



UNICAMP

Instituto de Química da UNICAMP

2^a e 3^a Leis da Termodinâmica

Candidato: Raphael Nagao

Estrutura da Aula

A) Definições e enunciados

- A1) Ciclo e teorema de Carnot;
- A2) Função de estado: Entropia;
- A3) 2ª Lei da Termodinâmica;
- A4) Descrição em termos de Forças e Fluxos;
- A5) 3ª Lei da Termodinâmica;

B) Abordagem estatística

- B1) Equação de Boltzmann;
- B2) Ensemble grande-canônico;

C) Entropia e relações

- C1) Entropia nas reações químicas: Afinidade;
- C2) Princípio de Le Châtelier-Braun;
- C3) Relações termodinâmicas;
- C4) Princípios extremos;
- C5) Transformada de Legendre;
- C6) Teoria de estabilidade de Gibbs e flutuações;

D) Pontos importantes da aula

Bibliografia

A) Livro texto

1. KONDEPUDI, D.; PRIGOGINE, I. **Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures**. Chichester: John Wiley & Sons, 1998.

B) Livros complementares

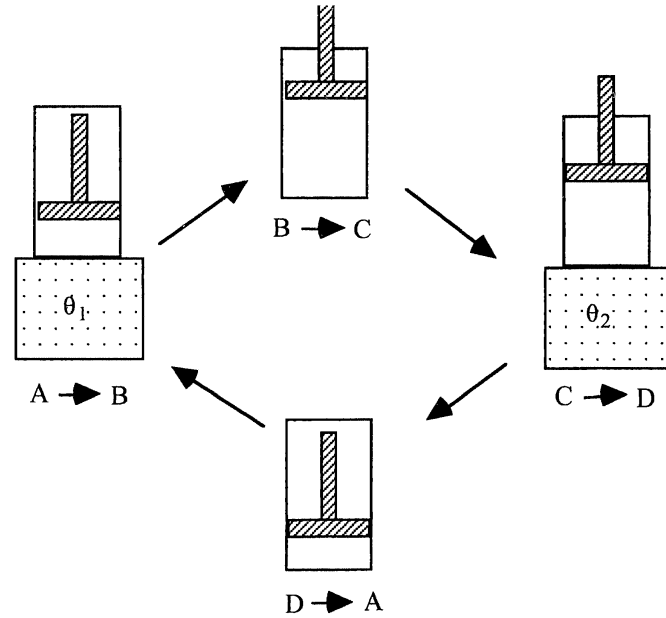
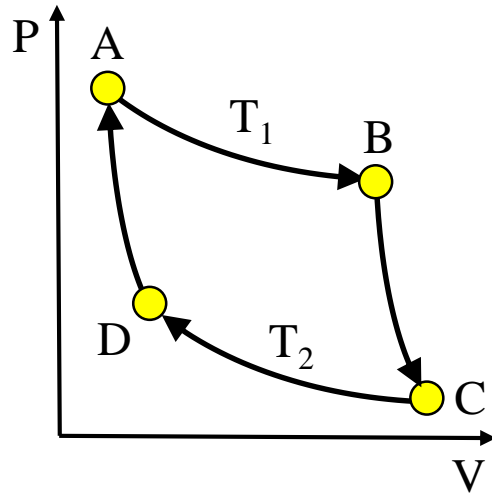
2. CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. New York: Wiley, 1985.
3. MCQUARRIE, D. A. **Statistical Mechanics**. New York: Harper & Row, 1976.

C) Livros auxiliares

4. MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. Sausalito, Calif: University Science Books, 1997.
5. BERRY, R. S.; RICE, S. A.; ROSS, J. **Physical Chemistry**. New York: Wiley, 1980.
6. LEWIS, G. N.; RANDALL, M. **Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances**. New York and London: McGraw-Hill, 1923.

A) Definições e enunciados

A1) Ciclo e teorema de Carnot



Processos isotérmicos nas Etapas: A → B e C → D

$$W_{ETP} = - \int_{V_I}^{V_F} \frac{NRT_{ETP}}{V} dV \Leftrightarrow W_{ETP} = NRT_{ETP} \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right)$$

