

TERMODINÂMICA CLÁSSICA

ANDRÉS ARMANDO MENDIBURU
ZEVALLOS

PROF. DR. ANDRÉS ARMANDO MENDIBURU ZEVALLOS

8. ESTABILIDADE DE SISTEMA TERMODINÂMICOS



8.1. Estabilidade Intrínseca de Sistemas Termodinâmicos

8.1. Estabilidade Intrínseca de Sistemas Termodinâmicos



O princípio básico do extremo implica que, no equilíbrio, $dS=0$ e $d^2S<0$.



A primeira dessas condições estabelece que a entropia é um extremo.



A segunda dessas condições estabelece que a entropia é um máximo.

8.1. Estabilidade Intrínseca de Sistemas Termodinâmicos

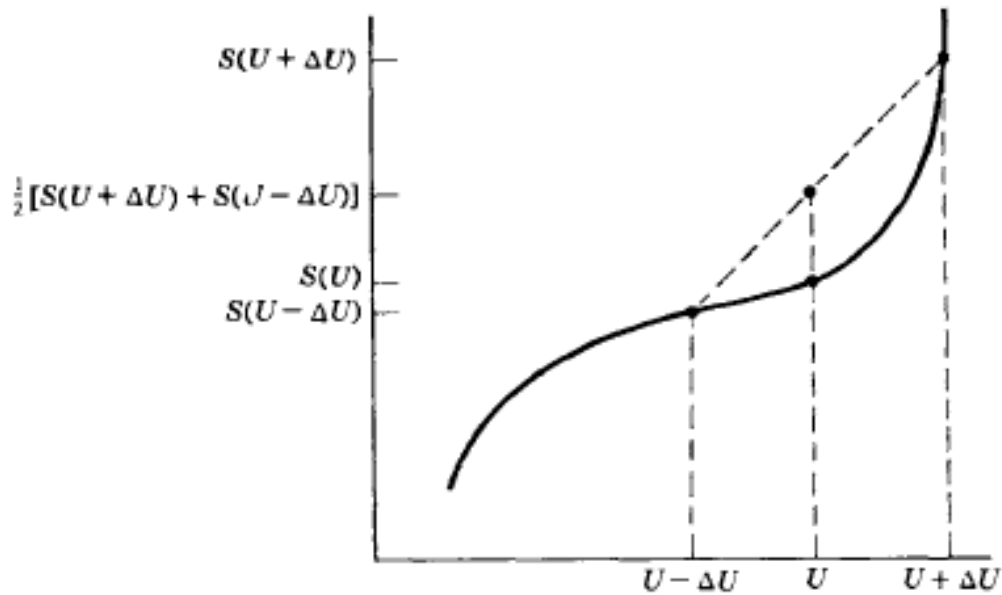


Figura 8.1

Consideram-se dois subsistemas idênticos. Inicialmente em equilíbrio.

Cada um com a equação fundamental $S=S(U,V,N)$

Os sistemas estão separados por uma parede totalmente restritiva.

Supomos ainda que a dependência de S com respeito de U é dada qualitativamente pela Figura 8.1.

8.1. Estabilidade Intrínseca de Sistemas Termodinâmicos

- Transfere-se a energia ΔU de um subsistema para o outro. A entropia total muda:

$$2S(U, V, N) \Rightarrow S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N)$$

- Dada a forma da curva na Figura 8.1, o valor da entropia é maior no final!

$$S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N) > 2S(U, V, N)$$

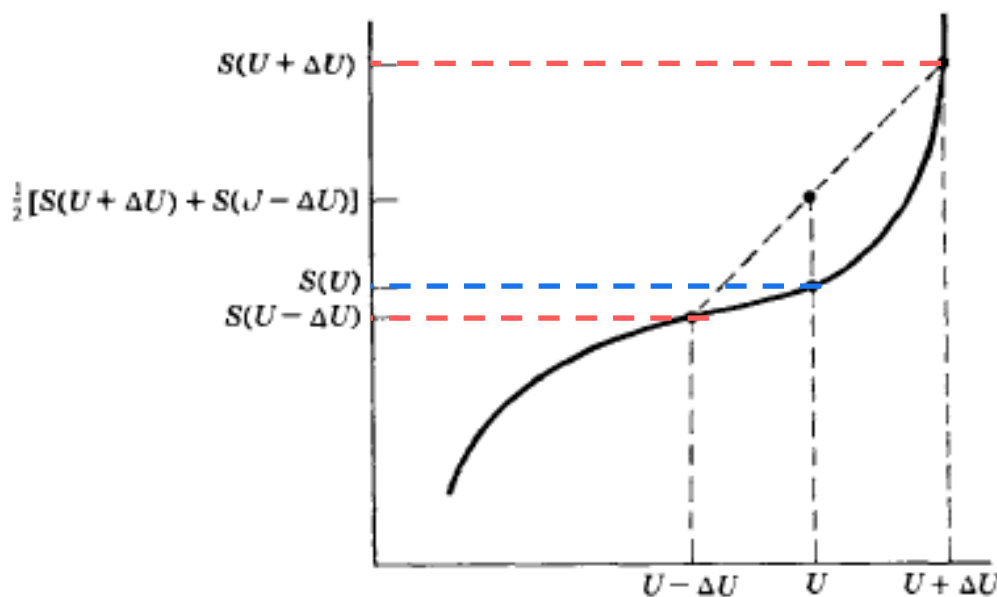


Figura 8.1

Essa observação permite pensar na condição de estabilidade, pois se o sistema estava em equilíbrio, então a entropia devia ser máxima.

