

Termodinâmica

Aula 1 – Temperatura

Prof. Diego J. Raposo

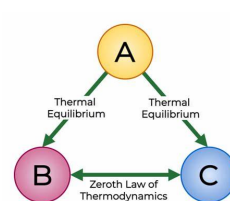
Universidade de Pernambuco, Escola Politécnica de Pernambuco (UPE-POLI)

Semestre 2025.1

Lei zero

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*;
- ▶ Dois enunciados a seu respeito são importantes (Ralph Fowler, 1931):



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)

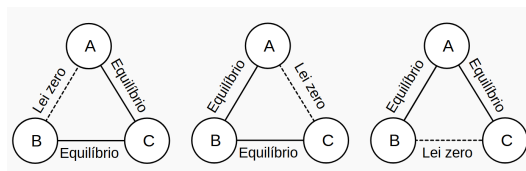
- A aplicação das Eqs. 5 e 6 na Eq. 4 implica que:

$$f_2 - f_3 = \underbrace{[\phi(p_B, V_B) - \phi(p_A, V_A)]}_{=0} \alpha(V_C) + \underbrace{\beta(V_C) - \beta(V_C)}_{=0} = 0$$

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

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

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



Aplicação da lei zero (Enunciado 1 ao 2)

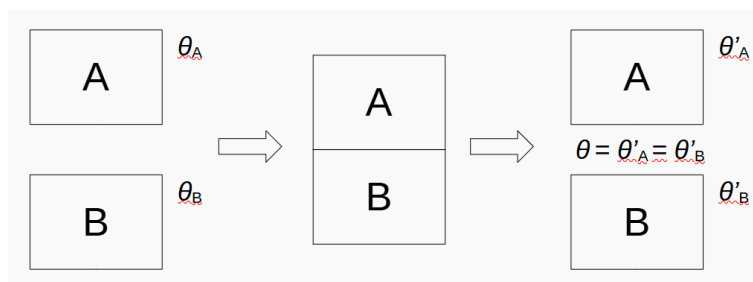
- ▶ Ou seja, existe uma função de estado ϕ que é igual para diferentes corpos no equilíbrio, e independe do tipo do sistema (transitividade, Enunciado 2). \square
- ▶ Portanto a função de estado $\phi(p, V)$ está conectada à temperatura empírica (medida através de um termômetro, que possui propriedade 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;
- ▶ Uma forma mais matemática de enunciar a lei é: se $A \sim B$ e $B \sim C$ (onde “ \sim ” significa “está em equilíbrio térmico com”, ou “possui a mesma temperatura que”), então $A \sim C$.

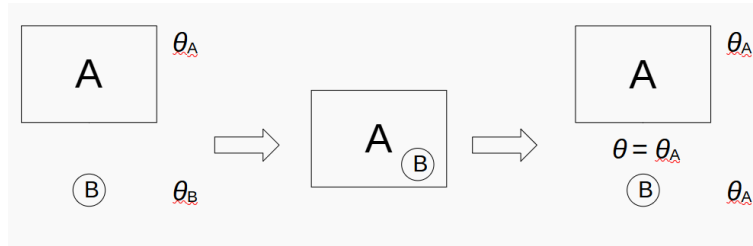
Lei zero e o termômetro

- ▶ Se existe uma temperatura, e ela é comum a corpos em equilíbrio térmico, podemos usar a temperatura de um corpo para estimar a de outro;
- ▶ Um termômetro B que possui uma propriedade x que varia com a temperatura θ do corpo B. Se desejamos obter a temperatura do corpo A, colocamos A e B em contato térmico, medimos a propriedade x de B e determinamos a temperatura final;
- ▶ Caso a temperatura inicial de A e B sejam θ_A e θ_B antes do contato térmico, após esse contato a temperatura final será θ . Para determinar θ_A a partir de θ_B e θ precisamos conhecer as propriedades térmicas dos dois corpos (capacidades caloríficas).