*Equação de estado para
um gás ideal
 $PV = NRT$*

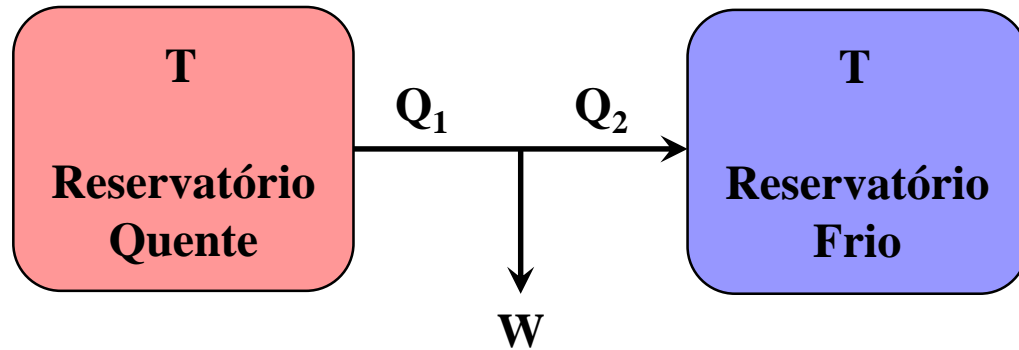
Processos adiabáticos nas Etapas: B → C e D → A

$$W_{ETP} = - \int_{V_I}^{V_F} \frac{P_I V_I^\gamma}{V^\gamma} dV = \frac{P_F V_F^\gamma V_F^{1-\gamma} - P_I V_I^\gamma V_I^{1-\gamma}}{1-\gamma} = \frac{NR(T_1 - T_2)}{1-\gamma}; \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

A2) Função de estado: Entropia

Portanto, a eficiência do ciclo reversível pode ser escrito como:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$



Teorema de Carnot: “a eficiência de uma máquina térmica reversível é uma função apenas das temperaturas dos reservatórios; ela independe das propriedades dos materiais. Seu valor é o máximo obtido.”

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \Leftrightarrow \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

função de estado:

$$S \equiv S(T, V, N_k) \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

$$S(\lambda T, \lambda V, \lambda N_k) = \lambda S(T, V, N_k)$$

$$\frac{Q_2(i)}{T_2} < \frac{Q_1}{T_1} \Leftrightarrow \oint \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\oint dS = \oint \frac{d_e Q}{T} = 0$$

reversível

$$\oint dS = 0; \oint \frac{d_i Q}{T} < 0$$

irreversível

Conceito de Entropia

Desigualdade de Clausius: $\oint dS \leq 0$

$$N = S - S_0 - \int \frac{dQ}{T} > 0$$

Calor não compensado (N)

A3) 2ª Lei da Termodinâmica

“Estabelece que não há nenhum sistema que proceda sobre um ciclo cujo calor absorvido seja totalmente convertido em trabalho. Parte deste calor sempre induz o aumento da entropia do exterior.”

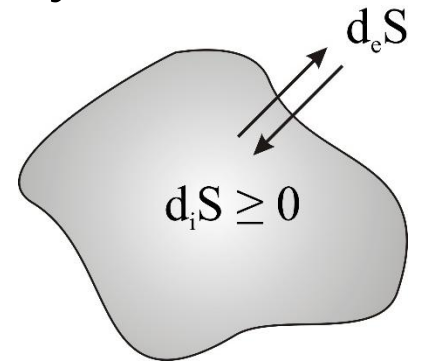
“Processos irreversíveis distinguem o passado do futuro. Há uma direção no tempo, uma quebra de simetria.”

Notação de Prigogine: $dS = d_eS + d_iS$

$$\oint dS = \oint d_eS + \oint d_iS = 0$$

$$\oint d_eS \leq 0$$

$$\oint d_iS \geq 0$$



Isolado $\begin{cases} d_eS = 0 \\ d_iS \geq 0 \end{cases}$

Fechado $\begin{cases} d_eS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + PdV}{T} \\ d_iS \geq 0 \end{cases}$

Aberto $\begin{cases} d_eS = \frac{dU + PdV}{T} + (d_eS)_m \\ d_iS \geq 0 \end{cases}$

A4) Descrição em termos de Forças e Fluxos

Varição de entropia em termos de Forças (F) e Fluxos (J) termodinâmicos,

$$d_i S = \sum_k F_k dX_k \geq 0$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k F_k J_k \geq 0; \quad J_k = \frac{dX_k}{dt}$$

Um processo reversível em um sistema aberto resulta,

no equilíbrio (reversibilidade)

$$\begin{cases} dU = dQ + dW \\ dS = d_e S + d_i S \end{cases}$$

$$d_i S = 0$$

portanto,

$$dS = d_e S = \frac{dU + PdV}{T} - \sum_k \mu_k dN_k$$

1ª e 2ª Leis da Termodinâmica

$$dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dN_k$$

Eficiência no ciclo de Carnot fornece uma escala de temperatura,

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$T_2 \rightarrow 0 \Rightarrow \eta \rightarrow 1 \Rightarrow S \rightarrow 0$$

