

Termodinâmica Olímpica

João C. Carvalho
2018

Albert Einstein (1949):

*Uma teoria tem tanto mais impacto quanto maior for a **simplicidade** das suas premissas, quanto mais diversas forem as coisas relacionadas e quanto maior for a sua área de **aplicabilidade**. Daí a impressão profunda que a Termodinâmica clássica me causou. É a única teoria física de conteúdo universal a respeito da qual estou convencido que, no quadro da aplicabilidade dos seus conceitos básicos, nunca será ultrapassada. Somente por estas razões é uma **parte muito importante da formação de um físico.***



Leis da termodinâmica

Lei Zero: Dois corpos em equilíbrio térmico com um terceiro estão em equilíbrio térmico entre si e, por definição de temperatura, os três corpos estão à mesma temperatura

Primeira Lei: Existe uma propriedade dos sistemas, chamada energia interna, que se conserva em sistemas isolados

Segunda Lei: Existe uma propriedade dos sistemas, chamada entropia, que não pode diminuir em sistemas isolados termicamente

Terceira Lei: No zero absoluto a entropia é zero

Ponto de vista microscópico

A energia cinética média das moléculas é proporcional à temperatura

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

Na teoria cinética as moléculas comportam-se como partículas que **não interagem**

A **velocidade quadrática média** das moléculas do gás (M=massa molar)

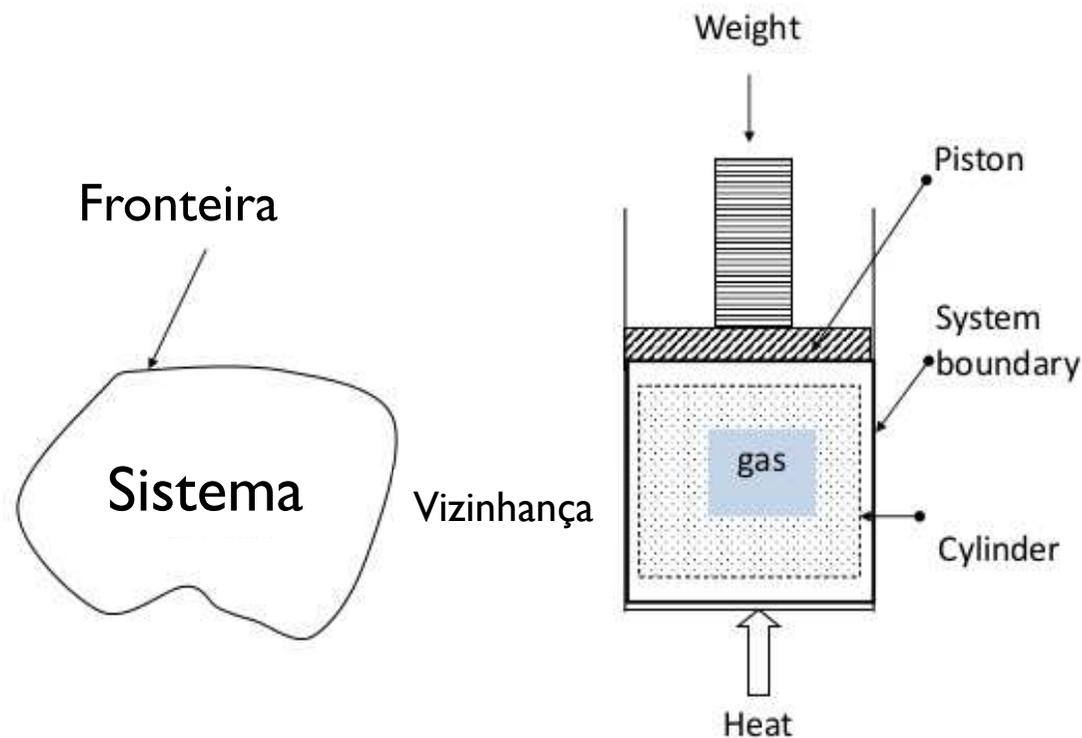
$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad R = N_A k_B$$

Pressão: efeito dos choques das moléculas com as paredes de recipiente

Sistema aberto: com troca de massa e energia com a vizinhança

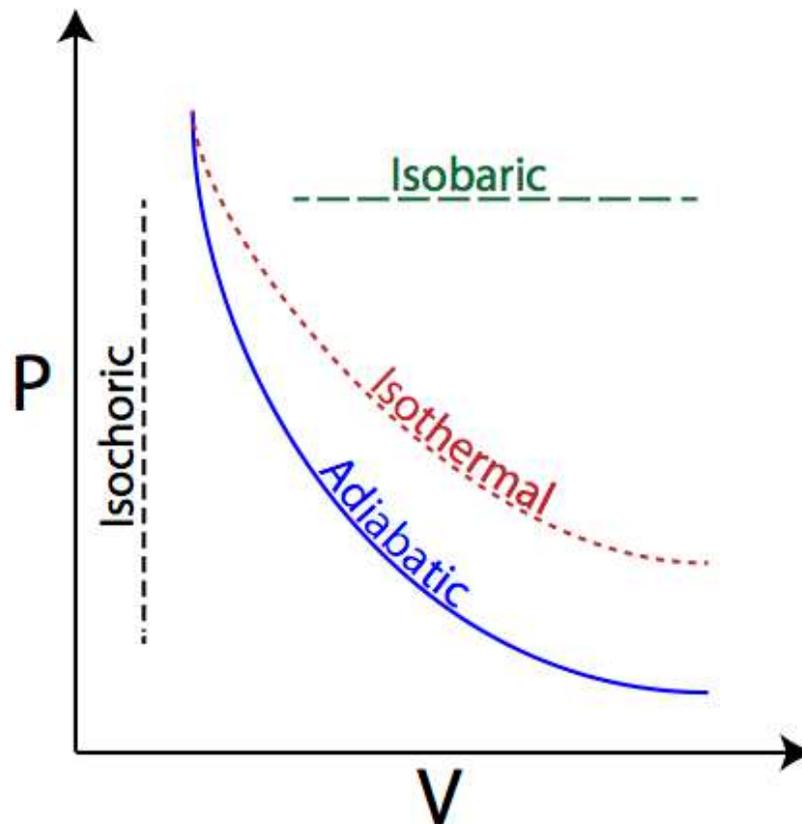
Sistema fechado: sem troca de massa mas que pode trocar energia com a vizinhança

Sistema isolado: não troca nem massa nem energia com a vizinhança



Equilíbrio termodinâmico: mecânico, térmico e químico

Processo **isotérmico** (a temperatura constante),
isobárico (a pressão constante), **isocórico** (a volume constante) e **adiabático** (sem troca de calor)



