

Termodinâmica

Física de Materiais

Prof. Diego J. Raposo

Universidade de Pernambuco, Escola Politécnica de Pernambuco (UPE-POLI)

Semestre 2024.1

Sobre a disciplina

- Definição e objetivos

- Livros de referência

Conceitos fundamentais

- Visão geral

- Sistemas termodinâmicos

- Sistemas de equilíbrio e não-equilíbrio

- Temperatura empírica

- Gases

Definição e objetivos

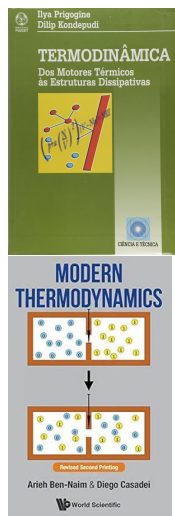
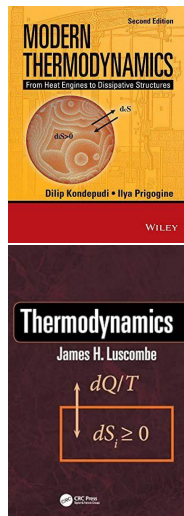
- Termodinâmica lida com trocas de energia e matéria, mudanças de estado e transformações químicas, a nível macroscópico;
- Seguiremos uma abordagem mais detalhada que a apresentada na disciplina Física Ondulatória e Termodinâmica, com matemática mais rigorosa e numerosas aplicações.
- Faremos um grupo no WhatsApp para o compartilhamento de informações em comunicados;
- Serão realizadas duas avaliações. Na ocasião da média das notas ser inferior a 7, os(as) estudantes realizarão uma avaliação final, e serão aprovados caso possuam uma média final superior a 5;
- Prioridades: fundamentos, equilíbrio e modelos macroscópicos.

Objetivos

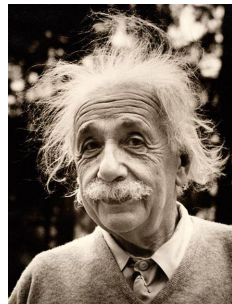
Saber aplicar definições, leis e relações matemáticas da termodinâmica para problemas interentes ao curso.

Livros de referência

- Adotaremos como livro-texto o **Modern Thermodynamics** do Kondepudi e Prigogine. Tanto a versão em inglês como a em português (de Portugal) são indicadas;
- Uma visão mais rigorosa, mas ainda didática, é apresentada no **Thermodynamics** do Luscombe;
- Algumas definições e aplicações interessantes podem ser consultadas no **Modern Thermodynamics** de Ben-Naim e Casadei.
- Mais referências no futuro.



A theory is more impressive the greater the simplicity of its premises is, the more different kinds of things it relates, and the more extended its area of applicability. Therefore the deep impression which classical thermodynamics made upon me. It is the only physical theory of universal content concerning which I am convinced that, within the framework of the applicability of its basic concepts, it will never be overthrown.

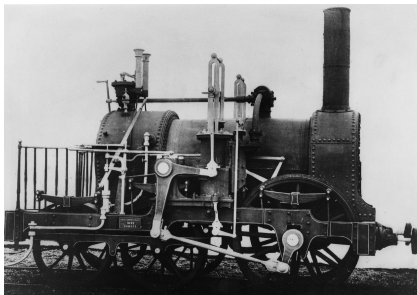


Albert Einstein
(1879 – 1955)

- Enquanto que a mecânica clássica de Newton foi o resultado de observações celestes, a termodinâmica surgiu de um contexto mais prático: o interesse em desenvolver máquinas movidas à vapor.



Máquina de Heron
(Alexandria, séc. I)



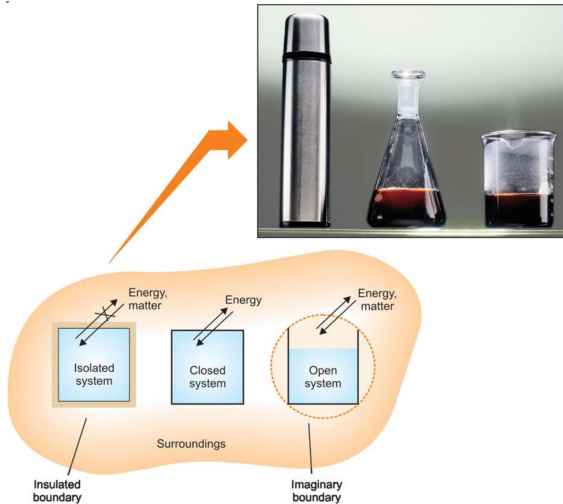
Trem à vapor
(Rev. industrial, séc. XVIII)

¹ <https://www.youtube.com/watch?v=wRIzKdLBZ08>, <https://www.youtube.com/watch?v=-1VK77HFEfw>.