A3) 3ª Lei da Termodinâmica

“Estabelece que estando o reservatório frio na temperatura ZERO, a entropia do sistema quimicamente homogêneo será NULA. (i.e. um ciclo de Carnot com eficiência máxima)”

Teorema de Nernst

B) Abordagem estatística

3ª Lei e a eq. de Boltzmann provêm valores absolutos de S,

B1) Equação de Boltzmann

$$S = k_B \ln W$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Indica o número de modos de ter o sistema a_j (distinguíveis) no estado j ,

$$W = \frac{A!}{\prod_j a_j!} \text{ em que, } A = \sum_j a_j$$

Interpretar a entropia do macroestado do sistema em termos dos microestados,

“Em um sistema isolado, se W é máximo (estado mais provável) S também é máximo (estado de equilíbrio)”

A entropia para um ensemble é,

$$S = k_B \ln \frac{A!}{\prod_j a_j!} = k_B \ln A! - k_B \ln \left(\prod_j a_j! \right) = k_B \ln A! - k_B \sum_j \ln a_j!$$

Pela aproximação de Stirling, temos:

$$S = k_B (A \ln A - A) - k_B \left(\sum_j a_j \ln a_j + \sum_j a_j \right)$$

$$S = k_B (A \ln A) - k_B A - k_B \sum_j a_j \ln a_j + k_B A$$

Finalmente, pode-se escrever,

$$S = k_B (A \ln A) - k_B \sum_j a_j \ln a_j$$

Sabendo-se que a probabilidade de achar a_j no estado j é dado por:

$$p_j = \frac{a_j}{A}$$

$$S = k_B(A \ln A) - k_B \sum_j (A p_j) \ln(A p_j)$$

Expandindo o logaritmo natural,

$$S = k_B(A \ln A) - k_B \sum_j (A p_j) \ln p_j - k_B \sum_j (A p_j) \ln A$$

Utilizando a relação:

$$\sum_j (A p_j) \ln A = A \ln A \sum_j p_j = A \ln A; \quad \text{já que, } \sum_j p_j = 1$$

Finalmente, pode-se escrever,

$$\bar{S} = \frac{S}{A} = -k_B \sum_j p_j \ln p_j$$

$$p_j = 0 \Rightarrow \bar{S} = 0 \text{ (3ª Lei)}$$

$$p_j = p_{1, \dots, n} \Rightarrow \bar{S}_{\text{máx}} \text{ (equilíbrio)}$$

“Ainda assim é difícil de visualizar a entropia (variável termodinâmica não-mecânica) em nível molecular. Vamos expressar a entropia em termos das contribuições físicas que a descreve”

B2) Ensemble grande-canônico

Dada as seguintes restrições:

$$A = \sum_N \sum_j a_{Nj}$$

$$\bar{E} = \sum_N \sum_j E_{Nj} p_{Nj}$$

$$\bar{N} = \sum_N \sum_j N p_{Nj}$$

é possível obter a função de partição para um ensemble grande-canônico.

$$\Xi = \sum_N \sum_j e^{-\gamma N} e^{-\beta E_{Nj}}$$

V, T, μ	V, T, μ	V, T, μ
V, T, μ	V, T, μ	V, T, μ
V, T, μ	V, T, μ	V, T, μ

Pela diferenciação total,

$$d \ln \Xi = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) d\beta + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \gamma} \right) d\gamma + \sum_N \sum_j \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial E_{Nj}} \right) dE_{Nj} + \sum_N \sum_j \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial N} \right) dN$$

Expandindo cada termo,

$$\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) d\beta = \sum_N \sum_j \frac{1}{\Xi} (-E_{Nj}) e^{-\gamma N} e^{-\beta E_{Nj}} d\beta = \sum_N \sum_j (-E_{Nj} p_{Nj}) d\beta = -\bar{E} d\beta$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \gamma} \right) d\gamma = \sum_N \sum_j \frac{1}{\Xi} (-N) e^{-\gamma N} e^{-\beta E_{Nj}} d\gamma = \sum_N \sum_j (-N p_{Nj}) d\gamma = -\bar{N} d\gamma$$

Os termos restantes são,

$$\sum_N \sum_j \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial E_{N_j}} \right) dE_{N_j} = \sum_N \sum_j \frac{1}{\Xi} (-\beta) e^{-\gamma N} e^{-\beta E_{N_j}} dE_{N_j} = -\beta \sum_N \sum_j p_{N_j} dE_{N_j} = \beta \bar{P} dV$$

$$\sum_N \sum_j \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial N} \right) dN = \sum_N \sum_j \frac{1}{\Xi} (-\gamma) e^{-\gamma N} e^{-\beta E_{N_j}} dN = -\gamma \sum_N \sum_j p_{N_j} dN = 0$$

