

Física Estatística 1

Gabriel Golfetti

1 Introdução

A capacidade de reduzir tudo a leis fundamentais simples não implica na capacidade de partir destas e reconstruir o universo. A hipótese construcionista se desfaz quando confrontada com o par de dificuldades de escala e complexidade. A cada camada de complexidade surgem propriedades totalmente novas. Psicologia não é uma aplicação da biologia, e muito menos a biologia uma aplicação da química. Agora vemos que o todo torna-se não algo além, mas algo completamente diferente da soma de suas partes.

Philip W. Anderson, More is Different: Broken Symmetry and the Nature of the Hierarchical Structure of Science (1972)

A termodinâmica é área da física que lida com *emergência*, ou seja, propriedades, leis ou fenômenos que ocorrem em escalas macroscópicas - quando o número de constituintes torna-se grande - que não surgem naturalmente na escala microscópica - na dinâmica fundamental dos constituintes, apesar de por definição o sistema macroscópico podendo ser visto como um grande conjunto de sistemas microscópicos sujeitos a tais leis dinâmicas.

1.1 Escala

Com o objetivo de capturar o que acontece quando nossos sistemas tornam-se grandes e macroscópicos, introduzimos a noção de *transformação de escala* para os nossos sistemas de interesse, onde caracterizamos o comportamento de uma grandeza física X quando alteramos o tamanho por um fator λ com uma *lei de escala* dada por uma função positiva e monotônica f . Escrevemos

$$X \sim f(\lambda)$$

quando X torna-se $f(\lambda)X$ sob uma transformação de escala.

Dois tipos de lei de escala são especiais o suficiente para receberem nomes. Uma grandeza é dita *extensiva* quando sua lei de escala é proporcional, $X \sim \lambda$, normalmente denotada por letras maiúsculas. Uma grandeza é dita *intensiva* quando sua lei de escala é constante, $y \sim 1$, normalmente denotada por letras minúsculas.

Note que a noção de escala é ambígua: poderíamos reformular todas as leis de escala para usar λ^2 , $1/\lambda$, 2^λ ou qualquer outra função monotônica como parâmetro, e como consequência a noção de extensividade como aqui apresentada está sujeita a essa mesma ambiguidade. Nas situações em que essa confusão pode se manifestar, costuma-se utilizar diretamente alguma grandeza de referência Λ ao invés do parâmetro de escala no enunciado dessas leis, onde fica implícita a extensividade de Λ , e portanto a de qualquer grandeza para qual dizemos que $X \sim \Lambda$. De forma geral, Λ assim como as equações que regem as relações entre grandezas vão ser tratadas como propriedades fixas do sistema em questão, enquanto as outras grandezas serão tomadas como sujeitas a mudança, chamadas *variáveis de estado*.

1.2 Calor

A medida que um sistema torna-se complexo vamos perdendo a capacidade de descrever e controlar precisamente as interações entre seus constituintes. Cada um destes move-se de acordo com a dinâmica microscópica exercendo e estando sujeito a forças dos outros de forma que os detalhes vão muito além da especificidade de qualquer preparação experimental. Este movimento errático dentro de um sistema físico é justamente o que nos permite caracterizar suas propriedades através de leis de escala, uma vez que é responsável por redistribuir bolsões de certas grandezas ao longo de um sistema todo.

Quando lidamos especificamente com a energia, o efeito resultante destas várias pequenas transferências de trabalho irregulares, o *calor*, ainda que sujeito à lei da conservação de energia, comporta-se de forma distinta do trabalho que estamos acostumados na mecânica, e deve ser caracterizado como tal. O calor é energia térmica em trânsito. Quando dois sistemas estão em uma configuração que possibilita a troca de calor entre eles, são ditos em *contato térmico*. Um meio que permite a transferência de calor entre sistemas é dito *diatérmico*. Do contrário, um que não a permite, é dito *isolante*.

