

Termodinâmica e Mecânica Estatística

Slides de apoio para aulas remotas

Prof. Ronaldo Carlotto Batista

15 de julho de 2020

AVISO IMPORTANTE

Estes slides foram criados como material de apoio às aulas remotas e não devem ser utilizados como único material didático. O conteúdo apresentado aqui está nos livros “Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Thermodynamics”, Sear & Salinger e/ou “Termodinâmica”, Mário José de Oliveria

Conceitos fundamentais

- A Termodinâmica (**Tm**) é baseada num pequeno número de princípios, corroborados por experimentos, com os quais se deduz o comportamento macroscópico da matéria.
- A descrição microscópica e mais fundamental da matéria é assunto de Mecânica Estatística.
- O desenvolvimento da **Tm** começou no início do século XIX, em especial no estudo de motores a vapor. Hoje em dia ela tem inúmeras aplicações tecnológicas: motores a combustão, refrigeradores, foguetes, usinas de energia, etc.

Conceitos fundamentais

- Sistema termodinâmico: uma porção de matéria isolada do restante do universo. O isolamento pode ser imaginário ou móvel (em expansão ou contração). Problemas típicos de **Tm** envolvem a troca de energia entre sistemas.
 - Sistema isolado: aquele que não pode trocar energia com seu entorno.
 - Sistema fechado: aquele cuja matéria não pode atravessar seus limites.
- Estado do sistema: é caracterizado por quantidades experimentalmente mensuráveis, chamadas de variáveis do sistema.

Conceitos fundamentais

- Variáveis do sistema:
 - Extensivas: propriedades proporcionais a massa do sistema, e.g., volume, energia total, quantidade de partículas.
 - Intensivas: propriedade independentes da massa do sistema, e.g., temperatura, pressão, densidade.
- Variáveis específicas: são variáveis extensivas por unidade de massa, e.g.,

$$\text{volume total: } V \quad \text{volume específico } v = \frac{V}{m}$$

$$\text{volume específico molar } v = \frac{V}{n}$$

Conceitos fundamentais

- Pressão hidrostática: tensão isotrópica normal a uma superfície de um meio contínuo, dada em unidades de força por unidade de área

$$P = \frac{F}{A}$$

Equilíbrio termodinâmico, Lei Zero

- Equilíbrio Térmico: dois ou mais sistemas estão em equilíbrio térmico após estarem em contato térmico por tempo suficiente para que suas propriedades mensuráveis não mudem (e.g. volume).
- Paredes de um sistema:
 - Adiabática: são aquelas que impedem o contato térmico (fluxo de energia, calor).
 - Diatérmica: são aquelas que favorecem o contato térmico.

Equilíbrio térmico, Lei Zero

- Equilíbrio Térmico Interno: quando as propriedades mensuráveis de um sistema não variam internamente.
- Temperatura: a propriedade que define o equilíbrio térmico é chamada de temperatura e é a mesma para quaisquer sistemas em equilíbrio térmico, ou a mesma para todas as porções de um sistema.

Lei Zero da Termodinâmica:

quando dois sistemas estão em equilíbrio térmico com um terceiro, eles estão todos em equilíbrio térmico.

Como medir a temperatura¹?

Seja X uma variável termométrica, que muda com a temperatura de um sistema (volume, pressão, resistência elétrica, etc), e θ a **temperatura empírica** do sistema, que será utilizado como um termômetro. A razão entre diferentes temperaturas e as correspondentes variáveis termométricas é definida como

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{X_2}{X_1}.$$

Determinado uma temperatura de referência, θ_3 , dada pela temperatura do ponto triplo da água, a temperatura medida por um termômetro é

$$\theta = \theta_3 \frac{X}{X_3}.$$

Descrição detalhada na seção 1.6 de Sears & Salinger, aqui vamos apenas apresentar a ideia geral para essa determinação.

Como medir a temperatura?

A **temperatura termodinâmica** deve ser independente das propriedades do material usado como termômetro. Uma definição possível em unidade de Kelvin (K)

$$T = 273,16\text{K} \times \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_3} \right)_V,$$

onde P_3 é a pressão do ponto triplo da água dada por um termômetro de gás a volume constante.

