

# Termodinâmica

## Aula 16 — Princípios de extremização e estabilidade do estado de equilíbrio

Prof. Diego J. Raposo

Universidade de Pernambuco, Escola Politécnica de Pernambuco (UPE-POLI)

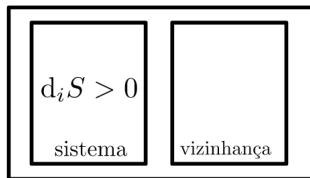
Semestre 2025.1

# Extremização de potenciais termodinâmicos

- ▶ A termodinâmica permite:
  - ▶ Indicar se processo de modificação é espontâneo ou não, e quantificar essa espontaneidade;
  - ▶ Excluir processos baseados na violação das leis;
  - ▶ Identificar, por possível caminho reversível, alterações do estado de equilíbrio inicial para um final.
- ▶ A espontaneidade de um processo é verificada de acordo com os **princípios de extremum** da termodinâmica. Neles se observa que os potenciais termodinâmicos são extremizados (vão a um máximo ou a um mínimo) no equilíbrio;
- ▶ Essa extremização indica se certa transformação é espontânea ou não, pela verificação do aumento ou diminuição dessas funções em diferentes situações (tipos de sistemas);
- ▶ Os princípios de extremização não são encontrados unicamente na termodinâmica, sendo enunciados na forma de princípios de ação mínima, onde a ação é definida para cada caso. Tais princípios norteiam a mecânica clássica, a óptica e a mecânica quântica.

# Entropia máxima

- ▶ Em um **sistema isolado** com energia constante e volume constante, a entropia tende a um máximo. Como não há entropia de troca, apenas a entropia devido a processos irreversíveis no sistema compõe a entropia total do sistema isolado. Assim:



$$dS = d_i S \geq 0$$

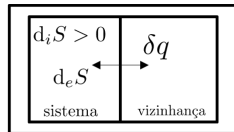
- ▶ Onde a igualdade está associada ao equilíbrio, e a desigualdade a um processo espontâneo. Portanto, a função entropia  $S(U, V)$  tende a um máximo:

$$[dS]_{U,V} \geq 0$$

## Energia interna mínima

- ▶ Para **sistemas fechados** onde a entropia é mantida constante (a partir de uma entropia de troca entre sistema e vizinhança), e o volume é também constante, temos que:

$$d_i S \geq 0, \quad d_e S = \delta q / T$$



- ▶ Como  $dS = d_i S + d_e S$  podemos isolar a entropia de troca:  $d_e S = dS - d_i S$ . Portanto, usando a equação fundamental:

$$dU = \delta q + \delta w = T d_e S - p dV = T dS - T d_i S - p dV$$

- ▶ Se o volume e a entropia são constantes:

$$dU = -T d_i S \leq 0$$

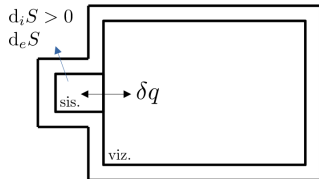
- ▶ Temos que o princípio de extremização para  $U(S, V)$  é:

$$[dU]_{S,V} \leq 0$$

# Energia de Helmholtz mínima

- ▶ Em sistemas fechados onde o volume e a temperatura (ao invés da entropia) são mantidos constantes, podemos usar a forma integral de  $A$  para deduzir:

$$A = U - TS \Rightarrow dA = dU - TdS - SdT$$



- ▶ Pode-se manter  $T$  constante através de um banho térmico (termostato): a vizinhança, com temperatura  $T$  e massa muito maior que a do sistema, interage com ele sem ter a temperatura perturbada;
- ▶ Usando a primeira lei,  $dU = \delta q - pdV$ :

$$dA = \delta q - pdV - TdS - SdT$$

## Energia de Helmholtz mínima

- ▶ Como  $dS = d_i S + d_e S$ , e  $\delta q = T d_e S$ :

$$dA = \cancel{\delta q} - p dV - T d_i S - \cancel{T d_e S} - S dT$$

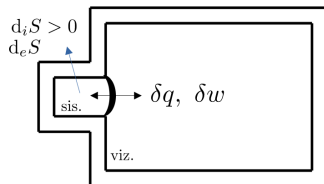
$$dA = -p dV - T d_i S - S dT$$

- ▶ Assumindo que  $T$  e  $V$  constantes,  $A(T, V)$  tende a um mínimo:

$$[dA]_{T,V} = -T d_i S \leq 0$$

# Energia de Gibbs mínima

- ▶ Já em sistemas fechados onde a temperatura e a pressão (ao invés do volume, desta vez controlada por uma vizinhança muito grande com pressão  $p$ , um barostato) são mantidos constantes;
- ▶ Aqui sistema e vizinhança podem trocar trabalho, logo a parede que os separa deve ser flexível;