Da mesma maneira que o movimento irregular dos constituintes gera uma redistribuição de grandezas dentro de um próprio sistema, ela pode também acarretar algo semelhante entre sistemas, afinal a fronteira que separa um sistema do outro quando estes são interagentes é uma construção teórica. Quando dois sistemas encontram-se em uma situação onde a troca de calor entre eles é possível, porém não ocorre de forma apreciável, são ditos em *equilíbrio térmico*. É fácil aceitar que um sistema esteja em equilíbrio térmico com uma cópia de si mesmo, e até mesmo qualquer versão dele sujeita a uma transformação de escala. A definição aqui dada também é inerentemente simétrica. Há no entanto algo fundamental que precisa ser dito sobre a condição de equilíbrio.

Lei 0. Dados três sistemas A , B e C . Se A está em equilíbrio térmico com B , e B está em equilíbrio térmico com C , então A está em equilíbrio térmico com C .

Esta lei dá à noção de equilíbrio térmico uma estrutura de equivalência. Em particular, nos permite definir a *isoterma* de qualquer estado como a coleção de todos os estados de todos os sistemas que estão em equilíbrio térmico com o primeiro. Por sua vez, uma variável de estado θ que determina unicamente a qual isoterma o estado pertence é chamada de *escala de temperatura*.

Em breve veremos que existe uma noção de temperatura unificada que nos permite identificar exatamente a qual isoterma um sistema pertence de uma forma global, mas por enquanto uma noção localizada para cada sistema é mais do que suficiente, e sua existência - assim como sua compatibilidade entre sistemas - será tomada como pressuposto.

1.3 Trabalho e Energia

Embora a transferência de calor seja uma característica emergente de sistemas macroscópicos, ainda é possível realizar as transferências de energia que estamos acostumados na mecânica usual, o *trabalho*. Processos termodinâmicos são capazes de levantar pesos, acelerar e frear trens, e esticar a superfície de borracha de um balão. Estendemos a lei da conservação de energia mecânica para o calor através da seguinte.

Lei 1. Todo sistema termodinâmico possui uma variável de estado U , chamada de *energia interna* tal que se num processo termodinâmico o sistema absorve calor Q e recebe trabalho W , vale que

$$\Delta U = Q + W.$$

É fácil ver que a energia interna é deve ser uma variável extensiva. Para processos contínuos, podemos dividi-lo em passos infinitesimais, e em cada um deles escrevemos a primeira lei da termodinâmica como

$$dU = \delta Q + \delta W,$$

onde o uso do δ no lugar do d indica que essas grandezas, apesar de infinitesimais, são específicas do processo ao qual o sistema está sendo submetido e não propriedades do sistema em si. Isso torna-se material quando expandimos δW em termos de *coordenadas de trabalho* ou *volumes* X_1, \dots, X_n que são variáveis extensivas do sistema tais que

$$\delta W = y_1 dX_1 + \dots + y_n dX_n,$$

e y_1, \dots, y_n são variáveis intensivas chamadas de *coeficientes de trabalho* ou *pressões*. Nesta expansão vale ressaltar uma analogia com a mecânica, onde cada coordenada corresponde a uma coordenada no espaço na qual um corpo pode se mover, e cada coeficiente é a componente da força resultante na direção correspondente. Os pares de variáveis $(X_1, y_1), \dots, (X_n, y_n)$ são chamados pares de *variáveis conjugadas*.

1.4 Capacidade Térmica

Se um sistema físico possui uma escala de temperatura θ , é esperado que este valor esteja sujeito a alterações a medida que o sistema sofre mudanças em seu estado. Uma grandeza importante a ser definida para um processo termodinâmico contínuo é sua *capacidade térmica*, dado pela razão entre o calor absorvido pelo sistema e a variação de sua temperatura:

$$C = \frac{\delta Q}{d\theta}.$$

Um processo específico de interesse geral é o processo *isocórico*, onde todas as coordenadas de trabalho são mantidas fixas, e a capacidade térmica associada C_V é uma variável de estado extensiva importante uma vez que dados valores fixos para essas coordenadas, nos permite escrever a energia interna como

$$U = \int C_V d\theta.$$

Além disso, vamos considerar que as escalas de temperatura são todas tais que $C_V > 0$. Outro processo onde é fácil entender a capacidade térmica como variável de estado é o processo *isobárico*, onde evoluímos o sistema mantendo todas os coeficientes de trabalho constantes e permitimos as coordenadas variarem para manter este vínculo. A capacidade térmica associada é denotada por C_p , e vale que