Equilíbrio termodinâmico

Um sistema está em equilíbrio termodinâmico quando está em equilíbrio:

- térmico
- mecânico (sem tensões que gerem movimento interno)
- químico (sem reações químicas que mudem a concentração de substâncias)

Processo termodinâmico

Um processo termodinâmico modifica o estado do sistema, alguns tipos importantes são:

- quase-estático: quando o estado do sistema muda infinitesimalmente de um estado de equilíbrio,
- processo adiabático: quando o sistema não troca calor com o ambiente,
- reversível: quando o processo pode ser revertido por uma mudança infinitesimal de alguma propriedade (todo processo reversível é quase-estático).

Processo termodinâmico

Um processo termodinâmico modifica o estado do sistema, alguns tipos importantes são:

- quase-estático: quando o estado do sistema muda infinitesimalmente de um estado de equilíbrio,
- processo adiabático: quando o sistema não troca calor com o ambiente,
- reversível: quando o processo pode ser revertido por uma mudança infinitesimal de alguma propriedade (todo processo reversível é quase-estático).

Processos que matêm alguma propriedade constante:

- Isovolumétrico ou Isocórico: volume constante,
- Isobárico: pressão constante,
- Isotérmico: temperatura constante.

Equações de estado

O estado de um sistema é determinado por uma equação de estado do tipo

$$f(P, V, T, m) = 0.$$

Se 3 dessas variáveis são fixadas independentemente, a quarta é determinada pela equação de estado.

Usando o volume específico, podemos eliminar uma variável:

$$f(P, v, T) = 0$$

Equação de estado do gás ideal

Empiricamente, verifica-se que, para baixas pressões, os gases obedecem a seguinte equação de estado

$$\frac{P_V}{T} = R = \text{const.}$$

ou também

$$\frac{PV}{T} = nR,$$

onde $R = 8,3143 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ é a constante universal dos gases. Vamos analisar alguns processos do gás ideal.

Processos do gás ideal

- Processo isotérmico: a equação $Pv = RT_0 = \text{const.}$ indica curvas tipo hipérbole

$$P \propto \frac{1}{v}.$$

A equação $Pv = \text{const.}$ é conhecida como Lei de Boyle (1660).

- Processo isovolumétrico: a equação

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v_0} = \text{const.}$$

representa retas $P \propto T$.

- Processo isobárico: a equação

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{P_0} = \text{const.}$$

representa retas $v \propto T$.

Equação de estado de Van der Waals

A seguinte equação de estado pode deduzida considerando interações intermoleculares e a dimensão das moléculas, descrevendo os estados de um gás real,

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

onde a e b são constantes que descrevem a natureza do gás. Para $v \gg a, b$, reobtemos a equação do gás ideal:

$$Pv = RT.$$

Ponto crítico

Definição

O ponto crítico (P_c, v_c, T_c) de um sistema é solução das equações:

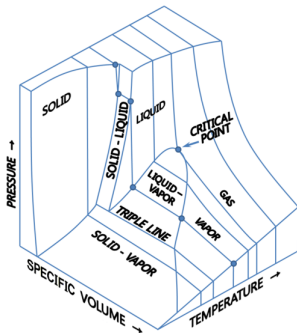
$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \text{ e } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0.$$

Empiricamente, verifica-se que acima do ponto crítico um sistema só pode existir em forma de gás.

- Ex.1: Verifique que a equação de estado do gás ideal não admite ponto crítico.
- Ex.2: Determine o ponto crítico do gás real.

Linha Tripla e Ponto Triplo

Para uma dada substância a superfície $P - v - T$ representa regiões de existência de suas fases (sólido, líquido, gás). Usualmente o termo vapor é usado para caracterizar regiões onde líquido e gás podem coexistir com gás.



Créditos: Donald L. Smith, disponível na Wikipedia

Linha Tripla e Ponto Triplo

Chamamos de ponto triplo o ponto na linha de ponto crítico quando uma das variáveis é mantida constante. Dois vídeos interessantes sobre o ponto triplo:

- Água:

<https://www.youtube.com/watch?v=EkFmrWsSzgA>

- CO₂:

<https://www.youtube.com/watch?v=DgktwRYV7JY>

Trabalho

Na mecânica, o trabalho, W , é definido por

$$W_m = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{r}.$$

Usualmente iremos considerar que a força aplicada está na mesma direção do deslocamento, então

$$dW_m = \vec{F} \cdot d\vec{r} = \pm F dr.$$

Em termodinâmica é comum trocar o sinal para \vec{F} e \vec{r} em sentidos opostos, assim

$$dW \equiv F dr.$$

Trabalho

O trabalho em uma expansão de volume contra uma pressão externa constante P_e é dado por

$$dW = \int P_e dA dr$$

ou

$$dW = P_e dV$$

onde usamos $dF = P_e dA$.

