

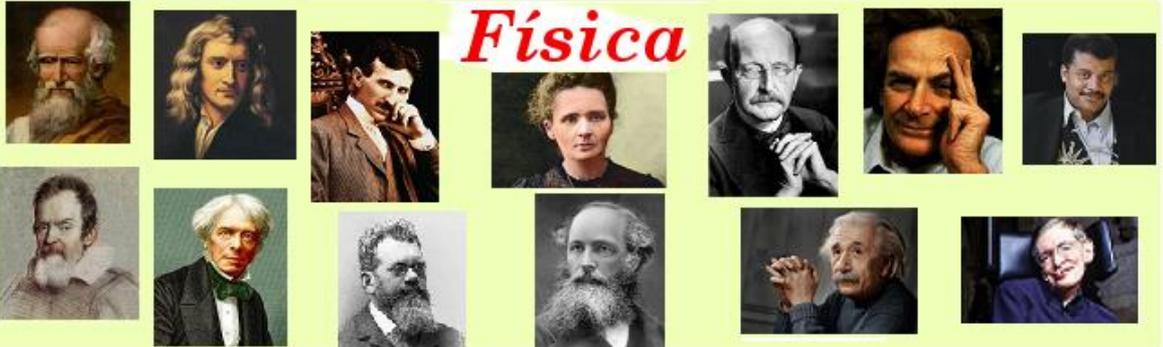


Universidade Federal do ABC

# Mecânica Estatística

## PEF-112

**MNPEF** Mestrado Nacional  
Profissional em  
Ensino de Física  
**Polo UFABC**



*Prof. Dr. Marcelo A. Leigui de Oliveira*

*Centro de Ciências Naturais e Humanas*

[leigui@ufabc.edu.br](mailto:leigui@ufabc.edu.br)

# Capítulo 3: Equilíbrio Mecânico e Pressão

1. Equilíbrio mecânico e pressão
2. A identidade termodinâmica
  - 2.1 Entropia e calor revisitados
3. Equilíbrio difusivo e potencial químico

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

- ❑ Vamos generalizar o estudo desenvolvido nas últimas aulas para incluir sistemas cujos volumes podem mudar à medida que eles interagem.

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

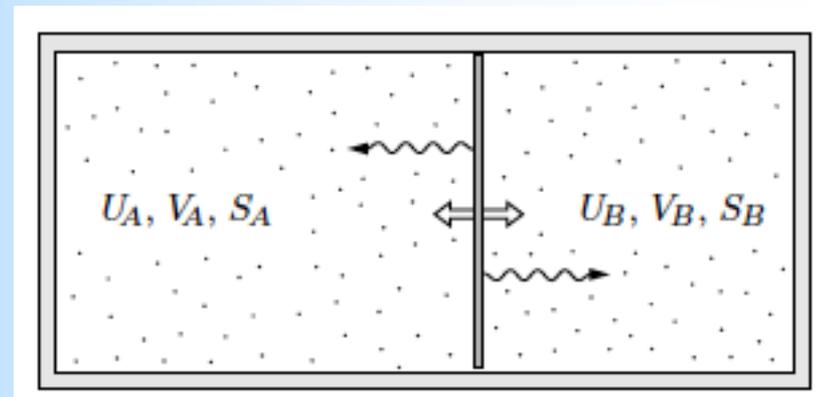
- ❑ Vamos generalizar o estudo desenvolvido nas últimas aulas para incluir sistemas cujos volumes podem mudar à medida que eles interagem.
- ❑ Da mesma forma que a mudança espontânea da energia entre os sistemas é governada pela temperatura, a mudança espontânea dos volumes dos sistemas é governada pela pressão.

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

- ❑ Vamos generalizar o estudo desenvolvido nas últimas aulas para incluir sistemas cujos volumes podem mudar à medida que eles interagem.
- ❑ Da mesma forma que a mudança espontânea da energia entre os sistemas é governada pela temperatura, a mudança espontânea dos volumes dos sistemas é governada pela pressão.
- ❑ Analogamente à equação  $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V}$ , deve haver uma expressão que associa a pressão com a entropia.

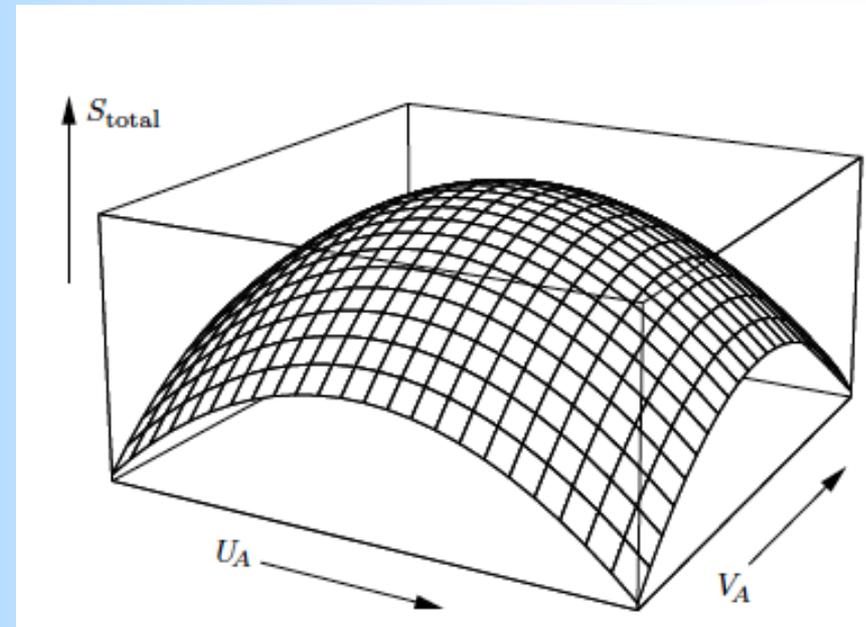
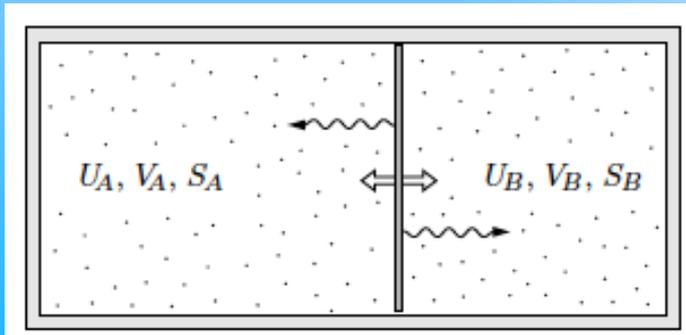
# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

- ❑ Vamos generalizar o estudo desenvolvido nas últimas aulas para incluir sistemas cujos volumes podem mudar à medida que eles interagem.
- ❑ Da mesma forma que a mudança espontânea da energia entre os sistemas é governada pela temperatura, a mudança espontânea dos volumes dos sistemas é governada pela pressão.
- ❑ Analogamente à equação  $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V}$ , deve haver uma expressão que associa a pressão com a entropia.
- ❑ Vamos considerar dois sistemas de gases em uma caixa, separados por uma divisória móvel que permite a troca de energia e evidentemente o volume entre eles. Vamos supor que a energia e o volume totais estão fixos.



# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

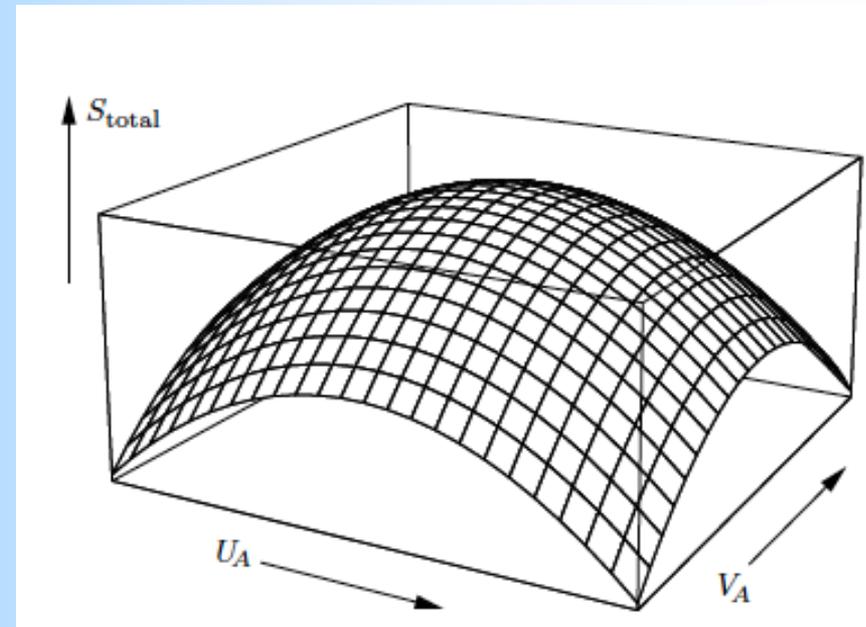
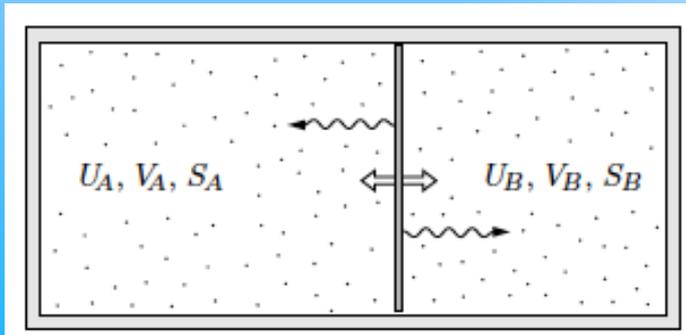
- ❑ O gráfico abaixo mostra o comportamento da entropia em função da energia (já discutido em aulas anteriores) e do volume (intuitivamente, é razoável que exista um volume  $0 < V_A < V_{total}$  em que a entropia seja máxima).



# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

- ❑ O gráfico abaixo mostra o comportamento da entropia em função da energia (já discutido em aulas anteriores) e do volume (intuitivamente, é razoável que exista um volume  $0 < V_A < V_{\text{total}}$  em que a entropia seja máxima).
- ❑ No ponto de equilíbrio, onde  $S_{\text{total}}$  atinge o valor máximo, tem-se que:

$$\frac{\partial S_{\text{total}}}{\partial U_A} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial S_{\text{total}}}{\partial V_A} = 0$$



# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

- ❑ A primeira condição, já estudada, está relacionada com a igualdade da temperatura dos sistemas A e B.

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

- ❑ A primeira condição, já estudada, está relacionada com a igualdade da temperatura dos sistemas A e B.
- ❑ Lembrando que  $S_{\text{total}} = S_A + S_B$  :

$$0 = \frac{\partial S_{\text{total}}}{\partial V_A}$$

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

- ❑ A primeira condição, já estudada, está relacionada com a igualdade da temperatura dos sistemas A e B.
- ❑ Lembrando que  $S_{\text{total}} = S_A + S_B$  :

$$0 = \frac{\partial S_{\text{total}}}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} + \frac{\partial S_B}{\partial V_A}$$

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

- ❑ A primeira condição, já estudada, está relacionada com a igualdade da temperatura dos sistemas A e B.
- ❑ Lembrando que  $S_{\text{total}} = S_A + S_B$  e usando que  $V_A + V_B = \text{const.}$ :

$$0 = \frac{\partial S_{\text{total}}}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} + \frac{\partial S_B}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} - \frac{\partial S_B}{\partial V_B}$$

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

- A primeira condição, já estudada, está relacionada com a igualdade da temperatura dos sistemas A e B.
- Lembrando que  $S_{\text{total}} = S_A + S_B$  e usando que  $V_A + V_B = \text{const.}$ :

$$0 = \frac{\partial S_{\text{total}}}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} + \frac{\partial S_B}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} - \frac{\partial S_B}{\partial V_B},$$

pois  $V_{\text{total}} = V_A + V_B = \text{const.} \Rightarrow \partial V_A = -\partial V_B$

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

- ❑ A primeira condição, já estudada, está relacionada com a igualdade da temperatura dos sistemas A e B.
- ❑ Lembrando que  $S_{\text{total}} = S_A + S_B$  e usando que  $V_A + V_B = \text{const.}$ :

$$0 = \frac{\partial S_{\text{total}}}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} + \frac{\partial S_B}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} - \frac{\partial S_B}{\partial V_B},$$

pois  $V_{\text{total}} = V_A + V_B = \text{const.} \Rightarrow \partial V_A = -\partial V_B$ .