8.1. Estabilidade Intrínseca de Sistemas Termodinâmicos

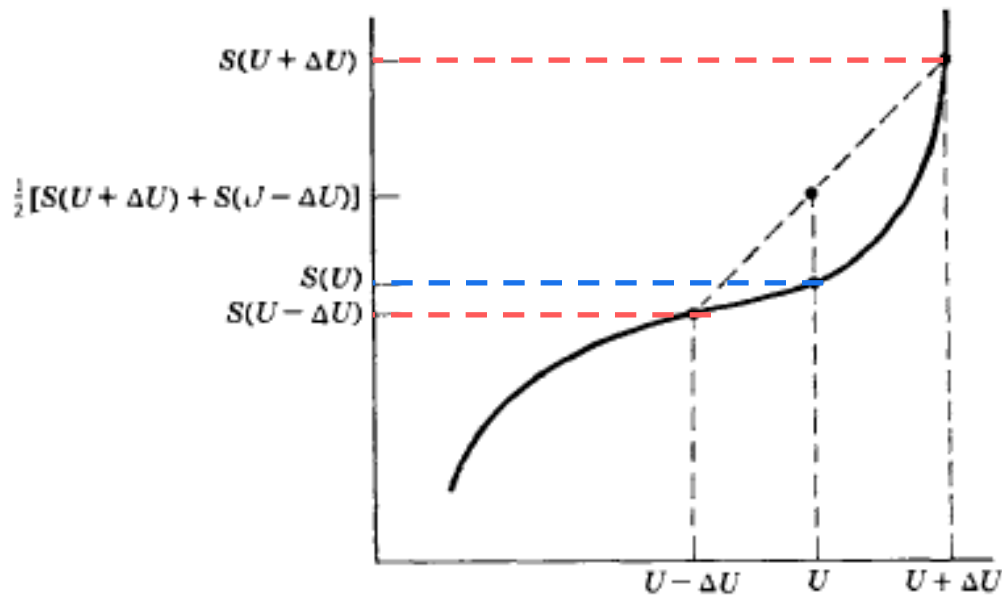


Figura 8.1

Num sistema com tais características, sem paredes adiabáticas, a energia seria transferida espontaneamente através da parede.



Um dos subsistemas iria aumentar sua energia e sua temperatura às expensas do outro.



Ainda dentro de um mesmo subsistema, energia seria transferida desde uma região para outra. Isso irá produzir inhomogeneidades internas.



Esse tipo de perda de homogeneidade é a característica das transições de fase.

8.1. Estabilidade Intrínseca de Sistemas Termodinâmicos

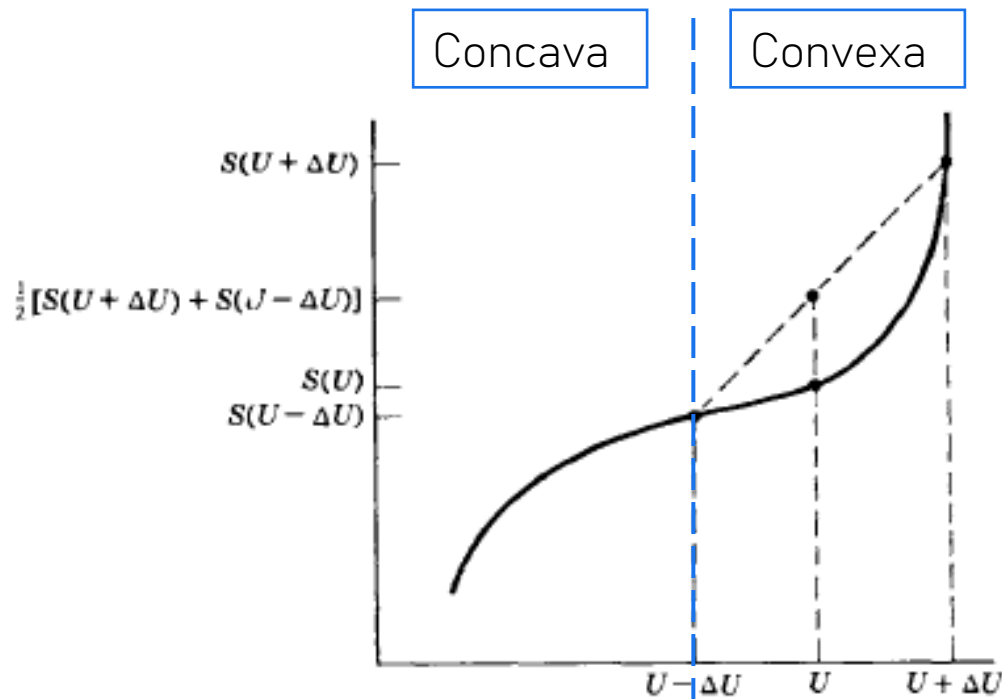


Figura 8.1

- Observamos da Figura 8.1 que a concavidade da entropia é a condição de estabilidade.

$$S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N) \leq 2S(U, V, N) \quad (8.1)$$

- Tomando $\Delta U \rightarrow 0$, obtemos,

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V, N} \leq 0 \quad (8.2)$$

- A condição da Eq. (8.2) deve ser verdade para $\Delta U \rightarrow 0$, portanto, é menos restritiva que a condição da Eq. (8.1), que deve ser verdade para todos os ΔU .