## Energia de Gibbs mínima

- Usando as expressões para  $G$  e  $H$ :

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = \cancel{\delta q} - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp - Td_iS - \cancel{Td_eS} - SdT$$

$$dG = Vdp - Td_iS - SdT$$

- Como  $p$  e  $T$  são constantes,  $G(p, T)$  segue a seguinte extremização:

$$[dG]_{p,T} = -Td_iS \leq 0$$



# Entalpia mínima

- Caso estudemos sistemas fechados onde a entropia e a pressão são constantes (mais uma vez, a entropia é mantida pela troca de calor entre sistema e vizinhança), podemos deduzir que  $H(S, p)$  tende também a um mínimo:

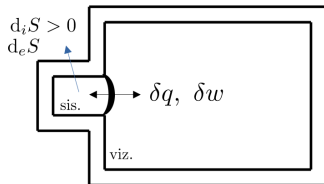
$$H = U + pV \Rightarrow dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dH = \delta q - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp$$

$$dH = Td_eS + Vdp = T(dS - d_iS) + Vdp$$

$$dH = TdS - Td_iS + Vdp$$

$$[dH]_{S,V} = -Td_iS \leq 0$$



# Resumo

- ▶ Vimos princípios de extremum para sistemas isolados e fechados sob diferentes regimes de troca de energia. Para sistemas abertos, barreiras permeáveis entre sistema e vizinhança e expressões envolvendo o potencial químico são necessárias;
- ▶ Em resumo, quando um processo viola essas tendências ele não é espontâneo, devendo-se usar energia para realizá-lo.

Função	Extremos
$S(U, V)$	$dS \geq 0$
$U(S, V)$	$dU \leq 0$
$A(T, V)$	$dA \leq 0$
$G(T, p)$	$dG \leq 0$
$H(S, p)$	$dH \leq 0$

# Equilíbrio e estabilidade

- ▶ A análise do estado de equilíbrio, mesmo confinada a processos quase estáticos, fornecem uma visão única da espontaneidade de processos onde a troca de energia e massa ocorrem;
- ▶ Vimos que a segunda lei permite definir funções extremizadas que diminuem em processos espontâneos. Ela também pode nos ajudar também a prever a direção desse fluxo de matéria e energia em processos reversíveis;
- ▶ Considere a formulação da entropia, segundo a qual a equação fundamental pode ser escrita como:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} - \frac{\mu dN}{T}$$

- Imaginemos um sistema A separado da vizinhança B por uma barreira adiabática, rígida e impermeável. Como as variáveis  $S$ ,  $U$ ,  $V$  e  $N$  são extensivas:

$$dS = \frac{dU_A}{T_A} + \frac{dU_B}{T_B} + \frac{p_A dV_A}{T_A} + \frac{p_B dV_B}{T_B} - \frac{\mu_A dN_A}{T_A} - \frac{\mu_B dN_B}{T_B}$$

- Assumindo que as variações em  $U$ ,  $V$  e  $N$  se devem à transferência de matéria e energia entre A e B apenas, caso permitamos que eles interajam (modificamos a barreira que os separa):

$$U_{\text{total}} = U_A + U_B = \text{cte.} \Rightarrow \delta U_A = -\delta U_B = \delta U$$

$$V_{\text{total}} = V_A + V_B = \text{cte.} \Rightarrow \delta V_A = -\delta V_B = \delta V$$

$$N_{\text{total}} = N_A + N_B = \text{cte.} \Rightarrow \delta N_A = -\delta N_B = \delta N$$

- Onde o símbolo  $\delta$  está sendo usado para se referir a uma flutuação no sistema a partir do seu estado de equilíbrio (não a diferencial inexata, como antes).

- ▶ Como resultado temos:

$$dS = \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \delta U + \left( \frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right) \delta V - \left( \frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B} \right) \delta N$$

- ▶ Já aplicamos a 1a. lei, pois sistema + vizinhança é um sistema compósito isolado. Para aplicar a 2a. lei estabelecemos que  $dS > 0$  refere-se a um processo espontâneo, e que  $dS = 0$  ocorre no estado de equilíbrio;
- ▶ Existem três tipos de equilíbrio implicados ao redor dessa flutuação (troca de massa/energia): térmico, mecânico e composicional. Vamos analisar cada caso, mas antes...