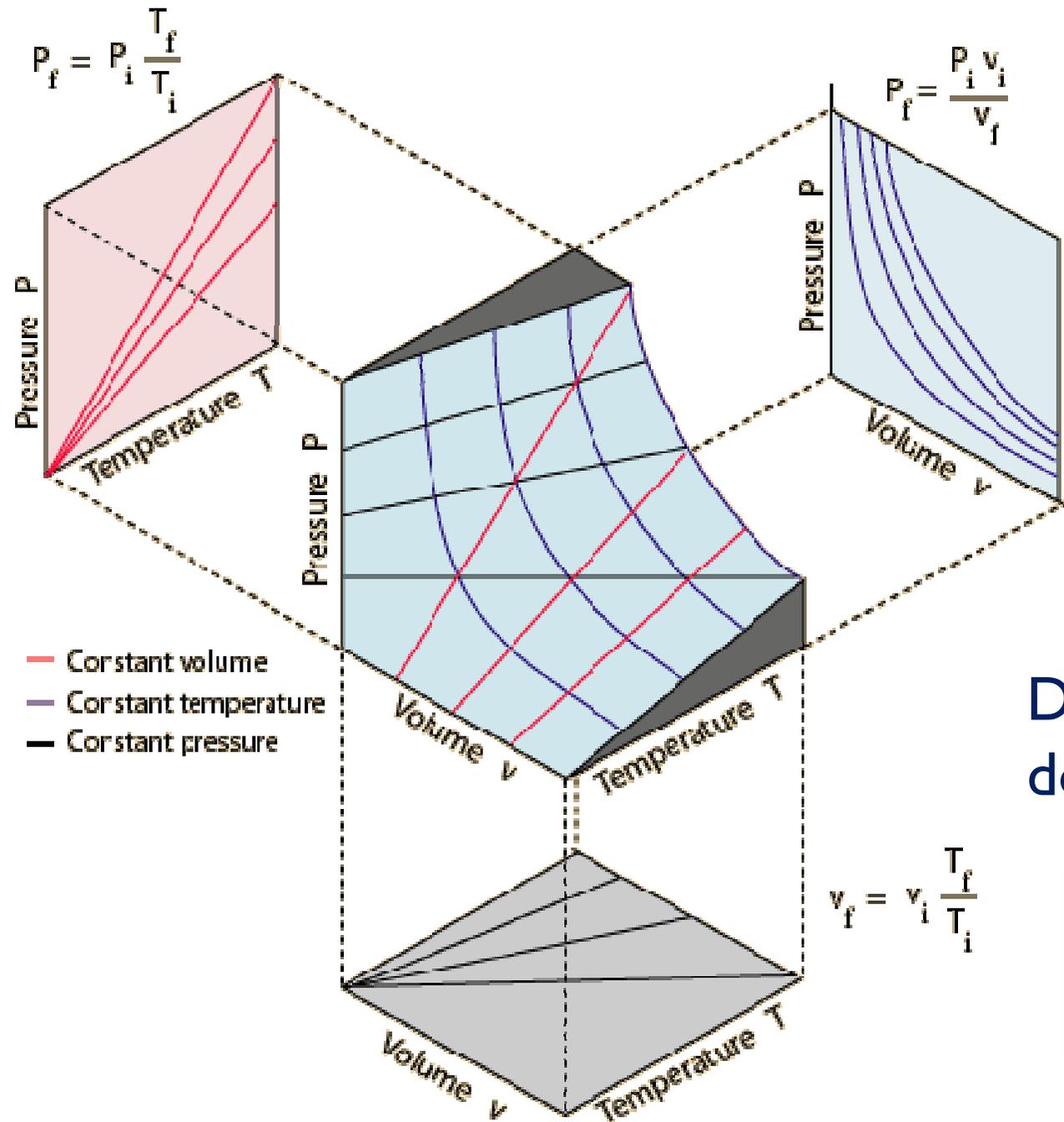


Diagrama PVT do gás ideal

$$PV = nRT$$

$$U = U(T)$$

Escalas Termométricas

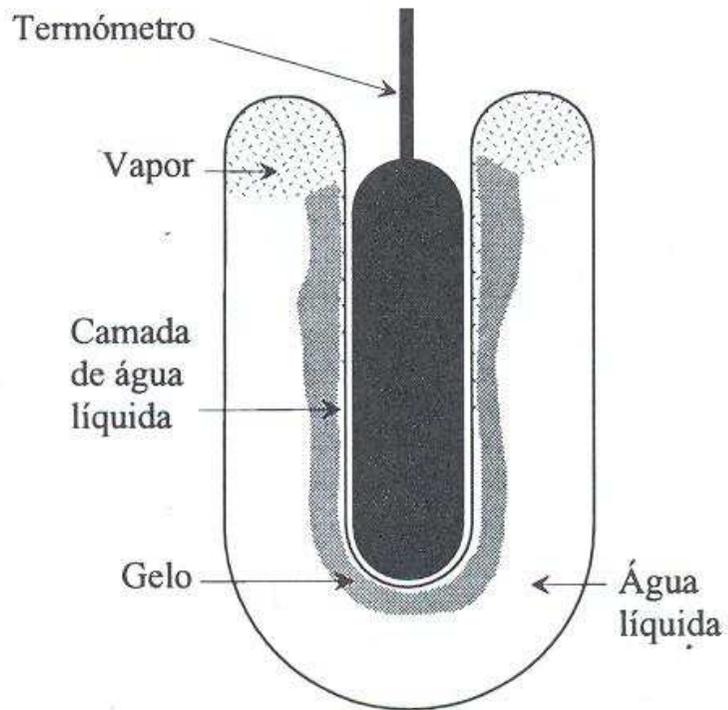
Escala absoluta: Kelvin

Zero absoluto: cessa toda a atividade térmica molecular

$$\text{Graus Celsius} = \text{Kelvin} - 273,15$$

Termômetros calibrados com recurso a **pontos fixos** (até 1954 eram os pontos de gelo e de vapor da água, depois o ponto triplo da água)

Muitas tecnologias usadas em termometria (volume, pressão, resistência elétrica, diferença de potencial,...)



Vaso para obter o
ponto triplo da água
 $T_3 = 273,16 \text{ K}$,
 $P_3 = 6,12 \text{ mbar} = 612 \text{ Pa}$

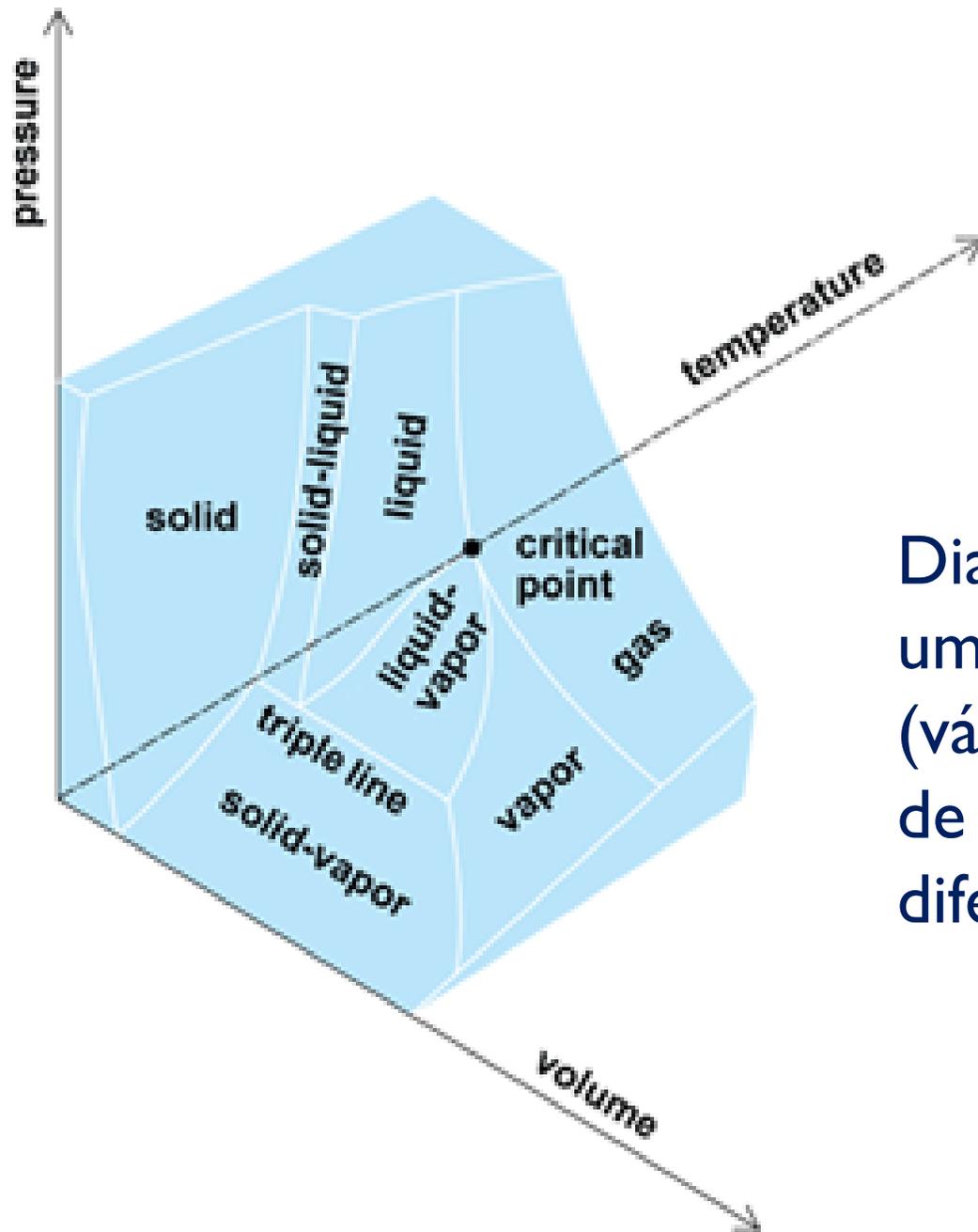
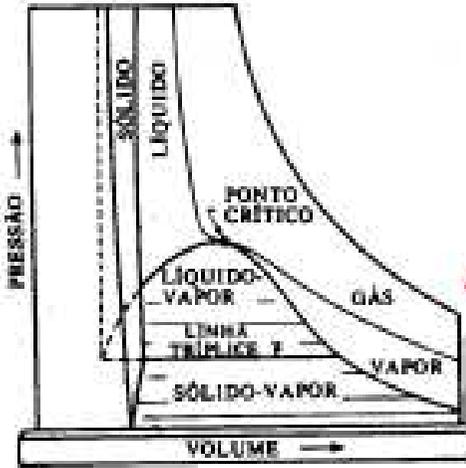
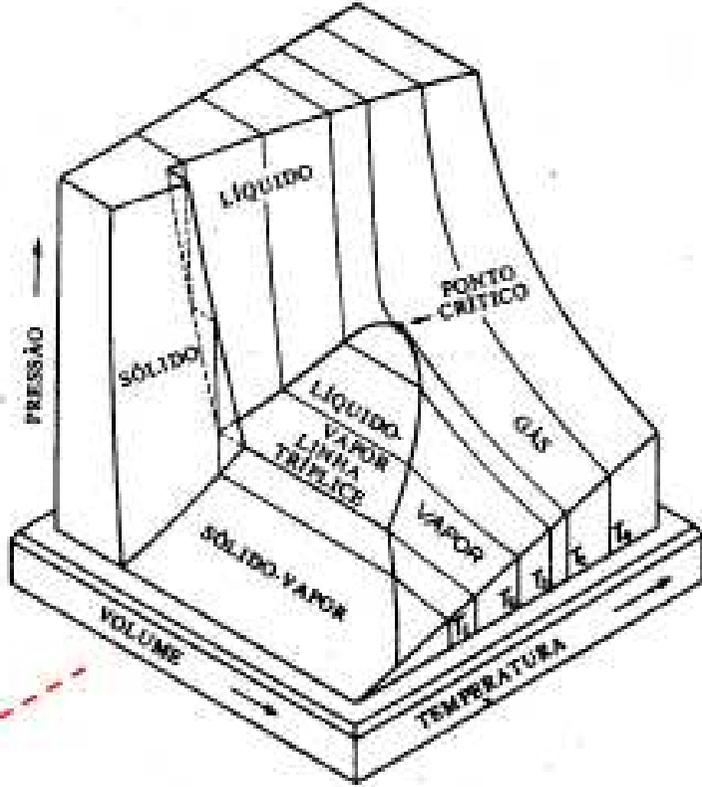
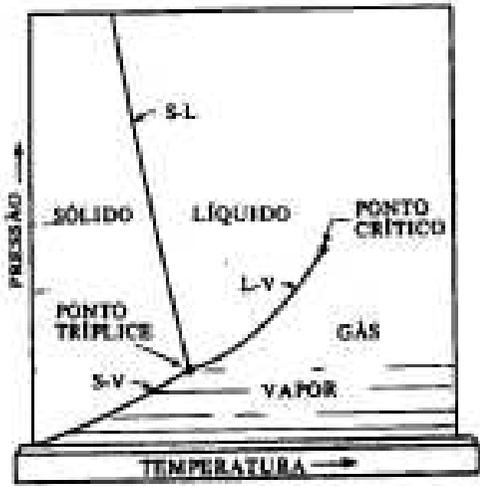
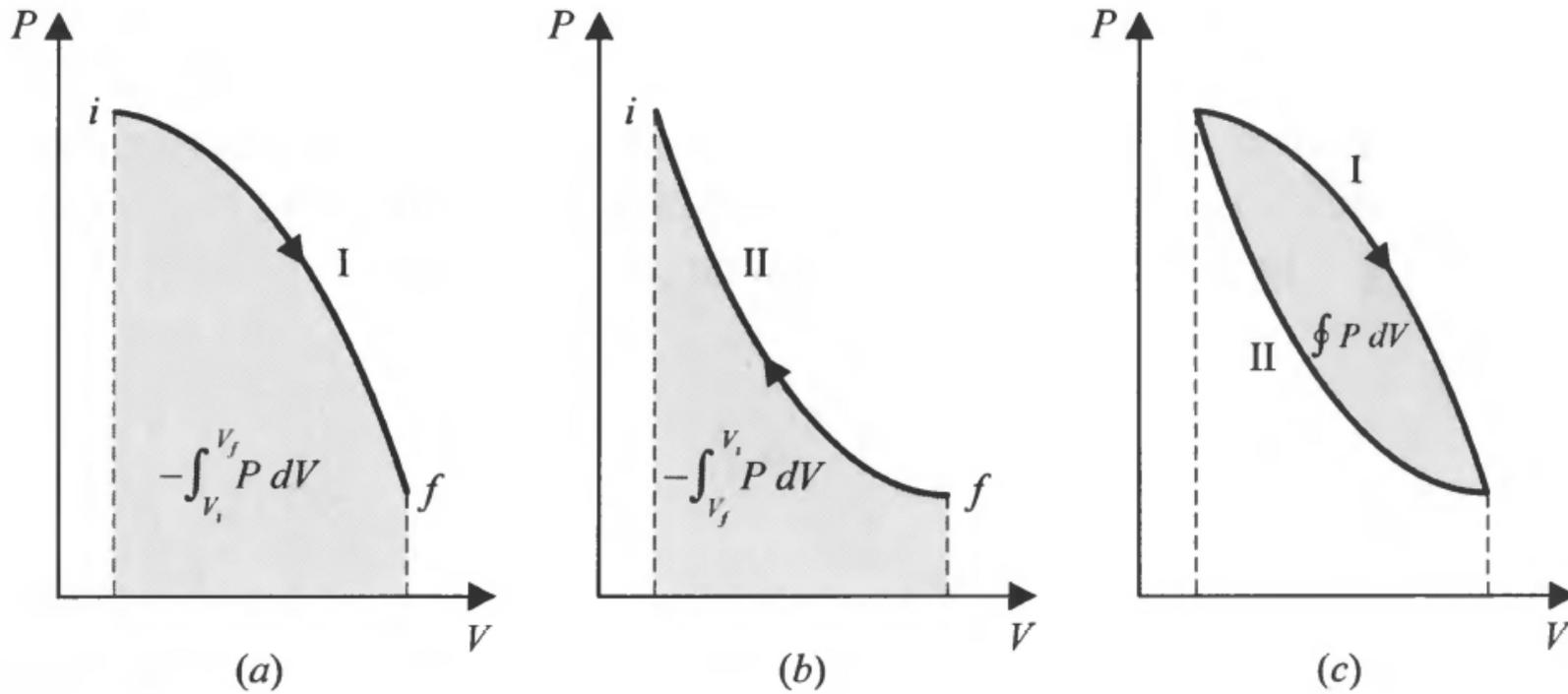