- A termodinâmica é baseada essencialmente em duas leis. Uma trata da energia interna (U) e a outra, da entropia (S). De uma maneira simplificada, qualquer transformação deve ser tal que:
 - U se conservada (1ª. lei);
 - S aumenta (2ª. lei).
- Das outras leis mais conhecidas, também se destacam as baseadas na temperatura absoluta (T):
 - T existe (lei 0);
 - $T = 0$ não pode ser alcançada (3ª. lei).

- A descrição termodinâmica baseia-se na divisão do universo em duas regiões: o sistema (parte de interesse, sis.) e o que lhe é exterior (vizinhança, viz.);
- Tal descrição, portanto, depende também da divisória (ou parede) que separa essas duas regiões;
- Assim, temos 3 classes de sistemas:
 - **Sistemas isolados:** parede não permite troca de energia e/ou matéria entre sis. e viz.;
 - **Sistemas fechados:** parede permite a troca de energia, mas não de matéria, entre sis. e viz.;
 - **Sistemas abertos:** parede permite a troca de energia e matéria entre sis. e viz.

Tipos de sistemas



Outras definições relevantes

- Certas propriedades macroscópicas, como pressão (p), temperatura (T), volume (V) e quantidade de substância de cada componente k (n_k), são ditas **variáveis de estado**, pois elas caracterizam o **estado termodinâmico** do sistema;
- Lidaremos tanto com as variáveis de estado quanto com **funções de estado**, que são funções que dependem dessas variáveis (p. ex.: U e S);
- As variáveis termodinâmicas também são divididas em duas categorias:
 - **Extensivas**: associadas às dimensões do sistema;
 - **Intensivas**: propriedades localmente definidas, não sendo uma função do tamanho do sistema.

Exemplos de variáveis intensivas e extensivas

Intensivas	Extensivas	
Temperatura	Tensão superficial	Massa
Pressão	Índice de refração	Volume
Densidade	Viscosidade	Energia interna
Ponto de vaporização	Ponto de solidificação	Entalpia, Entropia

Tipos de estado²

- O sistema está em estado de **equilíbrio termodinâmico** (estável) se o estado do mesmo pode ser descrito por propriedades que não dependem do tempo e são as mesmas em qualquer ponto no interior do sistema. Neste estado o sistema não interage com a vizinhança;
- O sistema pode estar em equilíbrio **térmico, mecânico, químico** e/ou **radiante**, em um deles ou em todos eles ao mesmo tempo;
- Se o sistema troca energia e/ou matéria com a vizinhança em uma velocidade constante é dito que está em um **estado estacionário**. As propriedades também são invariantes com o tempo neste caso, mas geralmente são distintas em diferentes partes do seu interior;
- Se o sistema não se encontra em um desses estados (logo possui propriedades que variam com o tempo), o sistema está fora do equilíbrio, ou em um **estado de não-equilíbrio**;

²Tschoegl, N.W.; Fundamentals of Equilibrium and Steady-State Thermodynamics; Elsevier, 2000.

Exemplos de tipos de estados³



Estado de
equilíbrio



Estado
estacionário



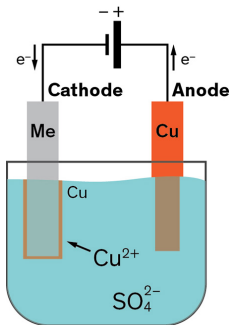
Estado de
não-equilíbrio

³ <https://www.youtube.com/watch?v=kuLX76g7Fec&t=586s>.

