

Notas de aula - Profa. Zélia

Aulas 03, 04 e 05

Livro texto: Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics (2nd edition) – H. B. Callen.

Capítulo 2 – As condições de equilíbrio

2.1 Parâmetros Intensivos

As propriedades termodinâmicas de um fluido isotrópico confinado num recipiente, envolvem diversas grandezas termodinâmicas tais como a pressão, a temperatura, o volume, a energia interna e a entropia. Essas grandezas não são todas independentes. Estamos preocupados com a forma diferencial da equação fundamental.

Escrevendo a equação fundamental na representação da energia:

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (2.1)$$

Vamos calcular a primeira derivada da expressão (2.1):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \dots, N_r} dN_j \quad (2.2)$$

As derivadas parciais que aparecem nessa equação aparecerão freqüentemente, portanto é conveniente introduzir símbolos especiais para elas.

Eles são chamados Parâmetros Intensivos.



$$\text{Temperatura} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv T \quad (2.3)$$

$$\text{Pressão} \quad - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} \equiv P \quad (2.4)$$

$$\text{Potencial químico do } j\text{-ésimo componente} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \dots, N_k} = \mu_j \quad (2.5)$$

Com esta notação a equação 2.2. fica:

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_r dN_r \quad (2.6)$$

(conservação da energia na forma diferencial)

Admitimos como postulado que a energia interna U e suas derivadas T , P e μ sejam funções contínuas ou equivalentemente, que a energia interna é função contínua e diferenciável da entropia, volume da entropia, volume e número de mols.

O termo $-PdV$ na equação 2.6 é identificado como o trabalho quase-estático dado pela equação 1.1.

⇒ Nos casos especiais com um número constante de mols a eq. (2.6) pode ser escrita como:

$$TdS = dU - dW_M \quad (2.7)$$

$$\text{Se } dN_1 = dN_2 = \dots = dN_r = 0$$

Voltando a definição do calor quase-estático, ou comparando as equações (2.7) e (1.2) temos:

$$TdS = dU - dW_M$$

$$dQ = dU - dW_M$$

Identificamos que TdS é o fluxo de calor quase-estático.

$$dQ = TdS \quad (2.8)$$

⇒ O fluxo de calor quase estático é associado com o aumento da ENTRÓPIA do SISTEMA.

Os termos remanescentes na Eq. (2.6) representam um acréscimo da Energia Interna associado com a adição de matéria ao sistema.



Este tipo de fluxo de energia (não é discutido de forma freqüente fora da Termodinâmica) não tem um nome familiar:

Chamaremos $\sum_j \mu_j dN_j$ Trabalho Químico quase-estático:

$$dW_c \equiv \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (2.9)$$

Portanto

$$dU = dQ + dW_M + dW_c \quad (2.10)$$

Cada termo TdS , $-PdV$, $\mu_j dN_j$, na equação (2.6) tem dimensões de energia (número de mols é adimensional).

2.2 Equações de Estado:

A temperatura, pressão e potencial eletroquímico são derivadas parciais das funções de S , V , N_1, \dots, N_r e consequentemente também são funções de S, V, N_1, \dots, N_r .

Temos portanto um conjunto de relações funcionais:

$$T = T(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.11)$$

$$P = P(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.12)$$

$$\mu_j = \mu_j(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.13)$$

Tais relações que expressam Parâmetros Intensivos em termos de Parâmetros extensivos são chamadas: Equações de Estado.

⇒ Conhecimento de uma única equação de estado não constitui o conhecimento completo das propriedades termodinâmicas do sistema.

Conhecer todas as equações de estado de um sistema equivale a conhecer a Equação Fundamental e consequentemente a descrição termodinâmica completa.

⇒ o fato de que a equação fundamental deve ser homogênea de 1ª. ordem tem implicações diretas para a forma funcional da equação de estado.

Segue de imediato que as Equações de Estado são homogêneas de ordem zero.

(I) A multiplicação de cada parâmetro extensivo por um escalar λ deixa a função inalterada.

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = T(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.14)$$

(II) A temperatura de uma parte do sistema é igual à temperatura do sistema (está de acordo com o conceito intuitivo de temperatura).