Diagrama PVT de uma substância (várias equações de estado para diferentes regiões)

H₂O



Trabalho Termodinâmico



$$W = -\int P dV$$

Cálculo do Trabalho

Processo **isocórico** (volume constante)

$$W = -\int P dV = 0$$

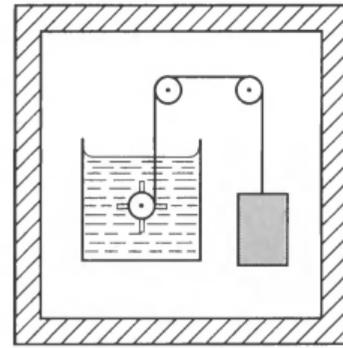
Processo **isobárico** (pressão constante)

$$W = -\int P dV = -P\Delta V$$

Processo **isotérmico** de gás ideal (temperatura constante)

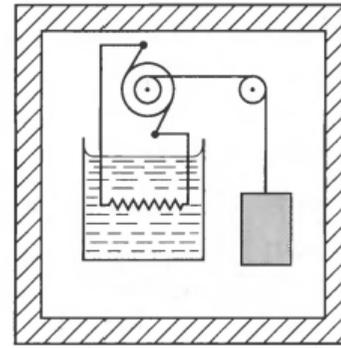
$$W = -\int P dV = -\int \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int \frac{1}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Distinção entre trabalho e calor



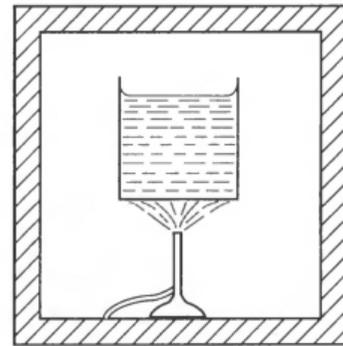
(a)

WORK



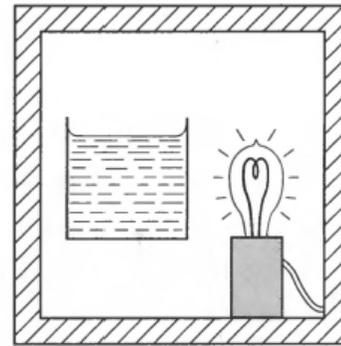
(b)

Parede **diatérmica**
ou **adiabática**



(c)

HEAT



(d)

Trabalho: produzido pela queda de um corpo (**meios mecânicos**)

Calor: trocado devido apenas a uma **diferença de temperatura**

Primeira Lei da Termodinâmica

Conservação da energia

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

$$\Delta U = Q + W$$

Há funções de **estado** (energia interna, entropia, entalpia,...) e funções de **processo** (calor, trabalho)

Capacidade Calorífica

Mede a “inércia térmica” de um corpo, qual a quantidade de calor a fornecer para uma dada variação de temperatura

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}$$

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

$$c_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

Pressão
constante

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$$

$$c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$$

Volume
constante

Calor específico é a capacidade térmica por unidade de massa (água: $c=4,18 \text{ kJ/kg.K}$)

Coeficiente adiabático: $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{c_P}{c_V}$

Processo adiabático (sem troca de calor) para um **gás ideal**:

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

Para um **gás ideal** $U=U(T)$ e para um processo **isocórico**, da Primeira Lei:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV = \delta Q$$
$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

Relação entre as Capacidades Caloríficas

Primeira Lei :

$$dU = \delta Q + \delta W \Leftrightarrow \frac{dU}{dT} = \frac{\delta Q}{dT} - P \frac{dV}{dT}$$

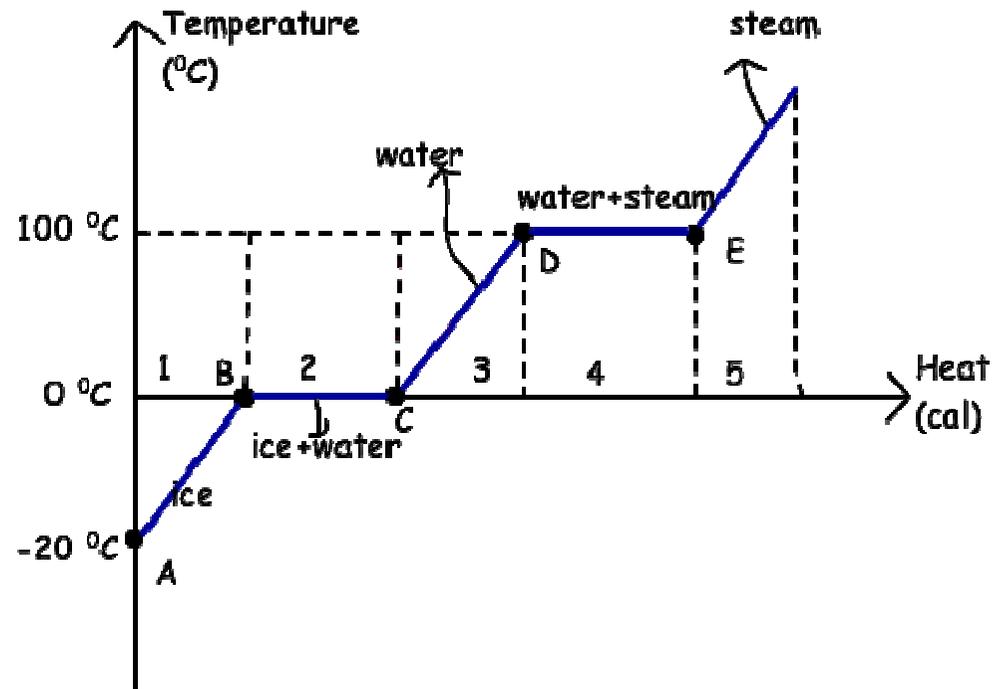
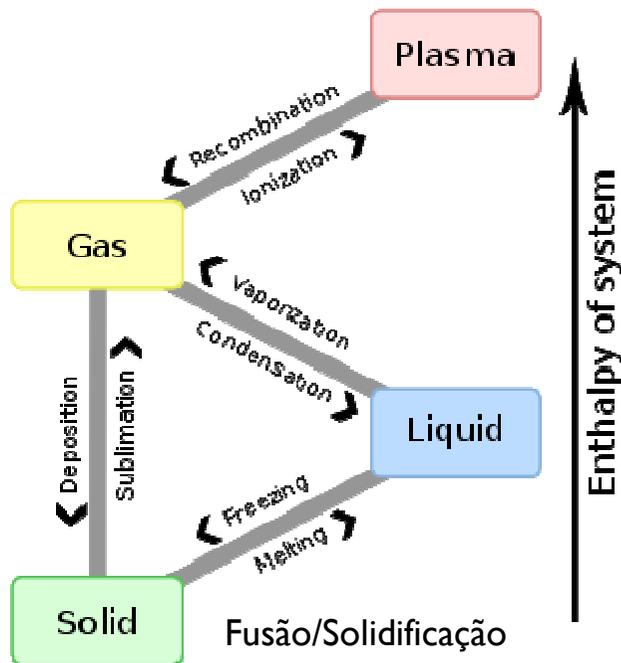
Para um **gás ideal**, num processo isobárico:

$$\frac{dU}{dT} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P - P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P \Leftrightarrow C_V = C_P - P \frac{nR}{P} \Leftrightarrow \boxed{C_P = C_V + nR}$$

Transições de fase

A matéria pode estar em diferentes fases ou **estados** (como sólida, líquida, gasosa, plasma, condensado de Bose-Einstein), com diferentes ligações entre as moléculas

A transição de fase envolve energia (fornecida ou retirada) por unidade de massa: **calor latente** de fusão, de vaporização ou de condensação, e de sublimação



