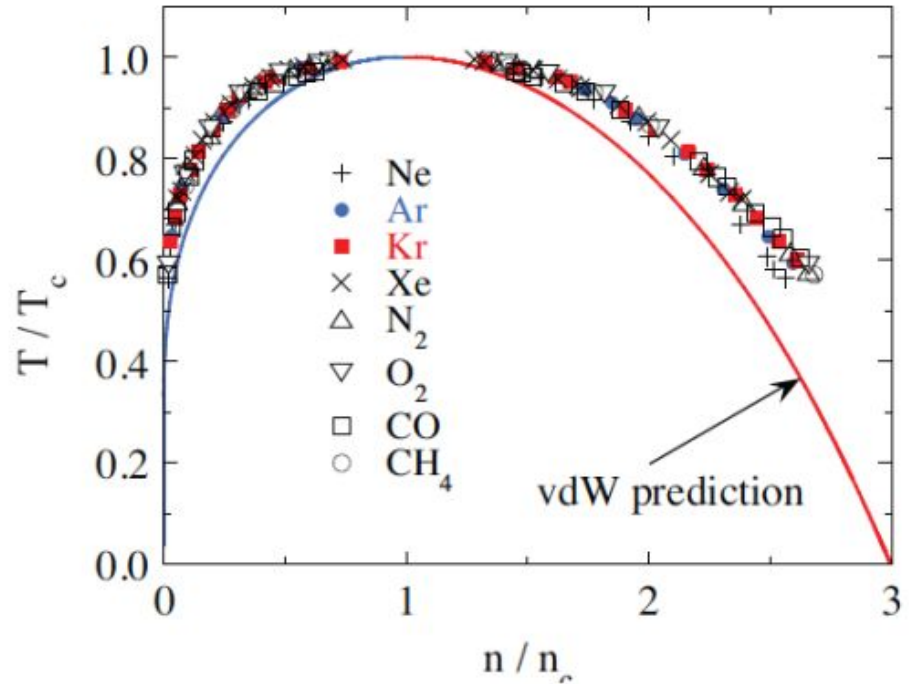


O gás de vdW

$$\left\{ \begin{array}{l} P_c = \frac{a}{27b^2} \\ v_c = 3b \\ k_B T_c = \frac{8a}{27b} \end{array} \right. .$$

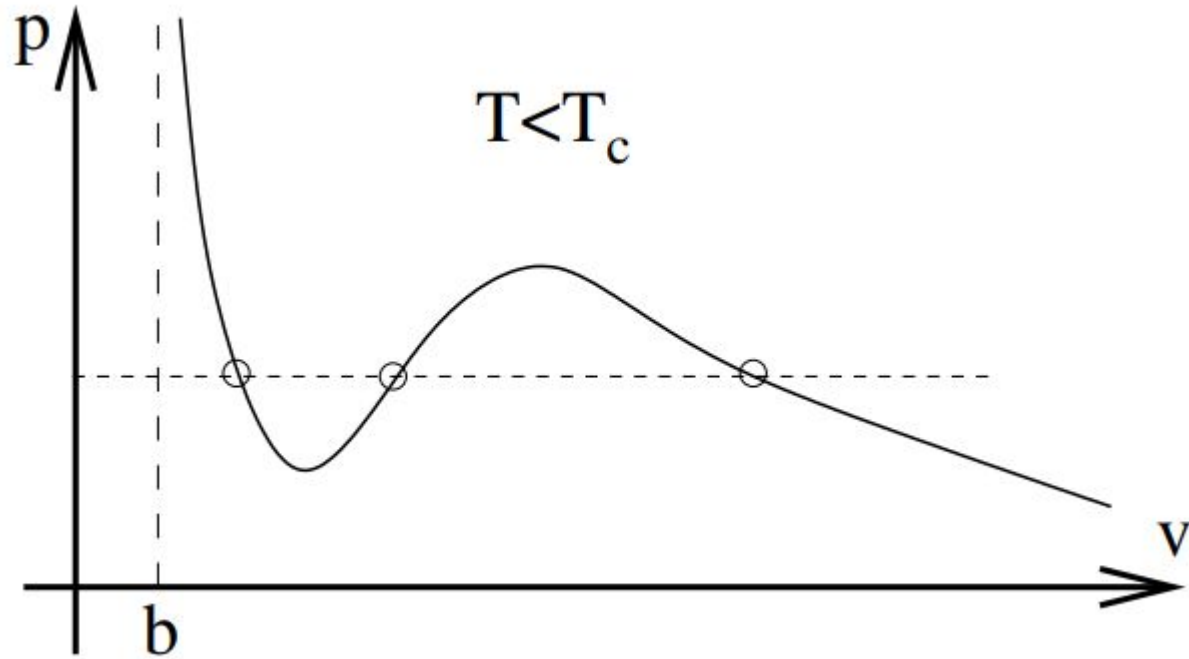
$$P_r = P/P_c, \quad v_r = v/v_c, \quad T_r = T/T_c,$$

