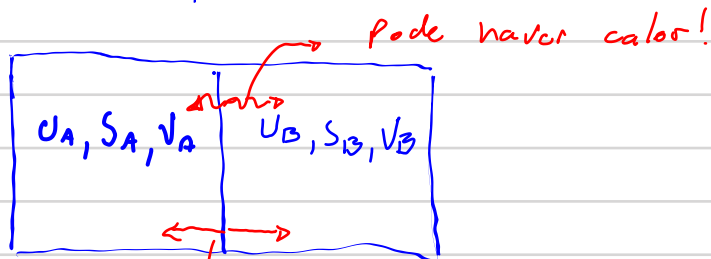


Equilíbrio Mecânico.



No sistema acima haverá dois equilíbrios. O primeiro já foi discutido, o equilíbrio térmico, que ocorre quando a entropia do sistema atinge seu valor máximo. Nesse ponto podemos escrever que:

$$\frac{\partial S_A}{\partial E_A} = \frac{\partial S_B}{\partial E_B}$$

Ou seja, nesse ponto quando o sistema A ganha ou perde energia a entropia total quase não se altera já que tem a mesma variação no sistema B.

Assim, intuimos que $\frac{\partial S}{\partial E}$ tem relação com temperatura, uma vez que é a grandeza igual nos dois sistemas neste equilíbrio. Fazendo a análise dimensional, mostramos que:

$$\boxed{\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}}$$

O segundo equilíbrio ocorre quando a parede que pode se mover livremente encontra seu ponto de equilíbrio, chamado de Equilíbrio Mecânico. Podemos escrever que:

$$\frac{\partial S_{\text{Total}}}{\partial V_A} = 0 = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} + \frac{\partial S_B}{\partial V_B}$$

Como $V_A = V - V_B$, obtemos:

$$\frac{\partial S_A}{\partial V_A} = \frac{\partial S_B}{\partial V_B}$$

Do ponto de vista Mecânico, o movimento da parede cessa quando as pressões dos dois lados se igualaram. Neste momento as forças na parede se anulam. Novamente, intuimos que $\frac{\partial S}{\partial V}$ está intimamente ligada a medida de pressão. Vamos ver as dimensões envolvidas em

$$\frac{\partial S}{\partial V} \Rightarrow [\partial S] = \frac{[E]}{[T]} \text{ ou } [E] = [T] [\partial S]$$

Como no equilíbrio as temperaturas dos 2 sistemas são iguais, então podemos escrever:

$$T \frac{\partial S_A}{\partial V_A} = T \frac{\partial S_B}{\partial V_B}$$

Lembrando que $[E] = [P] [V]$ vemos que:

$$\left[T \frac{\partial S}{\partial V} \right] = [P]$$

Portanto, podemos definir a pressão Termodinâmica como

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} \quad E, N \text{ são fixos.}$$

Vamos verificar se a nossa intuição tem consistência com resultados já conhecidos. Para isso, vamos aplicar essa definição de pressão no gás ideal mono atômico.

Antes vamos lembrar que:

$$PV = nRT \quad \text{ou} \quad \boxed{P = \frac{nRT}{V}} \rightarrow \text{Lei dos gases ideais.}$$

Assim:

$$\Omega = f(\omega) V^N E^{3N/2}$$

$$S = Nk \ln(V) + k \ln(f(\omega)) + \frac{3N}{2} k \ln(E)$$

Fazendo a derivada em relação a V :

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{Nk}{V}$$

Lego:

$$T \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{NkT}{V} = P$$

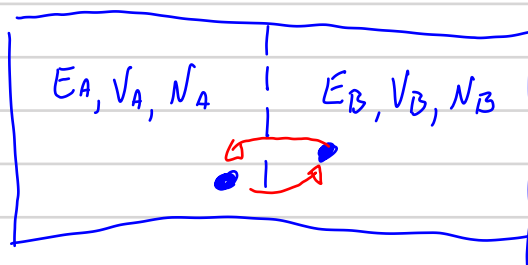
ou seja:

$$\boxed{PV = NkT}$$

Lembrando que
 $nR = Nk$

Como prevê a lei dos gases ideais.

Equilíbrio Difusivo.



$$N = N_A + N_B$$

$$\frac{\partial S_{\text{Total}}}{\partial N_A} = 0 \rightarrow \text{No máximo da entropia total a taxa de difusão vai a zero.}$$

$$\frac{\partial S_A}{\partial N_A} + \frac{\partial S_B}{\partial N_B} = 0$$

Logo:

$$\frac{\partial S_A}{\partial N_A} = - \frac{\partial S_B}{\partial N_B}$$

Para obter uma razão de energia por partícula, de forma análoga ao realizado no equilíbrio mecânico, fazemos:

$$T \frac{\partial S_A}{\partial N_A} = T \frac{\partial S_B}{\partial N_B}$$

Vamos analisar esta equação, quando:

$$\frac{\partial S_A}{\partial N_A} > \frac{\partial S_B}{\partial N_B}$$

Significa que a tendência é que as partículas migrem de B $\rightarrow$ A. Isso porque esta troca aumenta a entropia Total.

Vamos definir "Potencial Químico" como a energia envolvida na mudança de 1 partícula do sistema B para o A. Por analogia a energia potencial, vamos querer definir o potencial químico de tal forma que a tendência da partícula seja ir do maior potencial para o menor potencial.

Como:

$$\frac{\partial S_A}{\partial N_A} > \frac{\partial S_B}{\partial N_B}$$



Vamos usar o subterfúgio do sinal negativo. De tal forma que o potencial químico é definido como:

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

Lembrando que potencial químico é uma grandeza menos palpável que temperatura e pressão, já que essas estão ligadas ao nosso cotidiano!

Identidade Termodinâmica

Dado que:

$S = S(E, V, N)$
do cálculo, sabemos que:

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}}_{\frac{1}{T}} dE + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}}_{\frac{P}{T}} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E}}_{-\frac{\mu}{T}} dN$$

Logo:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

Identidades Termodinâmicas

$$T dS = dE + P dV - \mu dN$$

$$dE = T dS - P dV + \mu dN$$

$$1^{\text{a}} \text{ Lei: } \Delta E = Q + W$$

$$dE = \underbrace{T dS}_Q - \underbrace{p dV}_{\text{Trabalho de Expansão/compressão}} + \underbrace{\mu dN}_{\text{Outros Trabalhos}}$$

$E \rightarrow E(S, V, N)$

Por fim, se S e V são mantidas constantes:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} \quad \text{e} \quad \mu < 0$$