Equipartição da energia

A energia distribui-se igualmente por todos os graus de liberdade possíveis, cabendo a cada **grau de liberdade** (desde que seja uma função quadrática da variável)

$$\frac{1}{2} k_B T$$

Em geral (sendo f o número de graus de liberdade de cada molécula)

$$U = N \left(\frac{f}{2} k_B T \right)$$

Uma **molécula monoatômica** tem 3 graus de liberdade de translação

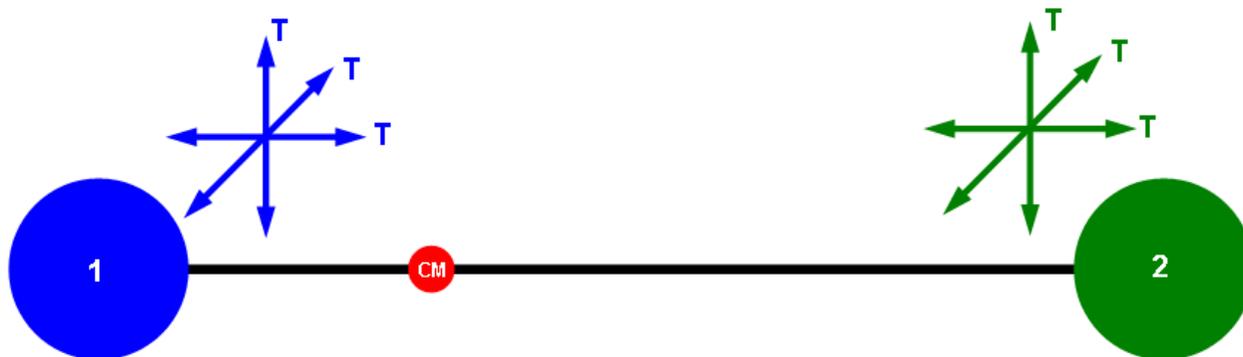
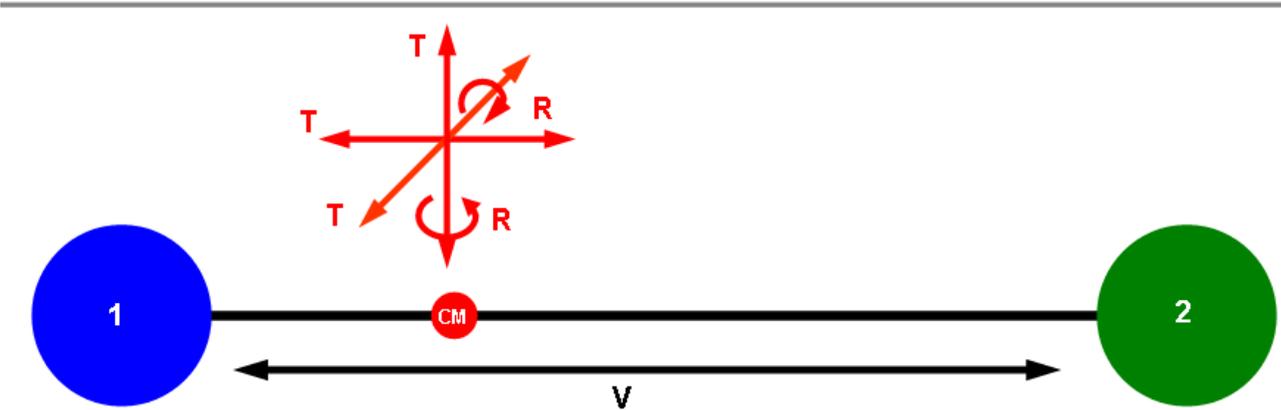
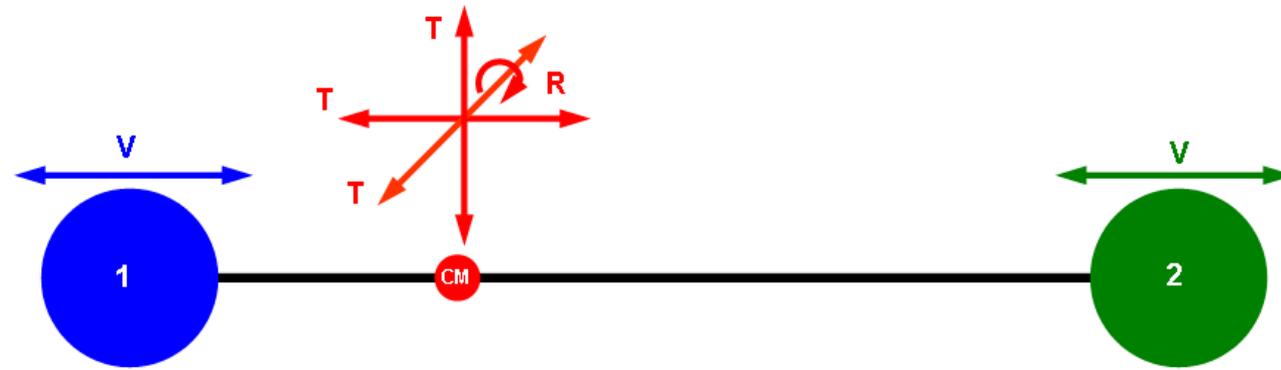
Numa **molécula diatômica** existem dois graus de liberdade de rotação para além dos 3 de translação, e então

$$U = \frac{5}{2} Nk_B T$$

Assim, para um **gás ideal diatômico**

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2} Nk_B = \frac{5}{2} nN_A k_B = \frac{5}{2} nR$$

$$C_P = C_V + nR = \frac{7}{2} nR \quad \text{e} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5}$$



Graus de liberdade de molécula diatómica

Graus de liberdade das moléculas dos gases

Para molécula com N átomos:

$$\text{Total} = T + R + V$$

$$3N = 3 + 3 + (3N-6) \text{ molécula não linear}$$

$$3N = 3 + 2 + (3N-5) \text{ molécula linear}$$

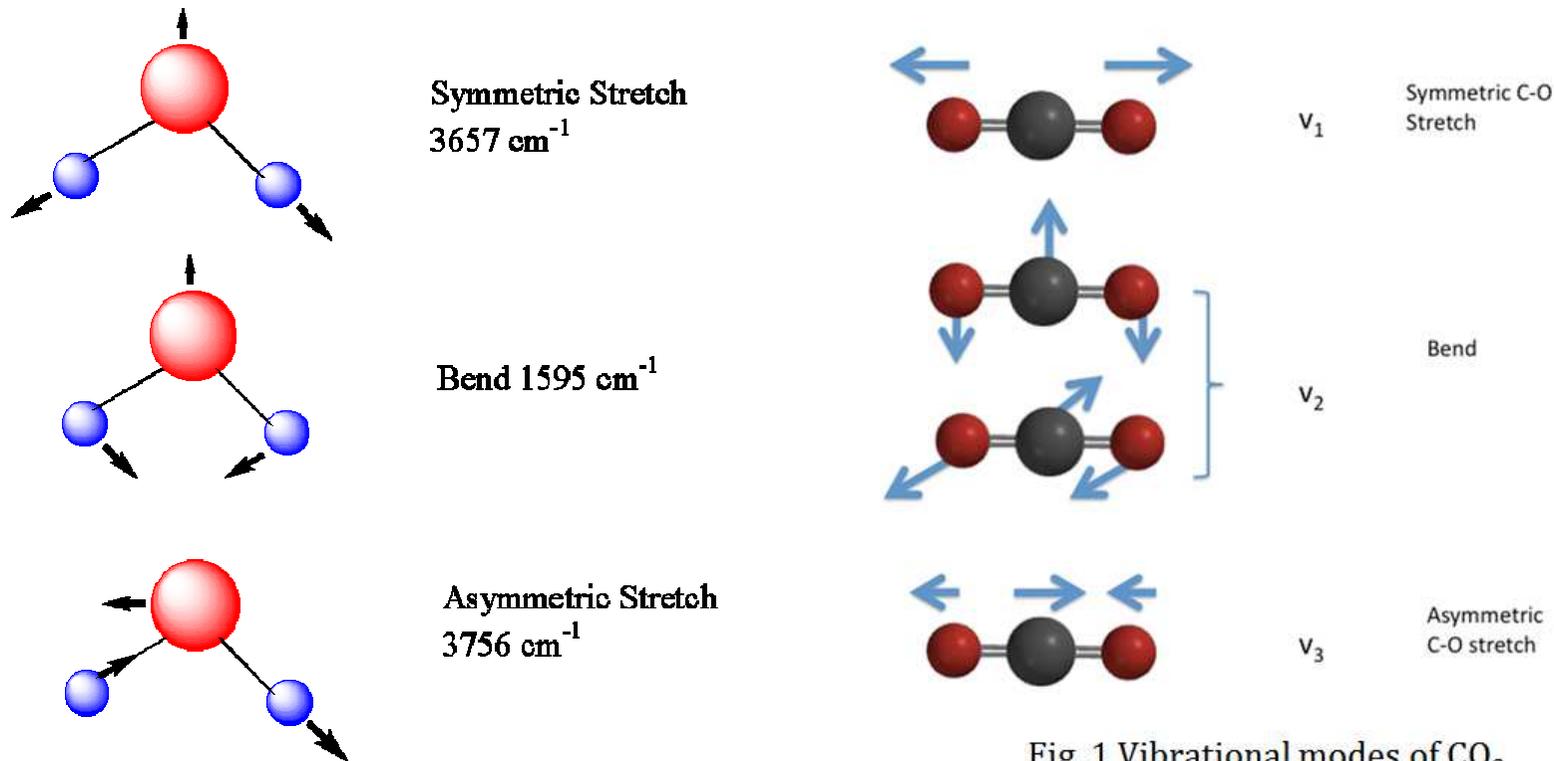


Fig. 1 Vibrational modes of CO₂

Máquina térmica cíclica

É impossível um processo **cíclico** cujo único resultado seja a absorção de calor de uma **fonte quente** (ou **fonte de calor**) e a conversão desse calor totalmente em **trabalho**

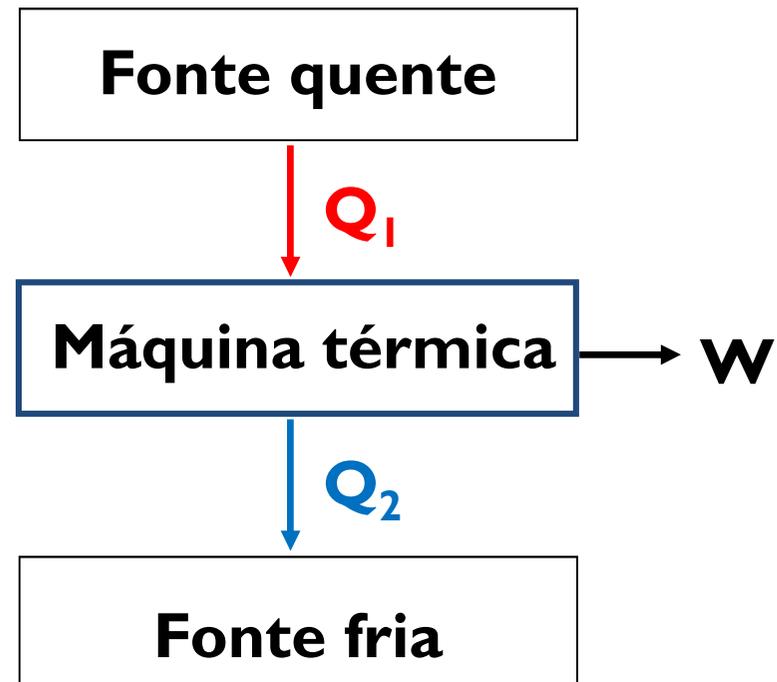
Algum calor tem de ser transferido para uma **fonte fria** para completar o ciclo

Q_1 (Q_2) é o calor trocado entre a máquina e um reservatório a temperatura **elevada** (**baixa**)

