

# Revisão de Termodinâmica [Parte I]

Mecânica Estatística 2024/01  
PPGFís/UFPEl  
Prof. José Rafael Bordin



# Sumário

→ Definições Básicas

→ Lei Zero

→ Primeira Lei & Funções Resposta

→ Segunda Lei



# Definições Básicas

→ Termodinâmica é Fenomenológica: modelo matemático a partir de observações experimentais

Boyle-Mariotte	1662	$PV \propto 1$
Charles	1802	$V \propto T$
Gay-Lussac	1809	$P \propto T$
Avogrado	1811	$m \propto n$
Clapeyron	1834	$PV = nRT$



# Definições Básicas

→ Termodinâmica é Fenomenológica: modelo matemático a partir de observações experimentais

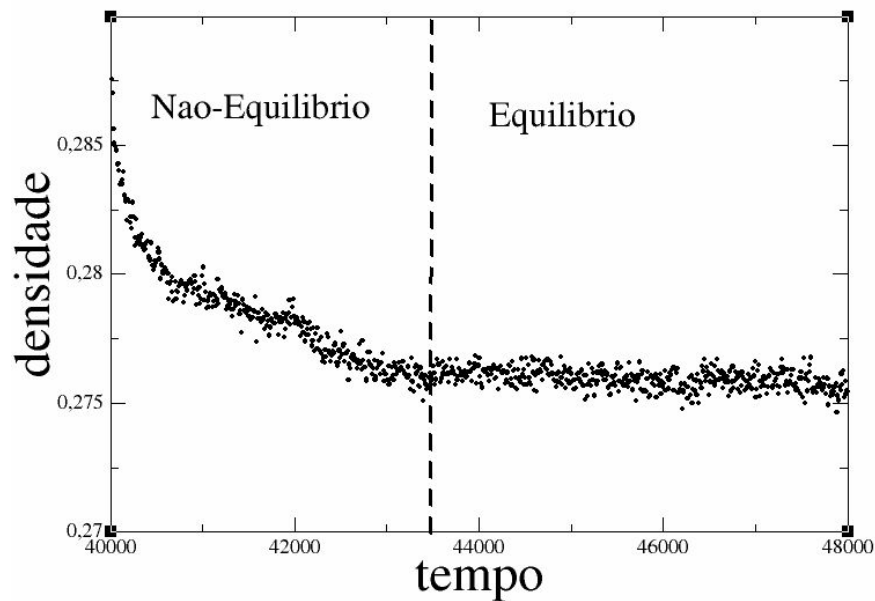
Boyle-Mariotte	1662	$PV \propto 1$
Charles	1802	$V \propto T$
Gay-Lussac	1809	$P \propto T$
Avogrado	1811	$m \propto n$
Clapeyron	1834	$PV = nRT$

As leis da termodinâmica só podem ser justificadas por uma teoria mais fundamental (microscópica) da natureza. Por exemplo, a **mecânica estatística** tenta obter essas leis a partir de equações clássicas ou quânticas para a evolução de coleções de partículas.

# Definições Básicas

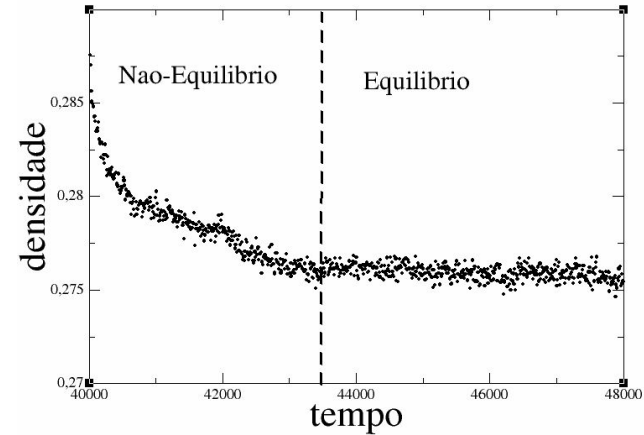
→ **Equilíbrio Termodinâmico**: quando as propriedades do sistema (térmicas, mecânicas, químicas, etc) não variam mais com o tempo\*.

→ Definimos o equilíbrio quando as funções de estado ou variáveis termodinâmicas (pressão, volume, densidade, tensão superficial, temperatura, entropia ...) não variam mais com o tempo.





# Definições Básicas



- A dependência do tempo de observação torna o conceito de equilíbrio **subjetivo**. Por exemplo, o vidro da janela está em equilíbrio como um sólido ao longo de muitas décadas, mas flui como um fluido ao longo de escalas de tempo de milênios. No outro extremo, é perfeitamente legítimo considerar o equilíbrio entre matéria e radiação no universo primordial durante os primeiros minutos do Big Bang.