$$P_r = \frac{8}{3} \frac{T_r}{v_r - 1/3} - \frac{3}{v_r^2}$$



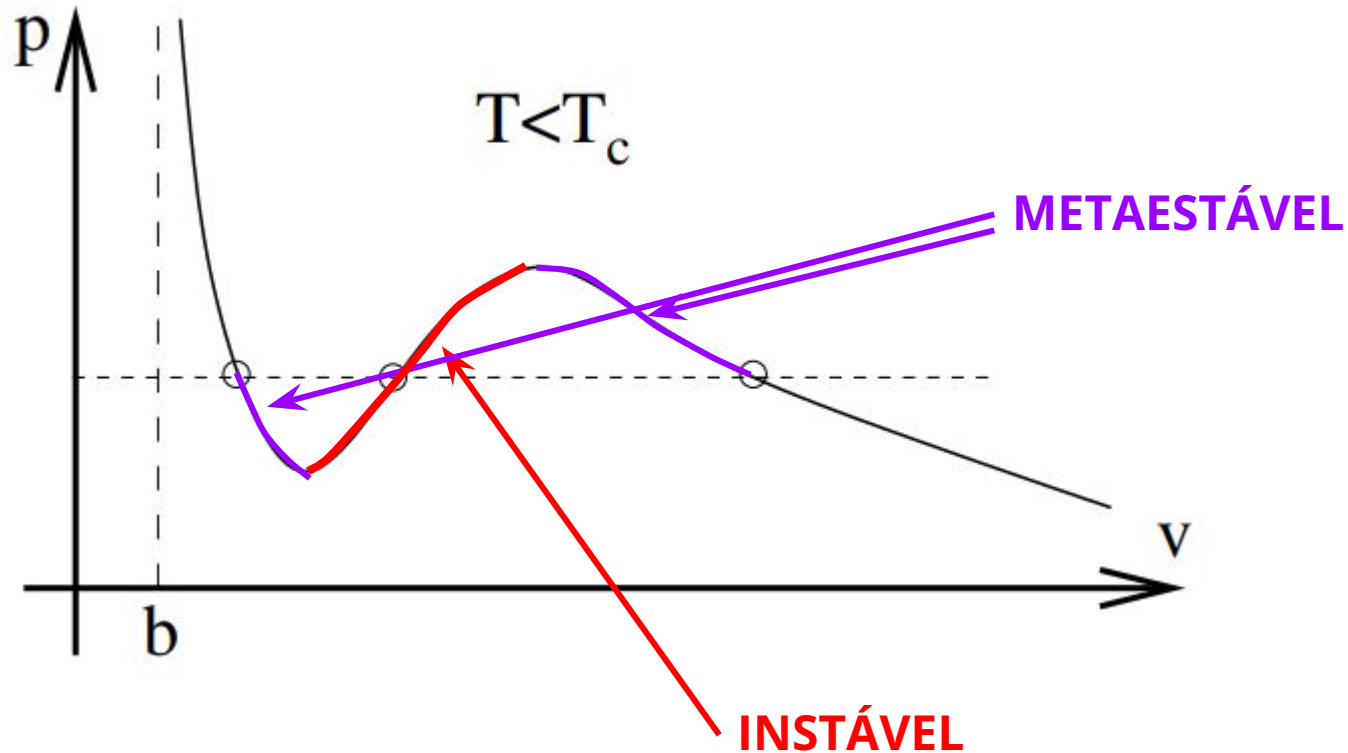


O gás de vdW



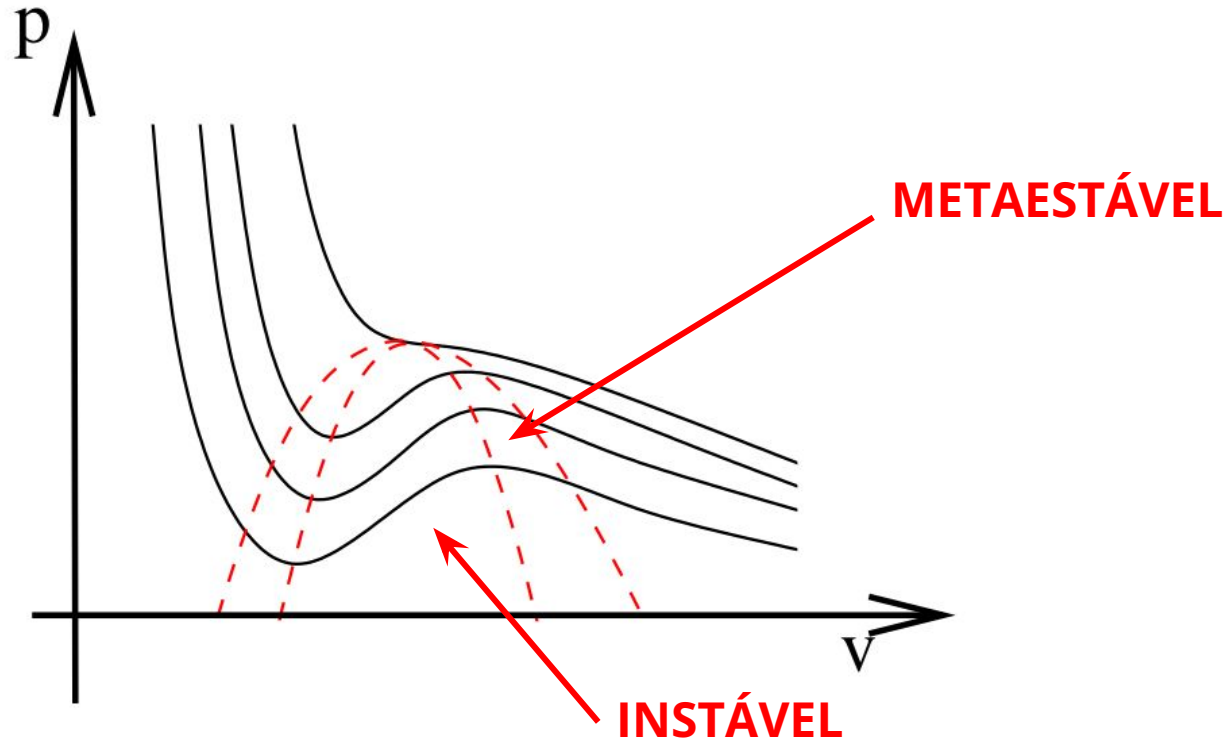


O gás de vdW



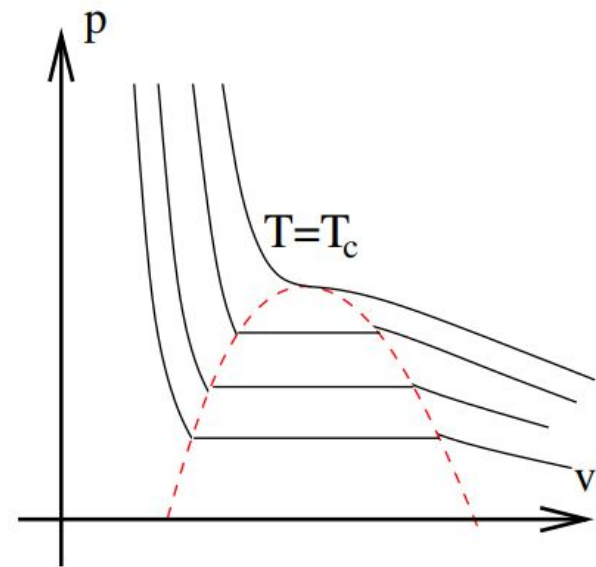
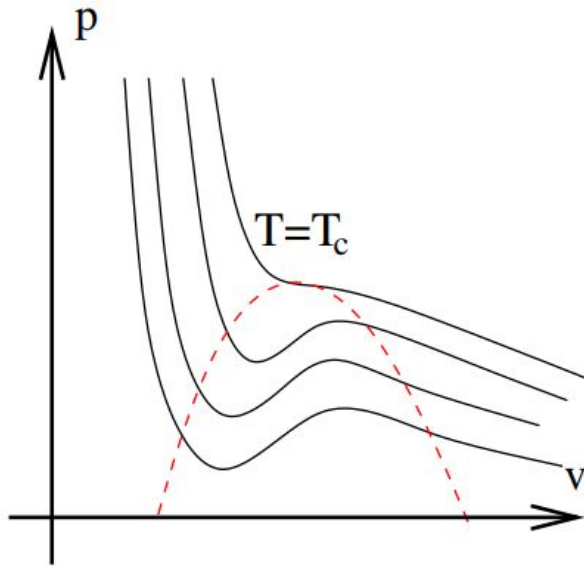


0 gás de vdW





O gás de vdW





A Terceira Lei

As diferenças na entropia entre dois estados podem ser calculadas usando a segunda lei, $\Delta S = \oint dQ/T$. Experimentos de baixa temperatura indicam que $\Delta S(\mathbf{x}, T)$ desapareça conforme $T \rightarrow 0$ para qualquer conjunto de coordenadas \mathbf{x} . Esta observação é independente das outras leis da termodinâmica, levando à formulação de uma Terceira Lei de Nernst, que afirma