Tipos de processos

- A mudança de um estado de equilíbrio para o outro é chamada de mudança de estado, ou **processo**;
- O processo pode ser realizado lentamente de modo que em qualquer momento o sistema está infinitamente perto do estado de equilíbrio termodinâmico. Este é chamado de processo **quase-estático**, uma sucessão ordenada de estados de equilíbrio;
- Um **processo reversível** é conduzido de tal maneira que, ao seu fim, tanto o sistema quanto as vizinhanças estão nos respectivos estados iniciais, sem produção de mudança no resto do universo. Um processo reversível é, necessariamente, quase-estático;
- Um processo físico real (ou processo natural espontâneo) é uma evolução temporal de estados de equilíbrio e de não-equilíbrio. Tal processo é **irreversível**;
- Um **processo cíclico** ocorre quando o sistema retorna ao seu estado inicial após completar um ciclo.

Exemplos de tipos de processos⁴



Processo
reversível.



Processo
irreversível



Processo
cíclico

⁴ <https://www.youtube.com/watch?v=xF5y4r5bHGA>, <https://my.sharp/news/how-does-air-conditioner-work>.

- O equilíbrio é uma condição que permite a evolução de processos temporais em nível microscópico (equilíbrio dinâmico), mas grandezas macroscópicas são invariantes com o tempo;
- Sistemas de não-equilíbrio tendem ao equilíbrio por meio de **processos irreversíveis**, e permanecem nele a menos que o estado/sistema seja perturbado por uma operação termodinâmica.

Tipos de variável e equilíbrio

- O **equilíbrio termodinâmico** é caracterizado pela equivalência de propriedades intensivas ao longo do tempo e/ou do espaço;
- Por exemplo, o **equilíbrio térmico** é definido pela uniformidade e constância de T em diferentes regiões de um sistema;
- Nesse equilíbrio em particular, os valores de U e S são determinados pelas variáveis n_k , V e T :

$$U = U(n_k, V, T), S = S(n_k, V, T)$$

- Também é possível exprimí-las em função de outras variáveis extensivas:

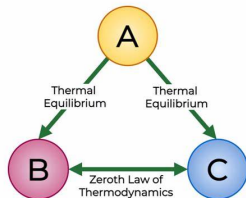
$$U = U(S, V, T), S = S(U, V, T)$$

- Variáveis intensivas podem ser expressas por derivadas parciais de uma variável extensiva com relação a outra. Por exemplo:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_k}, \text{ onde } V \text{ e } n_k \text{ são constantes}$$

Equilíbrio térmico e lei zero

- Dois sistemas separados por uma parede que permite a troca de energia térmica atingirão o equilíbrio térmico quando suas temperaturas se equivalerem;
- A lei zero estabelece a existência dessa temperatura.



Enunciado 1

Se dois sistemas A e B estão em equilíbrio térmico com um terceiro corpo C, então estarão em equilíbrio térmico entre si.

Enunciado 2

A temperatura é uma função transitiva entre sistemas em equilíbrio térmico, e é uma propriedade do equilíbrio, não dos sistemas.

Aplicação da lei zero (Enunciado 1 ao 2)

- Imagine que os sistemas A e B não estão em contato térmico. Um sistema que inclua os dois é descrito pelo conjunto de 4 variáveis de estado: p_A , V_A , p_B e V_B . Então existe uma função de estado F_1 tal que:

$$F_1(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0 \quad (1)$$

- Como B e C, e A e C, estão em equilíbrio térmico, também é verdade que:

$$F_2(p_B, V_B, p_C, V_C) = 0, \quad F_3(p_A, V_A, p_C, V_C) = 0 \quad (2)$$

- Essas equações podem ser resolvidas para p_C :

$$p_C = f_2(p_B, V_B, V_C) = f_3(p_A, V_A, V_C) \quad (3)$$

Aplicação da lei zero (Enunciado 1 ao 2)

- Pela lei zero (enunciado 1), A e B devem estar em equilíbrio se, individualmente, em equilíbrio com C. Então as Eqs. 1 e 3 são equivalentes:

$$F_1(p_A, V_A, p_B, V_B) = f_2(p_B, V_B, V_C) - f_3(p_A, V_A, V_C) = 0 \quad (4)$$

