

número de estados com a força generalizada e a temperatura.

Em geral:

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} = \beta \bar{x}_\alpha$$

## Equilíbrio para interações genéricas

### Condições de equilíbrio para interações genéricas

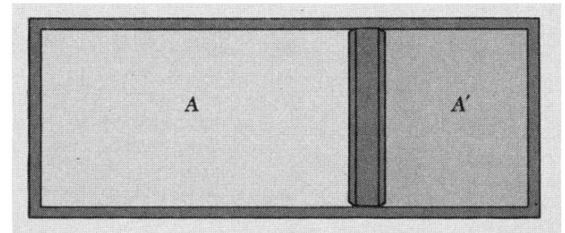
Sistemas A e A' que interagem entre si

Energia total constante  $E + E' = E^{(0)} = \text{constant}$

Parâmetros externos  $x_1, x_2, \dots, x_n$

Interação térmica ou mecânica

- Os parâmetros externos de A' estão relacionados com os de A  $\rightarrow$  também são função dos parâmetros de A
- Exemplo: na figura acima  $V^0 = V + V'$



Número total de estados  $\Omega^0 = \Omega^0(x_1, x_2, \dots, x_n, E)$

- Máximo muito picado para o valor mais provável:  $E = \bar{E}$  e  $x_\alpha = \bar{x}_\alpha$
- Situação de equilíbrio: alcança-se o máximo de probabilidade

Processo infinitesimal quasiestático:

$$\begin{aligned} \bar{E} &\rightarrow \bar{E} + d\bar{E} \\ \bar{x}_\alpha &\rightarrow \bar{x}_\alpha + d\bar{x}_\alpha \end{aligned}$$

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} d\bar{E} + \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} d\bar{x}_\alpha$$

$$d \ln \Omega = \beta \left( d\bar{E} + \underbrace{\sum_{\alpha=1}^n \bar{x}_\alpha d\bar{x}_\alpha}_{dW} \right)$$

$dW$

$\Rightarrow$

$$d \ln \Omega = \beta (d\bar{E} + dW) \equiv \beta dQ$$

→ Válido para qualquer processo infinitesimal quasiestático

$$\beta = \frac{1}{kT} \Rightarrow dS = \frac{1}{T} (d\bar{E} + dW) = \frac{1}{T} dQ$$

Ou:

$$T dS = d\bar{E} + dW = dQ$$

↳ Variação da entropia numa interação genérica (processo quasiestático)

$$\text{Se } dQ = 0 \text{ (interação adiabática)} \Rightarrow dS = 0$$

↳ O trabalho quasiestático muda a energia do sistema mas não afecta o número de estados acessíveis!

Condições de equilíbrio:

1 parâmetro externo  $V \rightarrow \Omega^0(E, V)$

$$\Omega^0(E, V) = \Omega(E, V) \Omega'(E', V')$$

$$\rightarrow \begin{cases} V^0 = V + V' \\ E^0 = E + E' \end{cases}$$

→

$$\ln \Omega^0 = \ln \Omega + \ln \Omega' \Rightarrow S^0 = S + S'$$

Máximo da probabilidade  $\Rightarrow d \ln \Omega^0 = 0$

$$d(\ln \Omega + \ln \Omega') = 0$$

Mudança arbitrária  $dE, dV$ :

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dE + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} dV = \beta dE + \beta \bar{p} dV$$

$$\text{Para } A': \quad d \ln \Omega' = \beta' dE' + \beta' \bar{p}' dV' = -\beta' dE - \beta' \bar{p}' dV$$

$\uparrow$   
Relações entre  $E, E'$  e  $V, V'$

$$\text{Condição de máximo: } (\beta - \beta') dE + (\beta \bar{p} - \beta' \bar{p}') dV = 0$$

Que implica:

$$\beta = \beta'$$

$$\bar{p} = \bar{p}'$$

$\rightarrow$  Condições de equilíbrio:

as temperaturas dos dois sistemas são iguais e as pressões também

Garantem equilíbrio térmico e mecânico.

$\uparrow$   
As forças generalizadas são iguais!