- ❑ No equilíbrio:

$$\frac{\partial S_A}{\partial V_A} = \frac{\partial S_B}{\partial V_B}$$

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

- ❑ A primeira condição, já estudada, está relacionada com a igualdade da temperatura dos sistemas A e B.
- ❑ Lembrando que  $S_{\text{total}} = S_A + S_B$  e usando que  $V_A + V_B = \text{const.}$ :

$$0 = \frac{\partial S_{\text{total}}}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} + \frac{\partial S_B}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} - \frac{\partial S_B}{\partial V_B},$$

pois  $V_{\text{total}} = V_A + V_B = \text{const.} \Rightarrow \partial V_A = -\partial V_B$ .

- ❑ No equilíbrio:

$$\frac{\partial S_A}{\partial V_A} = \frac{\partial S_B}{\partial V_B}$$

- ❑ As derivadas parciais devem ser:

$$\left( \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{U_A, N_A}, \quad \left( \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{U_B, N_B}$$

tomadas com as energias  $U_A$  e  $U_B$  fixas, assim como o números de partículas,  $N_A$  e  $N_B$ .

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

□ Por análise dimensional, tem-se que:

$$\left[ \frac{\partial S}{\partial V} \right] = \frac{J/K}{m^3}$$

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

□ Por análise dimensional, tem-se que:

$$\left[ \frac{\partial S}{\partial V} \right] = \frac{J/K}{m^3} = \frac{N \cdot m}{m^3 \cdot K}$$

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

□ Por análise dimensional, tem-se que:

$$\left[ \frac{\partial S}{\partial V} \right] = \frac{J/K}{m^3} = \frac{N \cdot m}{m^3 \cdot K} = \frac{N/m^2}{K}$$

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

□ Por análise dimensional, tem-se que:

$$\left[ \frac{\partial S}{\partial V} \right] = \frac{J/K}{m^3} = \frac{N \cdot m}{m^3 \cdot K} = \frac{N/m^2}{K} = \frac{Pa}{K}$$

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

□ Por análise dimensional, tem-se que:

$$\left[ \frac{\partial S}{\partial V} \right] = \frac{J/K}{m^3} = \frac{N \cdot m}{m^3 \cdot K} = \frac{N/m^2}{K} = \frac{Pa}{K}$$

□ Como no equilíbrio termodinâmico  $T_A = T_B$

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

□ Por análise dimensional, tem-se que:

$$\left[ \frac{\partial S}{\partial V} \right] = \frac{J/K}{m^3} = \frac{N \cdot m}{m^3 \cdot K} = \frac{N/m^2}{K} = \frac{Pa}{K}$$

□ Como no equilíbrio termodinâmico  $T_A = T_B$ , sugere que:

$$T_A \left( \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right) = T_B \left( \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)$$

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

□ Por análise dimensional, tem-se que:

$$\left[ \frac{\partial S}{\partial V} \right] = \frac{J/K}{m^3} = \frac{N \cdot m}{m^3 \cdot K} = \frac{N/m^2}{K} = \frac{Pa}{K}$$

□ Como no equilíbrio termodinâmico  $T_A = T_B$ , sugere que:

$$T_A \left( \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right) = T_B \left( \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right) \Leftrightarrow P_A = P_B$$

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

□ Por análise dimensional, tem-se que:

$$\left[ \frac{\partial S}{\partial V} \right] = \frac{J/K}{m^3} = \frac{N \cdot m}{m^3 \cdot K} = \frac{N/m^2}{K} = \frac{Pa}{K}$$

□ Como no equilíbrio termodinâmico  $T_A = T_B$ , sugere que:

$$T_A \left( \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right) = T_B \left( \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right) \Leftrightarrow P_A = P_B$$

□ Visto que  $T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)$  possui unidade de pressão e que na interação entre dois sistemas com divisória móvel e com troca de energia as pressões  $P_A$  e  $P_B$  são iguais no equilíbrio mecânico, a seguinte relação é proposta:

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

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

□ Por análise dimensional, tem-se que:

$$\left[ \frac{\partial S}{\partial V} \right] = \frac{J/K}{m^3} = \frac{N \cdot m}{m^3 \cdot K} = \frac{N/m^2}{K} = \frac{Pa}{K}$$

□ Como no equilíbrio termodinâmico  $T_A = T_B$ , sugere que:

$$T_A \left( \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right) = T_B \left( \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right) \Leftrightarrow P_A = P_B$$

□ Visto que  $T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)$  possui unidade de pressão e que na interação entre dois sistemas com divisória móvel e com troca de energia as pressões  $P_A$  e  $P_B$  são iguais no equilíbrio mecânico, a seguinte relação é proposta:

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

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

- ❑ Vamos aplicar a relação proposta para o gás ideal monoatômico.

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

□ Vamos aplicar a relação proposta para o gás ideal monoatômico. Vimos que:

$$\Omega = f(N)V^N U^{3N/2} \Rightarrow S = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln U + k \ln f(N)$$

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

□ Vamos aplicar a relação proposta para o gás ideal monoatômico. Vimos que:

$$\Omega = f(N)V^N U^{3N/2} \Rightarrow S = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln U + k \ln f(N)$$

□ Mantendo U e N fixos, temos que:

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

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

□ Vamos aplicar a relação proposta para o gás ideal monoatômico. Vimos que:

$$\Omega = f(N)V^N U^{3N/2} \Rightarrow S = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln U + k \ln f(N)$$

□ Mantendo U e N fixos, temos que:

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

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

□ Vamos aplicar a relação proposta para o gás ideal monoatômico. Vimos que:

$$\Omega = f(N)V^N U^{3N/2} \Rightarrow S = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln U + k \ln f(N)$$

□ Mantendo U e N fixos, temos que:

$$P = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = T \left( \frac{Nk}{V} \right) \Rightarrow PV = NkT$$

# 1) Equilíbrio mecânico e pressão

□ Vamos aplicar a relação proposta para o gás ideal monoatômico. Vimos que:

$$\Omega = f(N)V^N U^{3N/2} \Rightarrow S = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln U + k \ln f(N)$$

□ Mantendo U e N fixos, temos que:

$$P = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = T \left( \frac{Nk}{V} \right) \Rightarrow PV = NkT,$$

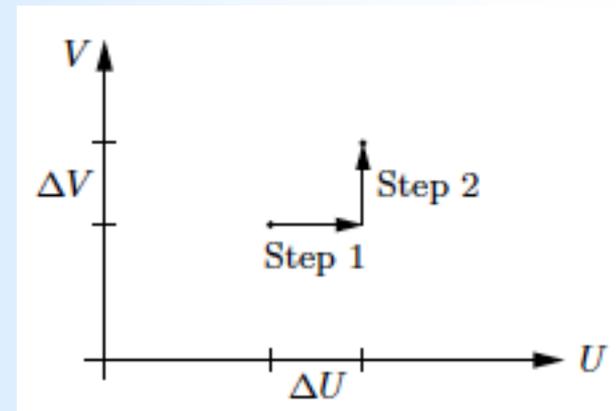
que é a equação de estado de um gás ideal.

## 2) A identidade termodinâmica

- ❑ Vamos considerar um sistema em que a energia e o volume sofrem uma pequena mudança  $\Delta U$  e  $\Delta V$ , respectivamente. Neste caso, qual é a mudança na entropia do sistema?

## 2) A identidade termodinâmica

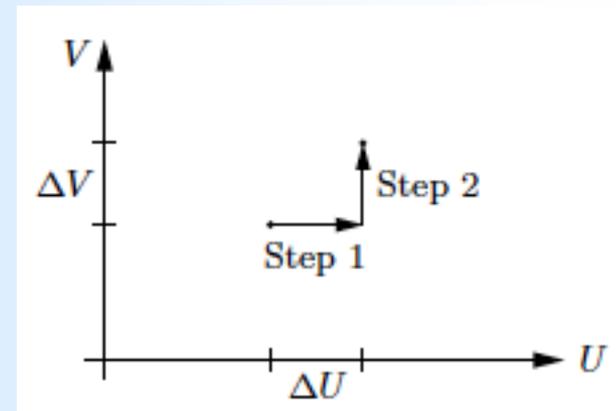
- ❑ Vamos considerar um sistema em que a energia e o volume sofrem uma pequena mudança  $\Delta U$  e  $\Delta V$ , respectivamente. Neste caso, qual é a mudança na entropia do sistema?
- ❑ Para calcular a variação da entropia, vamos dividir o processo de mudança em dois passos: no passo 1, a energia muda de  $\Delta U$ , mas o volume permanece constante; no passo 2, o volume muda de  $\Delta V$ , mas a energia é mantida constante.



## 2) A identidade termodinâmica

- ❑ Vamos considerar um sistema em que a energia e o volume sofrem uma pequena mudança  $\Delta U$  e  $\Delta V$ , respectivamente. Neste caso, qual é a mudança na entropia do sistema?
- ❑ Para calcular a variação da entropia, vamos dividir o processo de mudança em dois passos: no passo 1, a energia muda de  $\Delta U$ , mas o volume permanece constante; no passo 2, o volume muda de  $\Delta V$ , mas a energia é mantida constante. Com isto,

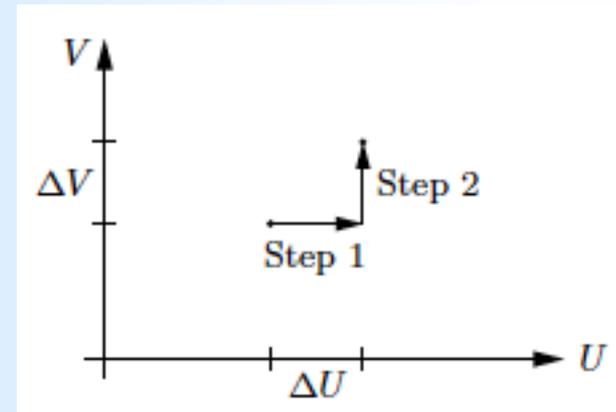
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$



## 2) A identidade termodinâmica

- ❑ Vamos considerar um sistema em que a energia e o volume sofrem uma pequena mudança  $\Delta U$  e  $\Delta V$ , respectivamente. Neste caso, qual é a mudança na entropia do sistema?
- ❑ Para calcular a variação da entropia, vamos dividir o processo de mudança em dois passos: no passo 1, a energia muda de  $\Delta U$ , mas o volume permanece constante; no passo 2, o volume muda de  $\Delta V$ , mas a energia é mantida constante. Com isto,

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \left(\frac{\Delta S}{\Delta U}\right)_V \Delta U + \left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)_U \Delta V$$



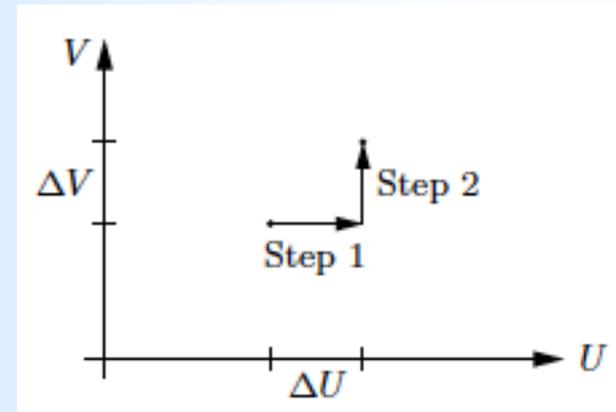
## 2) A identidade termodinâmica

- ❑ Vamos considerar um sistema em que a energia e o volume sofrem uma pequena mudança  $\Delta U$  e  $\Delta V$ , respectivamente. Neste caso, qual é a mudança na entropia do sistema?
- ❑ Para calcular a variação da entropia, vamos dividir o processo de mudança em dois passos: no passo 1, a energia muda de  $\Delta U$ , mas o volume permanece constante; no passo 2, o volume muda de  $\Delta V$ , mas a energia é mantida constante. Com isto,

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \left(\frac{\Delta S}{\Delta U}\right)_V \Delta U + \left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)_U \Delta V$$

nos limites  $\Delta U \rightarrow 0$  e  $\Delta V \rightarrow 0$  :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV$$



## 2) A identidade termodinâmica

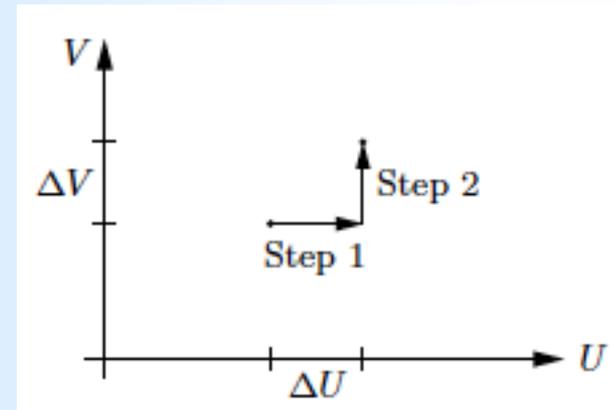
- ❑ Vamos considerar um sistema em que a energia e o volume sofrem uma pequena mudança  $\Delta U$  e  $\Delta V$ , respectivamente. Neste caso, qual é a mudança na entropia do sistema?
- ❑ Para calcular a variação da entropia, vamos dividir o processo de mudança em dois passos: no passo 1, a energia muda de  $\Delta U$ , mas o volume permanece constante; no passo 2, o volume muda de  $\Delta V$ , mas a energia é mantida constante. Com isto,