- Como o lado esquerdo da Eq. 4 não depende de V_C , as funções f_2 e f_3 devem ser tais que a diferença entre elas cancele essa dependência. Em termos das funções α e β , portanto:

$$f_2(p_B, V_B, V_C) = \phi(p_B, V_B)\alpha(V_C) + \beta(V_C) \quad (5)$$

$$f_3(p_A, V_A, V_C) = \phi(p_A, V_A)\alpha(V_C) + \beta(V_C) \quad (6)$$

Aplicação da lei zero (Enunciado 1 ao 2)

- A aplicação das Eqs. 5 e 6 na Eq. 4 implica que:

$$\phi(p_A, V_A) = \phi(p_B, V_B) \quad (7)$$

- O mesmo procedimento pode ser aplicado usando os corpos A e B, ao invés do corpo C, de modo que:

$$\phi(p_A, V_A) = \phi(p_B, V_B) = \phi(p_C, V_C) \quad (8)$$

- Ou seja, existe uma função de estado ϕ que é igual para diferentes corpos no equilíbrio, e independe do tipo do sistema (transitividade, Enunciado 2). □
- Portanto a função de estado $\phi(p, V)$ está conectada à temperatura empírica (medida através de um termômetro, que possui propriedade que varia com tal temperatura), θ :

$$\phi(p, V) = \theta \quad (9)$$

- A demonstração pode ser refeita considerando sistemas descritos por mais variáveis de estado (não só p e V) seguindo o mesmo procedimento. Também pode-se aplicá-la para um número de corpos maior do que 3;
- A massa do termômetro deve ser muito menor que a massa dos sistemas cuja temperatura é medida, pois assim garante-se que a perturbação térmica que ele causa é desprezível;
- Diferentes escalas de temperatura foram definidas ao longo da história. Porém, a direta proporcionalidade entre a temperatura em uma dada escala e a propriedade relacionada a ela é assumida para todas.

Temperatura empírica como função linear

- Se denotarmos x como a característica ou indicador termométrico que corresponde à propriedade física mensurável, que varia monotonicamente com a temperatura empírica θ , podemos traduzir essa dependência na forma de uma função $f(\theta)$:

$$x = x(\theta) \quad (10)$$

- Em geral, assume-se uma dependência linear entre x e θ , tanto pela simplicidade matemática quanto pela verificação experimental de que dependências de ordem superior (com θ^n para $n > 1$) são desprezíveis.

$$x(\theta) = \frac{\theta - B}{A}, \text{ ou } \theta = Ax(\theta) + B \quad (11)$$

Sendo A e B coeficientes que dependem da escala termométrica usada.

Diferentes escalas termométricas

- Por razões históricas, escalas de temperatura tipicamente se baseavam em dois pontos de referência, de modo a possibilitar a determinação de A e de B . Neste caso, se $\theta' = x(\theta')$ e $\theta'' = x(\theta'')$ representam esses dois pontos. Assim:

$$\theta' = Ax(\theta') + B \text{ e } \theta'' = Ax(\theta'') + B \quad (12)$$

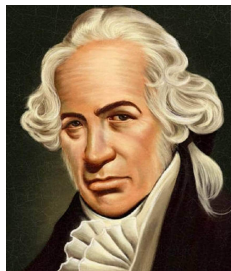
Portanto:

$$\theta = \left[\frac{\theta'' - \theta'}{x(\theta'') - x(\theta')} \right] x(\theta) + \frac{x(\theta'')\theta' - x(\theta')\theta''}{x(\theta'') - x(\theta')} \quad (13)$$

- Os pontos de fusão e ebulição da água foram usados por muitos anos como referência na elaboração das escalas termométricas, como nas exemplificadas a seguir.

- **Gabriel Fahrenheit** (1714): físico que desenvolveu termômetro de mercúrio (1714) e escala que leva a seu nome;
- Usada em alguns países anglo-saxões;
- $PF(H_2O) \stackrel{\text{def}}{=} 32\text{ }^{\circ}\text{F}$, $PE(H_2O) \stackrel{\text{def}}{=} 212\text{ }^{\circ}\text{F}$
Logo:

$$\theta(^{\circ}\text{F}) = \left[\frac{180x_{\theta} + (32x_{212} - 212x_{32})}{x_{212} - x_{32}} \right] \quad (14)$$



Daniel Gabriel
Fahrenheit
(1686 – 1736)

