

Mecânica Estatística

Revisão de Termodinâmica

Prof. Márcio Sampaio Gomes Filho



Observação

- ❖ Esses slides são um complemento à aula ministrada em sala;
- ❖ Explicações/desenvolvimentos serão feitas no quadro.
- ❖ Caso não tenha assistido à aula em sala, fique atento, pois o conteúdo completo não está disponível apenas nos slides.



Informação

- ❖ Página do curso: <https://marciosampaio.github.io/mec-estatistica-2025.3.html>

Processos Termodinâmicos

Exercício:

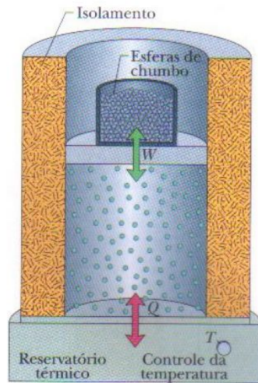
- ❖ Variáveis de estado vs Variáveis de transferência de energia;



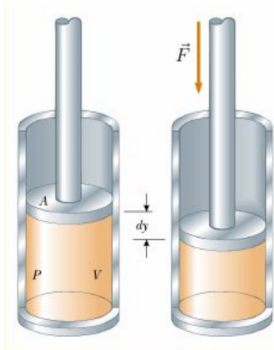
Trabalho mecânico

Trabalho em Processos Termodinâmicos

- ❑ Mudança Quasi-Estática
 - ❑ As variáveis do sistema variam lentamente
 - ❑ Equações de estado sempre válidas
 - ❑ Mesma temperatura em todos os pontos do sistema
 - ❑ Mesma pressão em todos os pontos do sistema

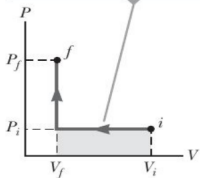


Determine o trabalho realizado sobre o gás (W_{ext})



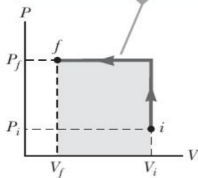
Exercício: Qual é o trabalho realizado PELO gás (W_{gas}) em a), b) e c)?

Uma compressão com pressão constante seguida por um processo de volume constante



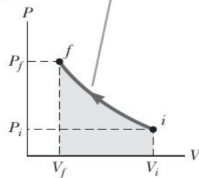
a

Um processo de volume constante seguido por uma compressão com pressão constante



b

Uma compressão arbitrária

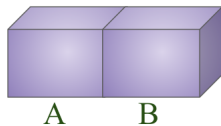
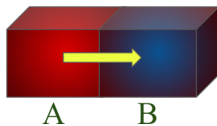
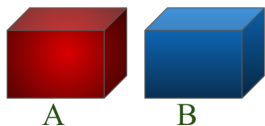


c

Why?

Calor (Q)

- ❖ Quantidade de energia (Q) transferida entre dois sistemas em razão de uma diferença de temperatura.
- ❖ Calor não é uma propriedade do sistema. Portanto, não faz sentido dizer que um estado "possui calor".



Capacidade Térmica

- ❖ A capacidade térmica C de um objeto é a constante de proporcionalidade entre o calor Q que o objeto absorve ou perde e a variação de temperatura ΔT resultante do objeto.

$$Q = C\Delta T = C(T_f - T_i) \quad (1)$$

- ❖ Unidades: $[C] = \text{joule/kelvin (SI)}$.



Calor específico

- ❖ Dois objetos feitos do mesmo material terão capacidades caloríficas proporcionais às suas massas. Definimos o calor específico, c , como sendo a capacidade térmica por unidade de massa: $c = C/m$. Logo

$$Q = cm\Delta T = cm(T_f - T_i) \quad (2)$$

- ❖ Unidades: $[C] = \text{J}/(\text{kg K})$ (SI).
- ❖ $Q > 0$: quando a energia é absorvida pelo sistema
- ❖ $Q < 0$: quando a energia é perdida pelo sistema.