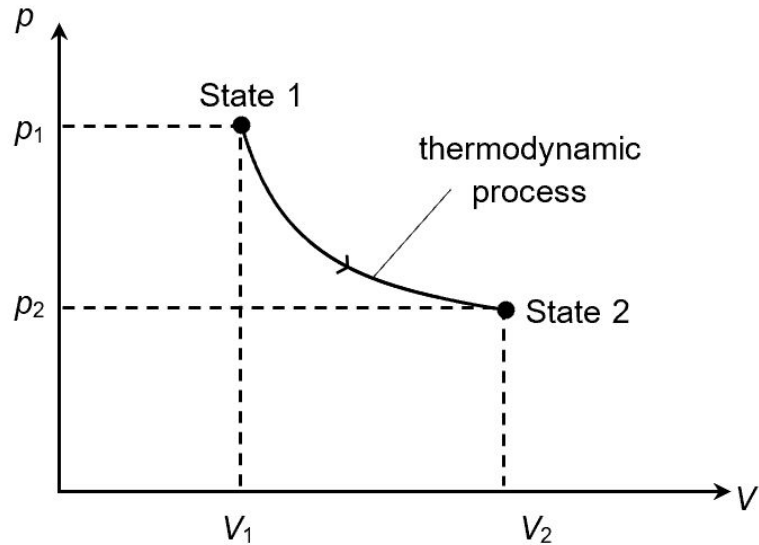


# Definições Básicas

- O sistema macroscópico em equilíbrio é caracterizado por um número de **coordenadas termodinâmicas** ou **funções de estado**.
- Alguns exemplos comuns de tais coordenadas são **pressão e volume** (para um fluido), **tensão superficial e área** (para um filme), **tensão e comprimento** (para um fio), **campo elétrico e polarização** (para um dielétrico), **campo magnético e magnetização** (para um sistema magnético) entre outros.

# Definições Básicas

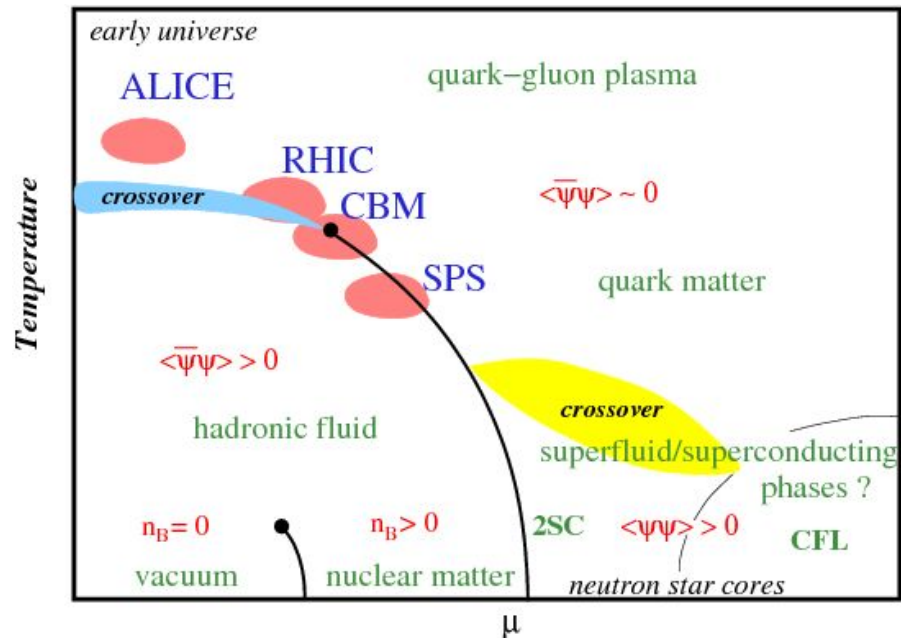
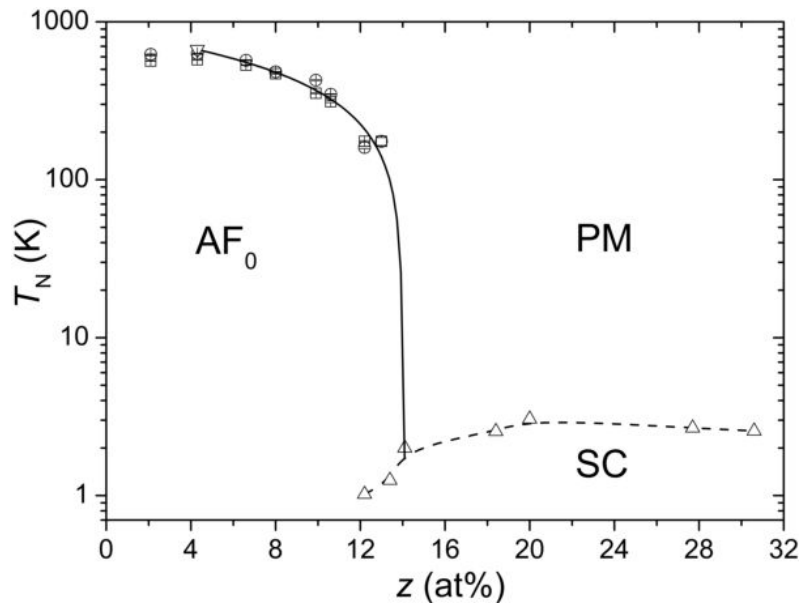
- Um estado de um sistema é definido por, no mínimo, duas variáveis. Um **processo termodinâmico** é o responsável por levar o sistema de um estado para outro