8.1. Estabilidade Intrínseca de Sistemas Termodinâmicos

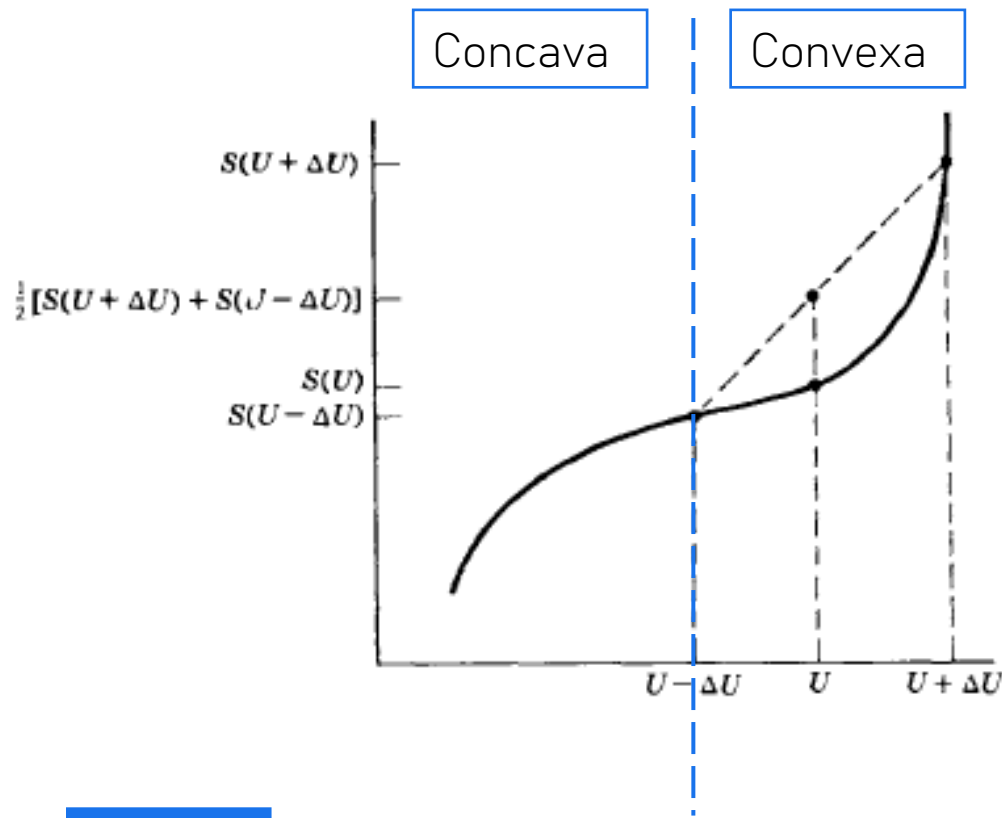


Figura 8.1

- Podemos agora considerar uma variação de volume,

$$S(U, V + \Delta V, N) + S(U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N) \quad (8.3)$$

- Onde tomando $\Delta V \rightarrow 0$, obtemos

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U, N} \leq 0 \quad (8.4)$$

IMPORTANTE: Uma equação fundamental que não satisfaz a condição de concavidade pode ser obtida de cálculos de mecânica estatística ou da extrapolação de dados experimentais.

8.1. Estabilidade Intrínseca de Sistemas Termodinâmicos

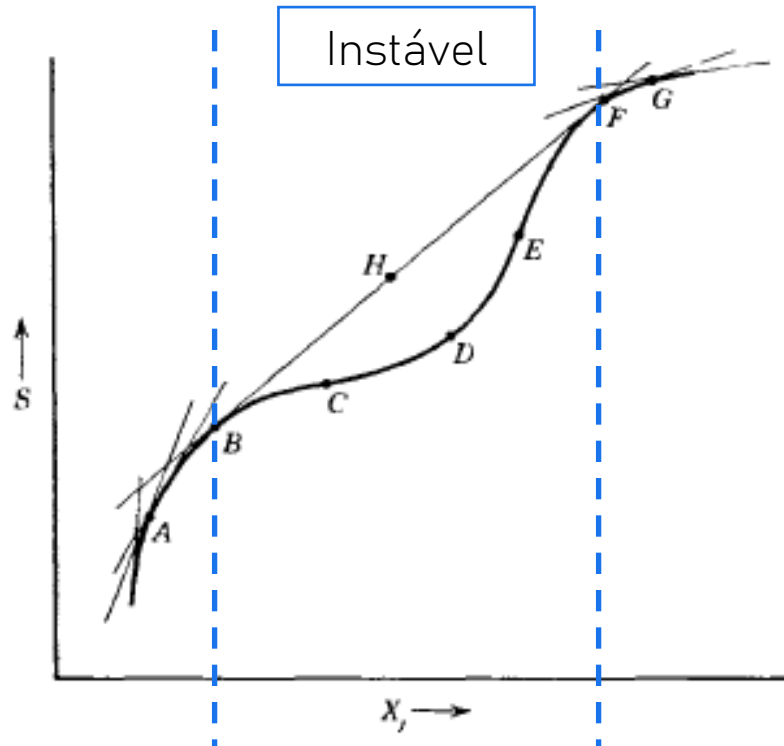


Figura 8.2

Considera-se agora a função na Figura 8.2.

Uma equação fundamental estável é obtida traçando as linhas tangentes superiores nas seções **AB** e **FG**.

Por outro lado, a seção **BCDEF** é instável e será substituída pela reta **BHF**.

A seção **CDE** não cumpre com a forma diferencial da estabilidade, Eq. (8.2).

A curva **BCDEF** não cumpre com a condição global de estabilidade, Eq. (8.1).

8.1. Estabilidade Intrínseca de Sistemas Termodinâmicos

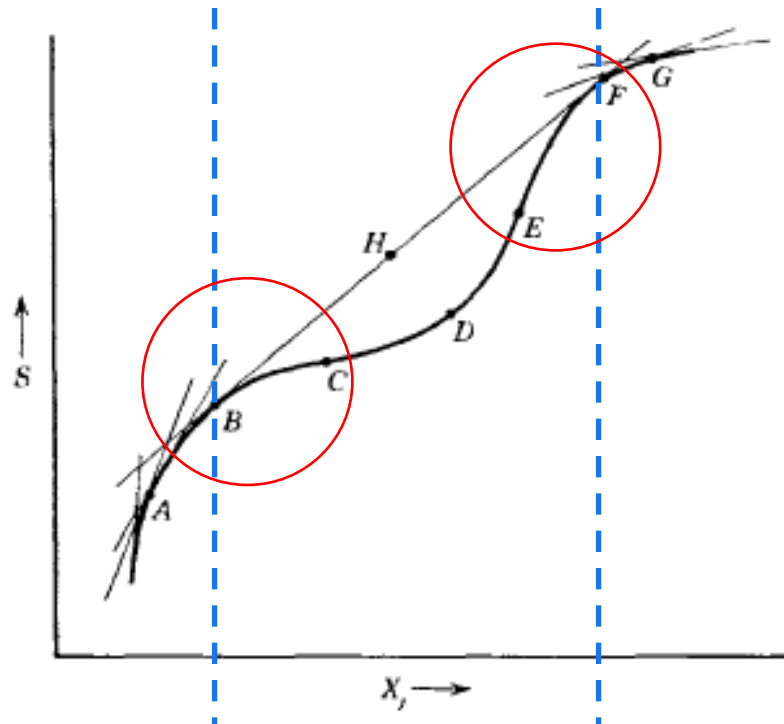


Figura 8.2

Considera-se agora a função na Figura 8.2.