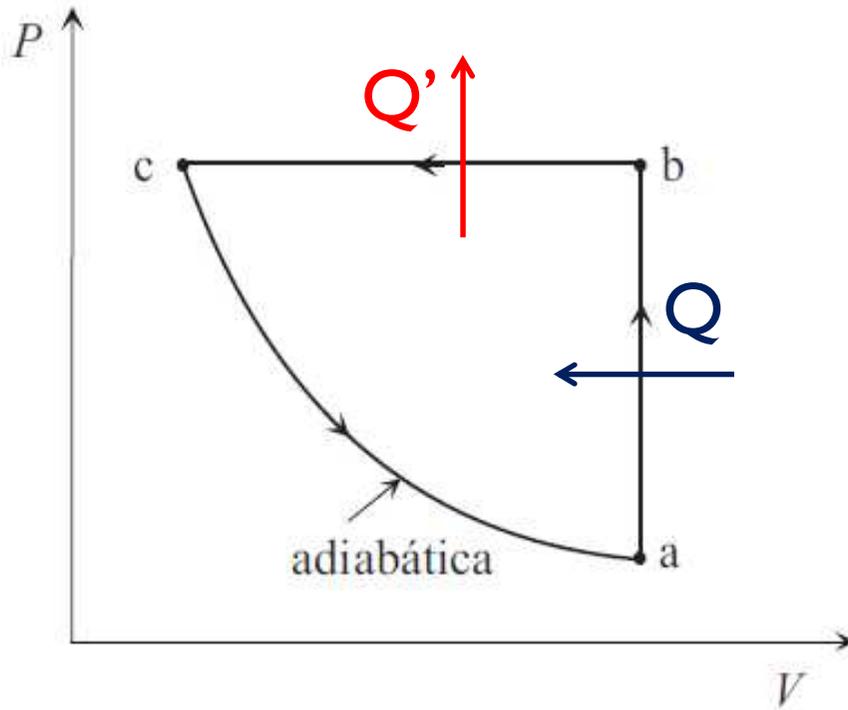
Como num ciclo $\Delta U = 0$ então

$$|W| = |Q_1 + Q_2| = |Q_1| - |Q_2|$$

Invertendo o ciclo tem-se uma **máquina frigorífica**



Exemplo de ciclo termodinâmico



Processo	Q	W	ΔU
ab	100	0	100
bc	-600	1500	900
ca	0	-1000	-1000
abca	-500	500	0

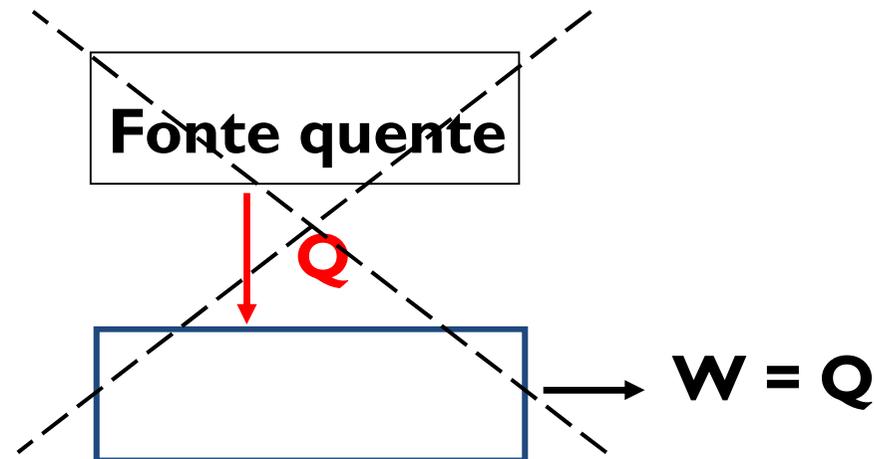
Rendimento de uma máquina térmica cíclica:

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

Enunciados do Segundo Princípio da Termodinâmica

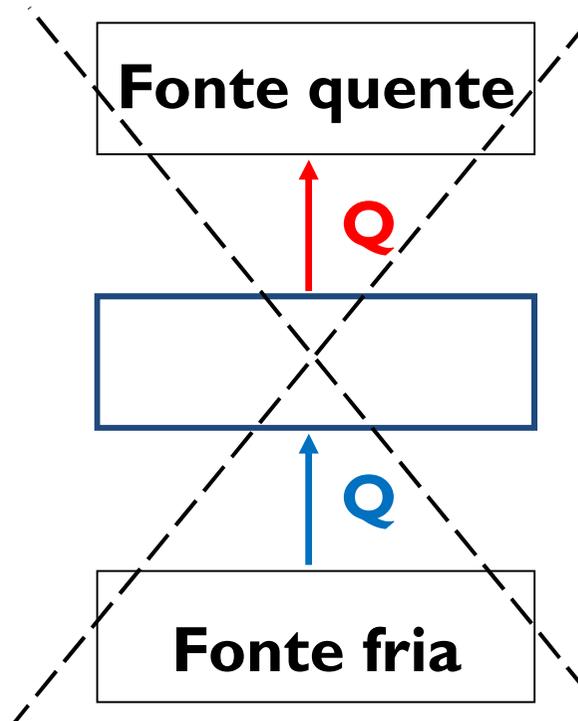
Enunciado de Kelvin-Planck

É impossível construir uma máquina que, **operando ciclicamente**, tenha como **único** efeito a extração de calor de uma fonte de calor e a realização de trabalho equivalente



Enunciado de Clausius

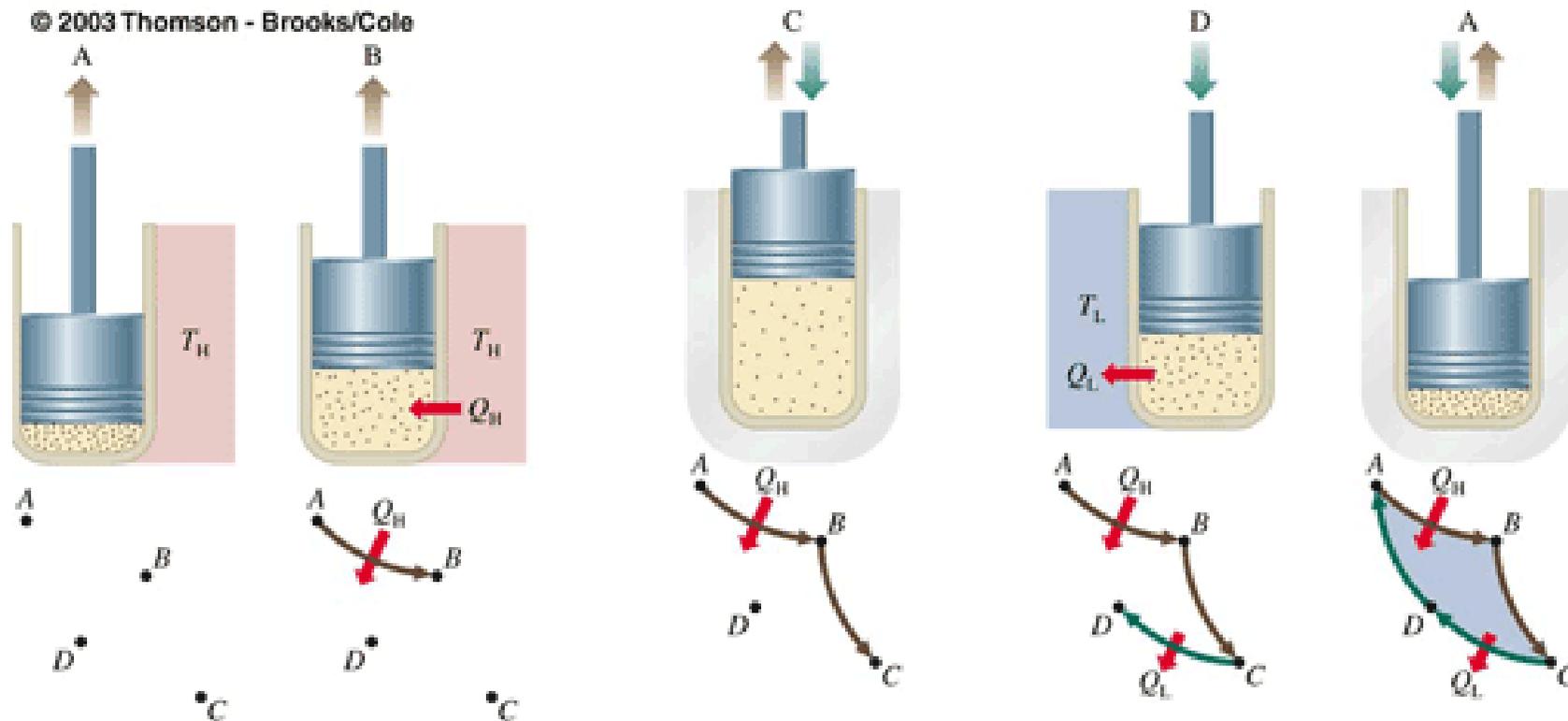
É impossível construir uma máquina que, **operando ciclicamente**, tenha como **único** efeito a transferência de calor de uma fonte fria para uma fonte quente



Ciclo de Carnot

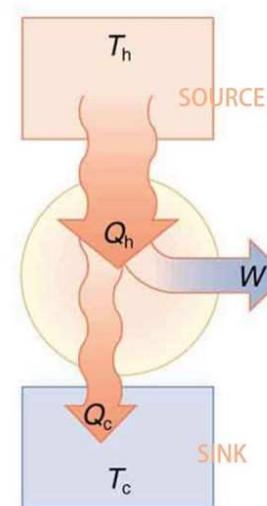
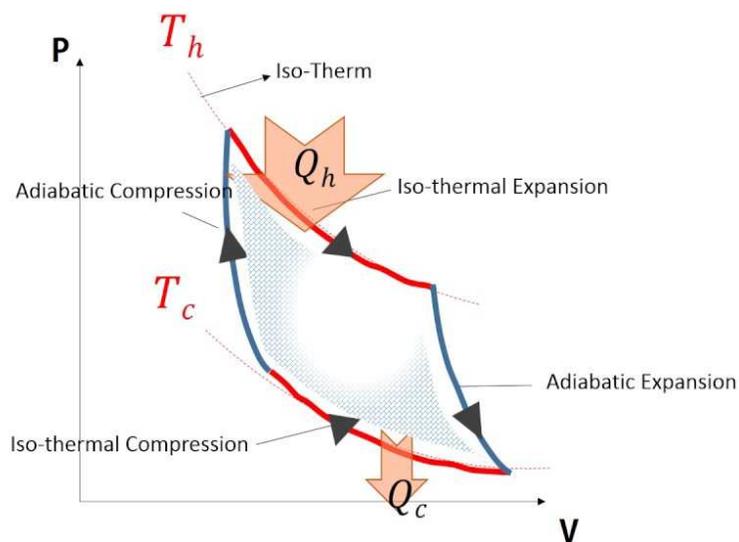
Dois processos **isotérmicos** intercalados com dois processos **adiabáticos** (reversíveis)