# Definições Básicas

- O gráfico que representa as fases da matéria em função de, pelo menos, duas coordenadas termodinâmicas é chamado de **diagrama de fases**.

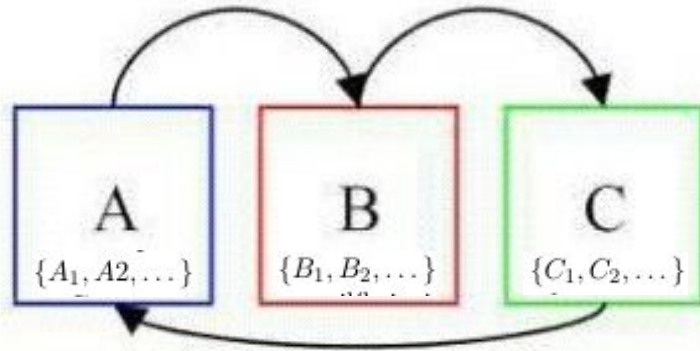




# Lei Zero

Considere três sistemas fechados A, B e C.

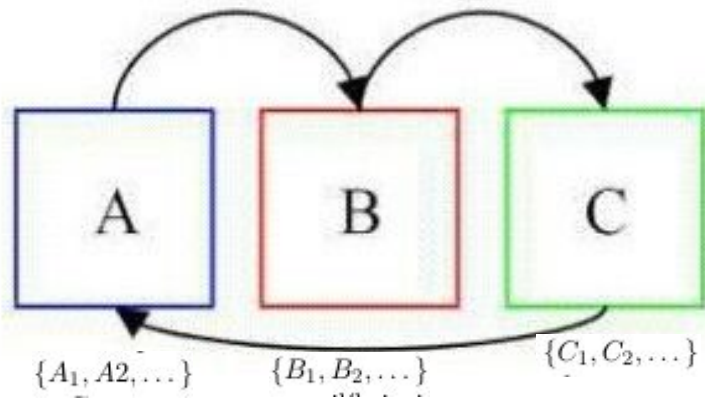
*“Se dois sistemas, A e B, estão separadamente em equilíbrio com um terceiro sistema C, então eles estão também em equilíbrio um com o outro”*



# Lei Zero

Considere três sistemas fechados A, B e C.

*“Se dois sistemas, A e B, estão separadamente em equilíbrio com um terceiro sistema C, então eles estão também em equilíbrio um com o outro”*



Apesar de sua aparente simplicidade, a primeira lei tem a consequência de implicar a existência de uma importante função de estado, a **temperatura empírica  $\Theta$** , tal que sistemas em equilíbrio estão na mesma temperatura.



# Lei Zero

→ Vamos considerar que o estado de equilíbrio dos sistemas A, B e C seja descrito pelas coordenadas  $\{A_1, A_2, \dots\}$ ,  $\{B_1, B_2, \dots\}$  e  $\{C_1, C_2, \dots\}$ , respectivamente. A suposição de que A e C estão em equilíbrio implica uma restrição entre as coordenadas de A e C, ou seja, uma mudança em  $A_1$  deve ser acompanhada por algumas mudanças em  $\{A_2, \dots; C_1, C_2, \dots\}$  para manter o equilíbrio de A e C. Denote esse vínculo por

$$f_{AC}(A_1, A_2, \dots; C_1, C_2, \dots) = 0. \quad (\text{I.1})$$



# Lei Zero

→ Se A está em equilíbrio com C, existe um vínculo entre eles

$$f_{AC}(A_1, A_2, \dots; C_1, C_2, \dots) = 0. \quad (\text{I.1})$$

→ Se B e C estão em equilíbrio,

$$f_{BC}(B_1, B_2, \dots; C_1, C_2, \dots) = 0. \quad (\text{I.2})$$





# Lei Zero

→ Podemos resolver para a variável termodinâmica  $C_1$

$$\begin{aligned}C_1 &= F_{AC}(A_1, A_2, \dots; C_2, \dots), \\C_1 &= F_{BC}(B_1, B_2, \dots; C_2, \dots).\end{aligned}\tag{I.3}$$

tal que, se C está em equilíbrio com A e B em separado

$$F_{AC}(A_1, A_2, \dots; C_2, \dots) = F_{BC}(B_1, B_2, \dots; C_2, \dots).\tag{I.4}$$