- ▶ ... dado que estamos estudando **flutuações ao redor do estado de equilíbrio**, para o qual a entropia deve ser a máxima com relação a alguma variável termodinâmica<sup>1</sup>, podemos expandir numa série de Taylor  $S$  ao redor do  $S_{\text{eq}}$ :

$$\Delta S = S - S_{\text{eq}} = \delta S + \delta^2 S/2 + \dots$$

- ▶ O primeiro termo depende de **flutuações de primeira ordem** nas variáveis  $U$ ,  $N$  e  $V$ , e é uma soma de forças ( $X_i = \partial S / \partial Y_i$  no equilíbrio) multiplicadas pelo deslocamento associado:

$$\delta S = \sum_i X_i dY_i = \sum_i \left( \frac{\partial S}{\partial Y_i} \right)_{\text{eq}} dY_i$$

$$\delta S = \sum_{\alpha=A,B} \left( \frac{\delta U_\alpha}{T_\alpha} + \frac{p_\alpha dV_\alpha}{T_\alpha} - \frac{\mu_\alpha dN_\alpha}{T_\alpha} \right)$$

- ▶ Esse é o termo que descrevemos antes.

---

<sup>1</sup>Não é o caso de  $U$ , pois a dependência entre  $U$  e  $S$  é monotônica, não côncava.

- ▶ Como sabemos, pela análise que fizemos sobre a formulação da entropia, as derivadas parciais da entropia estão relacionadas às forças:

$$\left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial U_{\alpha}}\right)_{\text{eq}} = \frac{1}{T_{\alpha}}$$

$$\left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial V_{\alpha}}\right)_{\text{eq}} = \frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}}$$

$$\left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial N_{\alpha}}\right)_{\text{eq}} = -\frac{\mu_{\alpha}}{T_{\alpha}}$$

- ▶ Deste modo os termos multiplicados por  $\delta U$ ,  $\delta V$  e  $\delta N$  são as diferenças entre as forças termodinâmicas do sistema e da vizinhança, uma força resultante associada ao deslocamento do equilíbrio.

- ▶ Já o segundo termo da expansão,  $\delta^2 S/2$ , está associado a **derivadas de segunda ordem**. Para simplificarmos a notação, definamos derivadas parciais no equilíbrio como:

$$S_{YY'}(\alpha) = \left( \frac{\partial^2 S_\alpha}{\partial Y_\alpha \partial Y'_\alpha} \right)_{\text{eq}} = \left[ \frac{\partial}{\partial Y_\alpha} \left( \frac{\partial S}{\partial Y'_\alpha} \right) \right]_{\text{eq}}$$

- ▶ Tais termos são o gradiente da força termodinâmica com relação a um segundo deslocamento. Considerando todos os termos, com  $X = U, V$  ou  $N$ , e  $Y = Y'$  ou  $Y \neq Y'$ :

$$\frac{\delta^2 S}{2} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=A,B} \sum_{Y,Y'} S_{YY'}(\alpha) \delta Y_\alpha \delta Y'_\alpha$$

- ▶ **Se estudarmos este termo em relação a uma variável  $Y$  apenas**, assumindo as outras constantes, o único termo que não é nulo é o relativo a derivada segunda de  $Y$ . Assim:

$$\frac{\delta^2 S}{2} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=A,B} S_{YY}(\alpha) (\delta Y_\alpha)^2 = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial}{\partial Y_A} \left( \frac{\partial S_A}{\partial Y_A} \right) + \frac{\partial}{\partial Y_B} \left( \frac{\partial S_B}{\partial Y_B} \right) \right]_{\text{eq}} (\delta Y)^2$$



- ▶ Esse termo é muito importante porque para que o estado de equilíbrio seja estável, e flutuações fora dele resultem numa força restauradora para o mesmo, e a entropia seja um máximo;
- ▶ Em resumo,  $\Delta S = \delta S + \delta^2 S/2$  para uma variável  $Y$ , mantendo as outras constantes, e sendo a força termodinâmica  $X_\alpha = F_\alpha = (\partial S_\alpha / \partial Y_\alpha)$  (daqui por diante vamos omitir o subscrito “eq” para simplificar a notação), temos a seguinte expansão de Taylor:

$$\Delta S = (F_A - F_B) \delta Y + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial F_A}{\partial Y_A} \right) + \left( \frac{\partial F_B}{\partial Y_B} \right) \right] (\delta Y)^2$$