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \left(\frac{\Delta S}{\Delta U}\right)_V \Delta U + \left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)_U \Delta V$$

nos limites  $\Delta U \rightarrow 0$  e  $\Delta V \rightarrow 0$  :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV$$

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



## 2) A identidade termodinâmica

- ❑ Vamos considerar um sistema em que a energia e o volume sofrem uma pequena mudança  $\Delta U$  e  $\Delta V$ , respectivamente. Neste caso, qual é a mudança na entropia do sistema?
- ❑ Para calcular a variação da entropia, vamos dividir o processo de mudança em dois passos: no passo 1, a energia muda de  $\Delta U$ , mas o volume permanece constante; no passo 2, o volume muda de  $\Delta V$ , mas a energia é mantida constante. Com isto,

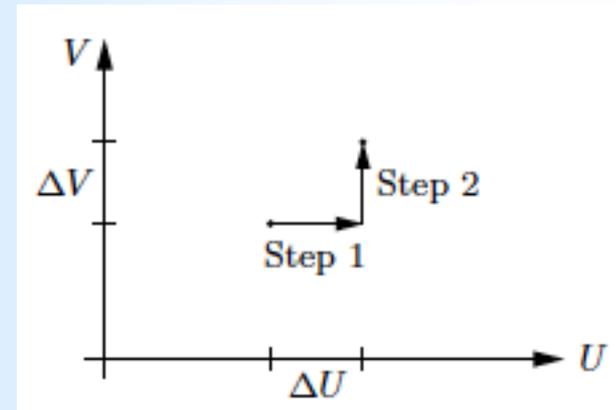
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \left(\frac{\Delta S}{\Delta U}\right)_V \Delta U + \left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)_U \Delta V$$

nos limites  $\Delta U \rightarrow 0$  e  $\Delta V \rightarrow 0$  :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV$$

como  $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$  e  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{P}{T}$ , vem a **identidade termodinâmica**:

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



## 2) A identidade termodinâmica

- ❑ Vamos considerar um sistema em que a energia e o volume sofrem uma pequena mudança  $\Delta U$  e  $\Delta V$ , respectivamente. Neste caso, qual é a mudança na entropia do sistema?
- ❑ Para calcular a variação da entropia, vamos dividir o processo de mudança em dois passos: no passo 1, a energia muda de  $\Delta U$ , mas o volume permanece constante; no passo 2, o volume muda de  $\Delta V$ , mas a energia é mantida constante. Com isto,

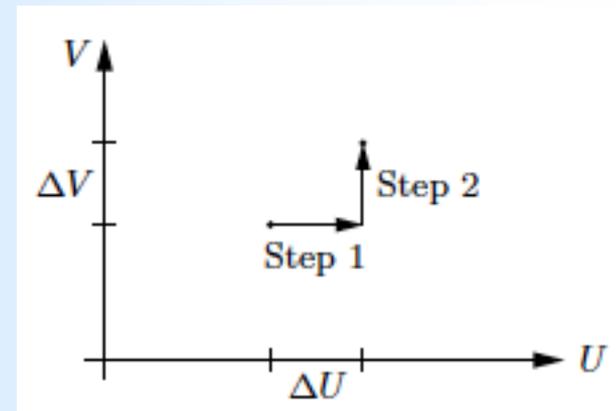
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \left(\frac{\Delta S}{\Delta U}\right)_V \Delta U + \left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)_U \Delta V$$

nos limites  $\Delta U \rightarrow 0$  e  $\Delta V \rightarrow 0$  :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV$$

como  $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$  e  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{P}{T}$ , vem a **identidade termodinâmica**:

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



## 2) A identidade termodinâmica

□ Da identidade termodinâmica:

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

## 2) A identidade termodinâmica

□ Da identidade termodinâmica:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \Rightarrow TdS = dU + PdV$$

## 2) A identidade termodinâmica

□ Da identidade termodinâmica:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \Rightarrow TdS = dU + PdV \Rightarrow dU = TdS - PdV$$

## 2) A identidade termodinâmica

□ Da identidade termodinâmica:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \Rightarrow TdS = dU + PdV \Rightarrow dU = TdS - PdV,$$

que é verdadeira para qualquer mudança infinitesimal no sistema, desde que P e T estejam bem definidos (o que ocorre no equilíbrio térmico e mecânico) e o número de partículas do sistema, N, seja mantido fixo.

## 2) A identidade termodinâmica

□ Da identidade termodinâmica:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \Rightarrow TdS = dU + PdV \Rightarrow dU = TdS - PdV,$$

que é verdadeira para qualquer mudança infinitesimal no sistema, desde que P e T estejam bem definidos (o que ocorre no equilíbrio térmico e mecânico) e o número de partículas do sistema, N, seja mantido fixo.

□ Da identidade termodinâmica:

## 2) A identidade termodinâmica

□ Da identidade termodinâmica:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \Rightarrow TdS = dU + PdV \Rightarrow dU = TdS - PdV,$$

que é verdadeira para qualquer mudança infinitesimal no sistema, desde que P e T estejam bem definidos (o que ocorre no equilíbrio térmico e mecânico) e o número de partículas do sistema, N, seja mantido fixo.

□ Da identidade termodinâmica:

➤ Se  $V = \text{const.} \Rightarrow dV = 0$

## 2) A identidade termodinâmica

□ Da identidade termodinâmica:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \Rightarrow TdS = dU + PdV \Rightarrow dU = TdS - PdV,$$

que é verdadeira para qualquer mudança infinitesimal no sistema, desde que P e T estejam bem definidos (o que ocorre no equilíbrio térmico e mecânico) e o número de partículas do sistema, N, seja mantido fixo.

□ Da identidade termodinâmica:

➤ Se  $V = \text{const.} \Rightarrow dV = 0$ :  $dS = \frac{1}{T} dU$

## 2) A identidade termodinâmica

□ Da identidade termodinâmica:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \Rightarrow TdS = dU + PdV \Rightarrow dU = TdS - PdV,$$

que é verdadeira para qualquer mudança infinitesimal no sistema, desde que P e T estejam bem definidos (o que ocorre no equilíbrio térmico e mecânico) e o número de partículas do sistema, N, seja mantido fixo.

□ Da identidade termodinâmica:

➤ Se  $V = \text{const.} \Rightarrow dV = 0$ :  $dS = \frac{1}{T} dU \Rightarrow \frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}$

## 2) A identidade termodinâmica

□ Da identidade termodinâmica:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \Rightarrow TdS = dU + PdV \Rightarrow dU = TdS - PdV,$$

que é verdadeira para qualquer mudança infinitesimal no sistema, desde que P e T estejam bem definidos (o que ocorre no equilíbrio térmico e mecânico) e o número de partículas do sistema, N, seja mantido fixo.

□ Da identidade termodinâmica:

➤ Se  $V = \text{const.} \Rightarrow dV = 0$ :  $dS = \frac{1}{T} dU \Rightarrow \frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}$

➤ Se  $U = \text{const.} \Rightarrow dU = 0$

## 2) A identidade termodinâmica

□ Da identidade termodinâmica:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \Rightarrow TdS = dU + PdV \Rightarrow dU = TdS - PdV,$$

que é verdadeira para qualquer mudança infinitesimal no sistema, desde que P e T estejam bem definidos (o que ocorre no equilíbrio térmico e mecânico) e o número de partículas do sistema, N, seja mantido fixo.

□ Da identidade termodinâmica:

➤ Se  $V = \text{const.} \Rightarrow dV = 0$ :  $dS = \frac{1}{T} dU \Rightarrow \frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}$

➤ Se  $U = \text{const.} \Rightarrow dU = 0$ :  $dS = \frac{P}{T} dV$

## 2) A identidade termodinâmica

□ Da identidade termodinâmica:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \Rightarrow TdS = dU + PdV \Rightarrow dU = TdS - PdV,$$

que é verdadeira para qualquer mudança infinitesimal no sistema, desde que P e T estejam bem definidos (o que ocorre no equilíbrio térmico e mecânico) e o número de partículas do sistema, N, seja mantido fixo.

□ Da identidade termodinâmica:

➤ Se  $V = \text{const.} \Rightarrow dV = 0$ :  $dS = \frac{1}{T} dU \Rightarrow \frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}$

➤ Se  $U = \text{const.} \Rightarrow dU = 0$ :  $dS = \frac{P}{T} dV \Rightarrow P = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}$

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Conforme visto, quando há transformações infinitesimais, a primeira lei da termodinâmica é dada por:

$$dU = dQ + dW.$$

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- ❑ Conforme visto, quando há transformações infinitesimais, a primeira lei da termodinâmica é dada por:

$$dU = dQ + dW.$$

- ❑ Podemos comparar a expressão acima com a identidade termodinâmica, nos casos:

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- ❑ Conforme visto, quando há transformações infinitesimais, a primeira lei da termodinâmica é dada por:

$$dU = dQ + dW.$$

- ❑ Podemos comparar a expressão acima com a identidade termodinâmica, nos casos:
  - o volume mude quase-estaticamente e portanto a pressão é sempre uniforme por todo o sistema.

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- ❑ Conforme visto, quando há transformações infinitesimais, a primeira lei da termodinâmica é dada por:

$$dU = dQ + dW.$$

- ❑ Podemos comparar a expressão acima com a identidade termodinâmica, nos casos:
  - o volume mude quase-estaticamente e portanto a pressão é sempre uniforme por todo o sistema;
  - não haja outras formas de trabalho, somente compressão/expansão do volume.

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- ❑ Conforme visto, quando há transformações infinitesimais, a primeira lei da termodinâmica é dada por:

$$dU = dQ + dW.$$

- ❑ Podemos comparar a expressão acima com a identidade termodinâmica, nos casos:
  - o volume mude quase-estaticamente e portanto a pressão é sempre uniforme por todo o sistema;
  - não haja outras formas de trabalho, somente compressão/expansão do volume;
  - não haja variação em outras variáveis relevantes, como o número de partículas.

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Conforme visto, quando há transformações infinitesimais, a primeira lei da termodinâmica é dada por:

$$dU = dQ + dW.$$

- Podemos comparar a expressão acima com a identidade termodinâmica, nos casos:
  - o volume mude quase-estaticamente e portanto a pressão é sempre uniforme por todo o sistema;
  - não haja outras formas de trabalho, somente compressão/expansão do volume;
  - não haja variação em outras variáveis relevantes, como o número de partículas.

Nestes casos:

$$dW = -PdV \Rightarrow dU = dQ - PdV$$

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Conforme visto, quando há transformações infinitesimais, a primeira lei da termodinâmica é dada por:

$$dU = dQ + dW.$$

- Podemos comparar a expressão acima com a identidade termodinâmica, nos casos:
  - o volume mude quase-estaticamente e portanto a pressão é sempre uniforme por todo o sistema;
  - não haja outras formas de trabalho, somente compressão/expansão do volume;
  - não haja variação em outras variáveis relevantes, como o número de partículas.

Nestes casos:

$$dW = -PdV \Rightarrow dU = dQ - PdV = TdS - PdV$$

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Conforme visto, quando há transformações infinitesimais, a primeira lei da termodinâmica é dada por:

$$dU = dQ + dW.$$

- Podemos comparar a expressão acima com a identidade termodinâmica, nos casos:
  - o volume mude quase-estaticamente e portanto a pressão é sempre uniforme por todo o sistema;
  - não haja outras formas de trabalho, somente compressão/expansão do volume;
  - não haja variação em outras variáveis relevantes, como o número de partículas.

Nestes casos:

$$dW = -PdV \Rightarrow dU = dQ - PdV = TdS - PdV \Rightarrow$$

$$dQ = TdS \quad (\text{processo quase-estático})$$

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- ❑ Conforme visto, quando há transformações infinitesimais, a primeira lei da termodinâmica é dada por:

$$dU = dQ + dW.$$

- ❑ Podemos comparar a expressão acima com a identidade termodinâmica, nos casos:
  - o volume mude quase-estaticamente e portanto a pressão é sempre uniforme por todo o sistema;
  - não haja outras formas de trabalho, somente compressão/expansão do volume;
  - não haja variação em outras variáveis relevantes, como o número de partículas.

Nestes casos:

$$dW = -PdV \Rightarrow dU = dQ - PdV = TdS - PdV \Rightarrow$$

$$dQ = TdS \quad (\text{processo quase-estático})$$

- ❑ Em um processo quase-estático adiabático,  $dQ = 0$ , portanto  $dS = 0$ .