# Lei Zero

No entanto, de acordo com a primeira lei, também há equilíbrio entre A e B, implicando no vínculo

$$f_{AB}(A_1, A_2, \dots; B_1, B_2, \dots) = 0. \quad (I.5)$$

Portanto, deve ser possível simplificar a equação (I.4) cancelando as coordenadas de C. Assim, a condição (I.5) para o equilíbrio de A e B deve ser expressível como

$$\Theta_A(A_1, A_2, \dots) = \Theta_B(B_1, B_2, \dots), \quad (I.6)$$

ou seja, o equilíbrio é caracterizado por uma junção  $\Theta$  das substâncias termodinâmicas. Essa junção especifica a equação de estado, e as isothermas de A são descritas pela condição  $\Theta_A(A_1, A_2, \dots) = \Theta$ .



# Exemplo

Exemplo: Considere três sistemas: (A) um fio de comprimento  $L$  com tensão  $F$ , (B) um paramagneto de magnetização  $M$  em um campo magnético  $B$  e (C) um gás de volume  $V$  à pressão  $P$ . Observações indicam que quando esses sistemas estão em equilíbrio, os seguintes vínculos são satisfeitas entre suas coordenadas:

$$\begin{aligned} \left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b)(L - L_0) - c[F - K(L - L_0)] &= 0, \\ \left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b)M - dB &= 0. \end{aligned} \tag{I.7}$$





# Exemplo

Esses vínculos podem ser reorganizados em três funções para a temperatura empírica:

$$\Theta \propto \left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = c \left( \frac{F}{L - L_0} - K \right) = d \frac{B}{M}. \quad (\text{I.8})$$

que são três leis bem conhecidas.

$$\left\{ \begin{array}{ll} (P + a/V^2)(V - b) = Nk_B T & \text{(van der Waals gas)} \\ M = (N\mu_B^2 B)/(3k_B T) & \text{(Curie paramagnet)} \\ F = (K + DT)(L - L_0) & \text{(Hook's law for rubber)} \end{array} \right. . \quad (\text{I.9})$$



# A escala de temperatura do gás ideal

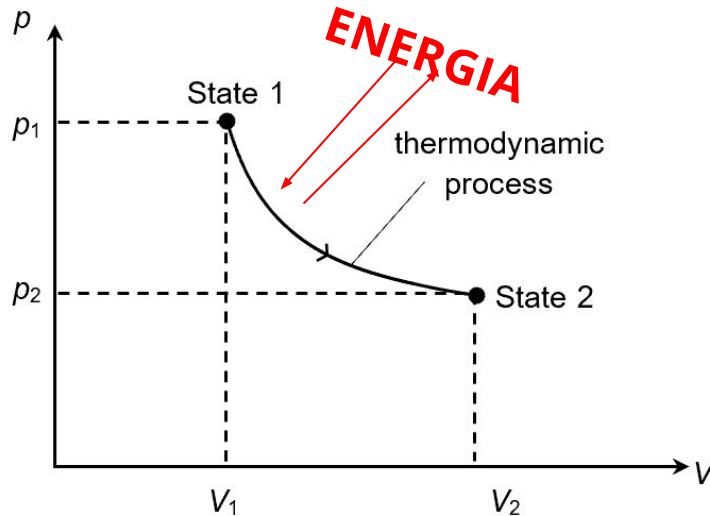
Como o exemplo indica, a primeira lei meramente estabelece a **presença de isotermas**. Para estabelecer uma escala de temperatura prática neste estágio, um sistema de **referência** é necessário. O **gás ideal** ocupa um lugar importante na termodinâmica e fornece a referência necessária.

Observações empíricas indicam que o produto da pressão e volume é constante ao longo das isotermas de qualquer gás que seja suficientemente diluído. O gás ideal se refere a esse limite diluído dos gases reais, e a temperatura do gás ideal é proporcional ao produto *pressão x volume*.



