

→ Nota sobre trabalhos e calor

Na análise anterior mostrou-se que a troca de energia entre os sistemas ocorre sem que as energias dos seus estados variassem.

Considere-se, então, um sistema que se pode encontrar numa série de estados n com energias respectivas E_n . Sendo p_n a probabilidade de, no conjunto estatístico (ou "ensemble"), encontrar o sistema no estado n , tem-se para a energia média (ou interna) do sistema:

$$E \equiv \sum_n p_n E_n = \bar{E}_n$$

Note-se que $p_n = M_n / N$, com N o número total de sistemas no "ensemble" e M_n o número de sistemas que se encontram no estado n . Sendo assim, a energia E do sistema pode variar ou porque variam as energias E_n dos estados, ou porque variam as respectivas probabilidades p_n (ou as respectivas ocorrências M_n), ou por ambos os efeitos:

$$dE = \sum_n E_n dp_n + \sum_n p_n dE_n$$

De forma geral, os E_n dependem de uma série de parâmetros externos, de variáveis de deformação, $x_1, \dots, x_\alpha, \dots, x_m$ (p.g., o volume de um gás real, o comprimento da caixa para os níveis translacionais de uma partícula numa caixa):

$$E_n \equiv E_n(x_1, \dots, x_\alpha, \dots, x_m)$$

donde

$$dE_n = \sum_{\alpha=1}^m \frac{\partial E_n}{\partial x_\alpha} dx_\alpha.$$

Introduzindo as forças generalizadas $X_{\alpha,n} \equiv -\partial E_n / \partial x_\alpha$,

$$dE_n = -\sum_\alpha X_{\alpha,n} dx_\alpha = dW_n$$

com dW_n o trabalho realizado sobre o sistema de deformá-lo, por meio das variações dos x_α 's, quando este se encontra no estado com energia E_n .

Então,

$$\begin{aligned}\sum_n p_n dE_n &= \sum_n p_n \left(-\sum_\alpha X_{\alpha,n} dx_\alpha \right) = -\sum_\alpha \left(\sum_n p_n X_{\alpha,n} \right) dx_\alpha = \\ &= -\sum_\alpha \overline{X_{\alpha,n}} dx_\alpha \equiv -\sum_\alpha X_\alpha dx_\alpha\end{aligned}$$

com X_α a força generalizada macroscópica conjugada a x_α .

Alternativamente,

$$\sum_n p_n dE_n = \sum_n p_n \left(-\sum_\alpha X_{\alpha,n} dx_\alpha \right) = \sum_n p_n dW_n = dW_n \equiv dW$$

com dW o trabalho macroscópico realizado sobre o sistema.

Obviamente que se tem

$$dW = -\sum_\alpha X_\alpha dx_\alpha$$

Por exemplo, se $X_\alpha \equiv V$, então $X_\alpha \equiv P$ e $\delta W = -P dV$, com já sabermos da Termodinâmica.

Tem-se, assim,

$$dE = \sum_n E_n dp_n + \delta W$$

e que, comparando com a 1.ª lei

$$dE = \delta Q + \delta W,$$

resulta em

$$\delta Q = \sum_n E_n dp_n !$$

São estas as interpretações microscópicas / estatísticas de calor e trabalho.

O calor, $\delta Q = \sum_n E_n dp_n$, é a contribuição para a variação da energia interna do sistema que resulta da variação na ocupação dos diferentes estados (i.e., os sistemas no "ensemble" redistribuem-se

pelos diferentes estados sem que a energia destes varie).

O trabalho, $dW = \sum_n p_n dE_n$, é a contribuição para a variação da energia interna do sistema que resulta da variação das energias dos estados (por se terem variado os parâmetros externos de que aquelas energias dependem, sem alterações nas ocupações dos estados). As variações nos parâmetros externos do sistema correspondem à uma deformação, para o que, obviamente, é necessário realizar trabalho.

DEPENDÊNCIA DO NÚMERO DE ESTADOS ACESSÍVEIS NOS PARÂMETROS EXTERNOS

Até agora, estudamos apenas a dependência de Ω na energia E , mas, de forma geral, Ω depende também dos parâmetros externos x_α .
Ou seja,

$$\underline{\Omega = \Omega(E, x_\alpha)}$$

donde

$$\underline{d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dE + \sum_\alpha \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} dx_\alpha}$$

ou, multiplicando por k_B ,

$$\underline{d\mathcal{S} = \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial E} \right)_{x_\alpha} dE + \sum_\alpha \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial x_\alpha} \right)_E dx_\alpha}$$

ou ainda

$$\underline{d\mathcal{S} = \frac{1}{T} dE + \sum_\alpha \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial x_\alpha} \right)_E dx_\alpha}$$

