

Introdução à Física Estatística

Revisão de Termodinâmica

Prof. Dr. F. A. Leandro Filho

Instituto Federal do Ceará

March 12, 2024

O que precisamos lembrar?

- **1ª Lei da Termodinâmica:** Princípio da conservação da energia, estabelecendo que a energia total de um sistema isolado é constante.

O que precisamos lembrar?

- **1ª Lei da Termodinâmica:** Princípio da conservação da energia, estabelecendo que a energia total de um sistema isolado é constante.
- **2ª Lei da Termodinâmica:** Introduz o conceito de entropia, afirmando que a desordem total de um sistema isolado ou a entropia nunca diminui.

- **James Clerk Maxwell** (1831-1879, Inglaterra) e **Ludwig Boltzmann** (1844-1906, Áustria): Desenvolveram a base da teoria cinética dos gases, apoiando a concepção atomística da matéria.

Cientistas Importantes

- **James Clerk Maxwell** (1831-1879, Inglaterra) e **Ludwig Boltzmann** (1844-1906, Áustria): Desenvolveram a base da teoria cinética dos gases, apoiando a concepção atomística da matéria.
- **Josiah Willard Gibbs** (1839-1903, EUA): Utilizou a formulação da Mecânica Clássica e conceitos estatísticos para formular a Mecânica Estatística.

- **James Clerk Maxwell** (1831-1879, Inglaterra) e **Ludwig Boltzmann** (1844-1906, Áustria): Desenvolveram a base da teoria cinética dos gases, apoiando a concepção atomística da matéria.
- **Josiah Willard Gibbs** (1839-1903, EUA): Utilizou a formulação da Mecânica Clássica e conceitos estatísticos para formular a Mecânica Estatística.
- **Max Planck** (1858-1947, Alemanha): Explicou a radiação do corpo negro, introduzindo a ideia de que a energia é quantizada ($e = hf$).

- **James Clerk Maxwell** (1831-1879, Inglaterra) e **Ludwig Boltzmann** (1844-1906, Áustria): Desenvolveram a base da teoria cinética dos gases, apoiando a concepção atomística da matéria.
- **Josiah Willard Gibbs** (1839-1903, EUA): Utilizou a formulação da Mecânica Clássica e conceitos estatísticos para formular a Mecânica Estatística.
- **Max Planck** (1858-1947, Alemanha): Explicou a radiação do corpo negro, introduzindo a ideia de que a energia é quantizada ($e = hf$).
- **Albert Einstein** (1879-1955, Alemanha): Explicou o efeito fotoelétrico e o calor específico dos sólidos, utilizando a quantização da radiação (fótons com energia $e = hf$).

- A Física e a Termodinâmica do século XIX e início do XX foram profundamente influenciadas por cientistas na Europa. Durante este período, ocorreram também a 1ª e a 2ª Guerras Mundiais, eventos que deslocaram o centro de gravidade científico para os EUA no pós-guerra.

- A Física e a Termodinâmica do século XIX e início do XX foram profundamente influenciadas por cientistas na Europa. Durante este período, ocorreram também a 1ª e a 2ª Guerras Mundiais, eventos que deslocaram o centro de gravidade científico para os EUA no pós-guerra.
- A transição do protagonismo científico para os EUA após a 2ª Guerra Mundial marca uma nova era na pesquisa e desenvolvimento tecnológico global.

- **Variáveis de Estado (Termodinâmicas):** São grandezas macroscópicas como Temperatura (T), Pressão (P), Volume (V), e Número de Moles (n), utilizadas para descrever o estado de sistemas, como gases, em termodinâmica.

- **Variáveis de Estado (Termodinâmicas):** São grandezas macroscópicas como Temperatura (T), Pressão (P), Volume (V), e Número de Moles (n), utilizadas para descrever o estado de sistemas, como gases, em termodinâmica.
- **Equações de Estado:** Relacionam as variáveis de estado para caracterizar o estado de um sistema. Exemplo clássico é a equação do gás ideal $PV = nRT$, onde R é a constante dos gases ideais.