Finalmente, pode-se escrever,

$$d \ln \Xi = -\bar{E} d\beta - \bar{N} d\gamma + \beta \bar{P} dV$$

Define-se uma função f , tal que,

$$f = \ln \Xi + \beta \bar{E} + \gamma \bar{N} \Rightarrow k_B df = k_B (d \ln \Xi + \beta d\bar{E} + \bar{E} d\beta + \gamma d\bar{N} + \bar{N} d\gamma)$$

Portanto,

$$k_B df = k_B (\beta \bar{P} dV + \beta d\bar{E} + \gamma d\bar{N}) \Leftrightarrow k_B df = \frac{\bar{P} dV}{T} + \frac{d\bar{E}}{T} + k_B \gamma d\bar{N}$$

Pela conservação de energia,

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

Definimos a entropia do sistema como,

$$\bar{S} = k_B (\ln \Xi + \beta \bar{E} + \gamma \bar{N})$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \gamma = -\frac{\mu}{k_B T}$$

Dada a definição de entropia, pode-se escrever,

$$\frac{\bar{S}}{k_B} = \ln \Xi + \beta \bar{E} + \gamma \bar{N} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\bar{S}}{k_B} = \ln \Xi + \beta \sum_N \sum_j E_{Nj} p_{Nj} + \gamma \sum_N \sum_j N p_{Nj}$$

Sabendo-se que,

$$p_{Nj} = \frac{a_{Nj}}{A} \quad \Rightarrow \quad \frac{\bar{S}}{k_B} = \ln \Xi + \beta \sum_N \sum_j E_{Nj} \left(\frac{a_{Nj}}{A} \right) + \gamma \sum_N \sum_j N \left(\frac{a_{Nj}}{A} \right)$$

Logo,

$$\frac{\bar{S}}{k_B} = \ln \Xi + \frac{1}{A} \sum_N \sum_j \left(\beta E_{Nj} + \gamma N \right) a_{Nj}$$

Lembrando que,

$$\frac{a_{Nj}}{A} = \frac{e^{-\gamma N} e^{-\beta E_{Nj}}}{\Xi} \quad \Leftrightarrow \quad \ln a_{Nj} = \ln A - \left(\beta E_{Nj} + \gamma N \right) - \ln \Xi$$

Substituindo na expressão geral,

$$\frac{\bar{S}}{k_B} = \ln \Xi + \frac{1}{A} \sum_N \sum_j \left(\ln A - \ln \Xi - \ln a_{Nj} \right) a_{Nj}$$

Distribuindo os somatórios,

$$\frac{\bar{S}}{k_B} = \ln \Xi + \frac{\ln A}{A} \sum_N \sum_j a_{Nj} - \frac{\ln \Xi}{A} \sum_N \sum_j a_{Nj} - \frac{1}{A} \sum_N \sum_j a_{Nj} \ln a_{Nj}$$

E lembrando da relação,

$$A = \sum_N \sum_j a_{Nj} \Rightarrow \frac{\bar{S}}{k_B} = \ln \Xi + \frac{\ln A}{A} A - \frac{\ln \Xi}{A} A - \frac{1}{A} \sum_N \sum_j a_{Nj} \ln a_{Nj} = \ln A - \frac{1}{A} \sum_N \sum_j a_{Nj} \ln a_{Nj}$$

Podemos obter a entropia do sistema,

$$\bar{S} = \frac{S_T}{A} \Rightarrow S_T = k_B \left(A \ln A - \sum_N \sum_j a_{Nj} \ln a_{Nj} \right)$$

Sabendo-se que,

$$\ln W = A \ln A - \sum_N \sum_j a_{Nj} \ln a_{Nj}$$

em que,

$$W = \frac{A!}{\prod_N \prod_j a_{Nj}!}$$

Finalmente retornamos a equação de Boltzmann,

$$S = k_B \ln W$$

C) Entropia e relações

C1) Entropia nas reações químicas: Afinidade

Termodinâmica Gibbsiana: $dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dN_k$

Pode-se considerar as contribuições: $dN_k = d_e N_k + d_i N_k$

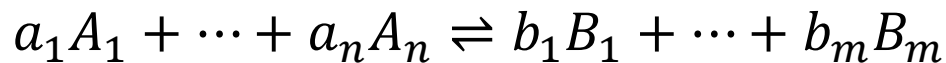
Theóphile De Donder considerou o calor não-compensado de Clausius como:

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_k d_i N_k \geq 0$$

Assim, a troca de matéria e energia com as vizinhanças pode ser escrita como:

$$d_e S = \frac{dU + PdV}{T} - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k d_e N_k$$

