

RELAÇÃO COM PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

(continuação)

5. RELAÇÃO COM PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Entropia (S):

Definição apresentada por Ludwig Boltzmann em 1877:

$$S = k \ln W$$

W : número de micro estados associados ao estado macroscópico mais provável.



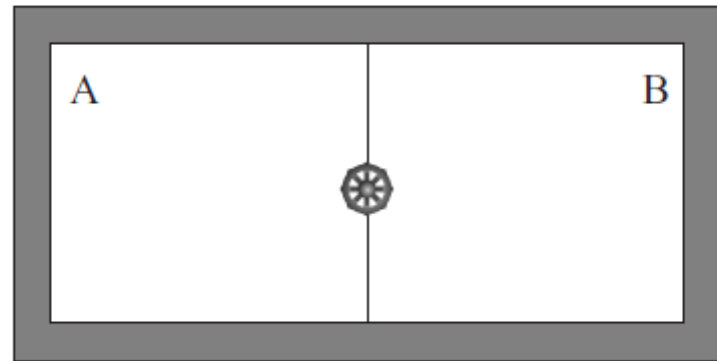
5. RELAÇÃO COM PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Entropia (S):

$$S_{AB} = S_A + S_B$$

$$W_{AB} = W_A \cdot W_B$$

$$S_A + S_B \propto W_A W_B$$



$$S = k \ln W$$



Função matemática que relaciona
uma soma e um produto

5. RELAÇÃO COM PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

A entropia pode ser expressada em termos da função de partição canônica (Q):

$$S = k \ln Q(N, V, \beta) + k\beta U$$

lembrando que:

k : constante de Boltzmann;

Q : função de partição canônica;

U : energia interna.

5. RELAÇÃO COM PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} = \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta}\right) = - \sum_j E_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} = -U$$


$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = k \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial U}\right)_{N,V} + \beta k + kU \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{N,V}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = k \cancel{\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V}}^{(-U)} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{N,V} + \beta k + kU \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{N,V}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = \beta k}$$

5. RELAÇÃO COM PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} ds + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} dV + \sum_i^k \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{j \neq i}} dN_i$$


 $T \qquad \qquad -P \qquad \qquad \mu_i$

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i$$

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

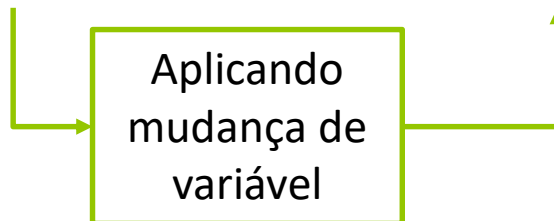
5. RELAÇÃO COM PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = \frac{1}{T} = \beta k \quad \Rightarrow \quad \boxed{\beta = \frac{1}{kT}}$$

$$\boxed{S = k \ln Q(N, V, T) + \frac{U}{T}}$$

Lembrando que:

$$U = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V}$$



5. RELAÇÃO COM PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Energia de Helmholtz (A):

A energia de Helmholtz é definida em termos da energia interna (U) e da entropia (S), conforme segue:

$$A = U - TS$$

$$A = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} - kT \ln Q - kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

Assim, para um sistema NVT , tem-se:

$$A = -kT \ln Q(N, V, T)$$

5. RELAÇÃO COM PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Uma vez conhecendo-se a energia de Helmholtz, é possível determinar outras propriedades do sistema:

- Pressão (P): variação de A com o volume (V):

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}$$

5. RELAÇÃO COM PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Uma vez conhecendo-se a energia de Helmholtz, é possível determinar outras propriedades do sistema:

- Potencial químico (μ_i): variação de A com o número de mols (N):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{V,T} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i} \right)_{V,T}$$

Para T e V constantes:

$$A = \sum_i n_i \mu_i$$

5. RELAÇÃO COM PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Para T e V constantes:

$$A = \sum_i n_i \mu_i$$

Como o número de mols de cada segmento é igual a 1:

Então:

$$A = \sum_i \mu_i$$

$$A(6) = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 + \mu_5 + \mu_6$$