○ maior rendimento possível

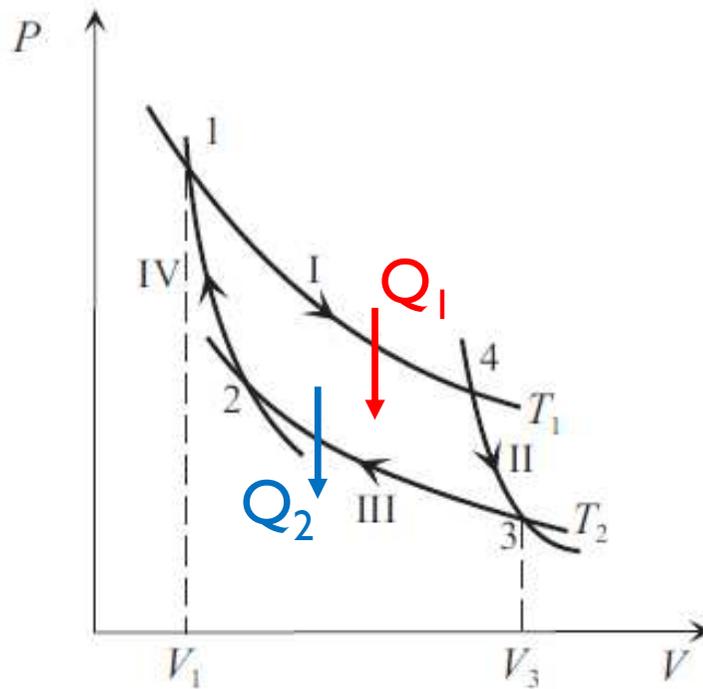
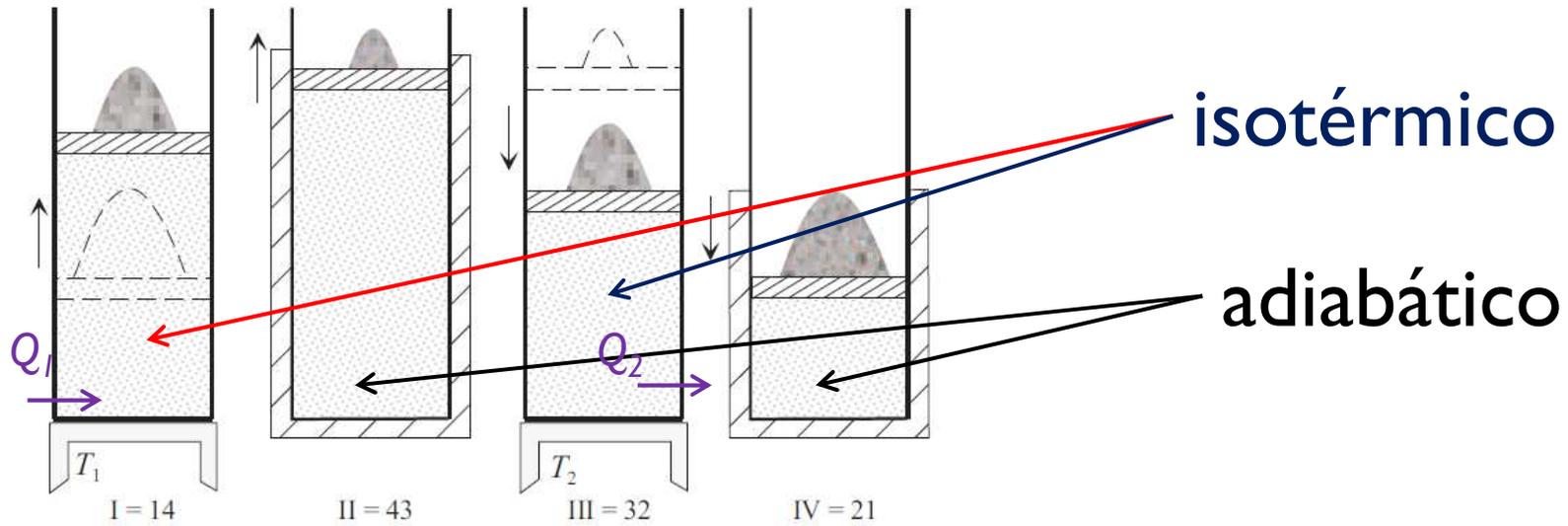


Rendimento de um ciclo de Carnot, que funciona entre dois reservatórios às temperaturas T_1 e T_2 ($T_1 > T_2$):

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



$$\eta \text{ (efficiency)} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

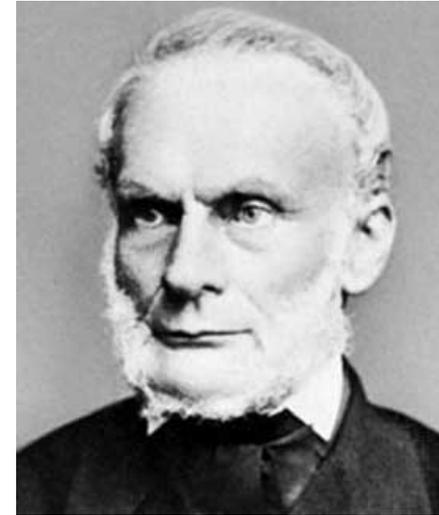


Processo	Q	W	ΔU
14	Q_1	W_1	0
43	0	W_{43}	W_{43}
32	Q_2	W_2	0
21	0	W_{21}	W_{21}
ciclo	$Q_2 + Q_1$	$W_1 + W_2 +$ $+W_{43} + W_{21}$	$0 = (W_{43} + W_{21})$ ou $W_{43} = -W_{21}$

Com um **número infinito de fontes de calor**, com cada uma das quais o sistema troca um calor infinitesimal δQ

Clausius

$$\oint \frac{\delta Q}{T_{\text{fonte}}} \leq 0$$



Entropia

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

Exemplo: condução do calor Q através do sistema, entre um reservatório à temperatura T_1 e outro reservatório à temperatura T_2

O sistema permanece inalterado, mas não os **reservatórios**

$$\Delta S_{\text{sistema}} = 0, \quad \Delta S_{\text{reserv. quente}} = -\frac{Q}{T_1}, \quad \Delta S_{\text{reserv. frio}} = +\frac{Q}{T_2}$$

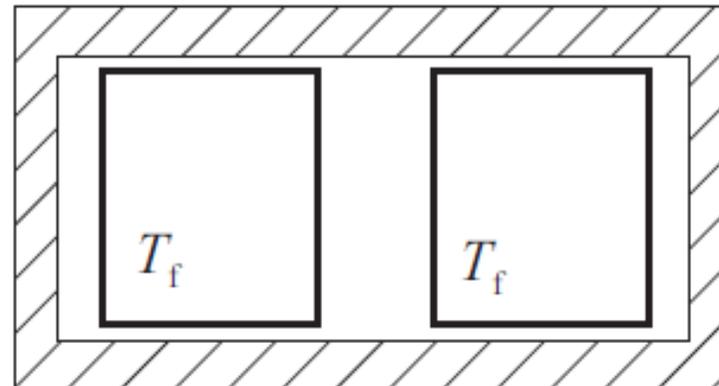
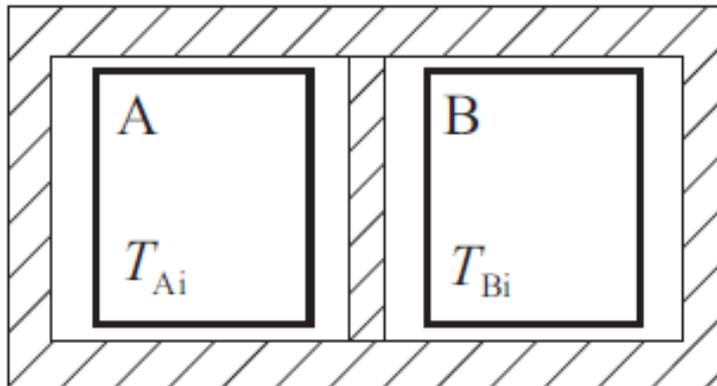
$$\Delta S_{\text{universo}} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0 \quad (T_1 > T_2)$$

Exemplo: dois corpos idênticos, limitados por uma fronteira rígida e **adiabática**, inicialmente às temperaturas T_{Ai} e T_{Bi} , postos em contacto térmico (no final ficam em equilíbrio térmico à temperatura T_f)

A variação de energia interna, considerando C_V constante,

$$\Delta U = Q + W = 0 = \int_{T_{Ai}}^{T_f} C_V dT + \int_{T_{Bi}}^{T_f} C_V dT = C_V (T_f - T_{Ai} + T_f - T_{Bi}) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_f = \frac{1}{2}(T_{Ai} + T_{Bi})$$



A variação de **entropia**

$$\Delta S = \int_{T_{Ai}}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT + \int_{T_{Bi}}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT = C_V \left(\ln \frac{T_f}{T_{Ai}} + \ln \frac{T_f}{T_{Bi}} \right) = C_V \ln \left(\frac{T_f}{\sqrt{T_{Ai} T_{Bi}}} \right)^2 \geq 0$$

Pois a média geométrica é sempre menor ou igual que a média aritmética

$$S_f - S_i > \int_I^f \frac{\delta Q_{irrev}}{T_{fonte}}$$

Processos irreversíveis infinitesimais:

$$dS > \frac{\delta Q_{irrev}}{T_{fonte}}$$

Em geral (a igualdade é válida apenas para processos reversíveis):

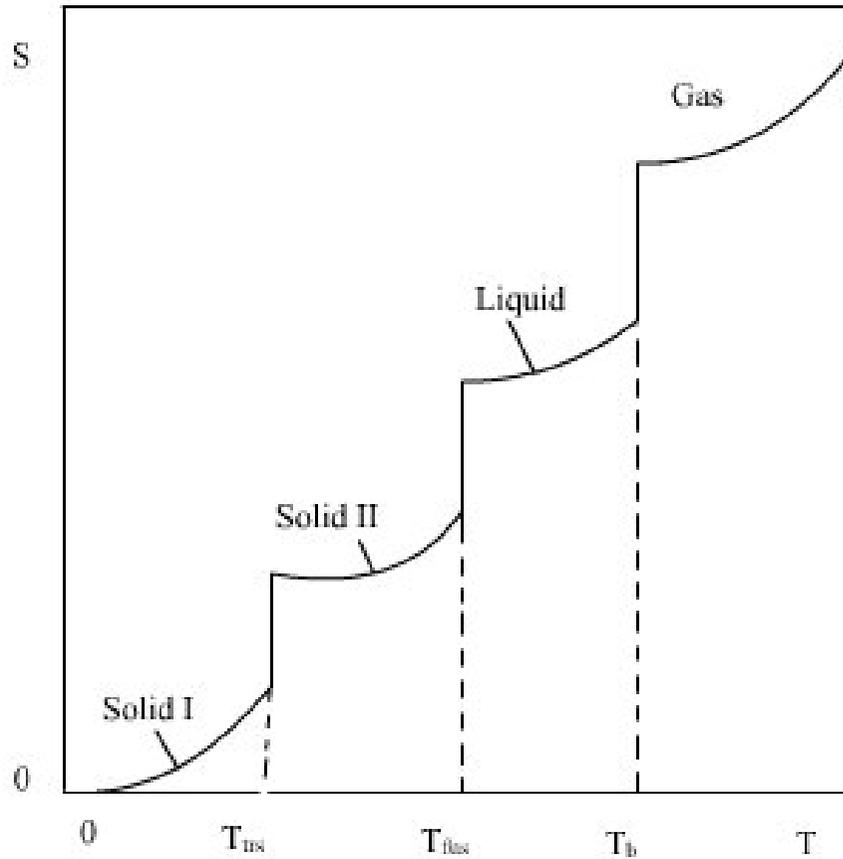
$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Segunda Lei da Termodinâmica