As seções BC e EF são estáveis localmente, porém, instáveis globalmente.

Um ponto na seção reta BHF corresponde a uma separação de fases. Uma parte do sistema está no estado B e outra no estado F.

No espaço tridimensional, a estabilidade exige que a entropia fique sempre abaixo dos seus planos tangente:

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N) \quad (8.5)$$

8.1. Estabilidade Intrínseca de Sistemas Termodinâmicos

- As Eqs. (8.2) e (8.4) são novamente obtidas e adicionalmente observamos que:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 \geq 0 \quad (8.6)$$

As condições de estabilidade estabelecem que:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} \leq 0 \quad (8.2)$$



A curva de interseção da superfície de entropia com o plano $V=\text{constante}$ terá curvatura negativa

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} \leq 0 \quad (8.4)$$



A curva de interseção da superfície de entropia com o plano $U=\text{constante}$ terá curvatura negativa

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 \geq 0 \quad (8.6)$$



As curvas de interseção nas direções diagonais também apresentam curvatura negativa

8.1. Estabilidade Intrínseca de Sistemas Termodinâmicos

Em termos físicos, a estabilidade local implica que:

Inomogeneidades de u ou v não aumentam a entropia.

Seja que as inomogeneidades aconteçam separadamente ou acopladas.

8.1. Estabilidade Intrínseca de Sistemas Termodinâmicos

- Considera-se a desigualdade dada na Eq. (8.2)

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} \leq 0 \quad (8.2)$$



$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \frac{(\partial T / \partial S)_{V,N}}{(\partial U / \partial S)_{V,N}} = -\frac{1}{T^2} \frac{T / Nc_v}{T}$$



$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} = -\frac{1}{NT^2 c_v} \leq 0 \quad (8.7)$$



A capacidade calorífica molar a volume constante (c_v) deve ser positiva num sistema estável.

8.2 Condições de Estabilidade para Potenciais Termodinâmicos

8.2. Condições de Estabilidade para Potenciais Termodinâmicos

A Energia Interna é mínima no equilíbrio.
Logo, a condição de estabilidade é convexidade em lugar de concavidade.

- As condições locais de convexidade são:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N} \geq 0 \quad (8.9)$$

- E para variações conjuntas de S e V, temos a seguinte condição:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 \geq 0 \quad (8.10)$$

Ampliamos o raciocínio para as Transformações de Legendre $U[P]$.

- Da definição de parâmetros intensivos energéticos e das propriedades das transformações de Legendre:

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_{X_j} \quad X = - \left(\frac{\partial U[P]}{\partial P} \right)_{X_j} \quad (8.11)$$

- Logo, é possível obter o seguinte resultado:

$$\frac{\partial X}{\partial P} = - \frac{\partial^2 U[P]}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial P}{\partial X} \right)^{-1} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} \right)^{-1} \quad (8.12)$$



Fica então demonstrado que $\partial^2 U[P] / \partial P^2$

Tem o sinal contrário à $\partial^2 U / \partial X^2$

8.2. Condições de Estabilidade para Potenciais Termodinâmicos

8.2. Condições de Estabilidade para Potenciais Termodinâmicos

Ampliamos o raciocínio para as Transformações de Legendre $U[P]$.



$$\frac{\partial X}{\partial P} = -\frac{\partial^2 U[P]}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)^{-1} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)^{-1} \quad (8.12)$$



Se U é uma função convexa com respeito de X , então, $U[P]$ será uma função concava com respeito de P .

8.2. Condições de Estabilidade para Potenciais Termodinâmicos

O Potencial de Helmholtz é uma função concava da temperatura e convexa do volume

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,N} \geq 0 \quad (8.13)$$

A Entalpia é uma função convexa da entropia e concava da pressão

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_{p,N} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right)_{S,N} \leq 0 \quad (8.14)$$

O Potencial de Gibbs é uma função concava da temperatura da pressão

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_{T,N} \leq 0 \quad (8.15)$$



8.3. Consequências Físicas da Estabilidade

8.3. Consequências Físicas da Estabilidade

Focamos na interpretação da estabilidade em termos das propriedades como c_v , c_p , κ_T e κ_S