- **Variáveis de Estado (Termodinâmicas):** São grandezas macroscópicas como Temperatura (T), Pressão (P), Volume (V), e Número de Moles (n), utilizadas para descrever o estado de sistemas, como gases, em termodinâmica.
- **Equações de Estado:** Relacionam as variáveis de estado para caracterizar o estado de um sistema. Exemplo clássico é a equação do gás ideal $PV = nRT$, onde R é a constante dos gases ideais.
- **Funções de Estado:** Grandezas que dependem apenas do estado atual do sistema, não do caminho usado para alcançá-lo. Incluem a energia interna (U) e a entropia (S). Para um gás ideal, por exemplo, $U = nC_V T$ e $S = nC_V \ln(T) + nR \ln(V)$, onde C_V é o calor específico a volume constante.

Primeira Lei da Termodinâmica (Princípio da Energia)

Hipótese: As trocas de energia entre um sistema e seu entorno se devem apenas ao trabalho e à diferença de temperatura. O *Princípio de Conservação da Energia* pode ser escrito na forma:

$$dU = dQ - dW$$

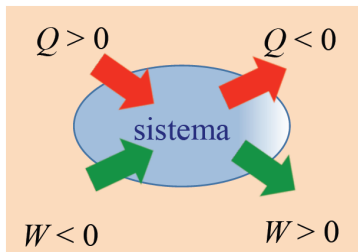


Figure: Convenções de sinais para Q e W em relação ao sistema.

Primeira Lei da Termodinâmica (Princípio da Energia)

Convenção de sinais:

- Q positivo = calor recebido pelo sistema e aumenta a energia interna do sistema.
- W positivo = trabalho realizado pelo sistema e diminui a energia interna do sistema.

Importante lembrar que U , Q e W são referentes ao sistema. Para o gás ideal: $dW = PdV$

Exercício 1

Dois recipientes contêm o mesmo número de mols de gás ideal nas mesmas condições iniciais (P_i, V_i, T_i) . Em um dos recipientes, a temperatura do gás é elevada mantendo-se o volume constante. No outro recipiente, a temperatura é elevada mantendo-se a pressão constante. Sendo as temperaturas finais iguais nos dois casos, é correto afirmar que:

- a) A variação de energia interna do gás é igual nos dois casos.
- b) A variação de energia interna do gás é, em princípio, diferente nos dois casos, pois depende do calor transferido em cada processo.
- c) O calor transferido nos dois processos é o mesmo.
- d) O calor transferido é maior quando o volume é mantido constante.
- e) O calor transferido é maior quando a pressão é mantida constante.

Solução do Exercício 1

Dados: Dois recipientes com gás ideal em condições iniciais (P_i, V_i, T_i).

Caso 1 (Volume constante):

- A energia interna de um gás ideal depende apenas de sua temperatura.
- Variação de energia interna (ΔU_1) é dada por $nC_V\Delta T$, onde C_V é o calor específico a volume constante.
- O calor transferido (Q_1) é igual a ΔU_1 porque o trabalho realizado (W) é zero (volume constante).

Caso 2 (Pressão constante):

- A variação de energia interna (ΔU_2) é a mesma que no Caso 1, pois depende apenas da variação da temperatura e T_f é a mesma nos dois casos.
- O calor transferido (Q_2) agora também inclui o trabalho realizado pelo gás durante a expansão, dado por $W = P\Delta V$. Então $Q_2 = \Delta U_2 + P\Delta V$.
- Como $\Delta U_1 = \Delta U_2$ e $P\Delta V$ é positivo, $Q_2 > Q_1$.