- ▶ Ou ainda:

$$\Delta S = \delta X \delta Y + \frac{1}{2} \delta \left( \frac{\partial X}{\partial Y} \right) (\delta Y)^2$$

- ▶ Para que a entropia tenda a um máximo, no equilíbrio a diferença na derivada primeira deve ser nula ( $\delta S = 0$  garante que o equilíbrio é um extremo) e a soma com as derivadas segundas deve ser negativa ( $\delta^2 S < 0$  garante que seja um máximo). Isso resulta em certas restrições para o fluxo espontâneo de energia e matéria ( $dS > 0$  nesses casos), bem como para em funções resposta, o que veremos em breve.
- ▶ É interessante notar que para determinar  $\delta S$  e  $\delta^2 S$  podemos definir um operador variacional  $\delta$ , tal que:

$$\delta = \delta U \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) + \delta V \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) + \delta N \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)$$

- ▶ Isso torna os cálculos a seguir, sobretudo com múltiplas substâncias, mais fácil. Neste caso  $\delta S$ , por exemplo, seria calculado considerando  $\delta S_A + \delta S_B$ , já que  $S = S_A + S_B$ .

## Equilíbrio térmico

- ▶ Voltemos ao sistema A e vizinhança B, separados por uma **parede adiabática, rígida e impermeável**. Eles estão em um estado de equilíbrio inicialmente, mas se removermos a restrição adiabática (e **tornarmos a barreira isotérmica**), calor poderá ser trocado entre as partes, e embora  $V_\alpha$  e  $N_\alpha$  continuem constantes ( $\delta V = 0$  e  $\delta N = 0$ ), a energia interna dos mesmos variará ( $\delta U \neq 0$ ) até um novo estado de equilíbrio;
- ▶ Nosso objetivo é verificar as condições para que tal aconteça. Inicialmente vejamos a variação da entropia devido à flutuação da energia interna:

$$\Delta S = \left[ \left( \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right) - \left( \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right) \right] \delta U + \frac{(\delta U)^2}{2} \left[ \frac{\partial}{\partial U_A} \left( \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right) - \frac{\partial}{\partial U_B} \left( \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right) \right]$$

- ▶ Ou, se substituirmos as forças termodinâmicas correspondentes:

$$\Delta S = \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \delta U + \frac{(\delta U)^2}{2} \left[ \frac{\partial}{\partial U_A} \left( \frac{1}{T_A} \right) - \frac{\partial}{\partial U_B} \left( \frac{1}{T_B} \right) \right]$$

- ▶ Analizando  $\delta S$  primeiramente, para que a entropia no equilíbrio seja máxima, ele deve ser nulo. Ou seja:

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \Rightarrow T_A = T_B$$

- ▶ Essa é a condição para que haja **equilíbrio térmico** entre A e B;
- ▶ Quando as temperaturas são distintas, podemos ainda inferir qual processo é espontâneo: qual ocorre para estabelecer o equilíbrio;
- ▶ Como a parede é rígida,  $\delta w = 0$ , logo  $\delta U = \delta q_V = \delta q$ . Então temos que:

$$\delta S = \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \delta q$$

- ▶ Daqui concluímos que se  $T_A > T_B$ ,  $1/T_A - 1/T_B < 0$ , e como consequência, para que  $\delta S > 0$ , deve-se ter  $\delta q < 0$ . Ou seja, **o calor sai do corpo mais quente (neste caso A) para o mais frio (B)**. O contrário, por outro lado, não ocorre espontaneamente;
- ▶ Note que podemos deduzir a lei zero a partir disso.

## Equilíbrio térmico: estabilidade

- ▶ A estabilidade do equilíbrio térmico é garantida quando:

$$\frac{\delta^2 S}{2} = \frac{(\delta U)^2}{2} \left[ \frac{\partial}{\partial U_A} \left( \frac{1}{T_A} \right) - \frac{\partial}{\partial U_B} \left( \frac{1}{T_B} \right) \right] < 0$$

- ▶ Derivando  $1/T$  com relação a  $U$ , e dado que  $dU = C_V dT$ ,  $dT/dU = 1/C_V$ :

$$\frac{\partial}{\partial U_\alpha} \left( \frac{1}{T_\alpha} \right) = -\frac{1}{T_\alpha^2} \left( \frac{\partial T_\alpha}{\partial U_\alpha} \right) = -\frac{1}{T_\alpha^2 C_{V,\alpha}}$$