Para uma reação genérica,



Extensão da reação (ξ)

$$\frac{dN_{A_n}}{-a_n} = \frac{dN_{B_m}}{+b_m} = d\xi$$

Afinidade (De Donder)

$$A = \sum_k^n \mu_{A_k} a_{A_k} - \sum_k^m \mu_{B_k} b_{B_k}$$

É mais conveniente escrever em termos da extensão da reação,

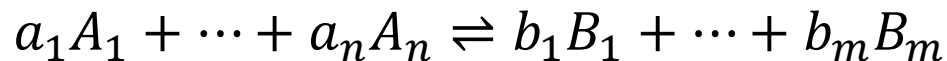
$$d_i S = \sum_k \frac{A_k}{T} d\xi_k \geq 0$$

$$d_e S = \frac{dU + PdV}{T} + \sum_k \frac{A_k}{T} d\xi_k$$

A produção de entropia mediante processos irreversíveis é dada por,

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k \frac{A_k}{T} \frac{d\xi_k}{dt} \geq 0$$

C2) Princípio de Le-Chatelier-Braun



$$A_k \left(\frac{d\xi_k}{dt} \right) \geq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{d\xi_k}{dt} \right) < 0 \Rightarrow A < 0 \quad (\text{esquerda}) \\ \left(\frac{d\xi_k}{dt} \right) > 0 \Rightarrow A > 0 \quad (\text{direita}) \end{array} \right.$$

$$A = 0 \Rightarrow d_i S = 0 \\ (\text{equilíbrio})$$

C3) Relações Termodinâmicas

$$TdS = dU + PdV - \sum_k \mu_k dN_k$$

Pela diferenciação total em dU , temos,

$$TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, N_k} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N_k} dV + \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial N_k}\right)_{V, T, N_{j \neq k}} dN_k + PdV - \sum_k \mu_k dN_k$$

Pode-se escrever,

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, N_k} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N_k} + P \right] dV + \frac{1}{T} \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial N_k}\right)_{V, T, N_{j \neq k}} dN_k - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k dN_k$$

Pela diferenciação total em dS , sabendo-se que $S = S(T, V, N_k)$

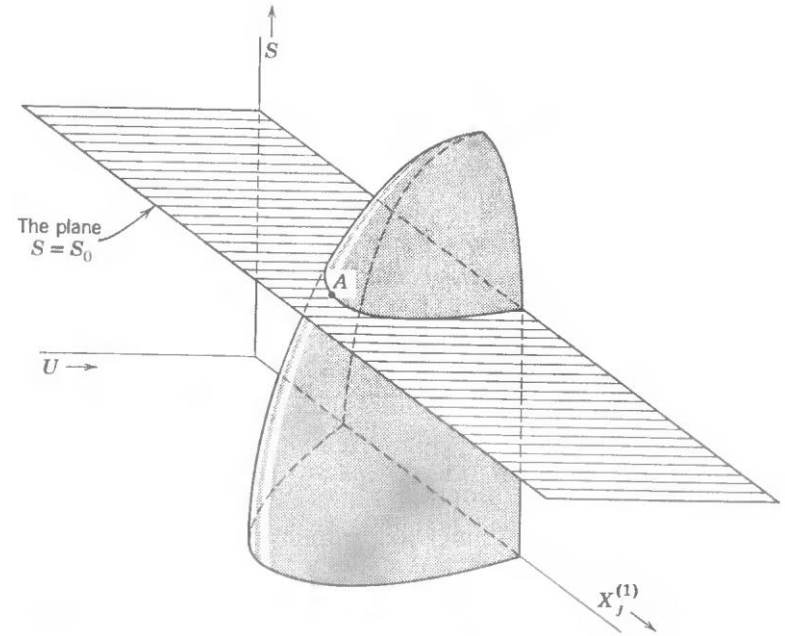
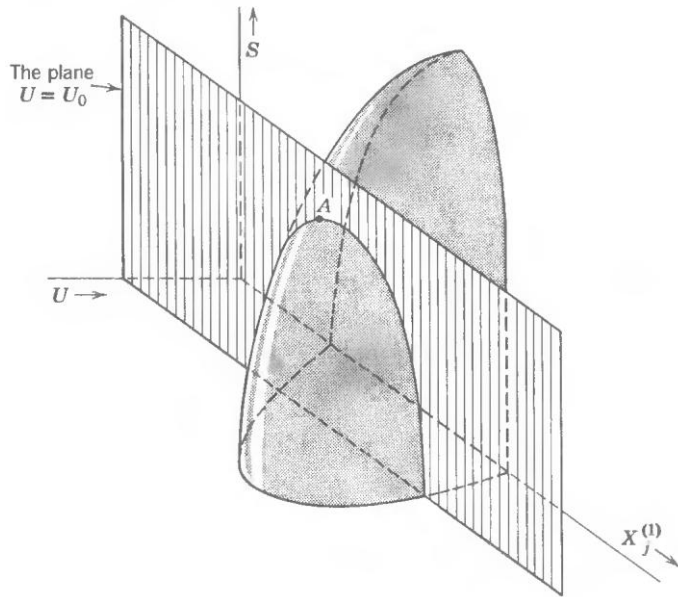
$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, N_k} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N_k} dV + \sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial N_k}\right)_{V, T, N_{j \neq k}} dN_k$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N_k} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N_k} + P \right]$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_k}\right)_{V, T, N_{j \neq k}} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N_k}\right)_{V, T, N_{j \neq k}} - \mu_k \right]$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, N_k} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, N_k} = \frac{C_V}{T}$$