Lei zero e o termômetro

- ▶ Nem sempre conhecemos as propriedades térmicas nem natureza de A, e mesmo que conhecidas, os cálculos ficam muito mais simples se usarmos um termômetro com massa m_B muito menor que m_A . Isso facilita porque agora o equilíbrio térmico entre A e B é tal que a temperatura final θ é praticamente igual a temperatura inicial de A, e a temperatura de B é quase idêntica a θ_A . Assim, podemos medir a propriedade x e presumir diretamente a temperatura de A.

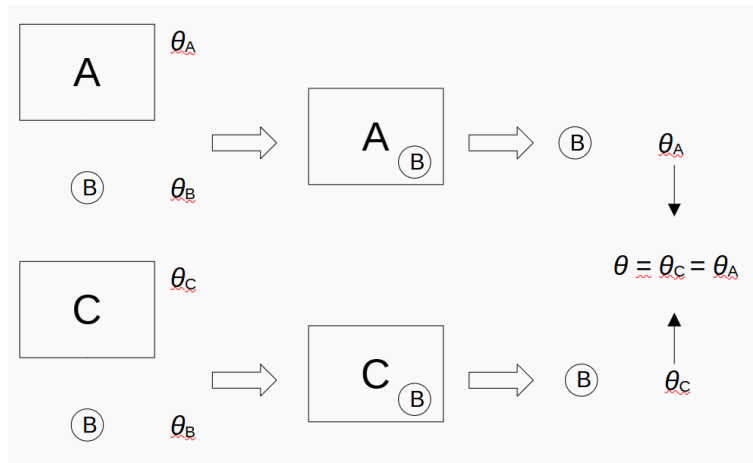


Lei zero e o termômetro

- ▶ Mas não sabemos θ_B inicialmente tão pouco, pois mesmo que obtenhamos x_B antes e depois do contato térmico com A, precisamos saber qual a relação entre x e θ no termômetro.
- ▶ Isso é feito convencionando usar sistemas de referência, e definir a temperatura nesses pontos, agora associados ao valor de x . Essa referência é um corpo C, também bem maior que B. Se medirmos a propriedade x de B nessas condições, podemos criar uma escala de medição da temperatura de qualquer corpo com o qual B entre e contato térmico. Assim o termômetro fica calibrado.

Lei zero e o termômetro

- ▶ Assim, usamos a temperatura definida no corpo C para estimar a temperatura no corpo A, usando B como intermediário (ao invés de usar C diretamente, usamos B sem se preocupar com propriedades térmicas de A ou C). Isso facilita muito a medida experimental, mas o que garante que a temperatura de A é igual aquela na qual estaria o corpo C? Assume-se que eles estão em equilíbrio térmico exatamente pela lei zero: A e C possuem a mesma temperatura (no ponto escolhido para calibração do termômetro) porque A e B, e B e C, possuem estão em equilíbrio térmico independentemente.



Escalas de temperatura

Temperatura empírica e propriedade física

- ▶ Temperaturas empíricas são obtidas associando a temperatura a uma propriedade de um sistema;
- ▶ 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 $f(\theta)$:

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

- ▶ Essa propriedade física pode ser a altura de uma coluna de vidro com mercúrio dentro, mas várias outras possibilidades são relevantes, como o termômetro a gás (cuja pressão a volume constante reflete sua temperatura).



Temperatura empírica como função linear

- 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:

$$\theta = ax + b \quad (11)$$

Sendo a e b coeficientes que dependem da escala termométrica usada.

Temperatura empírica como função linear

- Como são dois coeficientes, sua determinação pode ser feita a partir da medida da propriedade x em duas temperaturas. Por exemplo, escolhe-se os pontos de fusão e ebulição da água, define-se as temperaturas para escala termométrica (θ_f e θ_v) e mede-se as propriedades nessas temperaturas (x_f e x_v). Assim a temperatura θ qualquer pode ser determinada pela medida da propriedade x :

$$\begin{cases} \theta_f = ax_f + b \\ \theta_v = ax_v + b \end{cases} \Rightarrow a = \frac{\theta_v - \theta_f}{x_v - x_f} \quad (12)$$

$$b = \theta_f - \left(\frac{\theta_v - \theta_f}{x_v - x_f} \right) x_f = \frac{x_v \theta_f - x_f \theta_v}{\theta_v - \theta_f} \quad (13)$$