- ▶ Como as derivadas são feitas no ponto de equilíbrio, onde  $T_A = T_B = T$ , e como  $\delta U = \delta U_A = C_{V,A}(\delta T_A)$ , podemos concluir que, como  $(\delta T_A)^2 = (\delta T)^2$ :

$$\frac{\delta^2 S}{2} = -\frac{(C_{V,A}\delta T)^2}{2T^2} \left( \frac{1}{C_{V,A}} + \frac{1}{C_{V,B}} \right) = -\frac{C_{V,A}(\delta T)^2}{2T^2} \left( 1 + \frac{C_{V,A}}{C_{V,B}} \right)$$

- ▶ Assumindo que a vizinhança (B) é muito maior que o sistema (A), sua capacidade calorífica também é muito maior, e portanto:

$$\frac{\delta^2 S}{2} = -\frac{C_{V,A}(\delta T)^2}{2T^2}$$

- ▶ Para que a entropia seja um máximo, e  $\delta^2 S < 0$ , a própria capacidade calorífica do sistema deve ser positiva:

$$C_V > 0$$

- ▶ Essa é a condição exigida para a estabilidade do equilíbrio térmico, compatível com a 1a. e 2a. lei, um fruto desses mesmos enunciados.
- ▶ É natural pensar que ao fornecer calor a um sistema sua temperatura aumenta ( $C$  positivo). Esse raciocínio vem diretamente da segunda lei da termodinâmica, e da estabilidade do equilíbrio térmico.

## Equilíbrio mecânico

- ▶ De maneira similar ao realizado anteriormente, imagine que ao invés de trocar a parede adiabática por uma diatérmica troquemos a rigidez por flexibilidade. Agora energia na forma de trabalho pode ser trocada, e a flutuação na entropia é tal que:

$$\Delta S = \left( \frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right) \delta V + \frac{(\delta V)^2}{2} \left[ \frac{\partial}{\partial V_A} \left( \frac{p_A}{T_A} \right) - \frac{\partial}{\partial V_B} \left( \frac{p_B}{T_B} \right) \right]$$

- ▶ Do primeiro termo equivale a zero (garantindo que a entropia é extremizada) quando

$$\frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B} \Rightarrow p_A = p_B$$

Onde aplicamos também o fato que  $\delta T = 0$  ( $T_A = T_B = T$ ).

# Equilíbrio mecânico

- ▶ Portanto, para que haja um **equilíbrio mecânico** (isto é, com relação a expansão-compressão) **a pressão do sistema e da vizinhança devem ser iguais**.
- ▶ Quando  $p_A \neq p_B$ , então o volume variará de modo a compensar o sinal da diferença de forças. Se  $p_A > p_B$ , então  $(p_A - p_B)/T$  é positivo, e  $\delta V > 0$ . Ou seja, o **sistema com maior pressão expande (aumenta seu volume)**, pois só assim sua pressão cai até equivaler a da vizinhança;



## Equilíbrio mecânico: estabilidade

- ▶ No tocante a estabilidade, lembremos que **a)**  $T = T_A = T_B$  (pois  $\delta T = 0$ ) e **b)** que a compressibilidade isotérmica é  $\beta = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$ :

$$\frac{\delta^2 S}{2} = -\frac{(\delta V)^2}{2T} \left( \frac{1}{\beta_A V_A} + \frac{1}{\beta_B V_B} \right)$$

- ▶ Considerando o volume da vizinhança arbitrariamente grande,  $\beta_A = \beta$  e  $V_A = V$ :

$$\frac{\delta^2 S}{2} = -\frac{(\delta V)^2}{2T\beta V}$$

- ▶ Assim fica claro que, para que  $\delta^2 S < 0$  (e o equilíbrio mecânico seja estável), a **compressibilidade isotérmica deve ser positiva**:  $\beta > 0$ . Isso só confirma que o  $V$  diminui quando  $p$  aumenta, sendo  $(\partial V/\partial p)_T < 0$  e, devido ao sinal negativo na definição de  $\beta$ , esta função é necessariamente positiva.

- ▶ Uma das consequências de  $\beta$  ser positivo é, como mencionado em aulas anteriores, que  $C_p$  deve ser maior que  $C_V$ , pois:

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\beta} > 0$$

O que foi deduzido sem nenhuma menção a natureza microscópica dos constituintes.