Solução do Exercício 1

Respostas:

- a) **Correta.** A variação de energia interna é igual nos dois casos.
- b) **Incorreta.** A variação de energia interna é independente do caminho.
- c) **Incorreta.** O calor transferido é diferente nos dois processos.
- d) **Incorreta.** O calor transferido é menor quando o volume é mantido constante.
- e) **Correta.** O calor transferido é maior quando a pressão é mantida constante.

Exercício 2

O diagrama representa três processos quase-estáticos consecutivos de um gás ideal. O processo $2 \rightarrow 3$ é isotérmico.

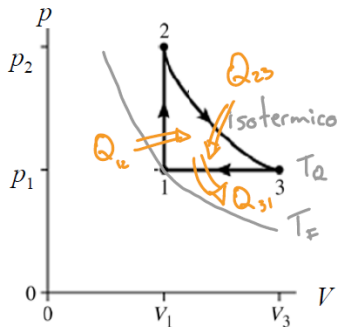


Figure: Diagrama PV dos processos termodinâmicos.

Exercício 2

Complete a tabela, indicando cada quantidade como maior do que zero, menor do que zero ou igual a zero em cada processo.

Processo	ΔP	ΔV	ΔT	ΔE_{int}	W	Q
$1 \rightarrow 2$						
$2 \rightarrow 3$						
$3 \rightarrow 1$						

Table: Variações termodinâmicas nos processos.

Entropia

A variação de entropia (dS) de um sistema a temperatura T que troca calor dQ *quase estaticamente* é definida como:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Entropia

A variação de entropia (dS) de um sistema a temperatura T que troca calor dQ *quase estaticamente* é definida como:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Teorema de Clausius: A variação de entropia em um ciclo (caminho termodinâmico fechado) *quase estático* é nula:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

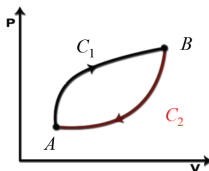


Figure: Representação de um ciclo termodinâmico no diagrama PV.

Isso significa que a entropia é uma *função de estado*.

Isso significa que a entropia é uma *função de estado*.

Usando esta definição de entropia, a 1ª Lei ($dU = dQ - dW$) pode ser reescrita como:

$$dU = TdS - PdV \quad \Rightarrow \quad dS = \left(\frac{1}{T}\right) dU + \left(\frac{P}{T}\right) dV$$

Entropia do Gás Ideal

Usando a expressão da 1ª Lei da Termodinâmica:

$$dS = \left(\frac{1}{T} \right) dU + \left(\frac{P}{T} \right) dV$$

e as relações para o gás ideal, $dU = nC_V dT$ e $PV = nRT$, chega-se a:

$$dS = \frac{nC_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

Obs.: $R = 8.3 \text{ J/mol.K}$ é a constante dos gases e C_V é o calor específico molar $[\text{J/mol.K}]$ Portanto a variação de entropia entre um estado A e B é:

$$\Delta S = nC_V \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

Note que a entropia aumenta quando o sistema aquece e/ou expande.

Entropia e Temperatura

Utilizando a expressão para uma variação infinitesimal de entropia:

$$dS = \left(\frac{1}{T} \right) dU + \left(\frac{P}{T} \right) dV$$

Do ponto de vista matemático, a expressão acima constitui o diferencial da função $S(U, V)$, que tem a forma geral:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

Comparando as expressões:

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

Exercício 3

O sistema apresentado na Figura encontra-se isolado (mecânica e termicamente). Na situação inicial, uma quantidade de gás ideal encontram-se em equilíbrio no compartimento à esquerda. A válvula de contenção é então aberta, deixando o gás se expandir rapidamente. Após certo tempo, uma nova situação de equilíbrio é atingida, na qual o gás tem o dobro do volume inicial.

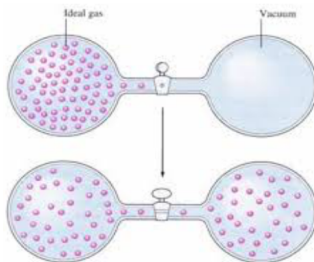


Figure: Expansão Livre.