"A entropia de todos os sistemas no zero absoluto é uma constante universal que por ser assumida como nula."



O enunciado acima implica em

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(\mathbf{x}, T) = 0, \quad (1.75)$$

que é um requisito mais forte do que o desaparecimento das diferenças $\Delta S(\mathbf{x}, T)$. Esta condição estendida foi testada para fases metaestáveis de uma substância. Certos materiais, como enxofre ou fosfina, podem existir em várias estruturas cristalinas semelhantes (alótropos). É claro que, a uma dada temperatura, apenas uma dessas estruturas é verdadeiramente estável. Vamos imaginar que à medida que a fase A de equilíbrio de alta temperatura é resfriada lentamente, ela faz uma transição a uma temperatura T^* para a fase B, liberando calor latente L . Em condições de resfriamento mais rápidas, a transição é evitada, e a fase A continua em equilíbrio metaestável.



As entropias nas duas fases podem ser calculadas medindo as capacidades térmicas $C_A(T)$ e $C_B(T)$. Vindo de $T = 0$, a entropia a uma temperatura ligeiramente acima de T pode ser calculada ao longo dos dois caminhos possíveis,

$$S(T^* + \epsilon) = S_A(0) + \int_0^{T^*} dT' \frac{C_A(T')}{T'} == S_B(0) + \int_0^{T^*} dT' \frac{C_B(T')}{T'} + \frac{L}{T^*}. \quad (1.76)$$

Tais medidas foram realizadas e de fato verificaram que $S_A(0) = S_B(0)$.