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- ❑ Conforme visto, quando há transformações infinitesimais, a primeira lei da termodinâmica é dada por:

$$dU = dQ + dW.$$

- ❑ Podemos comparar a expressão acima com a identidade termodinâmica, nos casos:
  - o volume mude quase-estaticamente e portanto a pressão é sempre uniforme por todo o sistema;
  - não haja outras formas de trabalho, somente compressão/expansão do volume;
  - não haja variação em outras variáveis relevantes, como o número de partículas.

Nestes casos:

$$dW = -PdV \Rightarrow dU = dQ - PdV = TdS - PdV \Rightarrow$$

$$dQ = TdS \quad (\text{processo quase-estático})$$

- ❑ Em um processo quase-estático adiabático,  $dQ = 0$ , portanto  $dS = 0$ . Tal processo é chamado de **isentrópico**.

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- ❑ Podemos agora calcular a entropia mesmo em situações em que o volume não seja constante.

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Podemos agora calcular a entropia mesmo em situações em que o volume não seja constante. Por exemplo, se o processo ocorre à pressão constante, temos que:

$$dQ = C_p dT$$

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Podemos agora calcular a entropia mesmo em situações em que o volume não seja constante. Por exemplo, se o processo ocorre à pressão constante, temos que:

$$dQ = C_p dT = TdS$$

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Podemos agora calcular a entropia mesmo em situações em que o volume não seja constante. Por exemplo, se o processo ocorre à pressão constante, temos que:

$$dQ = C_P dT = TdS \Rightarrow dS = \frac{C_P}{T} dT$$

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Podemos agora calcular a entropia mesmo em situações em que o volume não seja constante. Por exemplo, se o processo ocorre à pressão constante, temos que:

$$dQ = C_P dT = TdS \Rightarrow dS = \frac{C_P}{T} dT \Rightarrow (\Delta S)_P = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT$$

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Podemos agora calcular a entropia mesmo em situações em que o volume não seja constante. Por exemplo, se o processo ocorre à pressão constante, temos que:

$$dQ = C_P dT = T dS \implies dS = \frac{C_P}{T} dT \implies (\Delta S)_P = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT ,$$

para processos quase-estáticos.

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- ❑ Podemos agora calcular a entropia mesmo em situações em que o volume não seja constante. Por exemplo, se o processo ocorre à pressão constante, temos que:

$$dQ = C_P dT = T dS \implies dS = \frac{C_P}{T} dT \implies (\Delta S)_P = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT ,$$

para processos quase-estáticos.

- ❑ Ex.: 1 litro de água em ebulição a 100 °C e P = 1 atm

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Podemos agora calcular a entropia mesmo em situações em que o volume não seja constante. Por exemplo, se o processo ocorre à pressão constante, temos que:

$$dQ = C_P dT = TdS \implies dS = \frac{C_P}{T} dT \implies (\Delta S)_P = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT ,$$

para processos quase-estáticos.

- Ex.: 1 litro de água em ebulição a 100 °C e P = 1 atm

$$L_{vap} = 540 \text{ cal/g}$$

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Podemos agora calcular a entropia mesmo em situações em que o volume não seja constante. Por exemplo, se o processo ocorre à pressão constante, temos que:

$$dQ = C_P dT = TdS \Rightarrow dS = \frac{C_P}{T} dT \Rightarrow (\Delta S)_P = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT ,$$

para processos quase-estáticos.

- Ex.: 1 litro de água em ebulição a 100 °C e P = 1 atm

$$L_{vap} = 540 \text{ cal/g} = 2260 \text{ J/g}$$

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Podemos agora calcular a entropia mesmo em situações em que o volume não seja constante. Por exemplo, se o processo ocorre à pressão constante, temos que:

$$dQ = C_P dT = T dS \implies dS = \frac{C_P}{T} dT \implies (\Delta S)_P = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT ,$$

para processos quase-estáticos.

- Ex.: 1 litro de água em ebulição a 100 °C e P = 1 atm

$$L_{vap} = 540 \text{ cal/g} = 2260 \text{ J/g} = 2,26 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$$

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Podemos agora calcular a entropia mesmo em situações em que o volume não seja constante. Por exemplo, se o processo ocorre à pressão constante, temos que:

$$dQ = C_P dT = TdS \Rightarrow dS = \frac{C_P}{T} dT \Rightarrow (\Delta S)_P = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT ,$$

para processos quase-estáticos.

- Ex.: 1 litro de água em ebulição a 100 °C e P =1 atm

$$L_{vap} = 540 \text{ cal/g} = 2260 \text{ J/g} = 2,26 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Podemos agora calcular a entropia mesmo em situações em que o volume não seja constante. Por exemplo, se o processo ocorre à pressão constante, temos que:

$$dQ = C_P dT = TdS \Rightarrow dS = \frac{C_P}{T} dT \Rightarrow (\Delta S)_P = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT ,$$

para processos quase-estáticos.

- Ex.: 1 litro de água em ebulição a 100 °C e P =1 atm

$$L_{vap} = 540 \text{ cal/g} = 2260 \text{ J/g} = 2,26 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{m \cdot L_{vap}}{T}$$

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Podemos agora calcular a entropia mesmo em situações em que o volume não seja constante. Por exemplo, se o processo ocorre à pressão constante, temos que:

$$dQ = C_P dT = T dS \implies dS = \frac{C_P}{T} dT \implies (\Delta S)_P = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT ,$$

para processos quase-estáticos.

- Ex.: 1 litro de água em ebulição a 100 °C e P = 1 atm

$$L_{vap} = 540 \text{ cal/g} = 2260 \text{ J/g} = 2,26 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{m \cdot L_{vap}}{T} = \frac{2,26 \cdot 10^6}{373}$$

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Podemos agora calcular a entropia mesmo em situações em que o volume não seja constante. Por exemplo, se o processo ocorre à pressão constante, temos que:

$$dQ = C_P dT = TdS \Rightarrow dS = \frac{C_P}{T} dT \Rightarrow (\Delta S)_P = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT ,$$

para processos quase-estáticos.

- Ex.: 1 litro de água em ebulição a 100 °C e P = 1 atm

$$L_{vap} = 540 \text{ cal/g} = 2260 \text{ J/g} = 2,26 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{m \cdot L_{vap}}{T} = \frac{2,26 \cdot 10^6}{373} = 6060 \text{ J/K}$$

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Podemos agora calcular a entropia mesmo em situações em que o volume não seja constante. Por exemplo, se o processo ocorre à pressão constante, temos que:

$$dQ = C_P dT = T dS \implies dS = \frac{C_P}{T} dT \implies (\Delta S)_P = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT ,$$

para processos quase-estáticos.

- Ex.: 1 litro de água em ebulição a 100 °C e P = 1 atm

$$L_{vap} = 540 \text{ cal/g} = 2260 \text{ J/g} = 2,26 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{m \cdot L_{vap}}{T} = \frac{2,26 \cdot 10^6}{373} = 6060 \text{ J/K}$$

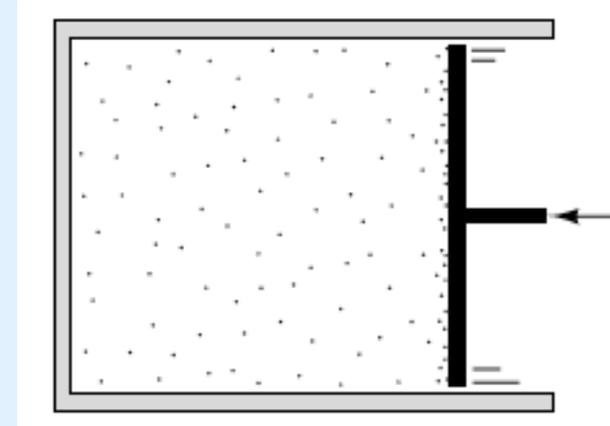
- Muitos processos na natureza podem ser aproximados como sendo quase-estáticos.

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- ❑ Como exemplos de processos que **não são quase-estáticos**, podemos citar a compressão muito rápida e a expansão livre. Vamos analisar a seguir o que ocorre com a entropia nesses processos.

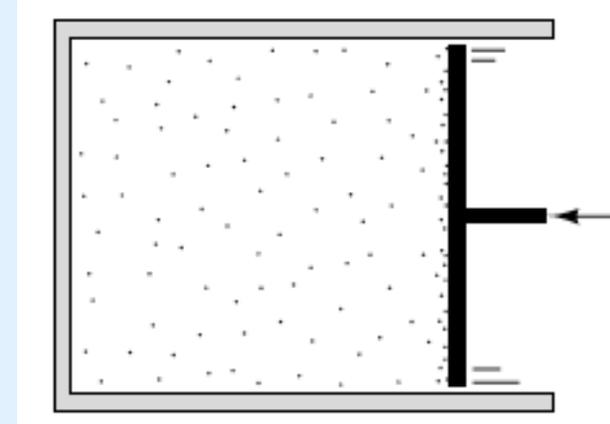
## 2.1) Entropia e calor revisitados

- ❑ Como exemplos de processos que **não são quase-estáticos**, podemos citar a compressão muito rápida e a expansão livre. Vamos analisar a seguir o que ocorre com a entropia nesses processos.
- ❑ Compressão muito rápida. Suponha que você bata bruscamente o pistão em um cilindro contendo gás, tal que ele se mova muito mais rápido do que as moléculas do gás (veja a figura).



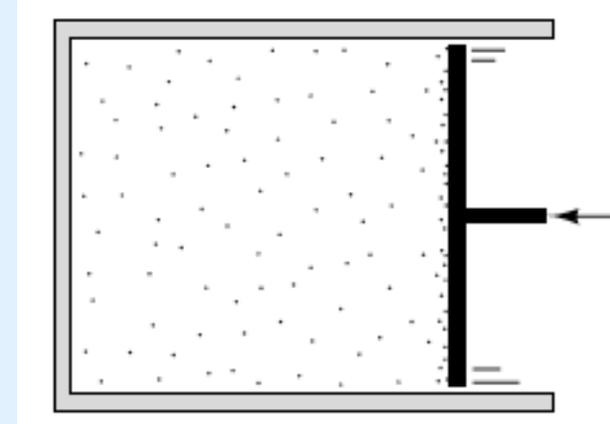
## 2.1) Entropia e calor revisitados

- ❑ Como exemplos de processos que **não são quase-estáticos**, podemos citar a compressão muito rápida e a expansão livre. Vamos analisar a seguir o que ocorre com a entropia nesses processos.
- ❑ Compressão muito rápida. Suponha que você bata bruscamente o pistão em um cilindro contendo gás, tal que ele se mova muito mais rápido do que as moléculas do gás (veja a figura). As moléculas acumuladas próximas ao pistão exercem uma força muito grande sobre o pistão. Se ocorrer um deslocamento infinitesimal, a pressão também irá sofrer um aumento infinitesimal, mas o trabalho realizado deve ser maior do que  $-PdV$  (visto que a pressão em torno do pistão é maior do que  $P$ ).



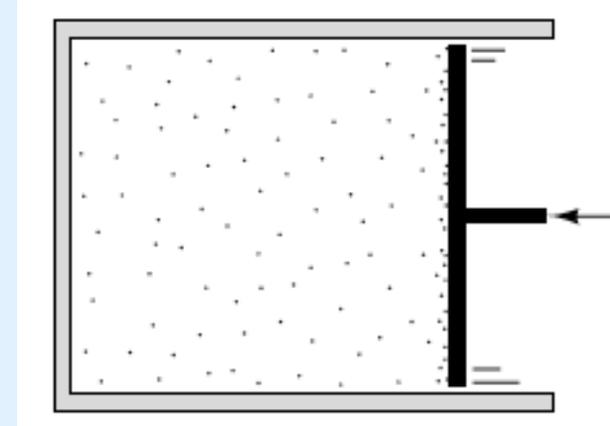
## 2.1) Entropia e calor revisitados

- ❑ Como exemplos de processos que **não são quase-estáticos**, podemos citar a compressão muito rápida e a expansão livre. Vamos analisar a seguir o que ocorre com a entropia nesses processos.
- ❑ Compressão muito rápida. Suponha que você bata bruscamente o pistão em um cilindro contendo gás, tal que ele se mova muito mais rápido do que as moléculas do gás (veja a figura). As moléculas acumuladas próximas ao pistão exercem uma força muito grande sobre o pistão. Se ocorrer um deslocamento infinitesimal, a pressão também irá sofrer um aumento infinitesimal, mas o trabalho realizado deve ser maior do que  $-PdV$  (visto que a pressão em torno do pistão é maior do que  $P$ ). Para que se tenha a mesma variação  $dU$  de energia do caso quase-estático,  $dQ < T dS$ .