Exercício 3

- (a) Calcule a variação de energia interna do gás entre as situações de equilíbrio inicial e final.
- (b) Calcule a variação de entropia entre as mesmas situações.

(a) Variação de Energia Interna do Gás:

A energia interna de um gás ideal depende apenas da sua temperatura. Como o gás está isolado e se expande sem realizar trabalho externo (expansão livre), não há troca de calor com o ambiente ($Q = 0$). Portanto, a temperatura do gás permanece constante, e a variação da energia interna (ΔU) é zero.

$$\Delta U = U_{final} - U_{inicial} = 0$$

(b) Variação de Entropia:

Durante a expansão livre de um gás ideal em um processo adiabático, a entropia aumenta, pois o número de microestados acessíveis ao gás aumenta. A variação de entropia para um gás ideal quando duplica seu volume é:

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_{final}}{V_{inicial}} \right)$$

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{2V_{inicial}}{V_{inicial}} \right) = nR \ln(2)$$

Onde n é o número de mols do gás e R é a constante dos gases.

Segunda Lei da Termodinâmica

A entropia de um *sistema isolado* aumenta ou permanece constante (tende a um valor máximo):

$$\Delta S \geq 0.$$

Em processo termodinâmico qualquer, não necessariamente quase estático, a *variação de entropia total* (sistema + ambiente) aumenta ou permanece constante,

$$\Delta S_{\text{universo}} \geq 0.$$

OBS: Sendo $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}}$ (a variação de entropia do universo é igual à soma das variações do sistema e do ambiente, ou vizinhança, que troca calor com o sistema), vale enfatizar que a 2ª Lei estabelece uma condição sobre $\Delta S_{\text{universo}}$. Nada impede que $\Delta S_{\text{sistema}} < 0$, desde que $\Delta S_{\text{universo}} \geq 0$.

Exercício 4

Determine se as afirmações abaixo são Verdadeiras (V) ou Falsas (F):

- ☐ É impossível diminuir a entropia de um sistema isolado.
- ☐ Em um ciclo termodinâmico, a mudança de entropia do sistema é positiva.
- ☐ Em um processo isotérmico reversível, a mudança de entropia de um gás ideal é igual ao calor transferido para o gás dividido pela sua temperatura.
- ☐ Um sistema termodinâmico passando por uma transformação adiabática (quase estática) terá uma mudança de entropia nula.
- ☐ Se um sistema termodinâmico composto por várias partes (em contato térmico entre si) passa por um processo irreversível, não haverá diminuição de entropia em nenhuma das partes.

Solução do Exercício 4

Determine se as afirmações abaixo são Verdadeiras (V) ou Falsas (F):

- 1 Verdadeiro (V). Segunda Lei da Termodinâmica: em um sistema isolado, a entropia nunca diminui.
- 2 Falso (F). Em um ciclo termodinâmico completo, a mudança de entropia do sistema é zero, pois o sistema retorna ao seu estado inicial.
- 3 Verdadeiro (V). Em um processo isotérmico reversível, a mudança de entropia é dada pelo calor reversivelmente transferido dividido pela temperatura do sistema.
- 4 Verdadeiro (V). Em uma transformação adiabática quase estática (reversível) de um sistema isolado, não há transferência de calor e a mudança de entropia é nula.
- 5 Falso (F). Durante um processo irreversível em um sistema fechado composto por várias partes, a entropia do sistema como um todo pode aumentar, mesmo que algumas partes possam ter uma diminuição local de entropia.

Princípio da Irreversibilidade

- Processos reais são irreversíveis.
- Apenas em processos quase-estáticos (idealizados) ocorre $\Delta S = 0$, isto é, apenas esses processos idealizados são *reversíveis*.