Temperatura empírica como função linear

$$\theta = ax + b = \left(\frac{\theta_v - \theta_f}{x_v - x_f} \right) x + \theta_f - \left(\frac{\theta_v - \theta_f}{x_v - x_f} \right) x_f \quad (14)$$

$$\theta = \theta_f + \left(\frac{\theta_v - \theta_f}{x_v - x_f} \right) (x - x_f) = \theta_f + \left(\frac{x - x_f}{x_v - x_f} \right) (\theta_v - \theta_f) \quad (15)$$

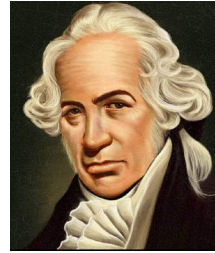
- Ou ainda:

$$\theta = \theta_v + \left(\frac{\theta_v - \theta_f}{x_v - x_f} \right) (x - x_v) = \theta_v + \left(\frac{x - x_v}{x_v - x_f} \right) (\theta_v - \theta_f) \quad (16)$$

Escala Fahrenheit

- ▶ **Gabriel Fahrenheit** (1714): físico que desenvolveu termômetro de mercúrio (1714) e escala que leva a seu nome;
- ▶ Usada em alguns países anglo-saxões;
- ▶ As temperaturas de referência são:
 - ▶ $\theta_f \stackrel{\text{def}}{=} 32\text{ }^\circ\text{F}$
 - ▶ $\theta_v \stackrel{\text{def}}{=} 212\text{ }^\circ\text{F}$
- ▶ Logo:

$$\theta = 32\text{ }^\circ\text{F} + 180\text{ }^\circ\text{F} \left(\frac{x - x_f}{x_v - x_f} \right) \quad (17)$$



Daniel Gabriel
Fahrenheit
(1686 – 1736)

Escala Celsius

- ▶ **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.);
- ▶ As temperaturas de referência são:
 - ▶ $\theta_f \stackrel{\text{def}}{=} 0\text{ }^\circ\text{C}$
 - ▶ $\theta_v \stackrel{\text{def}}{=} 100\text{ }^\circ\text{C}$
- ▶ Logo:

$$\theta = 100\text{ }^\circ\text{C} \left(\frac{x - x_f}{x_v - x_f} \right) \quad (18)$$



Anders Celsius
(1701 – 1744)

Relação entre escalas

- ▶ Se duas escalas de temperatura empírica, θ' e θ'' , dependem linearmente de uma propriedade física x de um material, então as duas temperaturas dependem linearmente uma da outra. Provaremos a seguir;
- ▶ Para temperaturas θ' e θ'' em duas escalas diferentes, x é o mesmo, mas os coeficientes são distintos. O sistema de equações gerado, portanto, permite verificar que:

$$\begin{cases} \theta' = a'x + b' \\ \theta'' = a''x + b'' \end{cases} \Rightarrow \theta'' = \left[\frac{a''}{a'} \right] \theta' + \left[\frac{a'b'' - a''b'}{a'} \right] = A\theta' + B \quad (19)$$

- ▶ Claramente para múltiplas escalas as relações valem aos pares, contanto que a hipótese de linearidade cogitada no início seja válida.

Relação entre escalas

- Podemos relacionar as temperaturas em duas escalas α e β , por exemplo, considerando que x , x_f e x_v são iguais entre elas, de modo que aplicamos a Eq. 17:

$$\frac{x - x_f}{x_v - x_f} = \frac{\theta' - \theta'_f}{\theta_v' - \theta'_f} = \frac{\theta'' - \theta''_f}{\theta_v'' - \theta''_f} \quad (20)$$

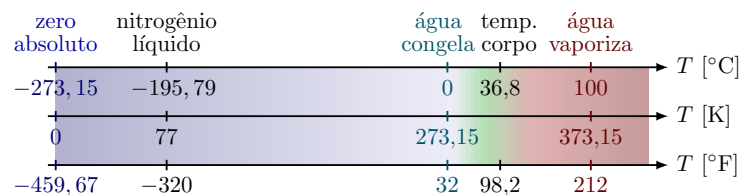
$$\theta' = \theta'_f + \left(\frac{\theta_v' - \theta'_f}{\theta_v'' - \theta''_f} \right) (\theta'' - \theta''_f) \quad (21)$$