O sinal de c_v foi inferido a partir de uma condição de estabilidade de S

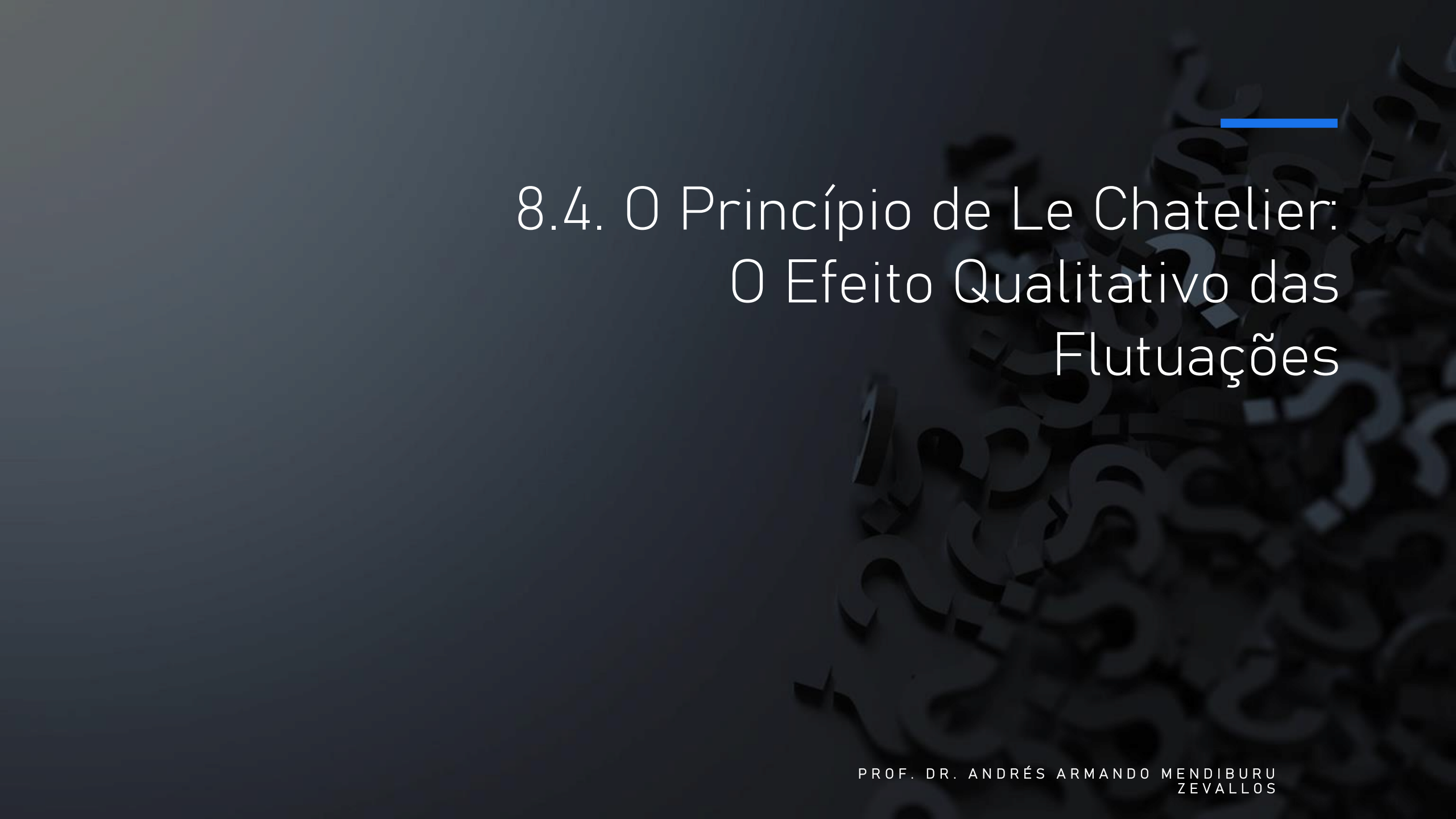
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} = -\frac{1}{NT^2 c_v} \leq 0 \quad (8.7) \Rightarrow c_v \geq 0$$

O sinal de κ_T pode ser inferido a partir de uma condição de estabilidade de F

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,N} = \frac{1}{V\kappa_T} \geq 0 \quad (8.16) \Rightarrow \kappa_T \geq 0$$

Agora aplicamos uma identidade que envolve a todas essas propriedades físicas

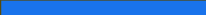
$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} c_p - c_v = \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T} \quad (3.75) \\ \kappa_T - \kappa_S = \frac{Tv\alpha^2}{c_p} \quad (3.76) \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{c_v}{c_p} \\ \kappa_T \geq \kappa_S \geq 0 \\ c_p \geq c_v \geq 0 \end{array} \right.$$



8.4. O Princípio de Le Chatelier: O Efeito Qualitativo das Flutuações

8.4. O Princípio de Le Chatelier: O Efeito Qualitativo das Flutuações

Qualquer inomogeneidade que, de alguma forma, se desenvolve num sistema, induz um processo que tende a erradicar a inomogeneidade.



8.5. O Princípio de Le Chatelier – Braun



8.5. O Princípio de Le Chatelier – Braun

Considera-se um sistema que é afastado do equilíbrio por alguma ação ou flutuação.

Pelo princípio de Le Chatelier, a flutuação induz um processo que tende a atenuá-la.

Porém, vários processos secundários também são indiretamente induzidos.

O Princípio de Le Chatelier – Braun estabelece que esses processos secundários contribuem para a atenuação da flutuação inicial.

Realizaremos a demonstração. Consideramos uma flutuação espontânea, num sistema composto: dX_1^f

8.5. O Princípio de Le Chatelier – Braun

- A flutuação é acompanhada por uma mudança no parâmetro intensivo P_1 :

$$dP_1^f = \frac{\partial P_1}{\partial X_1} dX_1^f \quad (8.22)$$

- A flutuação dX_1^f também altera o parâmetro intensivo P_2

$$dP_2^f = \frac{\partial P_2}{\partial X_1} dX_1^f \quad (8.23)$$

Agora podemos nos interrogar sobre as mudanças em X_1 e X_2 que são induzidas por dP_1^f e dP_2^f .

8.5. O Princípio de Le Chatelier – Braun

- Designamos uma variação induzida no parâmetro extensivo por: dX_j^r
- Os sinais das variações induzidas, dX_1^r e dX_2^r são determinadas pela minimização da energia total. [Isso com S constante]

$$d(U + U^{res}) = (P_1 - P_1^{res})dX_1^r + (P_2 - P_2^{res})dX_2^r \leq 0 \quad (8.24)$$

$$d(U + U^{res}) = dP_1^f dX_1^r + dP_2^f dX_2^r \leq 0 \quad (8.25)$$

As variações dos parâmetros intensivos são independentes.

8.5. O Princípio de Le Chatelier – Braun

$$dP_1^f = \frac{\partial P_1}{\partial X_1} dX_1^f \quad (8.22)$$

$$dP_2^f = \frac{\partial P_2}{\partial X_1} dX_1^f \quad (8.23)$$

- Logo, dado que dX_1^r e dX_2^r são independentes, temos que:

$$dP_1^f dX_1^r \leq 0 \quad (8.26)$$

$$dP_2^f dX_2^r \leq 0 \quad (8.27)$$

- Das Eqs. (8.22) com (8.26) e (8.23) com (8.27), obtemos os seguintes resultados:

$$\frac{dP_1}{dX_1} dX_1^f dX_1^r \leq 0 \quad (8.28)$$

$$\frac{dP_2}{dX_1} dX_1^f dX_2^r \leq 0 \quad (8.29)$$

8.5. O Princípio de Le Chatelier – Braun

A Eq. (8.28) é o enunciado matemático do princípio de Le Chatelier.