Para um processo reversível, o sistema deve estar em equilíbrio mecânico, então a pressão externa, P_e , deve ser igual a pressão do sistema, P , então

$$dW = PdV .$$

Trabalho

Para um processo finito reversível temos:

$$W = \int_{V_A}^{V_B} P dV .$$

- Processo isocórico: se não há variação de volume o trabalho é nulo.
- Processo isobárico: $W = P (V_B - V_A)$.
- Processo isotérmico: depende da equação de estado, para um gás ideal $W = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT \ln(V_B/V_A)$.

Trabalho depende do caminho

O trabalho realizado por um sistema depende do caminho, assim dizemos que $d'W$ na equação abaixo é um diferencial não exato

$$W = \int_A^B d'W.$$

Portanto o trabalho não é uma propriedade do sistema.

Trabalho depende do caminho

O trabalho realizado por um sistema depende do caminho, assim dizemos que $d'W$ na equação abaixo é um diferencial não exato

$$W = \int_A^B d'W.$$

Portanto o trabalho não é uma propriedade do sistema.

- Ex.1: Mostre que o trabalho realizado por um gás ideal é diferente nos seguintes caminhos:
 - Entre V_A e V_B , com $V_B > V_A$, por um processo isotérmico.
 - Entre V_A e V_B , por um processo isobárico e um isocórico (aqui há duas possibilidades de caminho).

Trabalho de configuração e dissipativo

Trabalho de configuração:

$$d'W = \sum YdX,$$

onde Y é uma variável intensiva e X extensiva e, e.g.,
 $d'W = PdV$; é o produto de uma mudança de configuração do sistema.

Trabalho de configuração e dissipativo

Trabalho de configuração:

$$d'W = \sum YdX,$$

onde Y é uma variável intensiva e X extensiva e, e.g.,
 $d'W = PdV$; é o produto de uma mudança de configuração do sistema.

Trabalho dissipativo: não pode ser expresso como uma mudança de configuração do sistema. Um processo com trabalho dissipativo é não reversível, e.g., sistema fluido + agitador: o agitador pode realizar trabalho sobre o fluido, mas não o oposto.

Trabalho de configuração e dissipativo

Trabalho de configuração:

$$d'W = \sum YdX,$$

onde Y é uma variável intensiva e X extensiva e, e.g.,
 $d'W = PdV$; é o produto de uma mudança de configuração do sistema.

Trabalho dissipativo: não pode ser expresso como uma mudança de configuração do sistema. Um processo com trabalho dissipativo é não reversível, e.g., sistema fluido + agitador: o agitador pode realizar trabalho sobre o fluido, mas não o oposto.

Expansão livre: expansão contra uma pressão externa nula, portanto com $W = 0$.

Processo reversível

Para que um processo seja reversível, as seguintes condições devem ser satisfeitas:

- 1 Processo quase-estático.
- 2 Trabalho dissipativo nulo.

Assim, necessariamente, num processo reversível o trabalho total realizado deve ser igual ao trabalho de configuração.

1ª Lei da Termodinâmica

Sendo o trabalho total realizado por um sistema como o trabalho de configuração menos o trabalho dissipativo, temos:

1ª Lei da Termodinâmica:

O trabalho total em processos adiabáticos entre quaisquer dois estados de equilíbrio com mesma energia cinética e potencial é o mesmo.

Energia Interna

A 1ª Lei nos garante que o trabalho total em processos adiabáticos entre dois estados de equilíbrio é o mesmo, então $W_{ad} = \int_A^B dW_{ab}$ não depende do caminho, e sim apenas dos estados A e B . Assim, podemos definir uma propriedade do sistema relativa a esses dois estados.

Definição

Energia Interna, U , é dada por

$$dU = -dW_{ad}.$$

Para $\int_A^B dU = -\int_A^B dW_{ad}$ a variação da energia interna entre os estados é:

$$U_A - U_B = W_{ad}.$$

Fluxo de Calor

Quando dois estados não podem ser ligados por um processo adiabático, ainda podemos ligá-los por infinitos processos adiabáticos e a energia interna está bem definida. Para processos não adiabáticos, temos

Definição

Fluxo de Calor, Q , é dado por

$$Q = W - W_{ad},$$

onde W é o trabalho total do processo e W_{ad} o trabalho adiabático que liga os estados inicial e final.