C4) Princípios Extremos



No ponto de máximo para U constante: $\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0$ e $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0$

Define-se uma função,

$$\varphi \equiv \varphi(U, X) = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S$$

Diferenciação total para uma função de estado,

$$d\varphi = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial U}\right)_X dU + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial X}\right)_U dX$$

Deriva-se os dois lados da equação por $(\partial/\partial X)_S$

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial X}\right)_U \quad \text{em que, } \varphi = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S$$

Pode-se escrever,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \varphi \left(\frac{\partial\varphi}{\partial U}\right)_X + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial X}\right)_U \quad \text{no ponto de mínimo, } \varphi = 0$$

Sabendo-se que,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \left[\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S\right]_U = \left\{ \frac{\partial}{\partial X} \left[- \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X \right] \right\}_U$$

Logo,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U - \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X \partial S}\right)_X$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U$$

“Indissociabilidade entre o máximo de entropia e o mínimo de energia”

Extremização da Entropia

Em reações químicas (T e P ctes), $G \equiv H - TS \Leftrightarrow G = U + PV - TS$

Logo, $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

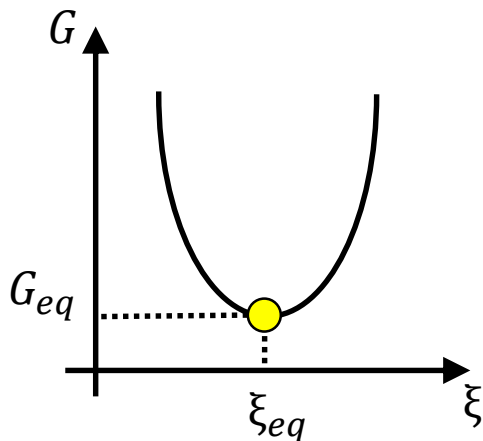
$$dG = Td_eS - PdV + PdV - Td_iS - Td_eS \Leftrightarrow dG = Td_iS \leq 0$$

Pode-se escrever,

$$\frac{dG}{dt} = -T \frac{d_iS}{dt} \leq 0$$

Lembrando que em uma reação química,

$$\frac{d_iS}{dt} = \sum_k \frac{A_k}{T} \frac{d\xi_k}{dt} \geq 0 \Rightarrow dG = - \sum_k A_k d\xi_k \Leftrightarrow -A_k = \left(\frac{dG}{d\xi_k} \right)_{P,T}$$



“À medida que a reação procede, os processos irreversíveis presentes no sistema agem a fim de diminuir a energia livre de Gibbs.”

C5) Transformadas de Legendre

Função de Massieu: $J \equiv J(T, V) \Rightarrow J = S - \frac{U}{T}$

Derivando a expressão para T e V constante,

$$dJ = d_e S + d_i S - \left[\frac{dU}{T} + d \left(\frac{1}{T} \right) U \right] \Rightarrow dJ = d_e S + d_i S - \frac{T d_e S}{T} \Leftrightarrow$$
$$dJ = d_i S \geq 0$$

Função de Planck: $\Psi \equiv \Psi(T, P) \Rightarrow \Psi = -\frac{G}{T}$

Derivando a expressão para T e P constante,

$$d\Psi = - \left[\frac{dG}{T} + d \left(\frac{1}{T} \right) G \right] \Rightarrow d\Psi = -\frac{1}{T} (T d_e S - P dV + P dV - T d_i S - T d_e S) \Leftrightarrow$$
$$d\Psi = d_i S \geq 0$$

C6) Teorema de estabilidade de Gibbs e flutuações

Expansão em série de Taylor, $S = S_{eq} + \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S + \dots$

Em uma reação química,

$$S - S_{eq} = \Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{U,V} \delta \xi + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} \right)_{U,V} (\delta \xi)^2$$