- Relacionando a escala Celsius com a escala Fahrenheit:

$$\theta(^{\circ}\text{C}) = \frac{100^{\circ}\text{C}}{180^{\circ}\text{F}} [\theta(^{\circ}\text{F}) - 32^{\circ}\text{F}] = \frac{5^{\circ}\text{C}}{9^{\circ}\text{F}} [\theta(^{\circ}\text{F}) - 32^{\circ}\text{F}] \quad (22)$$

Relação entre escalas

- Frequentemente as escalas de temperatura são alinhadas em imagens que as vinculam (veja também a imagem do termômetro de coluna de mercúrio mostrado anteriormente):



Escala baseada em uma temperatura de referência

- É desejável que as escalas de temperatura não dependam de muitos parâmetros (menor susceptibilidade à erros experimentais) e do tipo de substância, ou das condições do ambiente em que as medidas são feitas;
- Com relação ao primeiro tópico, uma temperatura numa escala que dependa da propriedade x e de apenas um parâmetro a seria:

$$\theta = ax \quad (23)$$

- Tal escala é chamada de absoluta, porque quando a propriedade é nula ($x = 0$) a temperatura também é $\theta = 0$. A escala Rankine e a escala Kelvin são absolutas, e por isso omite-se o “grau” nas unidades dessas escalas. Ex.: 300 K (e não 300 °K).

Escala baseada em uma temperatura de referência

- Escolhendo uma temperatura de referência θ_{ref} , temos que $\theta_{\text{ref}} = \alpha x_{\text{ref}}$, e portanto:

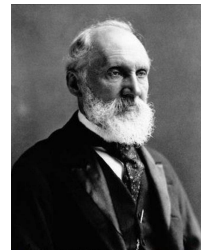
$$\theta = \theta_{\text{ref}} \frac{x}{x_{\text{ref}}} \quad (24)$$

- Os termômetros a gás possuem uma vantagem nesse sentido, pois todos eles apontam para uma temperatura de referência única em certas condições. Ou seja, a medida de temperatura passa a independe da substância usada na leitura desse termômetro.
- Gay-Lussac mostrou, como veremos que a pressão de um gás rarefeito (pressões baixas) e volume constante obedecia a seguinte relação com a temperatura:

$$p = p_f \left(1 + \frac{\theta}{\tau_f} \right), \quad p \rightarrow 0, \quad V = \text{cte.} \quad (25)$$

Escala dos gases ideais

- Onde p_f é a pressão do gás usado no termômetro na temperatura de congelamento da água, e p a pressão do gás na temperatura que se deseja medir;
- τ_f é uma constante independente da natureza do gás, e descobriu-se ser cerca de 273°C . Portanto, quando $\theta = -273^\circ\text{C}$ a pressão de gases é igual a zero, para qualquer gás;
- Tal ponto absoluto sugeriu a William Thomson a definição de uma escala absoluta independente da natureza do gás usado, a escala dos gases ideais [ver próximos slides], ou hoje chamada escala Kelvin de temperatura.



William Thomson
ou Lord Kelvin
(1824 – 1907)

Escala dos gases ideais

- A relação entre essa escala e a temperatura em graus Celsius foi definida como:

$$\tau = \tau_f + \theta \quad (26)$$

- Substituindo na Eq. anterior temos que:

$$\frac{p}{p_f} = \left(1 + \frac{\tau - \tau_f}{\tau_f} \right) = \frac{\tau}{\tau_f} \quad (27)$$

- Portanto a nova temperatura empírica passou a ser τ , dada em Kelvin (K), e 0 K passou a ser o zero absoluto. Usando o ponto de congelamento como referência:

$$\tau = \tau_f \lim_{p_f \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_f} \right) \quad (28)$$