# Primeira Lei

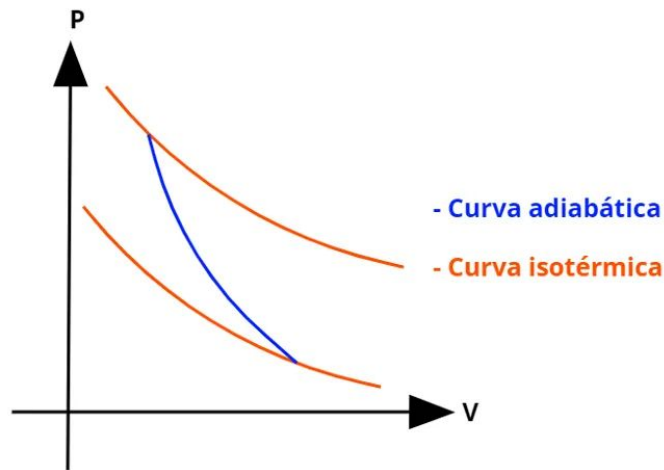
→ Agora vamos considerar as transformações - ou processos - entre diferentes estados de equilíbrio. Essas transformações podem ocorrer realizando trabalho ou trocando calor com o sistema. A primeira lei afirma que tanto o trabalho quanto o calor são formas de energia e que a energia total é conservada.



# Primeira Lei

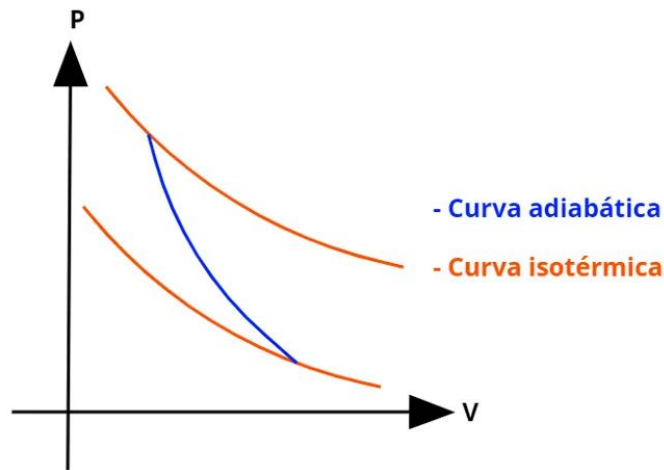
→ A quantidade de trabalho necessária para alterar o estado de um sistema isolado **adiabaticamente** depende apenas dos estados inicial e final, e não dos meios pelos quais o trabalho é executado. Como consequência, concluímos a existência de outra função de estado, a energia interna,  $E(X)$ . A não ser por uma constante,  $E(X)$  pode ser obtido a partir da quantidade de trabalho  $W$  necessária para uma transformação adiabática de um estado inicial  $X_i$  para um estado final  $X_f$ , usando

$$\Delta W = E(X_f) - E(X_i)$$



# Primeira Lei

→ Em uma transformação qualquer **não-adiabática**, a quantidade de trabalho não é igual à variação da energia interna. A diferença  $Q = E - W$  é definida como a quantidade de calor trocada pelo sistema com a vizinhança. Claramente, em tais transformações,  $Q$  e  $W$  não são funções de estado, na medida em que dependem de fatores externos, como a forma com que o trabalho é aplicado, e não apenas dos estados finais. Para enfatizar isso, para uma transformação infinitesimal, temos





# Primeira Lei

→ A Primeira Lei nada mais é que a Conservação da Energia

$$dE = \sum_i \partial_i E dX_i = \bar{d}Q + \bar{d}W$$

$dE = \sum_i \partial_i E dX_i$

Calor injetado (+) ou removido do sistema

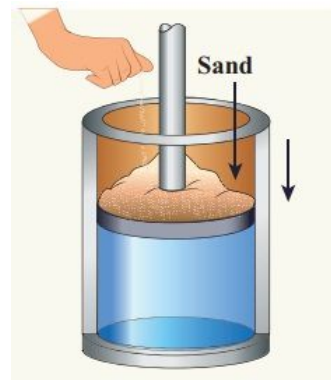
Trabalho realizado sobre (-) ou pelo (+) sistema

Não podem ser obtidos por diferenciação

# Primeira Lei

- Uma transformação é um processo de não equilíbrio entre dois pontos de equilíbrio
- Contudo, em uma transformação quase-estática os pontos do processo são também de equilíbrio e podemos calcular as coordenadas termodinâmicas
- As funções de estado  $\{X\}$  podem ser divididas em  $\{x\}$  pequenos deslocamentos generalizados com forças conjugadas  $\{J\}$ , tal que

$$dW = \sum_i J_i dx_i.$$





# Primeira Lei

## Grandeza Intensiva

## Grandeza Extensiva

Sistema	Força	Deslocamento
Fio	Tensão $F$	Comprimento $L$
Filmes	Tensão Superficial $S$	Área $A$
Fluidos	Pressão $-P$	Volume $V$
Magnéticos	Campo Magnético $H$	Magnetização $M$
Dielétricos	Campo Elétrico $E$	Polarização $P$
Reações Químicas	Potencial Químico $\mu$	Número de Partículas $N$