## Gás ideal : equações de estado

$$\Omega \propto V^N \chi(E) \Rightarrow \ln \Omega = N \ln V + \ln \chi(E) + \text{const.}$$

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = kT \cdot N \frac{1}{V} = \frac{NkT}{V}$$

$$Nk = R \underset{\substack{\uparrow \\ \text{n}^\circ \text{ de moles}}}{\nu} = \text{constante dos gases} \Rightarrow$$

$$\bar{p} = \frac{\nu RT}{V}$$

$$(\text{ou } R \equiv N_A \cdot k)$$

$$\beta = \frac{\partial \ln \chi(E)}{\partial E} \text{ avaliada para } E = \bar{E}$$

$$\underbrace{\hspace{1cm}}_{\text{Função } \chi \text{ de } E} \Rightarrow \beta = \beta(\bar{E}) \Leftrightarrow \bar{E} = \bar{E}(T)$$

A energia interna do gás ideal  
não depende do seu volume

## Capacidade calorífica:

Interação térmica entre a água (A)  
e um material qualquer (B)

Temperatura inicial:  $T_A, T_B$

Temperatura final de equilíbrio:  $T_f$

$$Q_A + Q_B = 0$$

$$c_A = \left( \frac{dQ_A}{dT} \right)_V \frac{1}{m_A} \Rightarrow Q_A = \int_{T_A}^{T_f} m_A \cdot c_A(T) dT$$

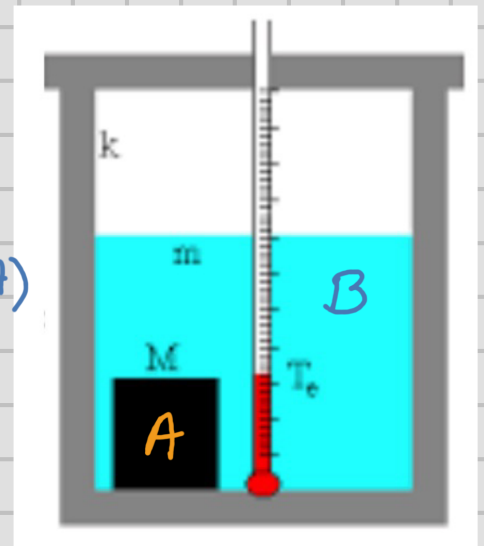
$$\text{Se } c_A \approx \text{const. com } T \Rightarrow Q_A = m_A c_A (T_f - T_A)$$

(situação muito frequente)

Equação equivalente para  $Q_B$ :  $Q_B = m_B c_B (T_f - T_B)$

$$m_A c_A (T_f - T_A) + m_B c_B (T_f - T_B) = 0$$

$$\hookrightarrow T_f = \frac{m_A c_A T_A + m_B c_B T_B}{m_A c_A + m_B c_B}$$



# Cálculo do calor de transformação de $S_n^b$ a $S_n^c$

devidete:  $S_0$  não depende dos parâmetros do sistema (só do tipo de material)  
↳ i.e. da estrutura cristalina

1º -  $S_n^b$ : de  $T \rightarrow 0$  a  $T_0$ , processo quantitativo:

$$S^b(T_0) = S^b(0) + \int_0^{T_0} \frac{C^b(T')}{T'} dT'$$

2º -  $S_n$  cincente: de  $T \rightarrow 0$  a  $T_0$ , processo quantitativo:  
+ transformação de  $S_n^c$  a  $S_n^b$  (absorve calor)

$$S^b(T_0) = S^b(0) + \int_0^{T_0} \frac{C^g(T')}{T'} dT' + \frac{Q_0}{T_0}$$

↳ calor de transformação

$$S^b(0) = S^c(0) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow \frac{Q_0}{T_0} = \int_0^{T_0} \frac{C^b(T')}{T'} dT' - \int_0^{T_0} \frac{C^g(T')}{T'} dT' \\ S^b(T_0) \text{ igual em ambos casos} \end{array} \right.$$

Usando medições dos calores específicos

$$(T = 292^\circ K) \rightarrow Q_0 = 2130 \text{ J}$$

Medindo  $Q_0$  directamente:  $Q_0 = 2240 \text{ J}$

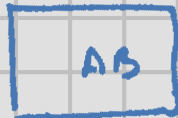
Impossível sem a 3ª lei da Termodinâmica

Compatíveis!

Exemplo 2: 2 substâncias A e B que podem formar um composto



AB = Sulfeto de chumbo:  $\text{PbS}$



$\rightarrow$

$$S^{A+B}(0) = S^{AB}(0)$$

$$\hookrightarrow S^{A+B}(T_0) = S^{A+B}(0) + \int_0^{T_0} \frac{C^A(T')}{T'} dT' + \int_0^{T_0} \frac{C^B(T')}{T'} dT'$$

$$S^{AB}(T_0) = S^{AB}(0) + \int_0^{T_0} \frac{C^{AB}(T')}{T'} dT'$$

$$S^{A+B}(T_0) - S^{AB}(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{C^A(T')}{T'} dT' + \int_0^{T_0} \frac{C^B(T')}{T'} dT' - \int_0^{T_0} \frac{C^{AB}(T')}{T'} dT'$$

$\uparrow$

A partir dos calores específicos podemos calcular propriedades do sistema, as diferenças de entropia, sem ter nenhum conhecimento do tipo de reação que transforma  $A+B$  em  $AB$ .