(III) A pressão (P) e o potencial eletroquímico (μ) apresentam a mesma propriedade (2.14) e junto com a temperatura são chamados parâmetros intensivos.

Vamos adotar uma notação condensada:

Vamos utilizar para os parâmetros extensivos V, N_1, \dots, N_r os símbolos X_1, X_2, \dots, X_t desse modo a relação toma a forma:

$$U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_t) \quad (2.15)$$

Os parâmetros intensivos são denotados por:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_1, X_2} \equiv T \equiv T(S, X_1, X_2, \dots, X_t) \quad (2.16)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_j}\right)_{S, \dots, X_k} \equiv P_j = P_j(S, X_1, X_2, \dots, X_t) \quad j = 1, 2, \dots, t \quad (2.17)$$

Portanto

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^t P_j dX_j \quad (2.18)$$

Note que o sinal negativo aparece na equação (2.4), mas não aparecem na equação (2.17):

O formalismo da Termodinâmica é uniforme: se a pressão, $-P$, é considerada como um parâmetro intensivo análogo a T e μ_1, μ_2 .

Correspondendo a um dos parâmetros intensivos P_j da equação (2.17).

⇒ Para um sistema com um único componente a energia geralmente é escrita em termos de quantidades molares (análogo as equações 1.11 e 1.15):

$$u = u(s, v) \quad (2.19)$$

Onde

$$s = \frac{S}{N} \quad v = \frac{V}{N} \quad (2.20)$$

$$u(s, v) = \frac{1}{N} U(S, V, N) \quad (2.21)$$

Considerando uma variação da equação (2.19):

$$du = \frac{\partial u}{\partial s} ds + \frac{\partial u}{\partial v} dv \quad (2.22)$$

De modo que:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T \quad (2.23)$$

E de modo semelhante

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P \quad (2.24)$$

Portanto:

$$du = Tds - Pdv \quad (2.25)$$

2.3 Parâmetros Intensivos Entrópico

Se ao invés de considerarmos a equação fundamental na forma:

$$U = U(S, \dots, X_j, \dots)$$

Se escolhermos S como dependente, poderíamos seguir um formalismo com função inversa.

Adotando a notação X_0 para U , escrevemos:

$$S = S(X_0, X_1, \dots, X_t) \quad (2.26)$$

Vamos considerar uma variação infinitesimal para obter:

$$dS = \sum_{k=0}^t \frac{\partial S}{\partial X_k} dX_k \quad (2.27)$$

A quantidade $\partial S / \partial X_k$ é chamada F_k ,

$$F_k = \frac{\partial S}{\partial X_k} \quad (2.28)$$

Notando cuidadosamente quais variáveis são mantidas constantes nas várias derivadas parciais, é possível demonstrar que:

$$F_0 = \frac{1}{T} \quad F_k = \frac{-P_k}{T} \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (2.29)$$

Relação entre F_k e P_k , mostra que há uma diferença muito importante no princípio:

P_k foi obtido por diferenciação da função S, \dots, X_j (são consideradas funções dessas variáveis);

Enquanto...

F_k É obtido por diferenciação de U, \dots, X_j e são considerados como função dessas últimas variáveis.

⇒ nas manipulações formais em termodinâmica é extremamente importante fazer uma escolha definitiva entre uma e outra.

- Se a entropia é considerada dependente e a energia é independente, como em:
 $S = S(U, \dots, X_k)$, nos referimos à análise como sendo na: **REPRESENTAÇÃO ENTRÓPICA**.
- Se a energia é dependente e a entropia é independente como em:
 $U = U(S, \dots, X_k)$ nos referimos à análise como sendo na: **REPRESENTAÇÃO DA ENERGIA**.

O desenvolvimento formal da Termodinâmica pode ser feito por qualquer uma das representações anteriores.

...mas para a solução de um problema particular por uma ou outra representação pode ser mais conveniente

- a relação fundamental entrópica $S = S(X_0, \dots, X_j, \dots)$.
 Onde o conjunto de variáveis X_0, \dots, X_j , são os parâmetros extensivos entrópicos;
 F_0, \dots, F_j são os parâmetros intensivos entrópicos.
 de modo semelhante
- a relação fundamental energética $U = U(S, X_1, \dots, X_j)$.
 Onde o conjunto de variáveis S, X_1, \dots, X_j , são os parâmetros extensivos energéticos;
 P_0, P_1, \dots, P_j são os parâmetros intensivos energéticos.