Fluxo de Calor

O sinal de Q indica se há energia térmica entrando ou saindo do sistema:

- $Q > 0 \rightarrow W > W_{ad}$ indica calor entrando no sistema, mais trabalho pode ser realizado que no caso adiabático.
- $Q < 0 \rightarrow W < W_{ad}$ indica calor saindo do sistema, menos trabalho pode ser realizado que no caso adiabático.

Fluxo de Calor

A variação de energia interna também depende do fluxo de calor:

$$U_B - U_A = Q - W .$$

E a 1ª Lei pode ser expressa por

$$dU = d'Q - d'W .$$

Para processos reversíveis, temos

$$dU = d'Q - pdV .$$

Processo adiabático

Vamos admitir que a energia interna de um gás ideal é dada por $U = \alpha PV$ ($\alpha > 0$). Num processo adiabático, temos $dU = -PdV$, então $\int_A^V dU = -\int_{V_A}^V Pd\tilde{V}$ indica

$$\alpha(PV - P_A V_A) = -\int_{V_A}^V Pd\tilde{V} .$$

Processo adiabático

Vamos admitir que a energia interna de um gás ideal é dada por $U = \alpha PV$ ($\alpha > 0$). Num processo adiabático, temos $dU = -PdV$, então $\int_A^V dU = -\int_{V_A}^V Pd\tilde{V}$ indica

$$\alpha(PV - P_A V_A) = -\int_{V_A}^V Pd\tilde{V}.$$

Quemos determinar a curva $P = P(V)$ do processo adiabático, tomando d/dV da equação temos

$$\alpha(VdP + PdV) = -P,$$

cuja solução é

$$P = P_A \left(\frac{V_A}{V} \right)^{\frac{1+\alpha}{\alpha}}.$$

Note que num processo isotérmico temos $P \propto V^{-1}$ e no adiabático $P \propto V^{-\gamma}$, com $\gamma > 1$.

2ª Lei

Observa-se que em sistemas isolados, alguns processos não são reversíveis. A propriedade que define a reversibilidade é chamada entropia (a ser definida) e satisfaz a

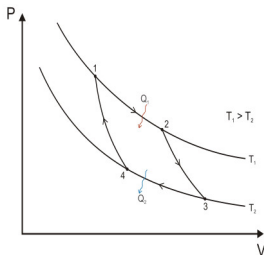
2ª Lei da Termodinâmica:

Em processos em sistemas isolados, a entropia do sistema ou permanece constante ou aumenta.

Ciclo de Carnot

Para definir a entropia vamos utilizar o ciclo de Carnot, que tem as seguintes propriedades:

- 1 Não tem variação de energia interna.
- 2 O trabalho realizado é $W = |Q_1| - |Q_2|$
- 3 $\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}$



Ciclo de Carnot

As curvas $2 \rightarrow 3$ e $4 \rightarrow 1$ são adiabáticas, podemos definir que a entropia é constante nelas e como o sistema volta ao seu estado inicial, a variação de entropia, S , é nula

$$S_{23} - S_{41} = 0.$$

Pela propriedade 3, as quantidades

$$S_{23} = \frac{|Q_1|}{T_1} \quad \text{e} \quad S_{41} = \frac{|Q_2|}{T_2}$$

anulam a variação de entropia no ciclo.

Entropia

Para processos quase-estáticos, a entropia é dada por

$$dS = \frac{d'Q}{T}.$$

Num ciclo, temos

$$\oint dS = \oint \frac{d'Q}{T} = 0,$$

então a entropia é um diferencial exato e portanto uma propriedade do sistema. Entre dois estados quaisquer, temos

$$\int_A^B dS = S_B - S_A$$

1ª Lei

Dada a definição de entropia, podemos expressar a 1ª Lei ($dU = dQ - PdV$) na forma

$$dU = TdS - PdV.$$

Assim, $U = U(S, V)$ e

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{e} \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S.$$

1ª Lei

Dada a definição de entropia, podemos expressar a 1ª Lei ($dU = dQ - PdV$) na forma

$$dU = TdS - PdV.$$

Assim, $U = U(S, V)$ e

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{e} \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S.$$

A 1ª Lei também pode ser expressa para entropia

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV,$$

então $S = S(U, V)$ e

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad \text{e} \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U.$$

Máquinas térmicas

Num sistema operando em ciclos, não há variação de energia interna e o trabalho realizado é

$$W = Q_1 - |Q_2|,$$

onde Q_1 é o calor fornecido ao sistema e Q_2 o calor cedido. A eficiência da máquina é $\eta = \frac{W}{Q_1}$. Para o Ciclo de Carnot, temos $\eta = 1 - T_2/T_1$. Esta é a máquina hipotética mais eficiente que existe.