Consequências da Terceira Lei

1. Como $S(T = 0, \mathbf{x}) = 0$ para qualquer coordenada \mathbf{x} ,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}} \right)_T = 0. \quad (1.77)$$



Consequências da Terceira Lei

2. Calores específicos devem desaparecer conforme $T \rightarrow 0$ pois

$$S(T, \mathbf{x}) - S(0, \mathbf{x}) = \int_0^T dT' \frac{C_{\mathbf{x}}(T')}{T'}, \quad (1.78)$$

e a integral diverge quando $T \rightarrow 0$ a menos que

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_{\mathbf{x}}(T) = 0. \quad (1.79)$$

$$C_{\mathbf{x}} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{\mathbf{x}} = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_{\mathbf{x}} \geq 0.$$



Consequências da Terceira Lei

3. A expansão térmica também deve sumir quando $T \rightarrow 0$ pois

$$\alpha_J = \frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_J = \frac{1}{x} \left(\frac{\partial S}{\partial J} \right)_T \quad (1.80)$$

onde usamos a relação $\left(\frac{\partial S}{\partial J} \right)_T = \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_J$.



Consequências da Terceira Lei

4. É impossível resfriar qualquer sistema à temperatura do zero absoluto em um número finito de etapas. Por exemplo, podemos resfriar um gás por uma redução adiabática na pressão. Uma vez que as curvas de $S \times T$ para diferentes pressões devem se juntar em $T = 0$, as etapas sucessivas envolvem mudanças progressivamente menores, em S e em T , ao se aproximar da temperatura zero. Alternativamente, a inatingibilidade de temperaturas zero implica que $S(T = 0, P)$ é independente de P . Esta é uma afirmação mais fraca da terceira lei que também implica a igualdade de entropia de temperatura zero para substâncias diferentes.



Considerações a 3^o Lei

- Ao adentrar na Mecânica Estatística nas próximas aulas tentaremos justificar as leis da termodinâmica de um ponto de vista microscópico.
- A primeira lei é claramente um reflexo da conservação da energia, que também opera no nível microscópico.
- A zero e a segunda lei sugerem uma abordagem irreversível do equilíbrio, um **conceito que não possui análogo no nível das partículas**. É justificado como refletindo o comportamento coletivo de um grande número de graus de liberdade.
- Na mecânica estatística a entropia é calculada como $S = k_B \ln \Omega$, onde Ω é a **degenerescência dos estados** (número de configurações com a mesma energia).
- A terceira lei da termodinâmica, portanto, **requer $\Omega = 1$ em $T = 0$, ou seja, que o estado fundamental de qualquer sistema seja único**. Esta condição não se aplica à estrutura da mecânica estatística clássica, pois há exemplos de sistemas não interagentes (como um gás ideal) e interagentes (os giros frustrados em um antiferromagneto triangular) com estados fundamentais degenerados e um valor finito entropia à temperatura zero.



Considerações a 3^o Lei

- No entanto, a mecânica clássica é **inaplicável em temperaturas e energias muito baixas**, onde os efeitos quânticos se tornam importantes.
- A terceira lei é então equivalente à afirmação de que o estado fundamental de um sistema mecânico quântico é único. Embora isso possa ser provado para um sistema sem interação, não há prova geral de sua validade com as interações.
- Infelizmente, o **início dos efeitos quânticos** (e outras origens possíveis da quebra da degeneração clássica) **são específicos do sistema**. Portanto, não é a priori claro quão baixa deve ser a temperatura, antes que as previsões da terceira lei possam ser observadas.
- Outra deficiência da lei é sua **inaplicabilidade às fases vítreas**. Os vidros resultam do congelamento de líquidos super-resfriados em configurações com dinâmica extremamente lenta. Embora não sejam verdadeiramente fases de equilíbrio (e, portanto, sujeitas a todas as leis da termodinâmica), elas o são efetivamente devido à lentidão da dinâmica.