Melhorando referência

- ▶ Antes de 1954 tanto o ponto de fusão do gelo e de congelamento da água eram as referências mais usadas, sendo $\theta_f = 0\text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_v = 100\text{ }^\circ\text{C}$ por definição (isto é, 0,0000... e 100,0000....);
- ▶ Porém ambas dependem da pressão, dificultando comparações experimentais entre diferentes laboratórios ao redor do mundo. Portanto, depois de 1954 passou a usar-se o ponto triplo da água, que ocorre numa temperatura e pressão θ_{tr} e p_{tr} específicos (0,01 $^\circ\text{C}$ e 6,1 mbar, respectivamente);
- ▶ Passou-se a definir a temperatura do ponto triplo como $\tau_{tr} = 273,15\text{ K}$ exatamente (273,15000...), enquanto que o PF e o PE da água medidos e não mais definidos. O ponto de fusão da água, por exemplo, é aproximadamente 0,01 $^\circ\text{C}$, ou aproximadamente 273,16 K. Portanto:

$$\tau = \tau_{tr} \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_{tr}} \right) \quad (29)$$

Questões

Questão 1.1

Considere a escala de temperatura **X**, na qual o ponto de fusão da água corresponde a 20 $^\circ\text{X}$ e o ponto de ebulição da água corresponde a 150 $^\circ\text{X}$. Dados dois valores de temperatura nessa escala e suas correspondências em Celsius, determine qual seria o valor correspondente nessa escala caso medíssemos 10 $^\circ\text{C}$.

Questão 1.2

Dado que a relação entre certa propriedade θ e a temperatura x é tal que:

$$\theta = ax^2 + bx + c,$$

quantas temperaturas devem ser definidas para obter os parâmetros a , b e c ?

Considere três pontos distintos (x_1, θ_1) , (x_2, θ_2) e (x_3, θ_3) com suas respectivas temperaturas x e propriedades θ . Determine o sistema de equações necessário para calcular os parâmetros a , b e c .

Referências adicionais

- ▶ Paul Ander - Concept of Empirical Temperature for Introductory Chemistry, Journal of Chemical Education, 48(5), 1971;
- ▶ Luiz Roberto Terron - Termodinâmica química aplicada - Editora Manole, 1ª edição (2008);
- ▶ Mark Waldo Zemansky, Richard Dittman - Heat and thermodynamics - an intermediate textbook - McGraw-Hill (1997);
- ▶ Herch Moysés Nussenzveig - Curso de Física Básica: Fluidos, Oscilações e Ondas, Calor (Volume 2) - Blucher, 5ª edição (2014);
- ▶ <https://www.youtube.com/watch?v=rjht4oABYCI&t=421s>;
- ▶ <https://www.youtube.com/watch?v=LgrXd0NM2y8>.

Apêndices

Kelvin e a escala

- ▶ Kelvin usou a relação entre volume e temperatura em processos isobáricos para sugerir a escala Kelvin, ou seja, usou a Lei de Charles e seus dados. Vamos optar pela lei de Gay-Lussac (dependência de volume com temperatura a pressão constante) pois ela coaduna melhor com o termômetro a gás e como suas medidas são realizadas (volume constante);
- ▶ Ele, juntamente com Joule, mostrou que ela está intimamente ligada a eficiência de ciclos termodinâmicos.

Melhorando referência

- ▶ Embora tenha-se reduzido o número de definições e aumentado a reprodutibilidade dos dados, problemas como a composição isotrópica (que influencia o ponto triplo) tiveram que ser consideradas na definição da escala Kelvin;
- ▶ Por fim a partir de 2019 mesmo o ponto triplo passou a ser uma medida, não mais uma definição. Em um esforço para redefinir as unidades do S.I. em termos de constantes fundamentais, a constante de Boltzmann (antes medida) passou a ser definida e usada como origem para a elaboração da escala Kelvin.
- ▶ Antes a constante de Boltzmann era aproximadamente $1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$. Agora é uma definição, e o Kelvin é definido a partir dela:

$$1 \text{ K} \stackrel{\text{def}}{=} 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J (2019 - ...)}$$