- Pelo critério de convexidade observado para a energia no item 8.2, temos que:

$$\frac{dP_1}{dX_1} \geq 0$$

- Logo, multiplicando o lado esquerdo da Eq. (8.28) vezes dP_1/dX_1 :

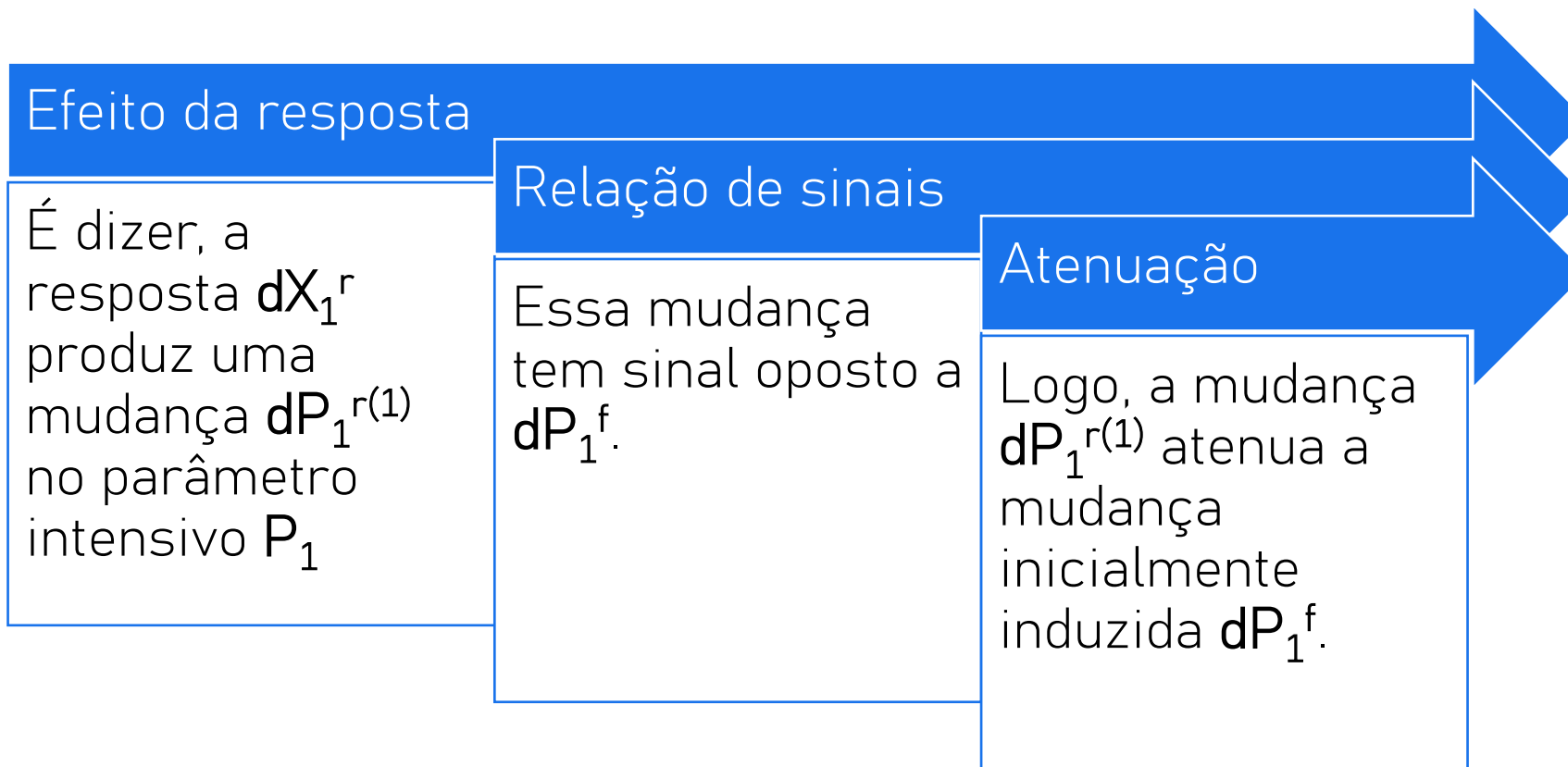
$$\left(\frac{dP_1}{dX_1} dX_1^f \right) \left(\frac{dP_1}{dX_1} dX_1^r \right) \leq 0 \quad (8.30)$$

- Ou,

$$dP_1^f dP_1^{r(1)} \leq 0 \quad (8.31)$$

É dizer, $dP_1^{r(1)}$ que tem sinal oposto a dP_1^f .

8.5. O Princípio de Le Chatelier – Braun



8.5. O Princípio de Le Chatelier – Braun

$$\frac{dP_2}{dX_1} dX_1^f dX_2^r \leq 0 \quad (8.29)$$

A segunda desigualdade, Eq. (8.29), pode ser agora analisada.

- Utilizando a relação de Maxwell correspondente:

$$\frac{\partial P_2}{\partial X_1} = \frac{\partial P_1}{\partial X_2} \quad (8.32)$$