## 2.1) Entropia e calor revisitados

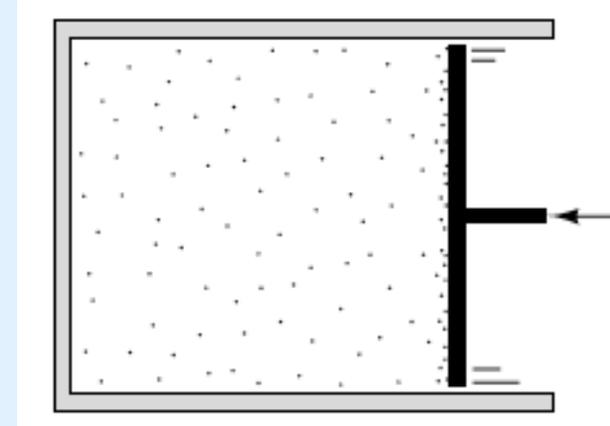
- ❑ Como exemplos de processos que **não são quase-estáticos**, podemos citar a compressão muito rápida e a expansão livre. Vamos analisar a seguir o que ocorre com a entropia nesses processos.
- ❑ Compressão muito rápida. Suponha que você bata bruscamente o pistão em um cilindro contendo gás, tal que ele se mova muito mais rápido do que as moléculas do gás (veja a figura). As moléculas acumuladas próximas ao pistão exercem uma força muito grande sobre o pistão. Se ocorrer um deslocamento infinitesimal, a pressão também irá sofrer um aumento infinitesimal, mas o trabalho realizado deve ser maior do que  $-PdV$  (visto que a pressão em torno do pistão é maior do que  $P$ ). Para que se tenha a mesma variação  $dU$  de energia do caso quase-estático,  $dQ < T dS$ . Logo,



$$dS > \frac{dQ}{T} \quad (\text{quando } W > -PdV)$$

## 2.1) Entropia e calor revisitados

- ❑ Como exemplos de processos que **não são quase-estáticos**, podemos citar a compressão muito rápida e a expansão livre. Vamos analisar a seguir o que ocorre com a entropia nesses processos.
- ❑ Compressão muito rápida. Suponha que você bata bruscamente o pistão em um cilindro contendo gás, tal que ele se mova muito mais rápido do que as moléculas do gás (veja a figura). As moléculas acumuladas próximas ao pistão exercem uma força muito grande sobre o pistão. Se ocorrer um deslocamento infinitesimal, a pressão também irá sofrer um aumento infinitesimal, mas o trabalho realizado deve ser maior do que  $-PdV$  (visto que a pressão em torno do pistão é maior do que  $P$ ). Para que se tenha a mesma variação  $dU$  de energia do caso quase-estático,  $dQ < T dS$ . Logo,

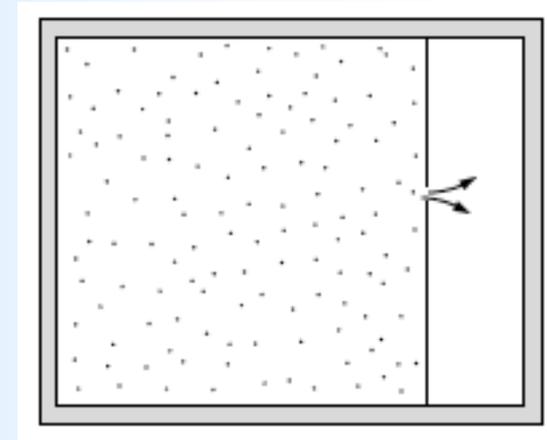


$$dS > \frac{dQ}{T} \quad (\text{quando } W > -PdV),$$

ou seja, a adição extra de energia ( $W > -PdV$ ) cria uma entropia extra.

## 2.1) Entropia e calor revisitados

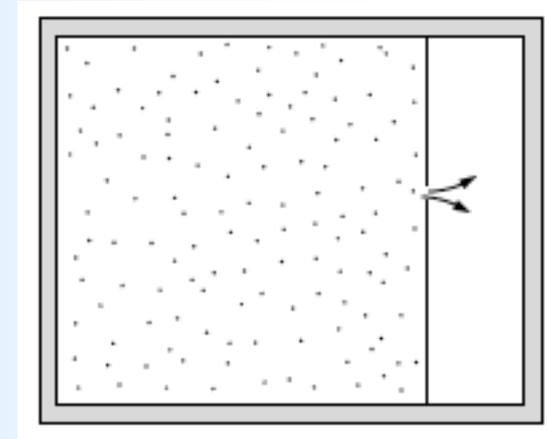
- ❑ Expansão livre (**não é quase-estático**). Suponha que uma membrana particiona uma câmara em duas partes, uma preenchida com gás e uma contendo o vácuo. Se a membrana se rompe repentinamente, o gás se expandirá pelo vácuo.



## 2.1) Entropia e calor revisitados

- ❑ Expansão livre (**não é quase-estático**). Suponha que uma membrana particiona uma câmara em duas partes, uma preenchida com gás e uma contendo o vácuo. Se a membrana se rompe repentinamente, o gás se expandirá pelo vácuo. Como, na expansão livre:

$$\Delta W = 0, \quad \Delta Q = 0 \quad \text{e} \quad \Delta U = 0$$



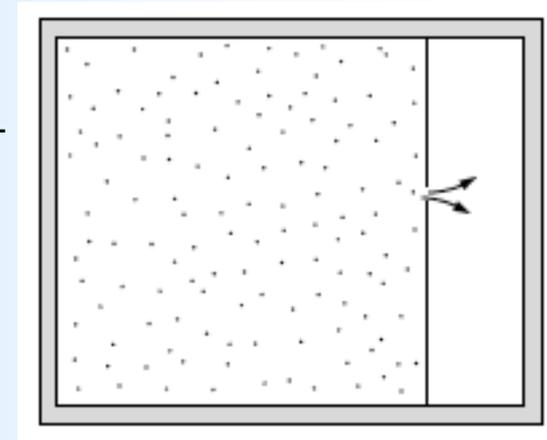
## 2.1) Entropia e calor revisitados

- Expansão livre (**não é quase-estático**). Suponha que uma membrana particiona uma câmara em duas partes, uma preenchida com gás e uma contendo o vácuo. Se a membrana se rompe repentinamente, o gás se expandirá pelo vácuo. Como, na expansão livre:

$$\Delta W = 0, \quad \Delta Q = 0 \quad \text{e} \quad \Delta U = 0,$$

para uma variação infinitesimal, a identidade termodinâmica leva a:

$$0 = TdS - PdV \Rightarrow TdS = PdV$$



## 2.1) Entropia e calor revisitados

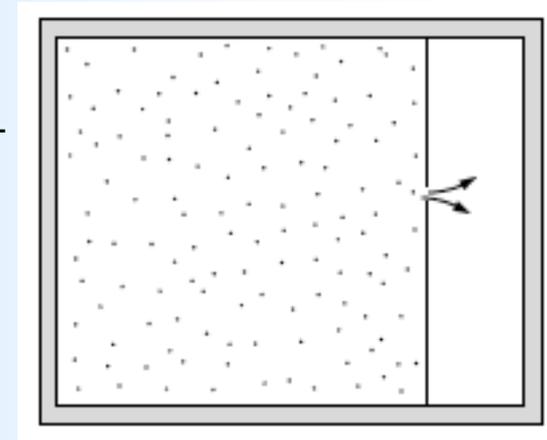
- Expansão livre (**não é quase-estático**). Suponha que uma membrana particiona uma câmara em duas partes, uma preenchida com gás e uma contendo o vácuo. Se a membrana se rompe repentinamente, o gás se expandirá pelo vácuo. Como, na expansão livre:

$$\Delta W = 0, \quad \Delta Q = 0 \quad \text{e} \quad \Delta U = 0,$$

para uma variação infinitesimal, a identidade termodinâmica leva a:

$$0 = TdS - PdV \Rightarrow TdS = PdV.$$

como  $dV > 0$  (expansão), tem-se que  $dS > 0$ , portanto há aumento na entropia do sistema, conforme havíamos verificado, partindo da equação de Sackur-Tetrode.



# Problemas

## PEF-112-Mecânica Estatística

Prof. Marcelo Leigui

### Lista de Exercícios 5

#### Equilíbrio mecânico e difusivo

1. Um litro de ar, inicialmente à temperatura ambiente e pressão atmosférica, é aquecido à pressão constante até que o seu volume dobra. Calcule o aumento da entropia desse processo.
2. Um cilindro contém um litro de ar à temperatura ambiente (300 K) e à pressão constante ( $10^5 \text{ N/m}^2$ ). Em uma extremidade do cilindro existe um pistão sem massa, cuja superfície é  $0,01 \text{ m}^2$ . Suponha que você empurra o pistão repentinamente, exercendo uma força de 2000 N. O pistão se move um centímetro somente, antes de parar devido à uma barreira qualquer.
  - (a) Qual o trabalho feito por você sobre o sistema?
  - (b) Quanto de calor foi adicionado ao sistema?
  - (c) Assumindo-se que toda a energia adicionada vai para o gás (não para o pistão ou para as paredes do cilindro), de quanto a energia interna do gás aumenta?
  - (d) Use a identidade termodinâmica para calcular a mudança na entropia do gás (uma vez que ele tenha atingido o equilíbrio).

# Problemas

3. Medidas experimentais da capacidade térmica são usualmente expressadas através de uma fórmula empírica. Para um mol de grafite, uma fórmula que é válida para uma extensa faixa de temperaturas é:

$$C_P = a + bT - \frac{c}{T^2},$$

onde  $a = 16,86 \text{ J/K}$ ,  $b = 4,77 \times 10^{-3} \text{ J/K}^2$  e  $c = 8,54 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{K}$ . Suponha então que um mol de grafite seja aquecido a pressão constante de 298 K até 500 K. Sabendo que, para o grafite,  $S(298 \text{ K}) = 5,74 \text{ J/K}$ , calcule o aumento e o valor final da entropia neste processo.

4. Use a identidade termodinâmica para derivar a fórmula da capacidade térmica a volume constante:

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V,$$

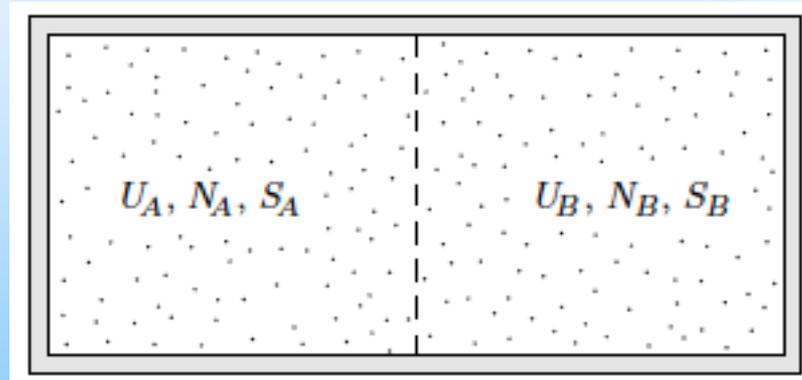
que pode ser mais conveniente que a fórmula mais familiar escrita em termos de  $U$ .

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- ❑ Quando dois sistemas estão em equilíbrio térmico, as suas temperaturas são as mesmas; quando eles estão em equilíbrio mecânico, as suas pressões são as mesmas. Qual quantidade é a mesma quando os dois sistemas estão em **equilíbrio difusivo**? (A difusão é o transporte de partículas devido ao seu movimento térmico randômico.)

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

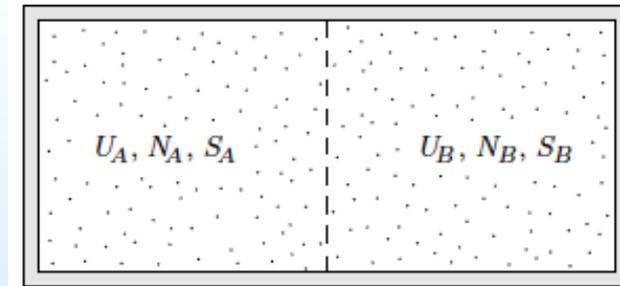
- Quando dois sistemas estão em equilíbrio térmico, as suas temperaturas são as mesmas; quando eles estão em equilíbrio mecânico, as suas pressões são as mesmas. Qual quantidade é a mesma quando os dois sistemas estão em **equilíbrio difusivo**? (A difusão é o transporte de partículas devido ao seu movimento térmico randômico.)



- Considere dois sistemas (gases, líquidos ou sólidos), A e B, que estão livres para trocar energia e partículas, conforme mostra a figura. Por simplicidade, vamos tomar os **volumes** como sendo **fixos**. Assumimos também que ambos os sistemas possuem as mesmas espécies de partículas.

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Se a energia total e o número total de partículas são mantidas fixas, tem-se que a entropia total é função de  $U_A$  e  $N_A$ :  $S_{total} = f(U_A, N_A)$ .