Para um processo adiabático, como o que envolve todo o Universo:

$$\Delta S = S_f - S_i \geq 0$$

Princípio da **não diminuição da entropia**



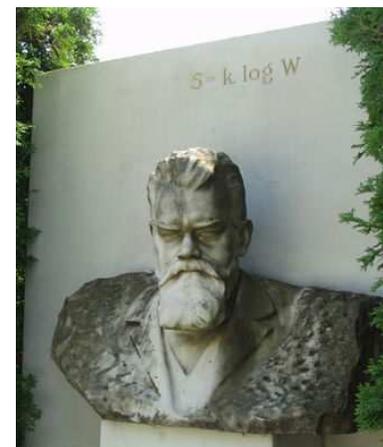
Entropia de uma substância em função da temperatura

$$S = \int_0^{T_{trans.}} C_{P,1} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{trans.} H}{T_{trans.}} + \int_{T_{trans.}}^{T_{fusão}} C_{P,2} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{fusão} H}{T_{fusão}} + \int_{T_{fusão}}^{T_{vapor.}} C_{P,3} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{vapor.} H}{T_{vapor.}} + \int_{T_{vapor.}}^T C_{P,4} \frac{dT}{T}$$

Sól. I + S.I \rightarrow S.II + Sól. II + Fusão + Líquido + Vaporização + Vapor

Em Mecânica Estatística, a **equação de Boltzmann** relaciona a Entropia de um gás ideal com o número de microestados correspondentes a um dado macroestado

$$S = k_B \ln W$$



Um gás ideal com N partículas idênticas, das quais N_i estão no estado i (intervalo de posições e de momentos lineares), pode ser calculado através de permutações

$$W = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

Enunciado de Nernst do Terceiro Princípio (ou lei):

A **variação da entropia** num processo entre dois estados de equilíbrio tende para zero quando a temperatura se aproxima do zero absoluto

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S_1 - S_2) = 0$$

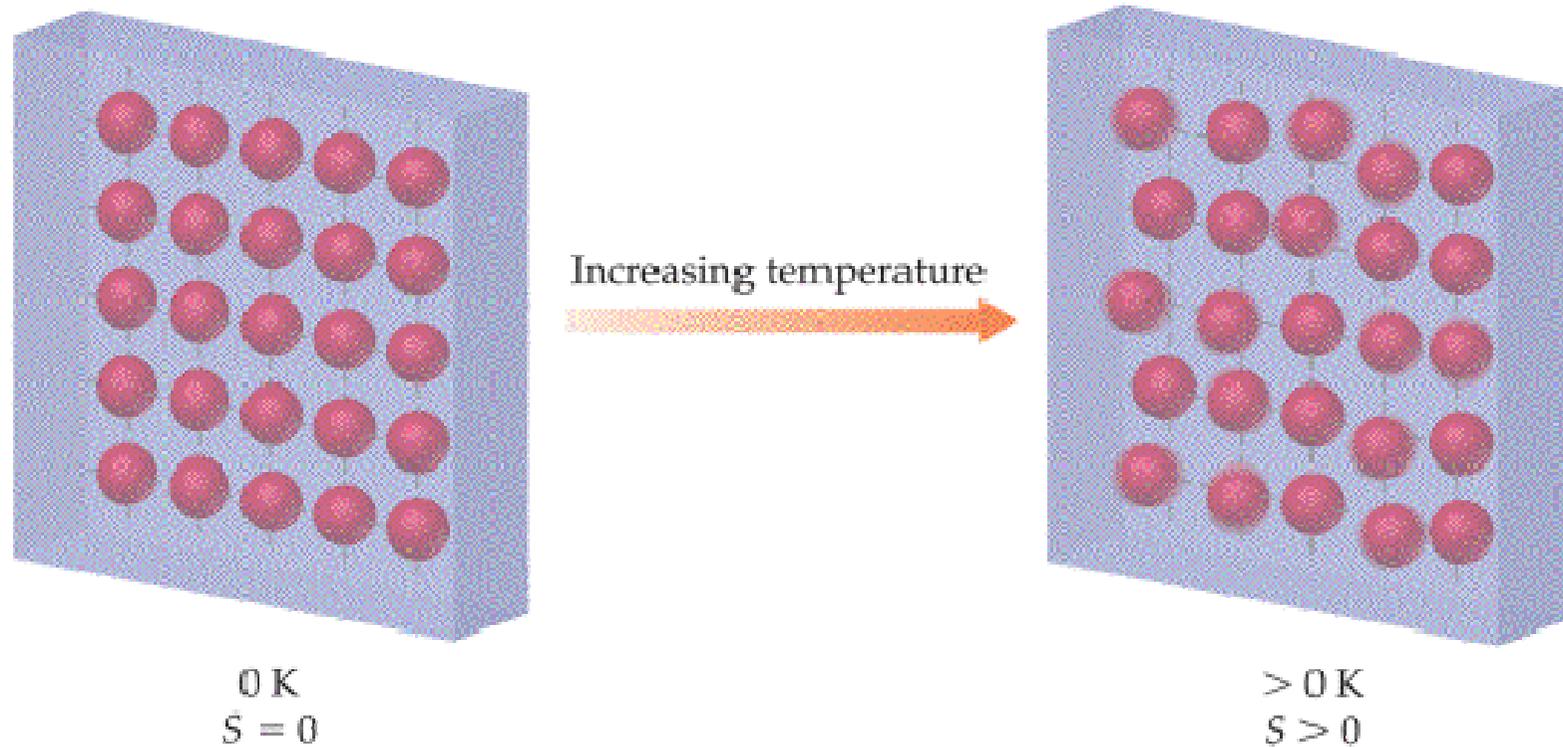
Enunciado de Planck do Terceiro Princípio:

A **entropia** de um sólido ou de um líquido puro (em equilíbrio) anula-se no zero absoluto

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

A **entropia** de qualquer estado A é então uma quantidade bem definida

$$S(A) = \int_{T=0}^A \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$



A 0 K os átomos estão perfeitamente **alinhados** mas se a temperatura for ligeiramente superior ao zero absoluto eles deslocam-se desta posição de máximo ordenamento

○ **zero absoluto** é inalcançável



Morte do Universo

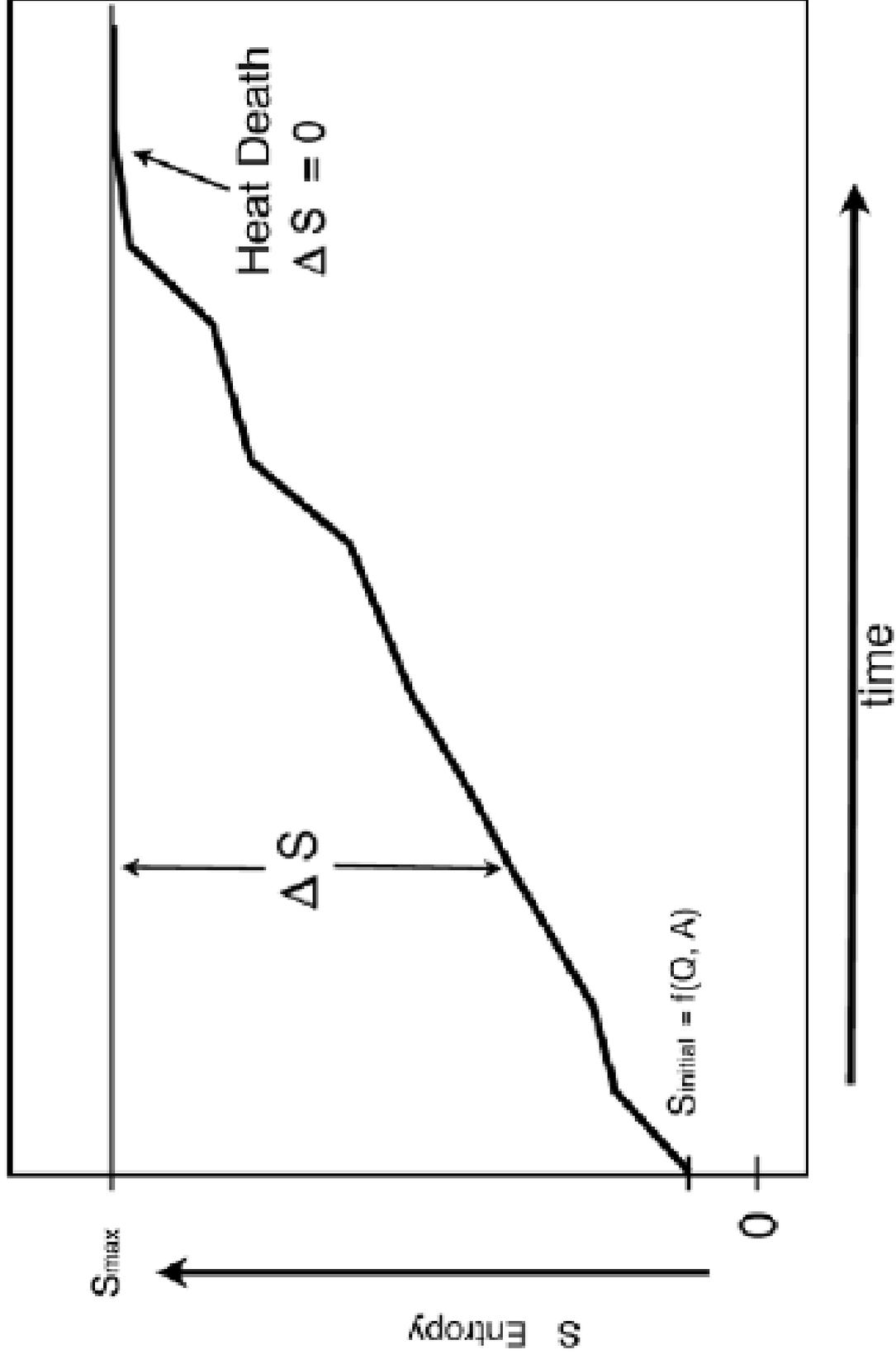
Destino plausível: tende para um estado de **energia livre nula**, não sendo possíveis processos que aumentem a entropia