# Funções Resposta

→ Calores Específicos: variação da temperatura com a adição de calor

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V \quad C_P = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_P$$

→ Constantes de força: variação do deslocamento com a força

$$\kappa_T = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \chi_T = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial M}{\partial B} \right)_T$$

→ Respostas térmicas: variação da coordenada com a temperatura

$$\alpha_P = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

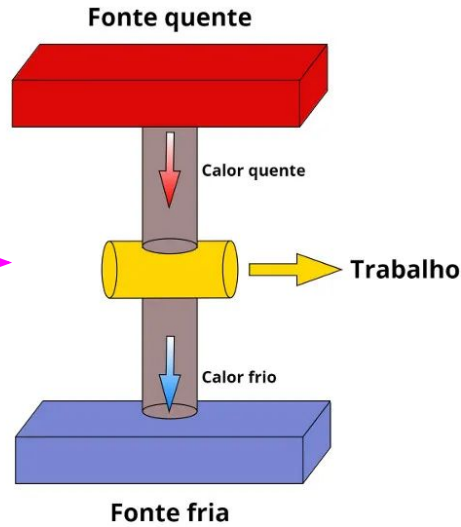
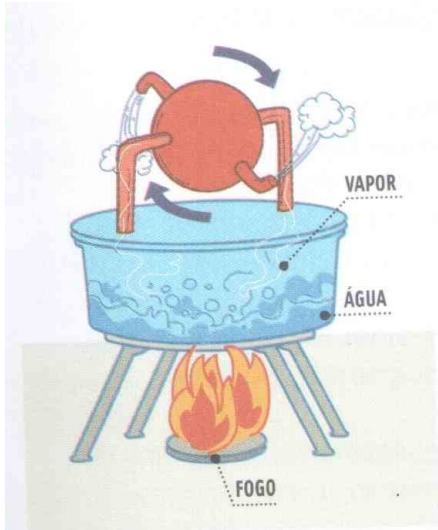


# Segunda Lei

O desenvolvimento histórico da termodinâmica segue a revolução industrial no século 19 e o advento dos **motores térmicos**. É interessante ver como considerações práticas, como a **eficiência dos motores**, podem levar a idéias abstratas como a **entropia**.

Um motor térmico ideal funciona absorvendo uma certa quantidade de calor  $Q_H$ , de uma fonte de calor (por exemplo, um fogo de carvão), convertendo uma parte dele para trabalho  $W$  e liberando o calor restante  $Q_C$  em um dissipador de calor (por exemplo, atmosfera).

# Segunda Lei



Rendimento = Trabalho/Calor pago

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} \leq 1.$$



# Segunda Lei

**Diz pra onde o Calor (e muito mais) flui**

A primeira lei exclui as chamadas "máquinas de movimento perpétuo de primeiro tipo", ou seja, motores que produzem trabalho sem consumir energia.

No entanto, a conservação de energia não é violada por um motor que produz trabalho, por exemplo, ao converter água em gelo – o gelo é menos denso que a água, o que resulta numa expansão do sistema e na garrafa de cerveja explodindo.

Tal "máquina de movimento perpétuo de segundo tipo" certamente resolveria os problemas de energia do mundo, mas é excluída pela segunda lei da termodinâmica. A observação de que a direção natural do fluxo de calor é dos corpos mais quentes para os mais frios é o conteúdo da segunda lei da termodinâmica. Existem várias formulações diferentes da segunda lei, sendo as duas mais famosas as de Kelvin e Clausius:



# Enunciados da Segunda Lei

- Kelvin

Nenhum processo cujo único resultado seja a conversão completa do calor em trabalho é possível.

- Clausius

Nenhum processo é possível cujo único resultado é a transferência de calor de um corpo mais frio para um mais quente.



# Máquinas de Carnot

- Uma máquina de Carnot é qualquer motor reversível que funciona em um ciclo, com todas as suas trocas de calor ocorrendo entre a temperatura  $T_H$  de uma fonte de calor e uma temperatura  $T_C$  do reservatório de baixa temperatura.
- Um **processo reversível** é aquele que pode ser executado para trás no tempo simplesmente revertendo suas entradas e saídas.
- Uma vez que a **reversibilidade no tempo implica em equilíbrio**, uma transformação reversível deve ser quase estática, mas o inverso não é necessariamente verdadeiro (por exemplo, se houver dissipação de energia devido ao atrito).
- Um motor que funciona em um ciclo retorna ao seu estado original no final do processo. A característica do motor Carnot que o difere dos demais é que as trocas de calor com a vizinhança são realizadas apenas em **duas temperaturas**.
- A lei zero nos permite selecionar duas isótermas nas temperaturas  $T_H$  e  $T_C$  para essas trocas de calor.
- Para completar o ciclo de Carnot, temos que conectar essas isótermas por **caminhos adiabáticos reversíveis** no espaço de coordenadas. Uma vez que o calor não é uma função do estado, não sabemos como construir tais caminhos em geral. Felizmente, temos informações suficientes neste ponto para construir um motor Carnot usando um gás ideal como sua substância de trabalho interna.