- **Anders Celsius** (1742): desenvolveu escala que leva seu nome. Antigamente graus Celsius eram chamados de centígrados (“100 gradações”);
- Escala empírica mais usada no mundo atual (além de aceita pelo S.I.);
- $PF(H_2O) \stackrel{\text{def}}{=} 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $PF(H_2O) \stackrel{\text{def}}{=} 100\text{ }^{\circ}\text{C}$
Logo:

$$\theta(^{\circ}\text{C}) = \left[\frac{100x_{\theta} - 100x_0}{x_{100} - x_0} \right] \quad (15)$$



Anders Celsius
(1701 – 1744)

Equivalência entre escalas Celsius e Fahrenheit

- Imagine que a mesma propriedade x é medida nas duas escalas, como a altura do mercúrio em uma coluna. Deve ser verdade que:

$$\theta(^{\circ}\text{C}) = Ax + B \quad (16)$$

$$\theta(^{\circ}\text{F}) = A'x + B' \quad (17)$$

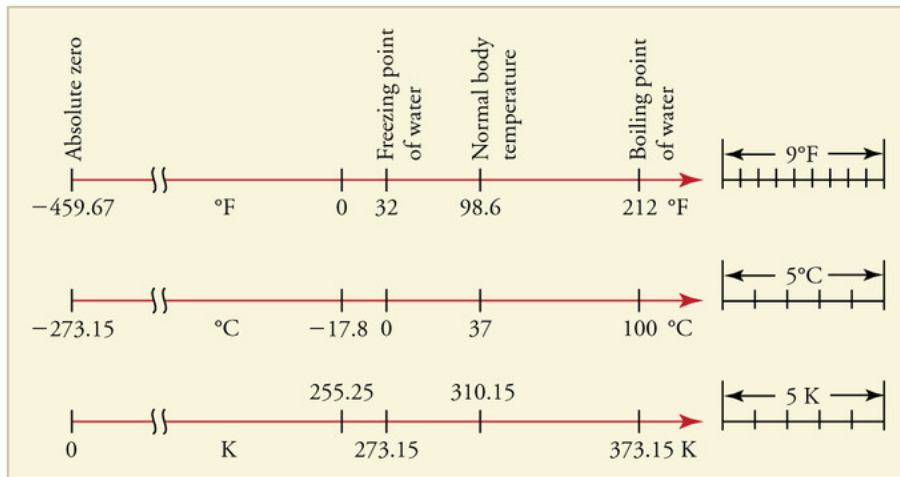
- Uma vez que:

$$x = \frac{\theta(^{\circ}\text{C}) - B}{A} = \frac{\theta(^{\circ}\text{F}) - B'}{A'} \quad (18)$$

É possível usar os pontos de referência para obter (prove!):

$$\theta(^{\circ}\text{F}) = \left\{ \frac{9}{5} \cdot \left[\frac{\theta(^{\circ}\text{C})}{1^{\circ}\text{C}} \right] + 32 \right\} ^{\circ}\text{F} \quad (19)$$

Equivalência entre escalas Celsius e Fahrenheit



Equação dos gases ideais

- Todos os gases **puros**, em condições de alta temperatura e baixa pressão, se comportam de acordo com a seguinte equação de estado:

$$pV = nRT \quad (20)$$

Onde n é a quantidade do gás (em mols) e R é a constante dos gases ideais, com unidades compatíveis com a das outras variáveis:

Sistema Internacional	
8,31446261815324	$\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
	$\text{m}^3 \text{Pa K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Outras unidades	
8,31446261815324	$\text{L Pa K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
0,0831446261815324	$\text{L bar K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
0,082057366080960	$\text{L atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
62,363598221529	$\text{L Torr K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Só com propriedades intensivas: volume molar