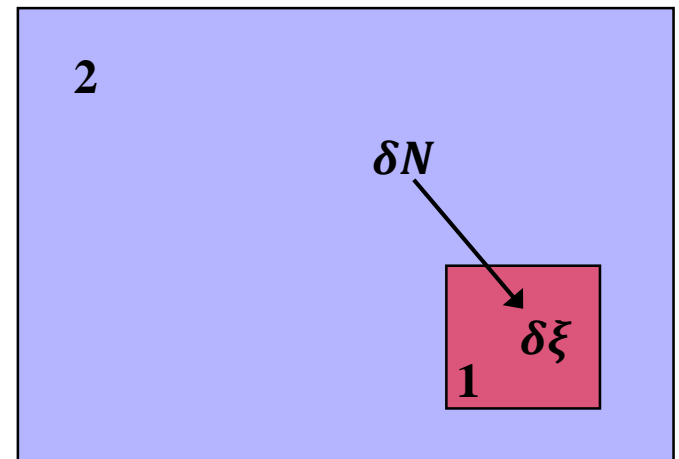
Pode-se escrever,

$$\Delta S = \left(\frac{A}{T} \right)_{eq} \delta \xi + \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} (\delta \xi)^2 \Rightarrow \frac{1}{2} \delta^2 S = \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} (\delta \xi)^2 < 0$$

Condição de Estabilidade: $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} < 0$

Finalmente temos,

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \sum_{i,j} \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} \delta \xi_i \delta \xi_j < 0$$



Para flutuações em termos de difusão,

$$\Delta S = \sum_k \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_{1k}} \right) \delta N_{1k} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_{2k}} \right) \delta N_{2k} \right] \\ + \sum_{i,j} \left[\left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial N_{1i} \partial N_{1j}} \right) \frac{\delta N_{1i} \delta N_{1j}}{2} + \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial N_{2i} \partial N_{2j}} \right) \frac{\delta N_{2i} \delta N_{2j}}{2} \right] + \dots$$

Relembrando da relação,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{V,T,N_{j \neq k}} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V,T,N_{j \neq k}} - \mu_k \right]$$

No equilíbrio,

$$\delta S = \sum_k \left[\left(-\frac{\mu_{1k}}{T} \right) \delta N_{1k} + \left(-\frac{\mu_{2k}}{T} \right) \delta N_{2k} \right] = 0$$

Logo,

$$\frac{1}{T} \sum_k \mu_{1k} \delta N_{1k} = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_{2k} \delta N_{2k} \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu_{1k} = \mu_{2k} \\ \delta N_{1k} = -\delta N_{2k} = \delta N_k \end{array} \right.$$

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \sum_{i,j} \left[\left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial N_{1i} \partial N_{1j}} \right) \frac{\delta N_{1i} \delta N_{1j}}{2} + \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial N_{2i} \partial N_{2j}} \right) \frac{\delta N_{2i} \delta N_{2j}}{2} \right] < 0$$

Substituindo,

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \sum_{i,j} \left[\left[\frac{\partial}{\partial N_j} \left(-\frac{\mu_{1i}}{T} \right) \right] \frac{\delta N_i \delta N_j}{2} + \left[\frac{\partial}{\partial N_j} \left(-\frac{\mu_{2i}}{T} \right) \right] \frac{\delta N_i \delta N_j}{2} \right] < 0$$

Pode-se escrever,

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = - \sum_{i,j} \left[\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{1i}}{T} + \frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{2i}}{T} \right] \frac{\delta N_i \delta N_j}{2} < 0$$

Temos que,

$$\left(\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{1i}}{T} \right) \gg \left(\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{2i}}{T} \right)$$

$$\delta^2 S = - \sum_{i,j} \left(\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{1i}}{T} \right) \delta N_i \delta N_j < 0$$



$$\delta N_k = \nu_k \delta \xi_k$$

$$\delta^2 S = \sum_{i,j} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} \delta \xi_i \delta \xi_j < 0$$

Teorema de Duhem-Jouguet: “o sistema que é estável frente à difusão, também é estável frente às reações químicas.”