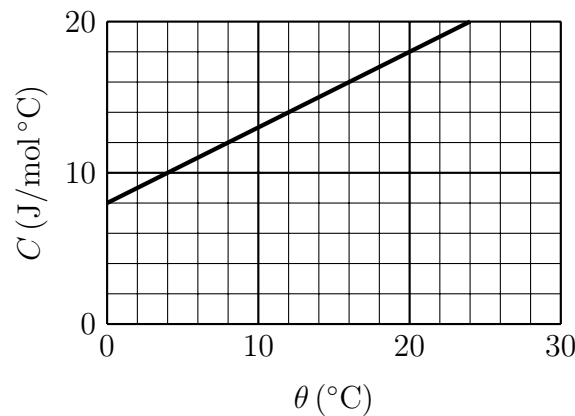
$$H = U + y_1 X_1 + \dots + y_n X_n = \int C_p d\theta.$$

1.5 Problemas

1. Classifique as seguintes grandezas entre extensivas ou intensivas:

- (a) o número de moléculas de água em um copo
- (b) o índice de refração de determinado vidro
- (c) a densidade de determinado metal
- (d) o volume de gasolina no tanque de um carro

2. A escala de temperatura Celsius é definida com 0°C no ponto de fusão da água, 100°C no ponto de ebulição da água, e determinada pela dilatação de um filamento de álcool nos pontos intermediários. A escala Fahrenheit também é definida pela dilatação de um filamento de álcool, porém nela temos o ponto de fusão da água 32°F e o de ebulição 212°F . A qual temperatura em $^\circ\text{C}$ equivale a temperatura de 80°F ?
3. A capacidade térmica molar do ouro é dada por $25,4\text{ J/mol }^\circ\text{C}$, a massa molar do ouro é 197 g/mol e sua densidade é $19,3\text{ g/cm}^3$. Dado que a Terra tem um raio de 6400 km , qual a capacidade térmica de uma bola de ouro do tamanho da Terra?
4. A água tem um calor específico de $1\text{ cal/g }^\circ\text{C} = 4,2\text{ J/g }^\circ\text{C}$. Quanto calor é necessário para aumentar a temperatura de 1 kg de água de 0°C até 100°C ?
5. Considere dois objetos de capacidade térmica C_1 e C_2 , com respectivas temperaturas iniciais θ_1 e θ_2 . Colocamos os dois em contato térmico e eventualmente obtemos equilíbrio. Qual a temperatura final dos dois? Comente sobre o caso $C_2 \ll C_1$.
6. A capacidade térmica de certo objeto está no gráfico abaixo:



Qual o calor necessário para aumentar a temperatura do objeto de 10°C até 20°C ?

7. (SOIF 2023) Considere um sistema físico de massa m cuja energia interna é dada pela expressão

$$U = \frac{U_0}{e^{T_C/T} - 1},$$

em que T_C representa uma temperatura característica do sistema, U_0 é uma constante, e T a sua temperatura.

- (a) Calcule a expressão do calor específico do material c
 - (b) Determine os valores limites quanto $T \ll T_C$ e $T \gg T_C$
 - (c) Calcule o calor necessário para levar o sistema de T_C até $2T_C$.
8. (IPhO 1996) Uma peça de metal termicamente isolada é aquecida sob pressão atmosférica por uma corrente elétrica de forma que recebe energia elétrica a uma potência constante P . Isso leva ao aumento da temperatura absoluta T do metal com o tempo t como:

$$T(t) = T_0 (1 + a(t - t_0))^{1/4},$$

onde a , t_0 e T_0 são constantes. Determine a capacidade térmica $C_p(T)$ do metal.