- Logo, na Eq. (8.29) temos o seguinte,

$$dX_1^f \left(\frac{dP_1}{dX_2} dX_2^r \right) \leq 0 \quad (8.33)$$

- Multiplicando vezes dP_1/dX_1 , que é positivo, obtém-se

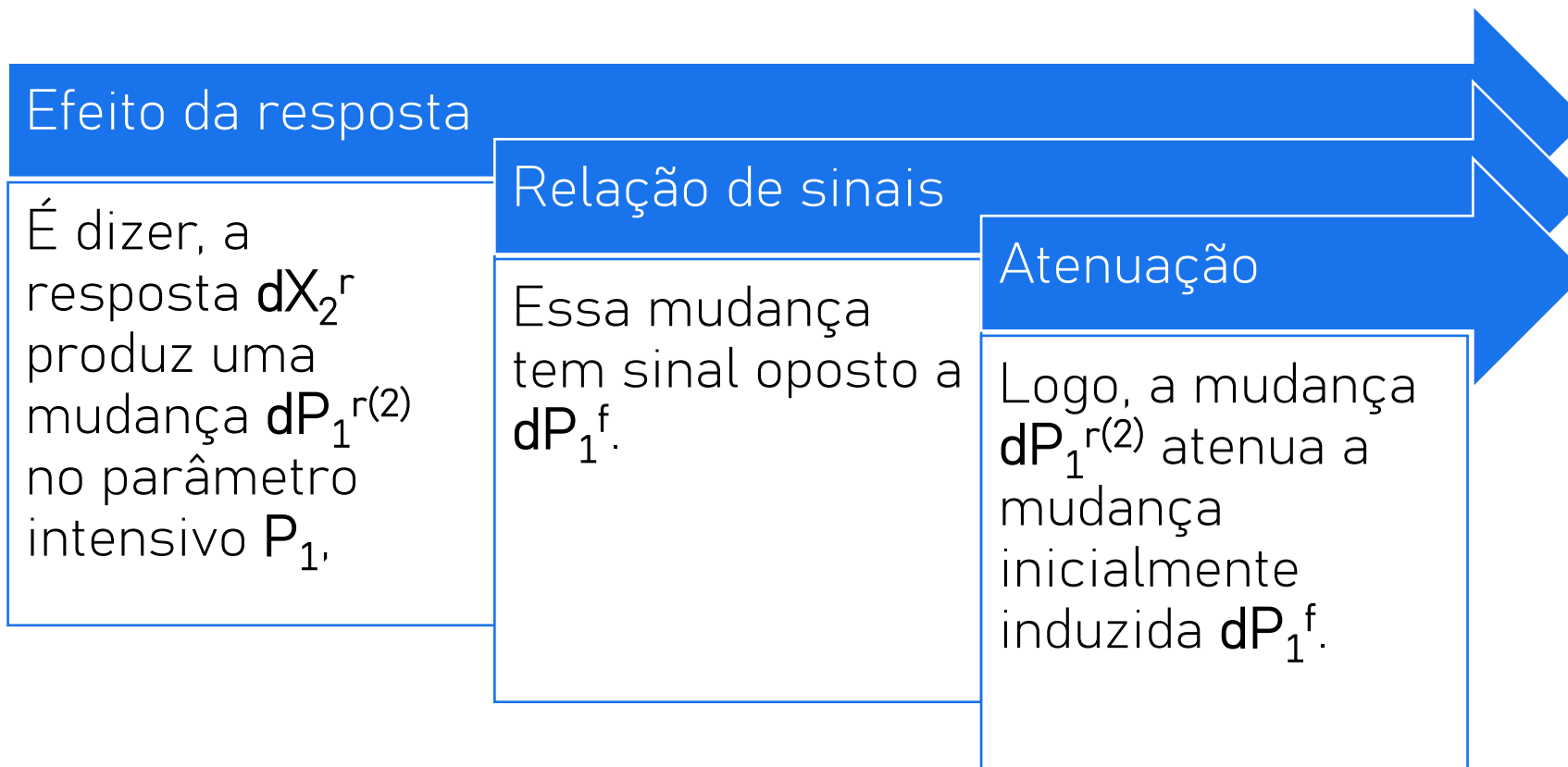
$$\left(\frac{dP_1}{dX_1} dX_1^f \right) \left(\frac{dP_1}{dX_2} dX_2^r \right) \leq 0 \quad (8.34)$$

- Ou,

$$dP_1^f dP_1^{r(2)} \leq 0 \quad (8.35)$$

É dizer, $dP_1^{r(2)}$ tem sinal oposto a dP_1^f .

8.5. O Princípio de Le Chatelier – Braun



8.5. O Princípio de Le Chatelier – Braun

A segunda desigualdade, Eq. (8.29), pode ser agora analisada.

- Na Eq. (8.33) multiplicamos vezes a quantidade positiva dP_2/dX_2 e obtemos,

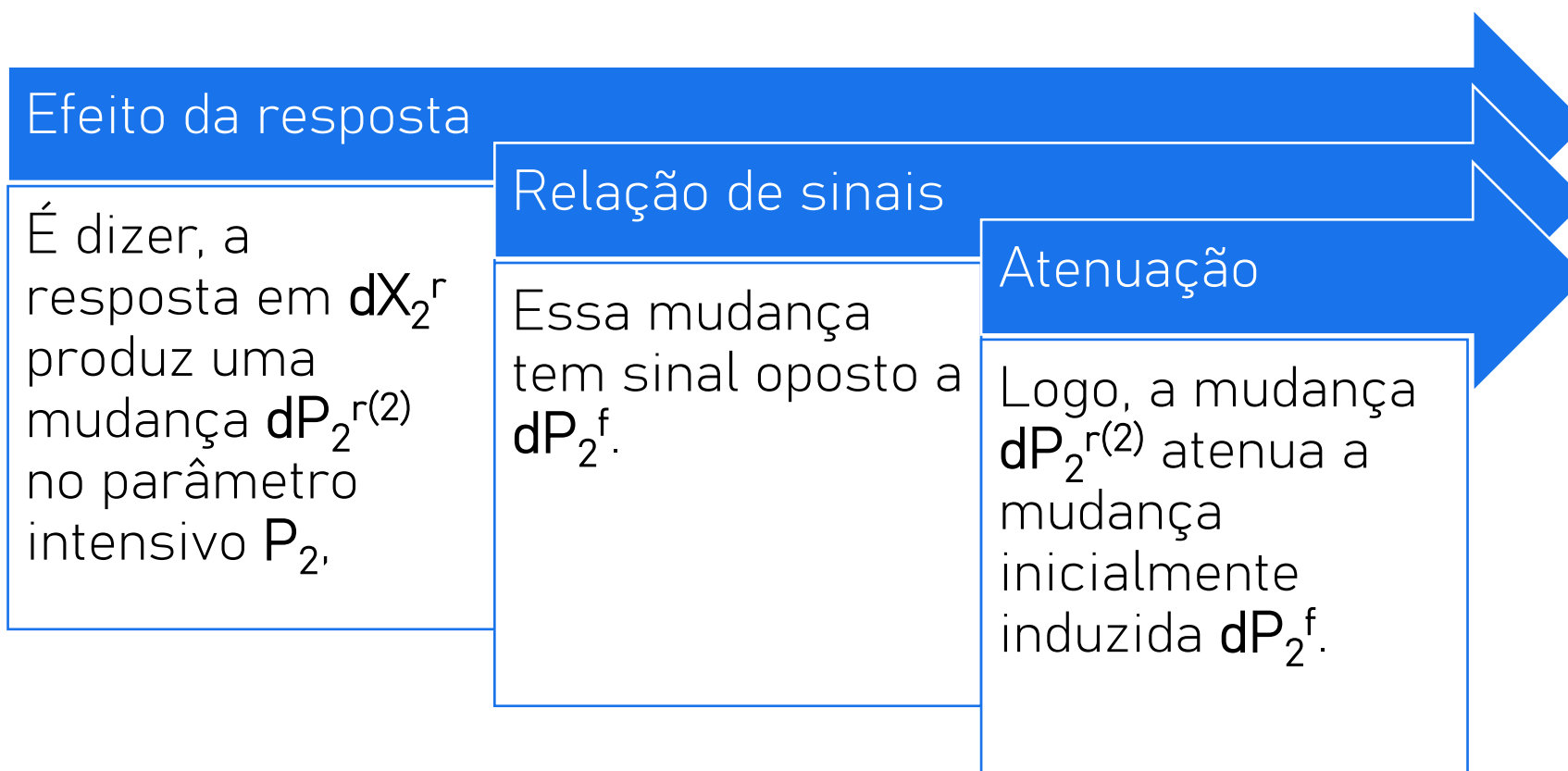
$$\left(\frac{dP_2}{dX_1} dX_1^f \right) \left(\frac{dP_2}{dX_2} dX_2^r \right) \leq 0 \quad (8.36)$$