- ▶ Considerando que  $C_V > 0$  (estabilidade térmica), fica claro também que:

$$C_p > 0$$

- ▶ A relação entre estabilidade mecânica e  $\beta$  também é relevante no estudo das transições de fase (separação de fase ocorre quando  $\beta < 0$ ).

## Equilíbrio composicional

- ▶ Vejamos a expansão de  $\Delta S$  considerando  $\delta S$  e  $\delta^2 S/2$  no caso de flutuações em  $N_{\alpha,a}$ , sendo  $a$  um dos  $k$  componentes cuja quantidade flutua em A ou B, sendo  $\delta N_{A,a} = -\delta N_{B,a} = \delta N_a$ :

$$\delta S = - \sum_{a=1}^k \left( \frac{\mu_{A,a}}{T_A} - \frac{\mu_{B,a}}{T_B} \right) \delta N_a$$

$$\frac{\delta^2 S}{2} = \sum_{\alpha=A,B} \left[ \sum_{a=1}^k \sum_{b=1}^k \left( \frac{\partial^2 S_{\alpha}}{\partial N_{\alpha,a} \partial N_{\alpha,b}} \right) \delta N_{\alpha,a} \delta N_{\alpha,b} \right]$$

- ▶ Termos com flutuação cruzada (do tipo  $\delta Y_{\alpha} \delta N_{\alpha,a}$  para  $Y_{\alpha} = U_{\alpha}$  ou  $V_{\alpha}$ ), foram cancelados porque  $\delta U_{\alpha} = \delta V_{\alpha} = 0$ .
- ▶ A condição de equilíbrio exige que  $\delta S = 0$ , como  $\delta N_a \neq 0$ , temos que, para todas as substâncias  $a$ :

$$\frac{\mu_{A,a}}{T_A} = \frac{\mu_{B,a}}{T_B} \quad (\text{para todo } a)$$

- ▶ Já que  $\delta T = 0$ , e  $T_A = T_B$ :

$$\mu_{A,a} = \mu_{B,a} \quad (\text{para todo } a)$$

- ▶ Essa é a condição de equilíbrio composicional (seja em processos físicos ou químicos) entre sistema e vizinhança: o potencial químico de uma substância  $a$  em A deve ser igual ao potencial químico da substância  $a$  em B;
- ▶ Se escolhermos uma substância específica  $a = 1$ , por exemplo, mantendo todas as outras constantes (de modo que  $\delta N_b = 0$  para todo  $b \neq a = 1$ ), e realizarmos um deslocamento desse equilíbrio tal que, por exemplo,  $\mu_{A,1} > \mu_{B,1}$ . Assim temos que  $-(\mu_{A,1} - \mu_{B,1}) < 0$ , e para que  $\delta S > 0$ ,  $\delta N_1$  também dever ser negativo: o sistema A perde matéria para o B;
- ▶ Ou seja, a matéria flui da região com maior potencial químico para a região com menor potencial químico. Essa é a razão do nome “potencial” para  $\mu$ ;
- ▶ Dado que o potencial químico é proporcional às concentrações de  $a$ , é possível inferir que a matéria flui da região com maior concentração para aquela com menor concentração.

## Equilíbrio composicional: estabilidade

- ▶ Finalmente, analisemos a estabilidade do potencial químico, regida pela equação abaixo:

$$\frac{\delta^2 S}{2} = \sum_{\alpha=A,B} \left[ \sum_{a=1}^k \sum_{b=1}^k \left( \frac{\partial^2 S_{\alpha}}{\partial N_{\alpha,a} \partial N_{\alpha,b}} \right) \delta N_{\alpha,a} \delta N_{\alpha,b} \right]$$

- ▶ Para duas substâncias 1 e 2, por exemplo, essa expressão seria:

$$\begin{aligned} \frac{\delta^2 S}{2} &= \sum_{\alpha=A,B} \left( \frac{\partial^2 S_{\alpha}}{\partial N_{\alpha,1}^2} \right) (\delta N_{\alpha,1})^2 + \left( \frac{\partial^2 S_{\alpha}}{\partial N_{\alpha,1} \partial N_{\alpha,2}} \right) \delta N_{\alpha,1} \delta N_{\alpha,2} \\ &+ \left( \frac{\partial^2 S_{\alpha}}{\partial N_{\alpha,2} \partial N_{\alpha,1}} \right) \delta N_{\alpha,2} \delta N_{\alpha,1} + \left( \frac{\partial^2 S_{\alpha}}{\partial N_{\alpha,2}^2} \right) (\delta N_{\alpha,2})^2 \end{aligned}$$