Fenômenos críticos em soluções binárias

Em uma mistura binária, temos:

$$\mu_{11}(\delta N_1)^2 + \mu_{22}(\delta N_2)^2 + \mu_{21}\delta N_1\delta N_2 + \mu_{12}\delta N_1\delta N_2 > 0$$

A condição de estabilidade assegura que,

$$M = \begin{bmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{cases} \mu_{11} > 0 \text{ e } \mu_{22} > 0 \\ \mu_{11}\mu_{22} - \mu_{21}\mu_{12} > 0 \end{cases}$$

Considerando uma solução estritamente regular,

$$\mu_1(P, T) = \mu_1^0(P, T) + RT \ln x_1 + \alpha x_2^2$$

$$\mu_2(P, T) = \mu_2^0(P, T) + RT \ln x_2 + \alpha x_1^2$$

Pelo critério de estabilidade, $\mu_{11} > 0 \Leftrightarrow \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}$

$$\frac{\partial}{\partial N_1} \mu_1(P, T) = \frac{\partial}{\partial N_1} (\mu_1^0(P, T) + RT \ln x_1 + \alpha x_2^2)$$

Ou seja,

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} = \frac{\partial \mu_1^0}{\partial N_1} + \frac{RT \partial \ln x_1}{\partial N_1} + \frac{\partial [\alpha(1 - x_1)^2]}{\partial N_1} > 0$$

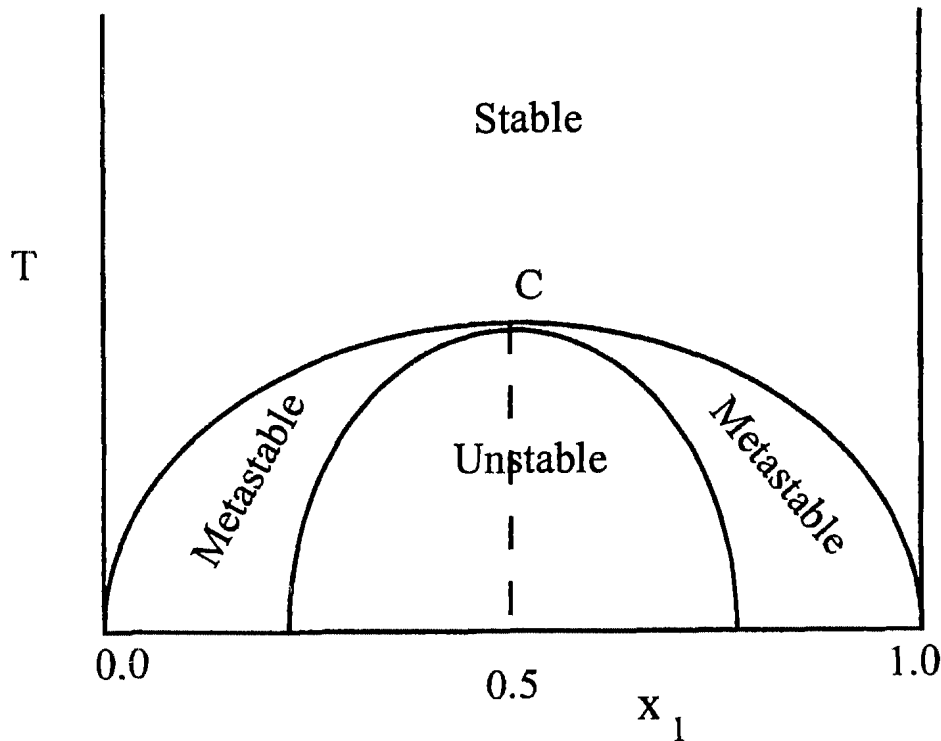
Pode-se escrever,

$$\frac{RT \partial \ln x_1}{N \partial x_1} + \frac{\alpha \partial [(1 - x_1)^2]}{N \partial x_1} = \frac{1}{N} \left[\frac{RT}{x_1} - 2\alpha(1 - x_1) \right] > 0$$

Finalmente,

$$\left(\frac{x_1}{2\alpha} \right) \frac{RT}{x_1} - \left(\frac{x_1}{2\alpha} \right) 2\alpha(1 - x_1) > 0 \iff \boxed{\frac{RT}{2\alpha} - x_1(1 - x_1) > 0}$$

$$\boxed{T = \frac{2\alpha}{R} x_1(1 - x_1)}$$



Soluções Miscíveis

Acima de $T_c = \frac{\alpha}{2R}$ para $x_{1,c} = \frac{1}{2}$

Soluções Separadas

Abaixo de $T_c = \frac{\alpha}{2R}$ para $x_{1,c} = \frac{1}{2}$

D) Pontos importantes da aula

- 2ª Lei da Termodinâmica: *aumento da entropia do universo*;
- 3ª Lei da Termodinâmica: *entropia nula no zero absoluto*;
- O sistema tende ao equilíbrio (*i.e. estado mais provável*) quando a entropia atinge o valor *máximo*;
- A aproximação do equilíbrio segue a *extremização* de um potencial termodinâmico;
- Em reações químicas a *afinidade* tende à zero, igualando dos potenciais químicos;
- Quando há a presença de flutuações e perturbações, os processos irreversíveis *restauram* o estado de equilíbrio, *aumentando a entropia*;