-

$$\Delta S \geq 0$$

onde

= 0, processos reversíveis

> 0, processos irreversíveis

- A entropia de um sistema isolado nunca decresce, portanto o equilíbrio de um sistema isolado é um estado de entropia máxima.
- A interpretação microscópica deste princípio foi feita por Boltzmann, com bases estatísticas, ao identificar a entropia de um sistema de N partículas ocupando um volume V e tendo energia interna U , $S(N, V, U)$.

Entropia (Definição de Boltzmann)

$$S = k \ln \Omega$$

Onde $k = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K é a constante de Boltzmann; e Ω é o número total de microestados ou multiplicidade, ou seja configurações compatíveis com os vínculos externos impostos ao sistema. Na linguagem estatística,

diz-se que o conjunto de valores (N, V, U) define um macroestado e $\Omega(N, V, U)$ é o número de microestados compatíveis com o macroestado.

Este é uma definição estatística da entropia.

Vamos utilizar sistemas modelo simples para calcularmos a entropia usando esta definição de Boltzmann.

Exercício 5

Vamos considerar um sistema com 3 partículas ($N = 3$) não interagentes num volume V fixo. Cada partícula pode ter energia interna $\epsilon = 0, \epsilon_0, 2\epsilon_0, 3\epsilon_0, \dots$. Portanto, como a energia interna U deste sistema é a soma da energia interna das 3 partículas ($U = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3$), a menor energia interna do sistema será 0 (zero) e a maior é infinito. Determine:

- a) A quantidade de microestados para macroestado A, $U_A = 2\epsilon_0$, para o macroestado B, $U_B = 4\epsilon_0$ e para o macroestado C, $U_C = 8\epsilon_0$.
- b) A variação de entropia para o sistema ir do estado A para B e do estado B para C.
- c) Sabendo que para um sistema de partículas não interagentes a energia interna só depende de N e T , $U(N, T)$, então estas variações de entropia são compatíveis com o conhecimento termodinâmico da entropia?

Postulado da Termodinâmica de Equilíbrio

- A Termodinâmica de Equilíbrio se baseia em postulados fundamentais que descrevem o comportamento de sistemas em equilíbrio.
- O Postulado da Termodinâmica de Equilíbrio afirma que, para um sistema fechado em equilíbrio termodinâmico, existe uma função de estado, conhecida como entropia, que atinge seu valor máximo.

Formulação do Postulado

- Formalmente, o postulado pode ser expresso da seguinte maneira:
Para qualquer transformação adiabática reversível em um sistema fechado, a variação da entropia é zero. Em transformações irreversíveis, a entropia sempre aumenta.
- Esse princípio leva à segunda lei da termodinâmica, estabelecendo a direção preferencial dos processos físicos e químicos.

Relevância do Postulado

- Este postulado é crucial para entender o conceito de irreversibilidade em processos naturais e a tendência dos sistemas fechados de evoluir para estados de equilíbrio.
- Ele fornece a base teórica para a formulação da entropia como medida da desordem ou aleatoriedade de um sistema.

- **Exemplo:** Em um sistema isolado, como uma mistura de gases inicialmente separados por uma divisória, a remoção da divisória leva a uma mistura homogênea, aumentando a entropia do sistema.
- **Aplicação:** O postulado da termodinâmica de equilíbrio é fundamental no design de máquinas térmicas, refrigeradores e bombas de calor, otimizando seu desempenho com base na eficiência termodinâmica.

Considere dois recipientes conectados, um com gás hélio e outro vazio. Ao abrir a válvula entre eles, o gás se expande para ocupar ambos os recipientes. Discuta como a entropia do sistema muda durante esse processo.

- A expansão do gás hélio para o recipiente vazio é um exemplo de expansão livre, um processo irreversível que aumenta a entropia do sistema.
- A entropia aumenta porque o número de microestados acessíveis ao gás aumenta significativamente quando ele ocupa um volume maior, o que está em concordância com o Postulado da Termodinâmica de Equilíbrio.