- ▶ Se explicitarmos as partes A e B (retirando um dos somatórios) na equação mais geral ( $k$  componentes), e simplificando a notação do somatório restante:

$$\frac{\delta^2 S}{2} = \sum_{a,b} \left[ \left( \frac{\partial^2 S_A}{\partial N_{A,a} \partial N_{A,b}} \right) \delta N_{A,a} \delta N_{A,b} + \left( \frac{\partial^2 S_B}{\partial N_{B,a} \partial N_{B,b}} \right) \delta N_{B,a} \delta N_{B,b} \right]$$

- Em outras palavras:

$$\frac{\delta^2 S}{2} = \sum_{a,b} \left[ \frac{\partial}{\partial N_{A,a}} \left( \frac{\partial S_A}{\partial N_{A,b}} \right) \delta N_{A,a} \delta N_{A,b} + \frac{\partial}{\partial N_{B,a}} \left( \frac{\partial S_B}{\partial N_{B,b}} \right) \delta N_{B,a} \delta N_{B,b} \right]$$

- Substituindo as forças termodinâmicas:

$$\frac{\delta^2 S}{2} = - \sum_{a,b} \left[ \frac{\partial}{\partial N_{A,a}} \left( \frac{\mu_{A,b}}{T} \right) \delta N_{A,a} \delta N_{A,b} + \frac{\partial}{\partial N_{B,a}} \left( \frac{\mu_{B,b}}{T} \right) \delta N_{B,a} \delta N_{B,b} \right]$$

- Ou simplesmente, dado que  $\delta N_{A,a} = -\delta N_{B,a}$  e  $\delta N_{A,b} = -\delta N_{B,b}$ , portanto:

$$\delta N_{A,a} \delta N_{A,b} = \delta N_{B,a} \delta N_{B,b} = \delta N_a \delta N_b$$

- Podemos escrever:

$$\frac{\delta^2 S}{2} = -\frac{1}{T} \sum_{a,b} \left[ \left( \frac{\partial \mu_{A,b}}{\partial N_{A,a}} \right) + \left( \frac{\partial \mu_{B,b}}{\partial N_{B,a}} \right) \right] \delta N_a \delta N_b$$

- ▶ O potencial químico é proporcional ao logaritmo de  $N$ ,  $\partial\mu/\partial N$  é proporcional a  $1/N$ . Portanto B é muito maior que A, a primeira derivada será muito maior que a segunda, assim:

$$\left(\frac{\partial\mu_{A,b}}{\partial N_{A,a}}\right) \gg \left(\frac{\partial\mu_{B,b}}{\partial N_{B,a}}\right)$$

- ▶ De modo que:

$$\frac{\delta^2 S}{2} = -\frac{1}{T} \sum_{a,b} \left(\frac{\partial\mu_{A,b}}{\partial N_{A,a}}\right) \delta N_a \delta N_b$$

- ▶ Se abordarmos o caso mais simples, onde há apenas uma substância 1 no sistema A, com potencial químico  $\mu_1$ :

$$\frac{\delta^2 S}{2} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}\right) (\delta N_1)^2$$

- ▶ Conclui-se que é necessário que  $\partial\mu_1/\partial N_1 > 0$  para que  $\delta^2 S/2 < 0$ , e o equilíbrio com relação a troca de matéria seja também estável. O potencial químico é uma função crescente de  $N$ ;
- ▶ O estudo de misturas de líquidos que formam misturas homogêneas (1 fase) ou heterogêneas (2 fases) se vale da estabilidade do equilíbrio composicional

# Considerações sobre o rigor das demonstrações

- ▶ Uma dedução mais rigorosa (que não assume liberação de restrições de uma variável extensiva por vez, ou que o sistema é muito menor que a vizinhança) pode ser consultada no Luscombe. Vale a pena a discussão sobre matrizes positivas definidas e como a estabilidade do sistema frente a diferentes tipos de equilíbrio está condicionada às restrições matemáticas às funções resposta;
- ▶ Nesse caso é relevante usar:
  - ▶  $\delta$  como um operador variacional;
  - ▶ as condições para que uma matriz seja positiva definida;
  - ▶ o formalismo dos jacobianos.