2.4 Equilíbrio Térmico – Temperatura

Agora estamos em condições de ilustrar algumas implicações interessantes do princípio de máximo postulado para a entropia.



Considere um sistema composto consistindo de 2 sistemas simples (subsistemas) separados por uma parede que é rígida e impermeável a matéria (não há variação no número de mols, nem no volume), mas que permite o fluxo de calor.



O volume e o no. de mols de cada subsistema é fixo, mas as energias $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ são livres para mudar.

O sistema completo é fechado:

$$U^{(1)} + U^{(2)} = cte \quad (2.30)$$

⇒ admitindo que o sistema vai ao equilíbrio, procuramos os valores $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ tais que maximizem a entropia.

∴ pelas condições matemáticas usuais para um extremos, segue que no estado de equilíbrio uma transferência infinitesimal virtual de energia do sistema 1 ao sistema 2 não produzirá mudança na entropia do sistema inteiro.

$$dS = 0 \quad (2.31)$$

A aditividade da entropia para os dois subsistemas fornece a relação:

$$S = S^{(1)} \left(U^{(1)}, V^{(1)}, \dots, N_j^{(1)} \right) + S^{(2)} \left(U^{(2)}, V^{(2)}, \dots, N_j^{(2)} \right) \quad (2.32)$$

Como $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ são modificadas pela transferência virtual de energia, a mudança na entropia é:

$$dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}} dU^{(2)} \quad (2.33)$$

Ou empregando a definição da temperatura:

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} \quad (2.34)$$

Pela condição de conservação imposta pela equação (2.30):

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)} \quad (2.35)$$

Portanto

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} \quad (2.36)$$

A condição de equilíbrio imposta pela equação (2.31) $\Rightarrow dS = 0$, implica que dS desaparece para valores arbitrários de $dU^{(1)}$, portanto:

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \quad (2.37)$$

Esta é a condição de equilíbrio.

Se a equação fundamental de cada subsistema for conhecida, então

$$\frac{1}{T^{(1)}}$$

Seria uma função conhecida $U^{(1)}, V^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}$ de , as quais, contudo, são meramente constantes.

De modo análogo

$$\frac{1}{T^{(2)}}$$

Seria uma função de $U^{(2)}, V^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}$

E a equação (2.37) seria uma equação em $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$.

A condição de conservação

$$U^{(1)} + U^{(2)} = cte$$

Fornece uma segunda equação , e estas duas equações determinam completamente, em princípio os valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$.

Para obter os valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ seria necessário conhecer as formas explícitas das equações fundamentais do sistema.



Na teoria Termodinâmica, contudo, nós aceitamos a existência das equações fundamentais, mas nós não assumimos as formas explícitas delas, e ∴ não obtemos a respostas explícitas.



Em aplicações práticas da Termodinâmica as equações fundamentais podem ser conhecidas, seja pelas observações empíricas (em termos de medidas que serão consideradas mais tarde) ou com base em cálculos da mecânica estatística usando modelos simples.

Deste modo a Termodinâmica aplicada é capaz de conduzir a respostas numéricas explícitas.

A equação (2.37):

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}}$$

Poderia ser escrita como

$$T^{(1)} = T^{(2)}$$

Porém ela foi escrita na forma apresentada pela equação (2.37) para mostrar que a análise baseia-se na representação da entropia.

⇒ Escrevendo $\frac{1}{T^{(1)}}$, estamos indicando uma função de $U^{(1)}, V^{(1)}, \dots$

⇒ Enquanto que escrevendo na forma $T^{(1)}$ implica uma função de $S^{(1)}, V^{(1)}, \dots$

O significado físico da Equação (2.37), contudo é mostrar a igualdade das temperaturas dos 2 subsistemas.

⇒ A segunda fase do problema é a investigação da estabilidade do estado final previsto.

Na solução dada não foi explicitado completamente os postulados básicos que a entropia é um máximo em equilíbrio, apenas se analisou as consequências do fato que é um extremo (máximo).