Outra representação da Eq. dos gases ideais é:

$$p\overline{V} = RT \quad (21)$$

Onde \overline{V} é o volume molar do gás, definido como:

$$\overline{V} \stackrel{\text{def}}{=} V/n \quad (22)$$

Que utiliza apenas variáveis intensivas. Note que o volume molar e o volume molecular, v , estão relacionados, pois, uma vez que:

$$n \stackrel{\text{def}}{=} N/\overline{N} \quad (23)$$

Onde N é o número de partículas e $\overline{N} \stackrel{\text{def}}{=} 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é a constante de Avogadro ($1 \text{ mol} = \overline{N}$ partículas), verifica-se:

$$v = V/N = V/(n\overline{N}) = \overline{V}/\overline{N} \quad (24)$$

Só com propriedades intensivas: concentração molar

Se definirmos a concentração molar como a quantidade de substância dividida pelo volume:

$$c \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n}{V} = \frac{1}{\overline{V}} \quad (25)$$

A equação de estado pode igualmente ser representada por:

$$p = cRT \quad (26)$$

Podemos usar a relação entre R , a constante de Avogadro e a constante de Boltzmann, $k \stackrel{\text{def}}{=} 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, para deduzir uma expressão dos gases ideais em função de N . Uma vez que:

$$R = k\bar{N} \quad (27)$$

E que a densidade em número, ρ , é tal que

$$\rho \stackrel{\text{def}}{=} \frac{N}{V} \quad (28)$$

Deduz-se que:

$$pV = nRT = \left(\frac{N}{\bar{N}}\right) k\bar{N}T = NkT \quad (29)$$

- Lei sempre observada experimentalmente (nas condições adequadas), sendo também um caso limite necessário para modelos de gases ou fluidos reais de uma maneira geral;
- Todos os gases tendem a idealidade porque:
 - p **baixa** garante pouca probabilidade de colisão entre as partículas;
 - T **alta** garante que a energia cinética translacional supere e muito a energia potencial de interação.
- Não só as interações como a estrutura interna dos átomos e moléculas são irrelevantes nesse limite (partículas pontuais).

- **Lei de Boyle-Marriottte:** Em 1661 Robert Boyle apresenta resultados sobre efeito da pressão originando o que se chama agora lei de Boyle para compressão. Em 1676, de maneira independente, Edmé Mariotte acha as relações entre pressão e volume descobertas por Boyle.

$$pV = \text{cte} \quad (\text{se } n \text{ e } T \text{ fixos}) \quad (30)$$

$$p_i V_i = p_f V_f \quad (\text{p. isotérmico}) \quad (31)$$

Processos isotérmicos

Ocorrem com temperatura constante.



Robert Boyle
(1627 – 1691)



Edmé Mariotte
(c. 1620 – 1684)

Leis empíricas que a precederam

- **Lei de Charles:** em 1787 Charles determina que, a uma dada variação de temperatura, gases diferentes apresentam a mesma variação de volume.

$$\frac{V}{\theta + 273} = \text{cte (se } n \text{ e } p \text{ fixos)} \quad (32)$$

$$\frac{V_i}{\theta_i + 273} = \frac{V_f}{\theta_f + 273} \quad (\text{p. isobárico}) \quad (33)$$



Jacques Alexandre
Charles
(1746 – 1823)

Processos isobáricos

Ocorrem com pressão constante.

- **Lei de Gay-Lussac:** Gay-Lussac, em 1802, descobre que, em uma determinada pressão, a variação no volume é proporcional à variação na temperatura.

$$\frac{p}{\theta + 273} = \text{cte (se } n \text{ e } V \text{ fixos)} \quad (34)$$

$$\frac{p_i}{\theta_i + 273} = \frac{p_f}{\theta_f + 273} \quad (\text{p. isocórico}) \quad (35)$$



Louis Joseph
Gay-Lussac
(1778 – 1850)

Processos isocóricos

Ocorrem com volume constante.

- **Lei de Avogadro:** Amedeo Avogadro, em 1811, formula que todos os gases em um dado volume têm o mesmo número de moléculas, indiferentemente da pressão ou temperatura.

$$\frac{V}{n} = \text{cte (se } p \text{ e } T \text{ fixos)} \quad (36)$$

$$\frac{V_i}{n_i} = \frac{V_f}{n_f} \text{ (p. isot. e isob.)} \quad (37)$$



Amedeo Avogadro
(1776 – 1856)

- Volume molar em CNTP:

$$\bar{V} = \frac{R(\theta + 273)}{p} = \frac{0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}(0 + 273) \text{ }^{\circ}\text{C}}{1 \text{ atm}} = 22,4 \text{ L mol}^{-1}$$