# Resumo

Informações	Equilíbrio Térmico ( $\delta U \neq 0$ )	Equilíbrio mecânico ( $\delta V \neq 0$ )	Equilíbrio composicional ( $\delta N \neq 0$ )
Condição de eq. ( $\delta S = 0$ )	$T_A = T_B$	$p_A = p_B$	$\mu_A = \mu_B$
Direção de eq. ( $\delta S > 0$ )	$T_A > T_B$ $\Rightarrow \delta q < 0$	$p_A > p_B$ $\Rightarrow \delta V > 0$	$\mu_A > \mu_B$ $\Rightarrow \delta N < 0$
Estabilidade ( $\delta^2 S < 0$ )	$C_V > 0$	$\beta > 0$	$\frac{\partial \mu}{\partial N} > 0$

# Extra

$$\begin{aligned}
 A S_{eq} &= S - S_{eq} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{eq} \delta U + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{eq} \delta V + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{eq} \delta N + \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{eq} \delta U + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{eq} \delta V + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{eq} \delta N + \frac{1}{2} \left( \sum_{i=A,B} \frac{\partial^2 S}{\partial U_i^2} (\delta U_i)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial U_i \partial V_i} (\delta U_i \delta V_i) + \frac{\partial^2 S}{\partial U_i \partial N_i} (\delta U_i \delta N_i) \right. \\
 S &= S(U, V, N) \\
 S &= S(U_A, V_A, N_A, U_B, V_B, N_B) \\
 \Delta S &= \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{eq} - \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{eq} \right] \delta U + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U_A^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial U_B^2} \right) (\delta U)^2 \right. \\
 \frac{1}{T_A} &= \frac{1}{T_B} \\
 \frac{\partial S}{\partial U_A} &= \frac{P_A}{T_A} \quad \frac{\partial S}{\partial N_A} = \frac{\mu_A}{T_A} \\
 \frac{\partial S}{\partial U_B} &= \frac{P_B}{T_B} \quad \frac{\partial S}{\partial N_B} = \frac{\mu_B}{T_B} \\
 \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 S}{\partial U_A^2} \left( \frac{\partial S}{\partial U_A} \right) + \frac{\partial^2 S}{\partial U_B^2} \left( \frac{\partial S}{\partial U_B} \right) \right] &= \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 S}{\partial U_A^2} (\delta U_A)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial U_B^2} (\delta U_B)^2 \right] \\
 \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 S}{\partial U_A \partial V_A} (\delta U_A \delta V_A) + \frac{\partial^2 S}{\partial U_B \partial V_B} (\delta U_B \delta V_B) \right] &= \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 S}{\partial U_A \partial V_A} (\delta U_A \delta V_A) + \frac{\partial^2 S}{\partial U_B \partial V_B} (\delta U_B \delta V_B) \right] \\
 \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 S}{\partial U_A \partial N_A} (\delta U_A \delta N_A) + \frac{\partial^2 S}{\partial U_B \partial N_B} (\delta U_B \delta N_B) \right] &= \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 S}{\partial U_A \partial N_A} (\delta U_A \delta N_A) + \frac{\partial^2 S}{\partial U_B \partial N_B} (\delta U_B \delta N_B) \right] \\
 \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 S}{\partial U_A^2} (\delta U_A)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial U_B^2} (\delta U_B)^2 \right] &= \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 S}{\partial U_A^2} (\delta U_A)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial U_B^2} (\delta U_B)^2 \right] \\
 \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 S}{\partial U_A \partial V_A} (\delta U_A \delta V_A) + \frac{\partial^2 S}{\partial U_B \partial V_B} (\delta U_B \delta V_B) \right] &= \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 S}{\partial U_A \partial V_A} (\delta U_A \delta V_A) + \frac{\partial^2 S}{\partial U_B \partial V_B} (\delta U_B \delta V_B) \right] \\
 \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 S}{\partial U_A \partial N_A} (\delta U_A \delta N_A) + \frac{\partial^2 S}{\partial U_B \partial N_B} (\delta U_B \delta N_B) \right] &= \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 S}{\partial U_A \partial N_A} (\delta U_A \delta N_A) + \frac{\partial^2 S}{\partial U_B \partial N_B} (\delta U_B \delta N_B) \right]
 \end{aligned}$$

## Referências adicionais

- ▶ C. McMullen, A Guide to Thermal Physics: from the Fundamentals thru Callen-Level Equilibrium Thermodynamics, Createspace Independent Publishing Platform, 2010;
- ▶ N.W. Tschoegl - Fundamentals of Equilibrium and Steady-State Thermodynamics - Elsevier Science (2000).