# Máquinas de Carnot

→ Primeiro precisamos lembrar que a energia de um gás ideal depende somente da sua temperatura

$$E = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} PV.$$

E que, ao longo de um caminho quase-estático

$$dQ = dE - dW = d\left(\frac{3}{2}PV\right) + PdV = \frac{5}{2}PdV + \frac{3}{2}VdP.$$

Se este caminho é uma adiabática, como queremos, a troca de calor é nula e

$$\frac{dP}{P} + \frac{5}{3} \frac{dV}{V} \Rightarrow PV^\gamma = \text{constante},$$

com  $\gamma = 5/3$ . As curvas adiabáticas são claramente distintas das isotérmicas, e podemos selecionar duas dessas curvas para interceptar nossas isotérmicas, completando assim um ciclo de Carnot.

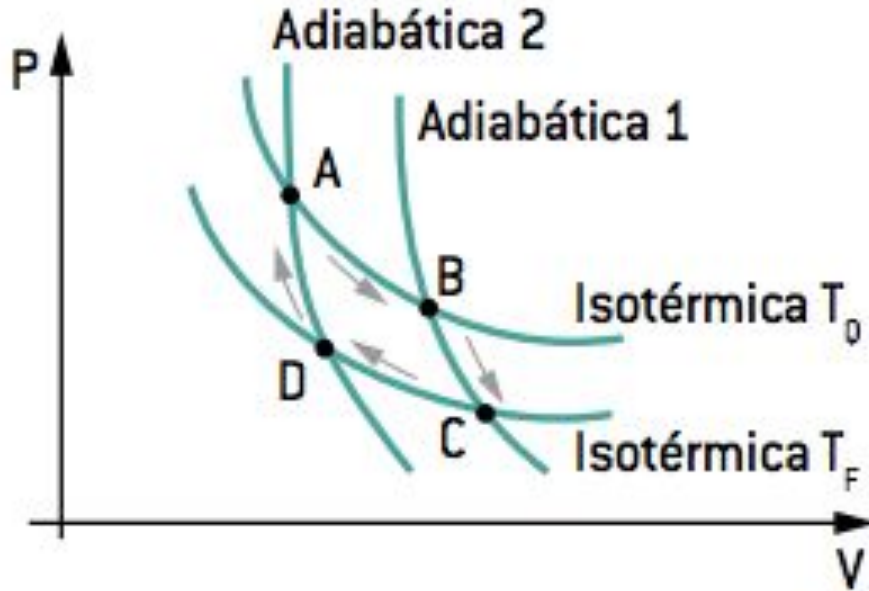
# Máquinas de Carnot

→Primeiro precisamos lembrar que a energia de um gás ideal depende somente da sua temperatura

E que, ao longo de um

Se este caminho é um

com  $\gamma = 5/3$ . As curvas  
interceptar nossas iso



essas curvas para





# Teorema de Carnot

Nenhuma máquina térmica operando entre dois reservatórios a temperaturas  $T_H$  e  $T_C$  é mais eficiente que um motor de Carnot operando entre essas temperaturas.

**Prova:** Como um motor Carnot é reversível, ele pode funcionar para trás como uma geladeira. Use o motor não-Carnot para rodar o motor Carnot para trás. Vamos denotar as trocas de calor dos motores não-Carnot e Carnot por  $Q_H$ ,  $Q_C$  e  $Q'_H$ ,  $Q'_C$ , respectivamente. O efeito resultante dos dois motores é a transferência de calor igual a  $Q_H - Q'_H = Q_C - Q'_C$  de  $T_H$  para  $T_C$ . De acordo com o enunciado de Clausius, a quantidade de calor transferido não pode ser negativa, ou seja,  $Q_H \geq Q'_H$ . Uma vez que a mesma quantidade de trabalho  $W$  está envolvida neste processo, concluímos que

$$\frac{W}{Q_H} \leq \frac{W}{Q'_H} \Rightarrow \eta_{\text{Carnot}} \geq \eta_{\text{não-Carnot}}$$



# Escala de Temperatura Termodinâmica

Vimos que é possível (pelo menos teoricamente) construir um motor Carnot usando um gás ideal (ou qualquer outro sistema de dois parâmetros) como substância de trabalho.

Agora descobrimos que, independentemente da substância usada, design e construção, todos esses motores cíclicos e reversíveis têm a **mesma eficiência teórica máxima**. Como essa eficiência máxima depende apenas das duas temperaturas, ela pode ser usada para construir uma escala de temperatura.