⇒ a condição de que ela deve ser um máximo requer, em adição a condição: $dS = 0$

Que

$$d^2S \leq 0 \quad (2.38)$$

As consequências desta condição conduz a considerações de estabilidade (tratado com mais atenção nos capítulos seguintes).

2.5 Concordância com o conceito intuitivo de temperatura

No exemplo anterior foi visto que se 2 sistemas estão separados por um aparelho diatérmico, o calor fluirá até que cada um dos dois sistemas atinja a mesma temperatura.

⇒ Esta previsão está de acordo com a noção intuitiva de temperatura, e é a primeira das muitas observações que corroboram com a definição formal da temperatura.

Questionando o exemplo anterior com mais detalhe, é possível supor que os 2 subsistemas inicialmente são separados por uma parede adiabática e que as temperaturas dos 2 subsistemas são aproximadamente, mas não exatamente iguais.

Em particular vamos assumir que:

$$T^{(1)} > T^{(2)} \quad (2.39)$$

O sistema é considerado inicialmente em equilíbrio em relação ao vínculo adiabático interno.

Se o vínculo adiabático interno for removido, o sistema não estará longe do equilíbrio – calor flui através da parede, e a entropia do sistema composto aumenta.



Finalmente o sistema vai a um novo estado de equilíbrio, determinado pela condição de que o valor final de $T^{(1)}$ e $T^{(2)}$ são iguais, e com o valor máximo possível da entropia que é consistente com os vínculos remanescentes.

⇒ Compare os estados inicial e final. Se ΔS é a diferença de entropia entre os estados final e inicial:

$$\Delta S > 0 \quad (2.40)$$

Mas como na equação (2.36)

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)}$$

$$\Delta S \cong \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) \Delta U^{(1)} \quad (2.41)$$

Onde

$$T^{(1)} e T^{(2)}$$

são os valores iniciais das temperaturas .

Mas a condição que $T^{(1)} > T^{(2)}$ segue que

$$\Delta U^{(1)} < 0 \quad (2.42)$$

⇒ Isso significa que o processo espontâneo que ocorreu foi aquele no qual o calor fluiu do subsistema 1 para o subsistema 2.

Concluímos ∴ que o calor tende a fluir de um sistema com um valor de T maior para outro sistema com um valor de T menor.



Isto está novamente de acordo com a noção intuitiva de temperatura.

Estas conclusões não dependem da suposição de que $T^{(1)}$ é aproximadamente igual a $T^{(2)}$. Esta suposição foi feita meramente com o propósito de obter simplicidade matemática.

⇒ Considerando agora a noção intuitiva de temperatura baseada nas sensações fisiológicas de quente e frio, é possível perceber que ela se baseia em duas propriedades essenciais:

- (1) A temperatura é um parâmetro intensivo, tendo o mesmo valor em um aparte do sistema como no sistema todo.
- (2) Espera-se que o calor tende a fluir de regiões de alta temperatura em direção à regiões de baixa temperatura.

Estas propriedades implicam que o equilíbrio térmico está associado com a igualdade e homogeneidade da temperatura.

A definição formal da temperatura possui uma dessas propriedades.

2.6 Unidades de Temperatura

⇒ Os princípios da Termodinâmica fornecem um procedimento experimental que determina a taxa de temperatura de quaisquer dois sistemas dados.

⇒ o fato de que as taxas de temperaturas são mensuráveis tem consequências imediatas.

1º. O zero da temperatura é determinado unicamente e não pode ser designado arbitrariamente;

2º. Existe uma liberdade para assinalar o valor da unidade (ou mesmo outro valor) para um estado arbitrário escolhido ⇒ todas as outras temperaturas são, portanto determinadas.

De modo equivalentemente, o único aspecto arbitrário da escala de temperatura é o tamanho da unidade de temperatura, determinado assinalando uma temperatura específica de um dado estado particular de um sistema padrão.

A partir do fato de que há um zero absoluto de temperatura, fica-se apenas com a escolha arbitrária da unidade de temperatura, que pode ser escolhido a partir da atribuição de um valor qualquer a um determinado estado, de um sistema padrão.

\Rightarrow A atribuição de diferentes valores de temperatura a estados padrões conduz à diferentes escalas de temperatura, mas todas as escalas de temperatura coincidem em $T=0$. =

De acordo com a equação (1.7):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_1,\dots,N_r} > 0$$

Nenhum sistema pode ter temperatura menor que zero \Rightarrow isso significa dizer que essa positividade da temperatura está em total acordo com todas medidas de temperatura.