A primeira lei da Termodinâmica

- ❖ Por convenção, W é o trabalho realizado por uma força externa sobre um sistema termodinâmico. Se $W > 0$, há transferência de energia mecânica para o sistema, enquanto que se $W < 0$, ela é retirada do sistema;
- ❖ Vimos também o conceito de calor, Q , que é a transferência de energia térmica devido à diferença de temperatura entre o sistema e a sua vizinhança. Se $Q > 0$, a energia térmica é adicionada ao sistema, enquanto que se $Q < 0$, ela é retirada.



A primeira lei da Termodinâmica

- ❖ Desse modo, tanto W como Q alteram a energia interna do sistema. A variação total da energia interna, ΔU , é dada pela **primeira lei da termodinâmica**, descrita pela equação

$$\Delta U = W + Q; \quad (3)$$

A primeira lei da Termodinâmica

- ❖ Para uma transferência infinitesimal de energia, tem-se que

$$dU = \delta W + \delta Q; \quad (4)$$

- ❖ Observa-se que δQ e δW são diferenciais inexatas, pois Q e W não são variáveis de estado (como vimos, são diferenciais cujas integrações dependem do caminho).
- ❖ No entanto, a soma é uma diferencial exata (a integral depende somente dos pontos inicial e final), pois a energia interna, dU é uma variável de estado.

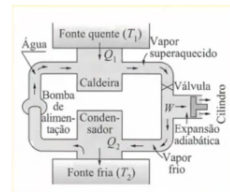
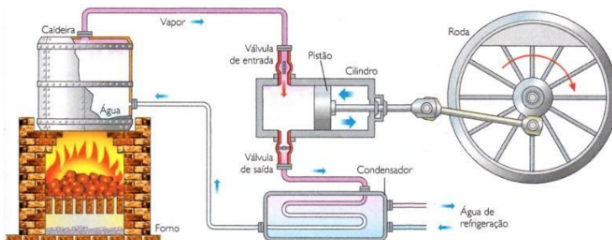
Trabalho de outra natureza (generalização)

Para processos reversíveis, o trabalho pode ser expresso na forma:

$$\delta W = YdX \quad (5)$$

- ❖ Y : grandeza intensiva (ex: pressão) – força generalizada.
- ❖ X : grandeza extensiva (ex: volume) – deslocamento generalizado

Máquinas térmicas



- A água em uma caldeira absorve energia do combustível sendo queimado e evapora.
- O vapor produzido realiza o trabalho expandindo-se contra um pistão.
- Depois que o vapor esfria e se condensa, a água líquida produzida volta para a caldeira e o ciclo se repete.

Fonte:
<https://www.coladaweb.com/fisica/mecanica/maquina-a-a-vapor>

Segunda lei da Termodinâmica

Formulação de Kelvin-Planck

“É impossível construir uma máquina térmica que, operando em um ciclo, não produza nenhum efeito além da absorção de calor e da realização de uma quantidade igual de trabalho.”

Formulação de Clausius

“O calor não flui espontaneamente de um corpo frio para um corpo quente.”

Segunda Lei da Termodinâmica

❖ Rudolf Clausius (1850)

- Estudo das máquinas térmicas de Carnot (1824)
- Definiu a entropia como uma função de estado
- Segunda lei da Termodinâmica \Rightarrow variação de entropia:

$$\Delta S \geq 0$$



Segunda Lei da Termodinâmica

- ❖ A partir do trabalho de Clausius (ciclo de Carnot):

$$\sum \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \longrightarrow \oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (\text{processo reversível})$$

- ❖ Definimos:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

- ❖ Como S é uma função de estado, sua variação entre dois estados é:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

- ❖ Qual é a unidade de S ?

Segunda Lei da Termodinâmica

Exercício: Por que $\Delta S > 0$ para processos irreversíveis?

**A entropia aumenta em todos os processos naturais
(irreversíveis!)**

Segunda Lei da Termodinâmica

- ❖ Processos reais são irreversíveis.
- ❖ Apenas processos reversíveis (idealizados e quase-estáticos) têm $\Delta S = 0$.
- ❖ Para processos irreversíveis, $\Delta S > 0$.