Então,

$$dE = T dS - T \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial S}{\partial x_{\alpha}} \right)_E dx_{\alpha}$$

Mas, da 1.ª Lei,

$$dE = T dS - \sum_{\alpha} X_{\alpha} dx_{\alpha}$$

$$\underbrace{\quad}_{dQ} \quad \underbrace{\quad}_{dW}$$

donde, sendo os dx_{α} 's arbitrários,

$$X_{\alpha} = T \left(\frac{\partial S}{\partial x_{\alpha}} \right)_E$$

ou

$$X_{\alpha} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_{\alpha}}$$

Por exemplo, se $\chi_\alpha \equiv V$ e $\chi_\alpha \equiv P$,

$$\underline{P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}} \quad \text{ou} \quad \underline{P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E}$$

e

$$\underline{dE = T dS - P dV}$$

Resumindo, fazendo $\chi_\alpha \equiv V$ e com $\Omega \equiv \Omega(E, V)$

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

ou

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V$$

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}$$

ou

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

A primeira equação corresponde a ter-se, mesmo que só implicitamente, $T \equiv T(E, V)$ o que, invertendo, dá a energia do sistema em função de T e V : $E \equiv E(T, V)$. A segunda equação é da forma $P \equiv P[T, V, E(T, V)] \equiv P(T, V)$, ou seja, dá a equação de estado.

Concluindo, conhecido $\Omega(E, V)$ tem-se, por simples derivação, acesso à energia do sistema e à equação de estado. Por outras palavras, tem-se acesso à termodinâmica do sistema.

GÁS IDEAL CLÁSSICO

Tendo-se

$$\underline{\Omega(E, V) = B V^N \chi(E)}$$

ou

$$\underline{\ln \Omega(E, V) = \text{cte.} + N \ln V + \ln \chi(E)}$$

Daqui resulta

$$\underline{\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{\partial \ln \chi(E)}{\partial E} \Rightarrow \boxed{E \equiv E(T)}}$$

ou seja, a energia interna de um gás ideal só depende da temperatura (i.e., não depende do volume).

Além disso,

$$\underline{P = k_B T \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V} \Rightarrow \boxed{PV = N k_B T}}$$

Tratando-se de um gás ideal monoatômico

$$\underline{\chi(E) \propto E^{3N/2}}$$

donde

$$\underline{\frac{1}{k_B T} = \frac{3N}{2} \frac{\partial \ln E}{\partial E} = \frac{3N}{2} \frac{1}{E} \implies E = \frac{3}{2} N k_B T}$$

→ Condições gerais de equilíbrio para sistemas macroscópicos que interagem entre si

Considerem-se, então, dois sistemas que podem interagir entre si de forma generalizada (podendo trocar calor e/ou trabalho).
Tem-se

$$\underline{E_1 + E_2 = E^{(0)} = \text{cte}}$$

e, para sistemas em que $\lambda_\alpha = V$,

$$\underline{V_1 + V_2 = V^{(0)} = \text{cte.}}$$

Então,

$$\underline{\Omega^{(0)}(E_1, V_1) = \Omega_1(E_1, V_1) \Omega_2(E_2, V_2)}$$

e

$$\underline{d \ln \Omega^{(0)} = d \ln \Omega_1 + d \ln \Omega_2}$$

Para cada um dos sistemas

$$d \ln \Omega_i = \frac{\partial \ln \Omega_i}{\partial E_i} dE_i + \frac{\partial \ln \Omega_i}{\partial V_i} dV_i = \beta_i dE_i + \beta_i P_i dV_i$$

Com $dE_2 = -dE_1$ e $dV_2 = -dV_1$, vem

$$d \ln \Omega^{(0)} = (\beta_1 - \beta_2) dE_1 + (\beta_1 P_1 - \beta_2 P_2) dV_1$$

A situação final de equilíbrio corresponde a maximizar $\ln \Omega^{(0)}$,
donde

$$d \ln \Omega^{(0)} = 0 \Rightarrow (\beta_1 - \beta_2) dE_1 + (\beta_1 P_1 - \beta_2 P_2) dV_1 = 0$$

Como esta relação tem de ser verificada para todo e qualquer dE_1 e
todo e qualquer dV_1 , a única solução possível é:

$$\beta_1 = \beta_2$$
$$\beta_1 P_1 = \beta_2 P_2$$



$$T_1 = T_2$$
$$P_1 = P_2$$

equilíbrio térmico

equilíbrio mecânico