Máquinas térmicas

Num sistema operando em ciclos, não há variação de energia interna e o trabalho realizado é

$$W = Q_1 - |Q_2|,$$

onde Q_1 é o calor fornecido ao sistema e Q_2 o calor cedido. A eficiência da máquina é $\eta = \frac{W}{Q_1}$. Para o Ciclo de Carnot, temos $\eta = 1 - T_2/T_1$. Esta é a máquina hipotética mais eficiente que existe.

Invertendo o ciclo, temos uma máquina que, a custa de trabalho realizado sobre o sistema, $-|W|$, pode retirar calor do ambiente, Q_2 . Nesse caso temos um refrigerador e

$$|W| = |Q_1| - Q_2.$$

Capacidade térmica

A capacidade térmica é dada por

$$C = \frac{Q}{\Delta T},$$

mas isso depende do processo.

- Processo isocórico

$$C_V = \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V.$$

- Processo isobárico

$$C_P = \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P.$$

Hipóteses

A teoria cinética aplica as leis da mecânica às moléculas de um gás a fim de determinar seu comportamento termodinâmico. Para isso as seguintes hipóteses sobre o gás são assumidas:

- Um volume macroscópico contém muitas partículas de um gás.
- A separação entre moléculas é muito maior que seu tamanho típico.
- As moléculas não interagem entre si e com as paredes (exceto por colisão).

Hipóteses

- As colisões entre moléculas e com as paredes são elásticas.
- As moléculas estão uniformemente distribuídas.
- As velocidades das moléculas são uniformemente distribuídas.

Equação de estado do gás ideal

Considere um gás num cubo de aresta d . Na colisão elástica de uma partícula com uma parede na direção x temos

$$\Delta p = 2mv_x .$$

A força associada ao choque é

$$F\Delta t = \Delta p .$$

O tempo de viagem da partícula é

$$\Delta t = \frac{2d}{v_x} ,$$

então

$$F = \frac{mv_x^2}{d}$$

Equação de estado do gás ideal

A força total sobre a parede é o somatório da contribuição de todas as partículas

$$F_T = \frac{m}{d} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2.$$

Velocidade quadrática média é definida por

$$\bar{v}_x^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2,$$

então

$$F_T = N \frac{m}{d} \bar{v}_x^2.$$

Equação de estado do gás ideal

O módulo quadrado da velocidade $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ é $v^2 = (v_x)^2 + (v_y)^2 + (v_z)^2$. Para uma distribuição uniforme

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 = 3\bar{v}_x^2,$$

assim

$$F_T = \frac{1}{3} N \frac{m}{d} \bar{v}^2.$$

Finalmente, a pressão, $P = F_T/d^2$, é dada por

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \bar{v}^2 = \frac{2}{3} \frac{N}{V} E_{\text{cin}}.$$

Equação de estado do gás ideal

Usando a lei dos gases ideais, $PV = nRT$, temos

$$PV = \frac{2}{3}NE_{\text{cin}} = nRT,$$

onde $n = N/N_A$, então

$$\frac{2}{3}E_{\text{cin}} = k_B T$$

e $k_B = R/N_A = 1,381 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ é a constante de Boltzmann. Note que k_B tem dimensão de entropia (energia por temperatura).

Para um gás ideal, a energia interna é sua própria energia cinética:

$$U = E_{\text{cin}} = \frac{3}{2}k_B T$$

Princípio da equipartição da energia

Para um gás monoatômico, a energia total é 3 vezes energia cinética associada a cada direção

$$U = \left(\frac{1}{2} m \bar{v}_x^2 + \frac{1}{2} m \bar{v}_y^2 + \frac{1}{2} m \bar{v}_z^2 \right) .$$

Em geral, pode-se expressar a energia interna na forma

$$U = \frac{g}{2} k_B T ,$$

onde g é o número de graus de liberdade (quando a energia é função quadrática do grau de liberdade).