Segunda Lei da Termodinâmica

- ❖ A entropia de um sistema isolado nunca diminui — ela aumenta ou permanece constante, tendendo a um valor máximo:

$$\Delta S \geq 0$$

- ❖ Em um processo termodinâmico qualquer (mesmo não quase-estático), a variação de entropia total — sistema mais vizinhança — é sempre não-negativa:

$$\Delta S_{\text{total}} \geq 0$$

- ❖ Notação:

$$\Delta S_{\text{total}} \equiv \Delta S_{\text{universo}}$$

Importante

A Segunda Lei estabelece uma condição sobre a entropia total:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} \geq 0$$

Isso ****não impede**** que:

$$\Delta S_{\text{sistema}} < 0 \quad \text{ou} \quad \Delta S_{\text{vizinhança}} < 0$$

desde que a soma continue obedecendo à Segunda Lei.

Exemplo — Segunda Lei da Termodinâmica

Exercício: Um copo contendo 125 g de água a 100°C esfria até a temperatura ambiente de 20°C . Despreze a capacidade térmica do copo e considere a temperatura da sala constante durante o processo. Calcule:

- a) A variação de entropia da sala;
- b) A variação de entropia da água;
- c) A variação de entropia do universo.

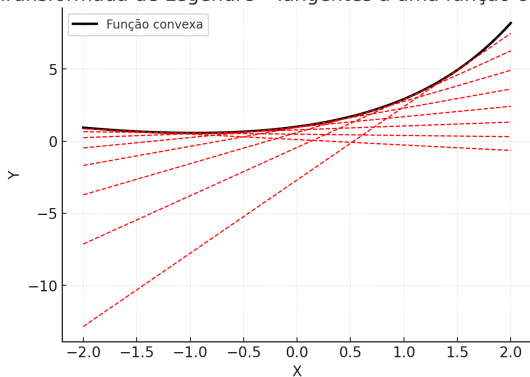


Postulados e Formalismo da Termodinâmica

- ❖ Representações Fundamentais: Energia e Entropia
- ❖ A Propriedade de Homogeneidade
 - Variáveis Extensivas: funções homogêneas de grau 1
 - Variáveis Intensivas: funções homogêneas de grau 0 (exercício)
- ❖ A Relação de Euler (consequência da homogeneidade)
- ❖ A Relação de Gibbs-Duhem (consequência de Euler)
- ❖ Estabilidade Termodinâmica e a Concavidade da Entropia
- ❖ Potenciais Termodinâmicos e a Transformada de Legendre
- ❖ Funções Resposta
- ❖ ... e mais na lousa!

Transformada de Legendre

Transformada de Legendre - Tangentes a uma função convexa



$$\diamond (x, y) \Longleftrightarrow (p, \psi)$$



Potenciais Termodinâmicos

❖ Energia livre de Helmholtz:

$$F(T, V, N) = U - TS$$

Transformada de Legendre: **U em relação a S.**

❖ Energia livre de Gibbs:

$$G(T, P, N) = U + PV - TS$$

Transformada de Legendre: **U em relação a S e V.**

Potenciais Termodinâmicos

❖ Grande Potencial (Potencial de Grande-Canônico):

$$\Phi(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$$

Transformada de Legendre: **U em relação a S e N.**

❖ Função de Massieu (Entropia livre):

$$J(1/T, V, N) = S - \frac{U}{T}$$

Transformada de Legendre: **S em relação a U.**

Relações de Maxwell

❖ Energia Interna:

$$dU = T dS - P dV + \mu dN$$

- $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}$

- $\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}$

- $-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}$

❖ Energia Livre de Helmholtz:

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN$$

- $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$

- $-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}$

- $-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$

Exemplo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$$

❖ $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$:

- parede impermeáveis (N)
- parede móvel (dV)
- banho térmico (T)
- medidas: calor (TdS) e dV

❖ $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$:

- parede impermeáveis (N)
- parede fixa
- medidas: dP e dT

Exercício: Coeficiente de Expansão Térmica

Exercício: Mostre que o coeficiente de expansão térmica, α , pode ser escrito como

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N}$$

Exercício

Exercício: Considere um gás simples (com N fixo) cuja energia livre de Helmholtz é

$$F(T, V) = -a T \ln V + b T,$$

onde $a > 0$ e $b > 0$ são constantes.

1. A partir de $F(T, V)$, obtenha expressões para:
 - a pressão $P(T, V)$,
 - a entropia $S(T, V)$.
2. Verifique explicitamente que o valor obtido de α está de acordo com a relação de Maxwell obtida do exercício anterior.