Essa escala de temperatura tem a propriedade atrativa de ser independente das propriedades de qualquer material (por exemplo, o gás ideal). Para construir tal escala, primeiro descobrimos como  $\eta(T_H, T_C)$  depende das duas temperaturas.



# Escala de Temperatura Termodinâmica

Considere dois motores Carnot funcionando em série, um entre as temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  e o outro entre  $T_2$  e  $T_3$ , tal que  $T_1 > T_2 > T_3$ . Denote as trocas de calor e saídas de trabalho dos dois motores por  $Q_1, Q_2, W_{12}$  e  $Q_2, Q_3, W_{23}$ , respectivamente.

Observe que o calor liberado pelo primeiro motor é absorvido pelo segundo, de modo que o efeito combinado é outro motor Carnot (uma vez que cada componente é reversível) com trocas de calor  $Q_1, Q_3$  e trabalho  $W_{13} = W_{12} + W_{23}$ . Os três calores estão relacionadas pelo conjunto de equações:



# Escala de Temperatura Termodinâmica

Considere dois motores Carnot funcionando em série, um entre as temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  e o outro entre  $T_2$  e  $T_3$ , tal que  $T_1 > T_2 > T_3$ . Denote as trocas de calor e saídas de trabalho dos dois motores por  $Q_1, Q_2, W_{12}$  e  $Q_2, Q_3, W_{23}$ , respectivamente.

Observe que o calor liberado pelo primeiro motor é absorvido pelo segundo, de modo que o efeito combinado é outro motor Carnot (uma vez que cada componente é reversível) com trocas de calor  $Q_1, Q_3$  e trabalho  $W_{13} = W_{12} + W_{23}$ . Os três calores estão relacionadas pelo conjunto de equações:

$$Q_2 = Q_1 - W_{12} = Q_1[1 - \eta(T_1, T_2)],$$

$$Q_3 = Q_2 = W_{23} = Q_2[1 - \eta(T_2, T_3)] =$$

$$Q_3 = Q_1[1 - \eta(T_1, T_2)][1 - \eta(T_2, T_3)],$$

$$Q_3 = Q_1 - W_{13} = Q_1[1 - \eta(T_1, T_3)],$$



# Escala de Temperatura Termodinâmica

Considere dois motores Carnot funcionando em série, um entre as temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  e o outro entre  $T_2$  e  $T_3$ , tal que  $T_1 > T_2 > T_3$ . Denote as trocas de calor e saídas de trabalho dos dois motores por  $Q_1, Q_2, W_{12}$  e  $Q_2, Q_3, W_{23}$ , respectivamente.

Observe que o calor liberado pelo primeiro motor é absorvido pelo segundo, de modo que o efeito combinado é outro motor Carnot (uma vez que cada componente é reversível) com trocas de calor  $Q_1, Q_3$  e trabalho  $W_{13} = W_{12} + W_{23}$ . Os três calores estão relacionadas pelo conjunto de equações:

$$Q_2 = Q_1 - W_{12} = Q_1[1 - \eta(T_1, T_2)],$$

$$Q_3 = Q_2 = W_{23} = Q_2[1 - \eta(T_2, T_3)] = \quad \rightarrow \quad [1 - \eta(T_1, T_3)] = [1 - \eta(T_1, T_2)][1 - \eta(T_2, T_3)].$$

$$Q_3 = Q_1[1 - \eta(T_1, T_2)][1 - \eta(T_2, T_3)],$$

$$Q_3 = Q_1 - W_{13} = Q_1[1 - \eta(T_1, T_3)],$$



# Escala de Temperatura Termodinâmica

Esta relação implica que  $1 - \eta(T_1, T_2)$  pode ser escrita como uma razão de duas funções,  $f(T_2)/f(T_1)$ , que por convenção pode ser definida como  $T_2/T_1$ . Assim,

$$1 - \eta(T_1, T_2) = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$
$$\Rightarrow \eta(T_H, T_C) = \frac{T_H - T_C}{T_H}.$$



→ Esta equação] define a temperatura até uma constante de proporcionalidade, que pode ser definida escolhendo o ponto triplo de água, gelo e vapor para 273,16 K.

→ Claramente, a escala termodinâmica não é útil do ponto de vista prático; sua vantagem é conceitual, na medida em que independe das propriedades de qualquer substância. Todas as temperaturas termodinâmicas são positivas, pois o resultado indica que o calor extraído de uma temperatura  $T$  é proporcional a ela.

→ **Se existisse uma temperatura negativa, um motor operando entre ela e uma temperatura positiva extrairia calor de ambos os reservatórios e converteria a soma total em trabalho, violando a declaração de Kelvin da Segunda Lei.**