A Escala Kelvin de temperatura (Sistema Internacional)



É definida associando o número 273,16 a temperatura do ponto tríplice (gelo, água e vapor d'água em equilíbrio mútuo).

A unidade correspondente da temperatura é chamada kelvin (K).

A razão de um Kelvin para um Joule é um número adimensional

A constante de Boltzmann é dada por

$$k_B = \frac{1,3806 \times 10^{-23} \text{ joules}}{\text{kelvin}}$$

$k_B T$ É uma energia.

Seja qual for a unidade, entretanto, todas as escalas de temperatura coincidem em $T=0$.

A Escala Rankine é obtida fazendo:

$$\left(\frac{9}{5}\right) \times 273,16 = 491,688 \text{ } ^\circ\text{R}$$

${}^\circ\text{R}$... grau Rankine

A vantagem da escala Kelvin Internacional é que ela oferece padrões de laboratório reproduzíveis para medida de temperatura em todo o intervalo de temperatura.

A Escala Celsius é definida:

$$T(\text{°C}) = T(K) - 273,15 \quad (2.43)$$

Onde $T(\text{°C})$ corresponde a “temperatura Celsius” para o qual a unidade é chamada grau Celsius, (°C).

⇒ O zero dessa escala é deslocado em relação ao zero verdadeiro de temperatura ⇒ desse modo a escala de temperatura Celsius não é uma escala de temperatura termodinâmica ⇒ temperaturas negativas aparecem, o zero é incorreto, e a taxa de temperatura não está em acordo com o princípio termodinâmico, apenas a diferença de temperatura é dada corretamente.

⇒ Na escala Celsius a temperatura do ponto tríplice é $0,01\text{ °C}$.

⇒ A temperatura de uma mistura em equilíbrio de gelo e água, mantido à pressão constante de 1 atm (próximo a 0 °C) com a diferença aparecendo nas casas decimais.

⇒ A temperatura da água em ebulição a 1 atm é muito próxima de 100 °C .

A Escala Fahrenheit:

⇒ Semelhante a escala prática, definida:

$$T(\text{°F}) = T(\text{°R}) - 459,67 = \frac{9}{5}T(\text{°C}) + 32 \quad (2.44)$$

⇒ A temperatura Fahrenheit do gelo e água a pressão de 1 atm é próxima de 32 °F .

⇒ A temperatura da água em ebulição é $\sim 212\text{ °F}$ e a temperatura ambiente está próxima de 70 °F .

Origem dessa escala está no fato que gelo, sal e água coexistem em equilíbrio a uma pressão de 1 atm nas proximidades de 0 °F e a temperatura do corpo de uma vaca é aproximadamente 100 °F .

2.7 Equilíbrio Mecânico

O princípio de máxima entropia pode ser utilizado também para analisar as condições para um equilíbrio mecânico (envolvendo variáveis relativas ao trabalho mecânico).

⇒ Agora vamos considerar um sistema composto consistindo de 2 sistemas simples separados por uma parede diatérmica móvel (Não restritivo à variações da temperatura e de volume) mas com vínculos restritivos às variações do número de mols.



O número de mols é fixo e constante, mas...

Os valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ podem mudar sujeitos apenas a condições de contorno:

$$U^{(1)} + U^{(2)} = cte \quad (2.46)$$

E os valores de $V^{(1)}$ e $V^{(2)}$ podem mudar dependendo apenas das condições de contorno.

$$V^{(1)} + V^{(2)} = cte \quad (2.47)$$

O Princípio de Máximo exige que nenhuma mudança na entropia resulta do processo virtual infinitesimal consistindo da transferência de calor através das paredes ou deslocamento da parede:

$$dS = 0 \quad (2.48)$$

Onde

$$dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, \dots, N_k^{(1)}} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, \dots, N_k^{(1)}} dV^{(1)}$$

$$+ \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, \dots, N_k^{(2)}} dU^{(2)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, \dots, N_k^{(2)}} dV^{(2)} \quad (2.32)$$

Pelas condições de contorno.....