- Ou,

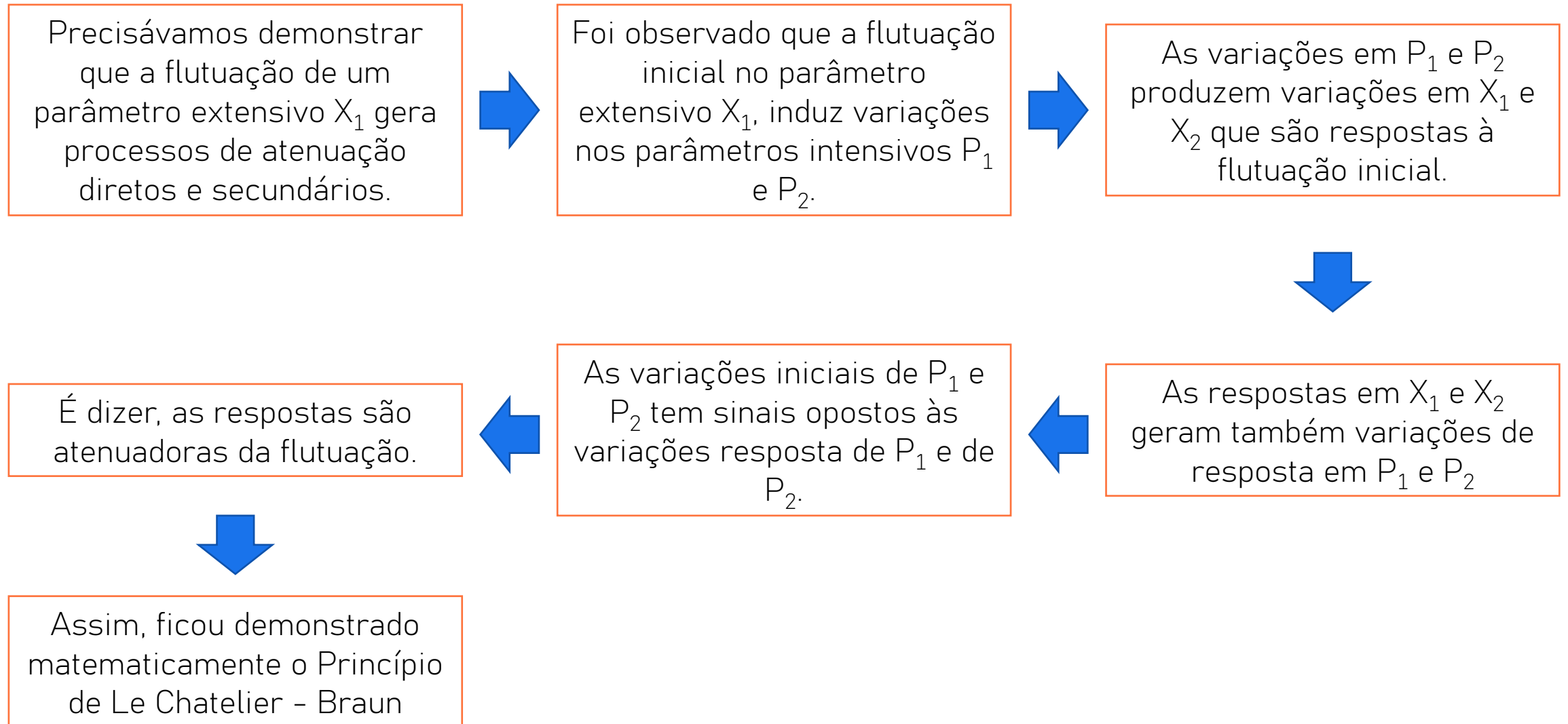
$$dP_2^f dP_2^{r(2)} \leq 0 \quad (8.37)$$

É dizer, $dP_2^{r(2)}$ tem sinal oposto a dP_2^f .

8.5. O Princípio de Le Chatelier – Braun



8.5. O Princípio de Le Chatelier - Braun



TAREFA PARA OS GRUPOS

- Resolver o problema 8.1-1