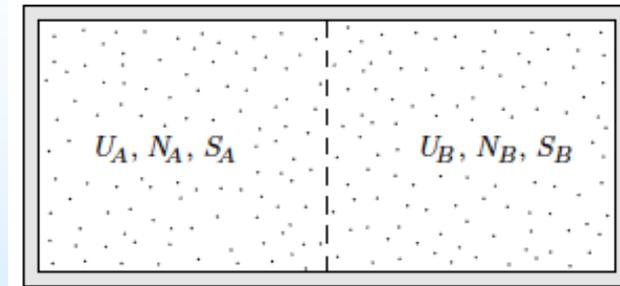


### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- ❑ Se a energia total e o número total de partículas são mantidas fixas, tem-se que a entropia total é função de  $U_A$  e  $N_A$ :  $S_{total} = f(U_A, N_A)$ .

- ❑ No equilíbrio, tem-se que:

$$\left(\frac{\partial S_{total}}{\partial U_A}\right)_{N_A, V_A} = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial S_{total}}{\partial N_A}\right)_{U_A, V_A} = 0$$



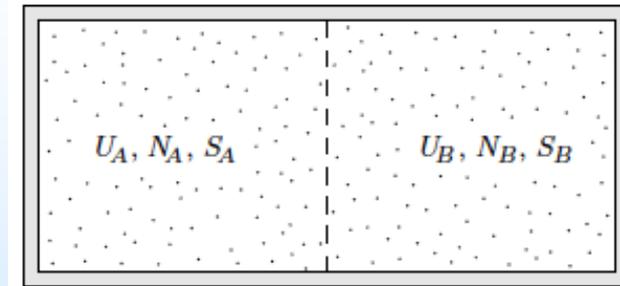
### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- ❑ Se a energia total e o número total de partículas são mantidas fixas, tem-se que a entropia total é função de  $U_A$  e  $N_A$ :  $S_{total} = f(U_A, N_A)$ .

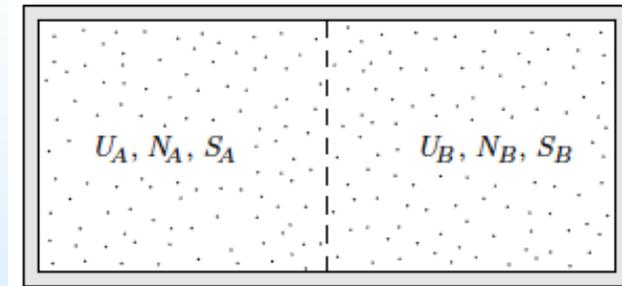
- ❑ No equilíbrio, tem-se que:

$$\left(\frac{\partial S_{total}}{\partial U_A}\right)_{N_A, V_A} = 0 \text{ e } \left(\frac{\partial S_{total}}{\partial N_A}\right)_{U_A, V_A} = 0 .$$

- ❑ Vimos que, a primeira condição diz que os dois sistemas estão à mesma temperatura.



### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico



- ❑ Se a energia total e o número total de partículas são mantidas fixas, tem-se que a entropia total é função de  $U_A$  e  $N_A$ :  $S_{total} = f(U_A, N_A)$ .

- ❑ No equilíbrio, tem-se que:

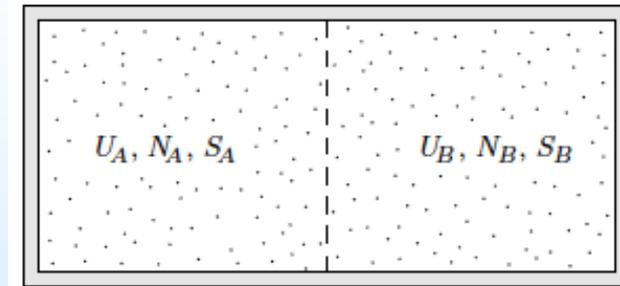
$$\left(\frac{\partial S_{total}}{\partial U_A}\right)_{N_A, V_A} = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial S_{total}}{\partial N_A}\right)_{U_A, V_A} = 0 .$$

- ❑ Vimos que, a primeira condição diz que os dois sistemas estão à mesma temperatura. A segunda condição é nova, mas inteiramente análoga. Pode-se concluir que:

$$\frac{\partial S_A}{\partial N_A} = \frac{\partial S_B}{\partial N_B}$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- ❑ Se a energia total e o número total de partículas são mantidas fixas, tem-se que a entropia total é função de  $U_A$  e  $N_A$ :  $S_{total} = f(U_A, N_A)$ .



- ❑ No equilíbrio, tem-se que:

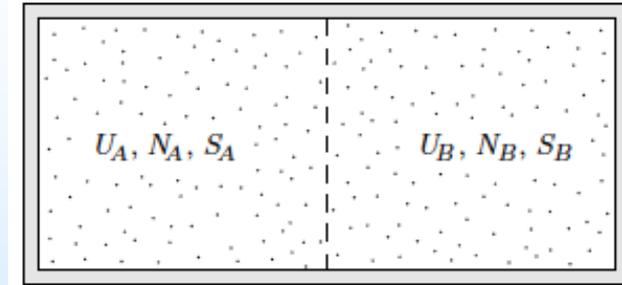
$$\left(\frac{\partial S_{total}}{\partial U_A}\right)_{N_A, V_A} = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial S_{total}}{\partial N_A}\right)_{U_A, V_A} = 0 .$$

- ❑ Vimos que, a primeira condição diz que os dois sistemas estão à mesma temperatura. A segunda condição é nova, mas inteiramente análoga. Pode-se concluir que:

$$\frac{\partial S_A}{\partial N_A} = \frac{\partial S_B}{\partial N_B},$$

com as derivadas parciais tomadas com a energia e o volume fixos.

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico



- ❑ Se a energia total e o número total de partículas são mantidas fixas, tem-se que a entropia total é função de  $U_A$  e  $N_A$ :  $S_{total} = f(U_A, N_A)$ .

- ❑ No equilíbrio, tem-se que:

$$\left(\frac{\partial S_{total}}{\partial U_A}\right)_{N_A, V_A} = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial S_{total}}{\partial N_A}\right)_{U_A, V_A} = 0.$$

- ❑ Vimos que, a primeira condição diz que os dois sistemas estão à mesma temperatura. A segunda condição é nova, mas inteiramente análoga. Pode-se concluir que:

$$\frac{\partial S_A}{\partial N_A} = \frac{\partial S_B}{\partial N_B},$$

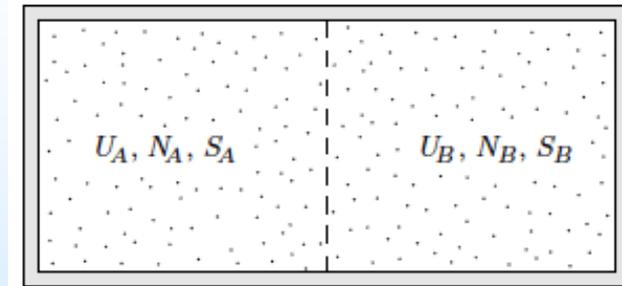
com as derivadas parciais tomadas com a energia e o volume fixos.

- ❑ No equilíbrio difusivo:

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

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

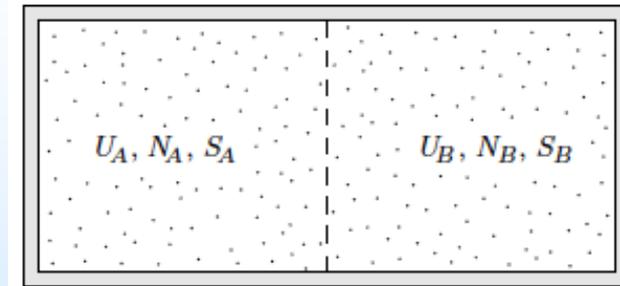
- ❑ Como os sistemas estão também em equilíbrio térmico ( $T_A = T_B$ )



### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Como os sistemas estão também em equilíbrio térmico ( $T_A = T_B$ ), podemos fazer (multiplicando pelo sinal negativo, por convenção):

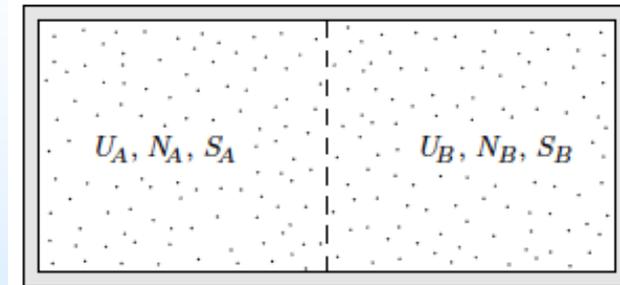
$$-T_A \frac{\partial S_A}{\partial N_A} = -T_B \frac{\partial S_B}{\partial N_B}$$



### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Como os sistemas estão também em equilíbrio térmico ( $T_A = T_B$ ), podemos fazer (multiplicando pelo sinal negativo, por convenção):

$$-T_A \frac{\partial S_A}{\partial N_A} = -T_B \frac{\partial S_B}{\partial N_B},$$



de tal forma que a quantidade que é a mesma no equilíbrio difusivo é:

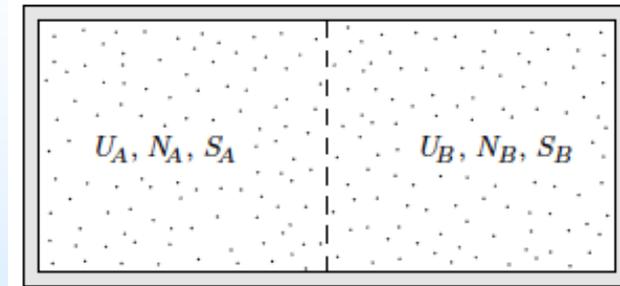
$$\mu \equiv -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V},$$

conhecida como **potencial químico**.

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- ❑ Como os sistemas estão também em equilíbrio térmico ( $T_A = T_B$ ), podemos fazer (multiplicando pelo sinal negativo, por convenção):

$$-T_A \frac{\partial S_A}{\partial N_A} = -T_B \frac{\partial S_B}{\partial N_B},$$

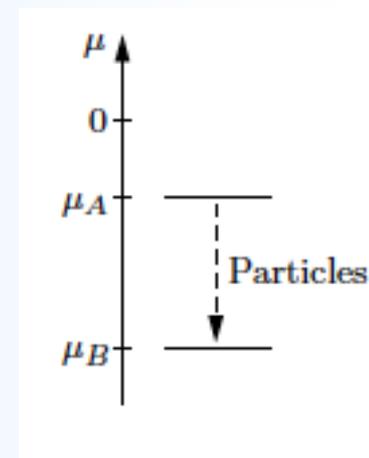


de tal forma que a quantidade que é a mesma no equilíbrio difusivo é:

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

conhecida como **potencial químico**.

- ❑ Para dois sistemas fora do equilíbrio térmico, o sistema com maior valor de  $\frac{\partial S}{\partial N}$  tende a ganhar partículas (a entropia tende a aumentar). Por causa do sinal negativo na definição do potencial químico, esse sistema possui o menor valor de  $\mu$ .



### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- ❑ Generalizando-se a identidade termodinâmica para processos em que  $N$  muda.

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Generalizando-se a identidade termodinâmica para processos em que  $N$  muda. Para um processo infinitesimal com as mudanças:

$$U \rightarrow U + dU, \quad V \rightarrow V + dV, \quad N \rightarrow N + dN$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Generalizando-se a identidade termodinâmica para processos em que  $N$  muda. Para um processo infinitesimal com as mudanças:

$$U \rightarrow U + dU, \quad V \rightarrow V + dV, \quad N \rightarrow N + dN,$$

tem-se que:

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

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Generalizando-se a identidade termodinâmica para processos em que  $N$  muda. Para um processo infinitesimal com as mudanças:

$$U \rightarrow U + dU, \quad V \rightarrow V + dV, \quad N \rightarrow N + dN,$$

tem-se que:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,U} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} dN \Rightarrow$$
$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Generalizando-se a identidade termodinâmica para processos em que  $N$  muda. Para um processo infinitesimal com as mudanças:

$$U \rightarrow U + dU, \quad V \rightarrow V + dV, \quad N \rightarrow N + dN,$$

tem-se que:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,U} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} dN \Rightarrow$$
$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \Rightarrow$$

identidade termodinâmica generalizada:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN .$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Generalizando-se a identidade termodinâmica para processos em que  $N$  muda. Para um processo infinitesimal com as mudanças:

$$U \rightarrow U + dU, \quad V \rightarrow V + dV, \quad N \rightarrow N + dN,$$

tem-se que:

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

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

Digite a equação aqui. identidade termodinâmica generalizada:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN.$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Generalizando-se a identidade termodinâmica para processos em que N muda. Para um processo infinitesimal com as mudanças:

$$U \rightarrow U + dU, \quad V \rightarrow V + dV, \quad N \rightarrow N + dN,$$

tem-se que:

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

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

identidade termodinâmica generalizada:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN.$$

trabalho químico

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

- Na identidade termodinâmica, 4 quantidades estão mudando: U, S, V e N.

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

- ❑ Na identidade termodinâmica, 4 quantidades estão mudando: U, S, V e N. Vamos supor que duas dessas quantidades sejam mantidas fixas:

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

□ Na identidade termodinâmica, 4 quantidades estão mudando: U, S, V e N. Vamos supor que duas dessas quantidades sejam mantidas fixas:

➤ Para U e V fixos:  $0 = TdS + \mu dN$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

□ Na identidade termodinâmica, 4 quantidades estão mudando: U, S, V e N. Vamos supor que duas dessas quantidades sejam mantidas fixas:

➤ Para U e V fixos:  $0 = TdS + \mu dN \Rightarrow \mu = -T \frac{dS}{dN}$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

□ Na identidade termodinâmica, 4 quantidades estão mudando: U, S, V e N. Vamos supor que duas dessas quantidades sejam mantidas fixas:

➤ Para U e V fixos:  $0 = TdS + \mu dN \Rightarrow \mu = -T \frac{dS}{dN} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

□ Na identidade termodinâmica, 4 quantidades estão mudando: U, S, V e N. Vamos supor que duas dessas quantidades sejam mantidas fixas:

➤ Para U e V fixos:  $0 = TdS + \mu dN \Rightarrow \mu = -T \frac{dS}{dN} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}$ ,  
que é a definição do potencial químico.

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

□ Na identidade termodinâmica, 4 quantidades estão mudando: U, S, V e N. Vamos supor que duas dessas quantidades sejam mantidas fixas:

➤ Para U e V fixos:  $0 = TdS + \mu dN \Rightarrow \mu = -T \frac{dS}{dN} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}$ ,  
que é a definição do potencial químico.

➤ Para S e V fixos:  $dU = \mu dN$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

□ Na identidade termodinâmica, 4 quantidades estão mudando: U, S, V e N. Vamos supor que duas dessas quantidades sejam mantidas fixas:

➤ Para U e V fixos:  $0 = TdS + \mu dN \Rightarrow \mu = -T \frac{dS}{dN} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}$ ,  
que é a definição do potencial químico.

➤ Para S e V fixos:  $dU = \mu dN \Rightarrow \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

□ Na identidade termodinâmica, 4 quantidades estão mudando: U, S, V e N. Vamos supor que duas dessas quantidades sejam mantidas fixas:

➤ Para U e V fixos:  $0 = TdS + \mu dN \Rightarrow \mu = -T \frac{dS}{dN} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}$ ,  
que é a definição do potencial químico.

➤ Para S e V fixos:  $dU = \mu dN \Rightarrow \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \Rightarrow [\mu] = \text{energia}$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

□ Na identidade termodinâmica, 4 quantidades estão mudando: U, S, V e N. Vamos supor que duas dessas quantidades sejam mantidas fixas:

➤ Para U e V fixos:  $0 = TdS + \mu dN \Rightarrow \mu = -T \frac{dS}{dN} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}$ ,  
que é a definição do potencial químico.

➤ Para S e V fixos:  $dU = \mu dN \Rightarrow \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \Rightarrow [\mu] = \text{energia}$ ,

ou seja,  $\mu$  é o quanto a energia muda ao adicionar-se partículas, mantendo-se S e V constantes.

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

□ Na identidade termodinâmica, 4 quantidades estão mudando: U, S, V e N. Vamos supor que duas dessas quantidades sejam mantidas fixas:

➤ Para U e V fixos:  $0 = TdS + \mu dN \Rightarrow \mu = -T \frac{dS}{dN} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}$ ,  
que é a definição do potencial químico.

➤ Para S e V fixos:  $dU = \mu dN \Rightarrow \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \Rightarrow [\mu] = \text{energia}$ ,

ou seja,  $\mu$  é o quanto a energia muda ao adicionar-se partículas, mantendo-se S e V constantes.

□ Normalmente, para se manter S fixo ( $dS = 0$ ) é necessário remover uma quantidade de energia quando se adiciona partículas ao sistema ( $dN > 0 \Rightarrow dU < 0$ , pois  $\mu < 0$ ). Por outro lado, se precisarmos fornecer alguma energia potencial para a partícula para entrar no sistema, esta energia irá contribuir também para o potencial químico.

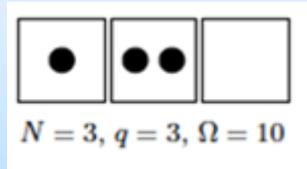
### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- ❑ Potencial químico de um sólido de Einstein muito pequeno.

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Potencial químico de um sólido de Einstein muito pequeno. Suponha inicialmente que  $N=3$  osciladores e  $q=3$  unidades de energia, de forma que:

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[ \frac{(q + N - 1)!}{q! (N - 1)!} \right] = k \ln \left( \frac{5!}{3! 2!} \right) = k \ln 10$$



### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

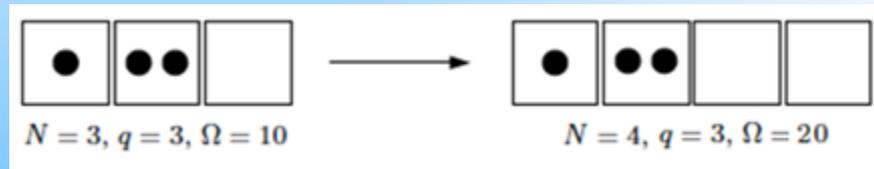
- Potencial químico de um sólido de Einstein muito pequeno. Suponha inicialmente que  $N=3$  osciladores e  $q=3$  unidades de energia, de forma que:

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[ \frac{(q + N - 1)!}{q! (N - 1)!} \right] = k \ln \left( \frac{5!}{3! 2!} \right) = k \ln 10$$

Suponha agora que adicionemos mais um oscilador (que pode ser pensado como sendo uma “partícula”, ou  $N=4$ ), o que aumenta a entropia para:

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[ \frac{(q + N - 1)!}{q! (N - 1)!} \right] = k \ln \left( \frac{6!}{3! 3!} \right) = k \ln 20$$

ou seja, houve um aumento de entropia.



### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Potencial químico de um sólido de Einstein muito pequeno. Suponha inicialmente que  $N=3$  osciladores e  $q=3$  unidades de energia, de forma que:

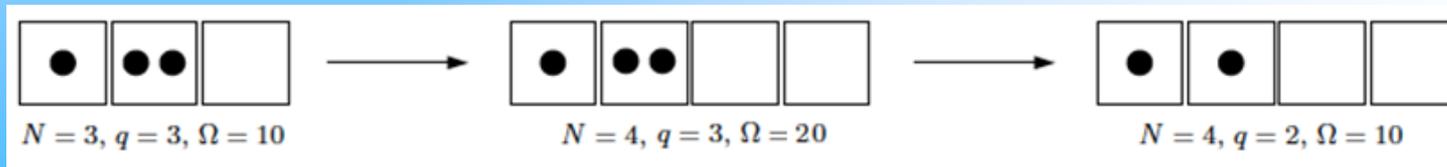
$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[ \frac{(q + N - 1)!}{q! (N - 1)!} \right] = k \ln \left( \frac{5!}{3! 2!} \right) = k \ln 10$$

Suponha agora que adicionemos mais um oscilador (que pode ser pensado como sendo uma “partícula”, ou  $N=4$ ), o que aumenta a entropia para:

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[ \frac{(q + N - 1)!}{q! (N - 1)!} \right] = k \ln \left( \frac{6!}{3! 3!} \right) = k \ln 20$$

ou seja, houve um aumento de entropia. Para manter a entropia fixa, devemos então retirar uma unidade de energia,  $\varepsilon$ , tal que, agora,  $q=2$ :

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[ \frac{(q + N - 1)!}{q! (N - 1)!} \right] = k \ln \left( \frac{5!}{2! 3!} \right) = k \ln 10$$



### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Potencial químico de um sólido de Einstein muito pequeno. Suponha inicialmente que  $N=3$  osciladores e  $q=3$  unidades de energia, de forma que:

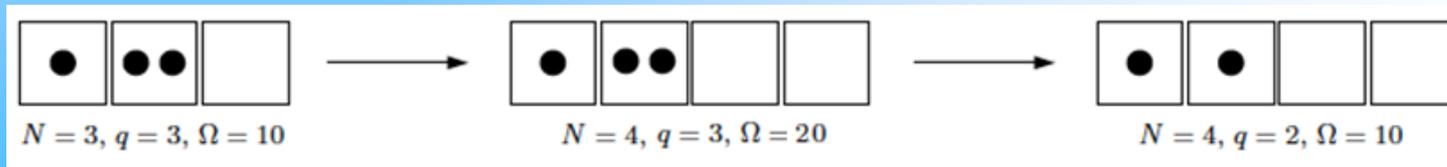
$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[ \frac{(q + N - 1)!}{q! (N - 1)!} \right] = k \ln \left( \frac{5!}{3! 2!} \right) = k \ln 10$$

Suponha agora que adicionemos mais um oscilador (que pode ser pensado como sendo uma “partícula”, ou  $N=4$ ), o que aumenta a entropia para:

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[ \frac{(q + N - 1)!}{q! (N - 1)!} \right] = k \ln \left( \frac{6!}{3! 3!} \right) = k \ln 20$$

ou seja, houve um aumento de entropia. Para manter a entropia fixa, devemos então retirar uma unidade de energia,  $\varepsilon$ , tal que, agora,  $q=2$ :

$$S = k \ln \Omega = k \ln \left[ \frac{(q + N - 1)!}{q! (N - 1)!} \right] = k \ln \left( \frac{5!}{2! 3!} \right) = k \ln 10$$



- O potencial químico do sistema é (pela última equação da página anterior):

$$\mu = \left( \frac{\Delta U}{\Delta N} \right)_S = \frac{-\varepsilon}{1} = -\varepsilon \implies \mu = -\varepsilon$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- ❑ Potencial químico de um gás ideal.

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Potencial químico de um gás ideal. A equação de Sackur-Tetrode pode ser escrita como:

$$S = Nk \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N + \frac{5}{2} \right]$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Potencial químico de um gás ideal. A equação de Sackur-Tetrode pode ser escrita como:

$$S = Nk \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N + \frac{5}{2} \right]$$

Diferenciando com relação a N, vem:

$$\mu = -T \left\{ k \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N + \frac{5}{2} \right] - Nk \frac{5}{2} \frac{1}{N} \right\}$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Potencial químico de um gás ideal. A equação de Sackur-Tetrode pode ser escrita como:

$$S = Nk \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N + \frac{5}{2} \right]$$

Diferenciando com relação a N, vem:

$$\mu = -T \left\{ k \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N + \frac{5}{2} \right] - Nk \frac{5}{2} \frac{1}{N} \right\}$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

□ Potencial químico de um gás ideal. A equação de Sackur-Tetrode pode ser escrita como:

$$S = Nk \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N + \frac{5}{2} \right]$$

Diferenciando com relação a N, vem:

$$\mu = -T \left\{ k \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N + \frac{5}{2} \right] - Nk \left( \frac{5}{2} \frac{1}{N} \right) \right\}$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Potencial químico de um gás ideal. A equação de Sackur-Tetrode pode ser escrita como:

$$S = Nk \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N + \frac{5}{2} \right]$$

Diferenciando com relação a N, vem:

$$\mu = -T \left\{ k \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N \right] \right\}$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

□ Potencial químico de um gás ideal. A equação de Sackur-Tetrode pode ser escrita como:

$$S = Nk \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N + \frac{5}{2} \right]$$

Diferenciando com relação a N, vem:

$$\mu = -T \left\{ k \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N \right] \right\} = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m U}{3N h^2} \right)^{3/2} \right]$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Potencial químico de um gás ideal. A equação de Sackur-Tetrode pode ser escrita como:

$$S = Nk \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N + \frac{5}{2} \right]$$

Diferenciando com relação a N, vem:

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m U}{3N h^2} \right)^{3/2} \right]$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

□ Potencial químico de um gás ideal. A equação de Sackur-Tetrode pode ser escrita como:

$$S = Nk \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N + \frac{5}{2} \right]$$

Diferenciando com relação a N, vem:

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m U}{3N h^2} \right)^{3/2} \right]$$

Como  $U = \frac{3}{2} NkT$ , obtemos:

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (\text{gás ideal monoatômico})$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

□ Potencial químico de um gás ideal. A equação de Sackur-Tetrode pode ser escrita como:

$$S = Nk \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N + \frac{5}{2} \right]$$

Diferenciando com relação a N, vem:

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m U}{3N h^2} \right)^{3/2} \right]$$

Como  $U = \frac{3}{2} NkT$ , obtemos:

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (\text{gás ideal monoatômico})$$

➤ P.ex.: 1 mol de He a  $T = 300 \text{ K}$  e  $P = 1 \text{ atm} \sim 10^5 \text{ N/m}^2$ :

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

□ Potencial químico de um gás ideal. A equação de Sackur-Tetrode pode ser escrita como:

$$S = Nk \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N + \frac{5}{2} \right]$$

Diferenciando com relação a N, vem:

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m U}{3N h^2} \right)^{3/2} \right]$$

Como  $U = \frac{3}{2} NkT$ , obtemos:

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (\text{gás ideal monoatômico})$$

➤ P.ex.: 1 mol de He a  $T = 300 \text{ K}$  e  $P = 1 \text{ atm} \sim 10^5 \text{ N/m}^2$ :

$$PV = NkT \Rightarrow \text{volume/molécula é } \frac{V}{N} = \frac{kT}{P} = 4,14 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

□ Potencial químico de um gás ideal. A equação de Sackur-Tetrode pode ser escrita como:

$$S = Nk \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N + \frac{5}{2} \right]$$

Diferenciando com relação a N, vem:

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m U}{3N h^2} \right)^{3/2} \right]$$

Como  $U = \frac{3}{2} NkT$ , obtemos:

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (\text{gás ideal monoatômico})$$

➤ P.ex.: 1 mol de He a  $T = 300 \text{ K}$  e  $P = 1 \text{ atm} \sim 10^5 \text{ N/m}^2$ :

$$PV = NkT \Rightarrow \text{volume/molécula é } \frac{V}{N} = \frac{kT}{P} = 4,14 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$$

$$\left( \frac{2\pi m_{\text{He}} kT}{h^2} \right)^{3/2} = 7,88 \cdot 10^{30}$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

□ Potencial químico de um gás ideal. A equação de Sackur-Tetrode pode ser escrita como:

$$S = Nk \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N + \frac{5}{2} \right]$$

Diferenciando com relação a N, vem:

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m U}{3N h^2} \right)^{3/2} \right]$$

Como  $U = \frac{3}{2} NkT$ , obtemos:

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (\text{gás ideal monoatômico})$$

➤ P.ex.: 1 mol de He a  $T = 300 \text{ K}$  e  $P = 1 \text{ atm} \sim 10^5 \text{ N/m}^2$ :

$$PV = NkT \Rightarrow \text{volume/molécula é } \frac{V}{N} = \frac{kT}{P} = 4,14 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$$

$$\left( \frac{2\pi m_{\text{He}} kT}{h^2} \right)^{3/2} = 7,88 \cdot 10^{30} \Rightarrow \mu = -kT \ln 3,26 \cdot 10^5$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

□ Potencial químico de um gás ideal. A equação de Sackur-Tetrode pode ser escrita como:

$$S = Nk \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N + \frac{5}{2} \right]$$

Diferenciando com relação a N, vem:

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m U}{3N h^2} \right)^{3/2} \right]$$

Como  $U = \frac{3}{2} NkT$ , obtemos:

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (\text{gás ideal monoatômico})$$

➤ P.ex.: 1 mol de He a  $T = 300 \text{ K}$  e  $P = 1 \text{ atm} \sim 10^5 \text{ N/m}^2$ :

$$PV = NkT \Rightarrow \text{volume/molécula é } \frac{V}{N} = \frac{kT}{P} = 4,14 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$$

$$\left( \frac{2\pi m_{\text{He}} kT}{h^2} \right)^{3/2} = 7,88 \cdot 10^{30} \Rightarrow \mu = -kT \ln 3,26 \cdot 10^5 = -kT \cdot 12,7$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

□ Potencial químico de um gás ideal. A equação de Sackur-Tetrode pode ser escrita como:

$$S = Nk \left[ \ln \left( V \left( \frac{4\pi m U}{3h^2} \right)^{3/2} \right) - \frac{5}{2} \ln N + \frac{5}{2} \right]$$

Diferenciando com relação a N, vem:

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m U}{3N h^2} \right)^{3/2} \right]$$

Como  $U = \frac{3}{2} NkT$ , obtemos:

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (\text{gás ideal monoatômico})$$

➤ P.ex.: 1 mol de He a  $T = 300 \text{ K}$  e  $P = 1 \text{ atm} \sim 10^5 \text{ N/m}^2$ :

$$PV = NkT \Rightarrow \text{volume/molécula é } \frac{V}{N} = \frac{kT}{P} = 4,14 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$$

$$\left( \frac{2\pi m_{\text{He}} kT}{h^2} \right)^{3/2} = 7,88 \cdot 10^{30} \Rightarrow \mu = -kT \ln 3,26 \cdot 10^5 = -kT \cdot 12,7 = -0,3285 \text{ eV.}$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Se o sistema contiver vários tipos de partículas (p.ex., o ar é uma mistura de moléculas de nitrogênio e oxigênio), então cada espécie possui o seu próprio potencial químico:

$$\mu_1 \equiv -T \left( \frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{U,V,N_2,N_3,\dots}, \mu_2 \equiv -T \left( \frac{\partial S}{\partial N_2} \right)_{U,V,N_1,N_3,\dots}, \dots, \text{etc}$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Se o sistema contiver vários tipos de partículas (p.ex., o ar é uma mistura de moléculas de nitrogênio e oxigênio), então cada espécie possui o seu próprio potencial químico:

$$\mu_1 \equiv -T \left( \frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{U,V,N_2,N_3,\dots}, \mu_2 \equiv -T \left( \frac{\partial S}{\partial N_2} \right)_{U,V,N_1,N_3,\dots}, \dots, \text{etc}$$

e para  $i=1, 2, \dots$  espécies, a identidade termodinâmica fica:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1,2,\dots} \mu_i dN_i$$

### 3) Equilíbrio difusivo e potencial químico

- Se o sistema contiver vários tipos de partículas (p.ex., o ar é uma mistura de moléculas de nitrogênio e oxigênio), então cada espécie possui o seu próprio potencial químico:

$$\mu_1 \equiv -T \left( \frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{U,V,N_2,N_3,\dots}, \mu_2 \equiv -T \left( \frac{\partial S}{\partial N_2} \right)_{U,V,N_1,N_3,\dots}, \dots, \text{etc}$$

e para  $i=1, 2, \dots$  espécies, a identidade termodinâmica fica:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1,2,\dots} \mu_i dN_i$$

no equilíbrio difusivo, os potenciais químicos de cada espécie devem ser iguais:

$$\mu_{1A} = \mu_{1B}, \mu_{2A} = \mu_{2B}, \dots, \text{etc.}$$

# Problemas

5. Considere um gás monoatômico ideal localizado a uma altura  $z$  acima do nível do mar. Além da sua energia cinética, cada molécula possui uma energia potencial  $mgz$ .

(a) Mostre que o potencial químico é o mesmo se o gás estivesse ao nível do mar, mais um termo adicional  $mgz$ :

$$\mu(z) = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + mgz;$$

(Este resultado pode ser derivado ou da definição  $\mu = -T(\partial S/\partial N)_{U,V}$  ou a fórmula  $\mu = (\partial U/\partial N)_{S,V}$ .)

(b) Suponha que há duas porções de gás hélio; um a nível do mar e outra à uma altura  $z$ , ambas com a mesma temperatura e volume. Assumindo-se que elas se encontram em um equilíbrio difusivo, mostre que o número de moléculas na porção superior é

$$N(z) = N(0)e^{-mgz/kT}.$$

# Problemas

6. Considere um sólido de Einstein para o qual  $N$  e  $q$  são muito grandes. Pense em cada oscilador como uma partícula separada.

(a) Mostre que o potencial químico é dado por:

$$\mu = -kT \ln\left(\frac{N+q}{N}\right);$$

(b) Discuta os limites  $N \gg q$  e  $N \ll q$ , concentrando-se na questão de quanto que a entropia aumenta quando outra partícula que não carrega energia é adicionada ao sistema. De acordo com sua intuição, a fórmula faz sentido?

# Resumo

## Resumo

- A espinha dorsal da **termodinâmica clássica** é a segunda lei, a qual afirma que a entropia tende a aumentar. Esta lei governa a tendência dos sistemas em trocar energia, volume e partículas:

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

## Resumo

- A espinha dorsal da **termodinâmica clássica** é a segunda lei, a qual afirma que a entropia tende a aumentar. Esta lei governa a tendência dos sistemas em trocar energia, volume e partículas:

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

Cada uma das derivadas da entropia com uma das três variáveis está associada à uma grandeza mensurável, conforme a tabela abaixo:

Type of interaction	Exchanged quantity	Governing variable	Formula
thermal	energy	temperature	$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N}$
mechanical	volume	pressure	$\frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N}$
diffusive	particles	chemical potential	$\frac{\mu}{T} = - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V}$

**Table 3.3.** Summary of the three types of interactions considered in this chapter, and the associated variables and partial-derivative relations. Copyright ©2000, Addison-Wesley.

## Resumo

- A espinha dorsal da **termodinâmica clássica** é a segunda lei, a qual afirma que a entropia tende a aumentar. Esta lei governa a tendência dos sistemas em trocar energia, volume e partículas:

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

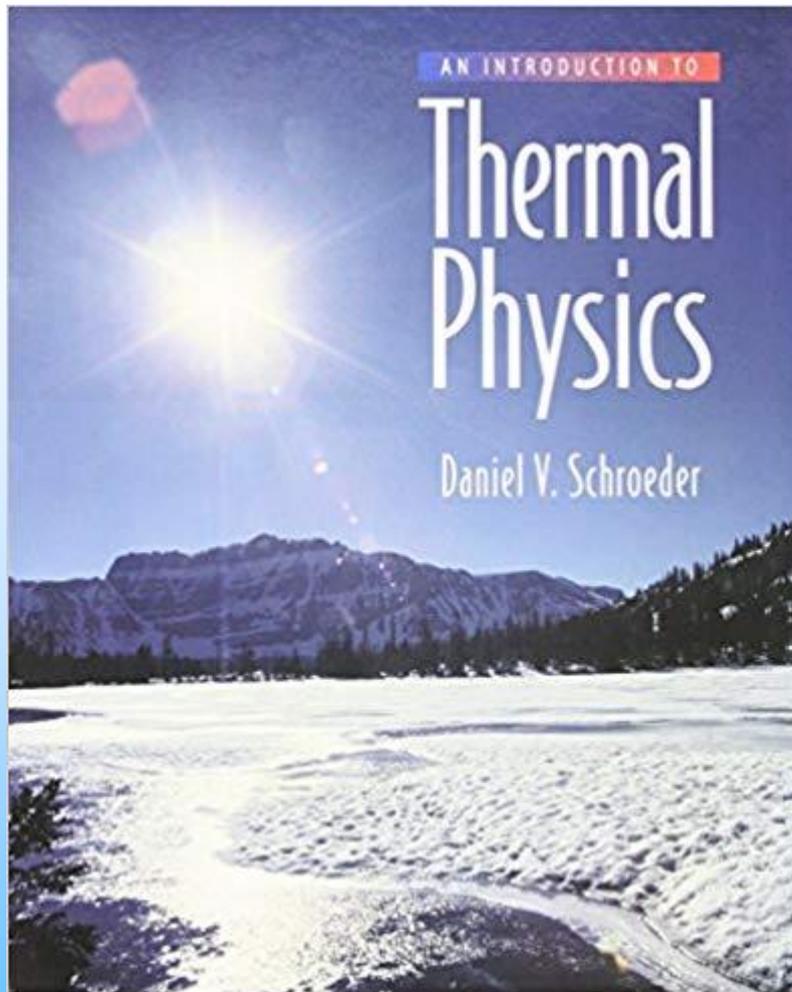
Cada uma das derivadas da entropia com uma das três variáveis está associada à uma grandeza mensurável, conforme a tabela abaixo:

Type of interaction	Exchanged quantity	Governing variable	Formula
thermal	energy	temperature	$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N}$
mechanical	volume	pressure	$\frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N}$
diffusive	particles	chemical potential	$\frac{\mu}{T} = - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V}$

**Table 3.3.** Summary of the three types of interactions considered in this chapter, and the associated variables and partial-derivative relations. Copyright ©2000, Addison-Wesley.

- Em termos das três variáveis relacionadas às derivadas parciais da entropia, obtemos a identidade termodinâmica:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$



**An Introduction to Thermal Physics**  
por Daniel V. Schroeder (Autor)  
**Editora:** Addison-Wesley Professional;  
Edição: 2000  
**Idioma:** Inglês  
**ISBN-10:** 9780201380279  
**ISBN-13:** 978-0201380279

pgs: 108-121