Não implica uma temperatura particular, apenas que não existem diferenças de temperatura

O Universo atinge a **entropia máxima**

Se o Universo existir durante tempo suficiente irá tender para um estado onde toda a energia está **uniformemente distribuída**

Devido a processos dissipativos, todo o trabalho é convertido em calor

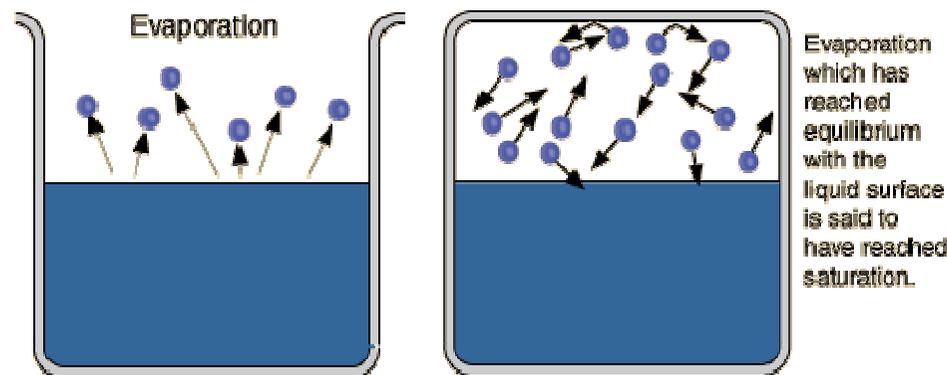


Pressão de vapor de equilíbrio

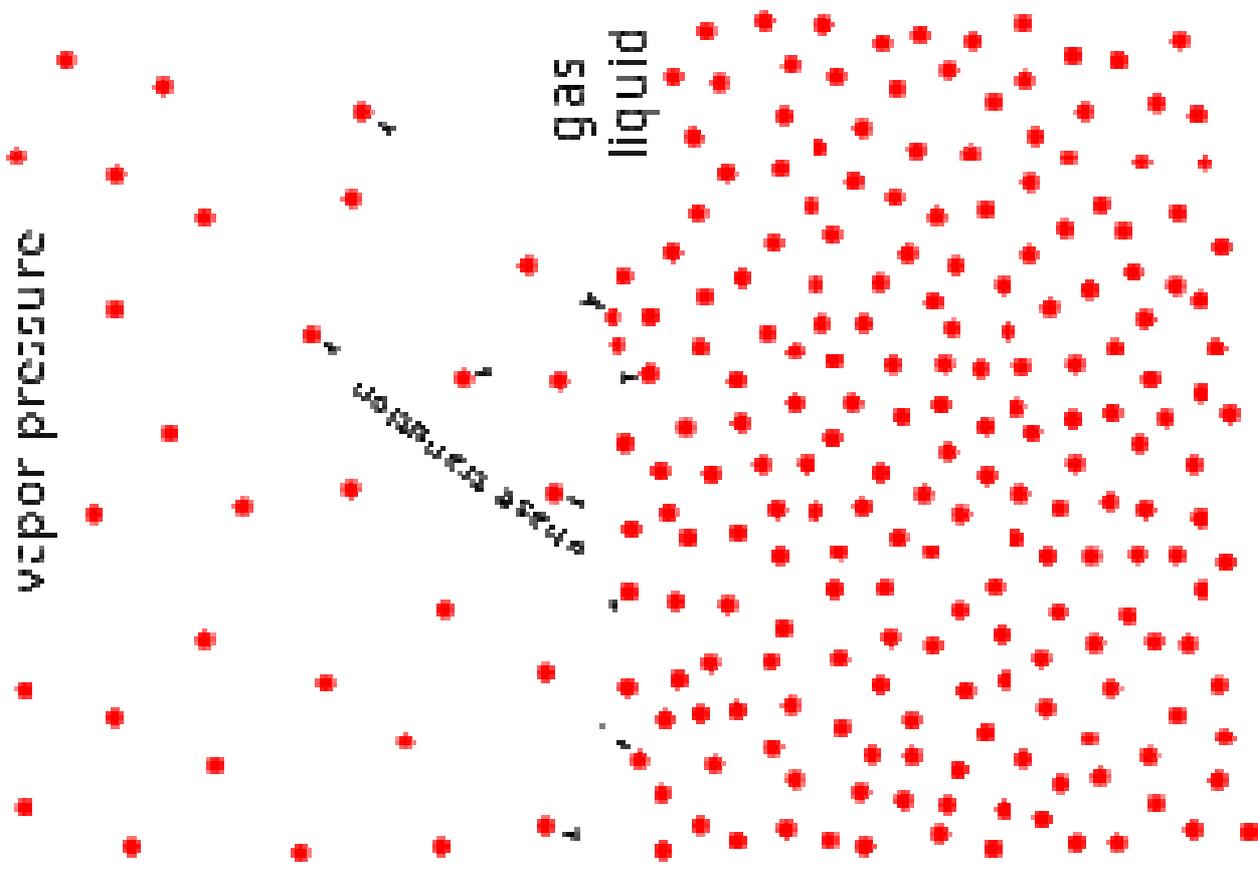
Pressão exercida por um vapor em equilíbrio termodinâmico com a sua fase condensada (líquida ou sólida), a uma certa temperatura, num sistema fechado

É uma indicação da taxa de **evaporação** do líquido (relacionada com a tendência das moléculas para escaparem do líquido)

Se tiver um valor elevado diz-se **volátil**

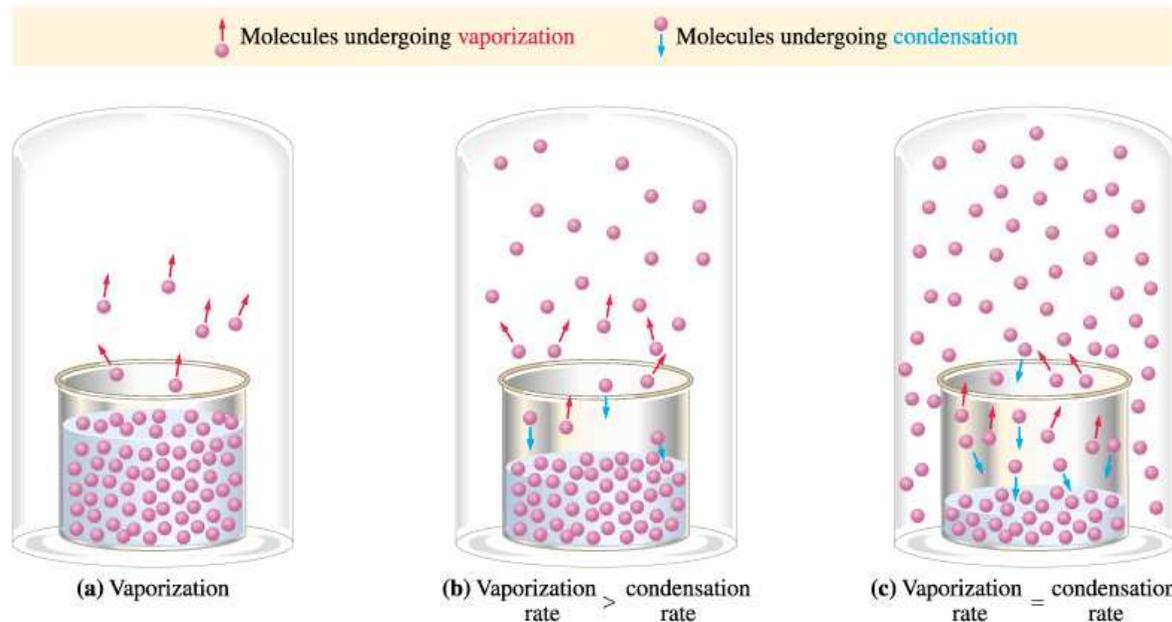


vapor pressure



Com o aumento da temperatura de um líquido a **energia cinética** das suas moléculas também aumenta, aumentando o número de moléculas que passa para vapor e assim a sua pressão de vapor

A pressão de vapor é igual à pressão atmosférica ambiente quando a temperatura atinge o **ponto de ebulição**



Humidade relativa

Razão entre a quantidade de água presente na atmosfera (**pressão parcial de vapor de água**) e a quantidade total de vapor de água que a atmosfera pode suportar a uma determinada temperatura (pressão de vapor)

$$\phi = \frac{p(H_2O)}{p^*(H_2O)} \times 100\%$$

Lei de Dalton

Numa mistura gasosa, a pressão de cada componente é independente da pressão das outras, a pressão total (P) é igual à soma das **pressões parciais** das componentes

$$P = p_1 + p_2 + \cdots + p_n$$

$$p_i = x_i P$$

onde x_i é a **fração molar** da componente i

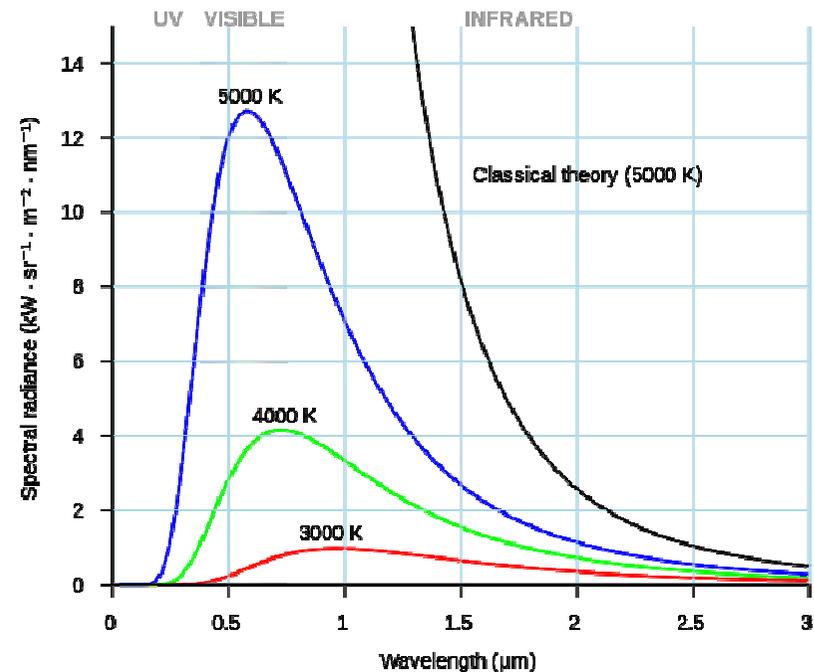
Radiação

Lei de Planck para a radiância espectral (energia da radiação para diferentes frequências), consequência da **quantização da energia**

$$B_\nu(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

Lei do deslocamento de Wien: o comprimento de onda do máximo da curva da radiação emitida por um corpo negro é inversamente proporcional à sua temperatura

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T} \quad (b = 2,898 \times 10^{-3} \text{ m.K})$$



Radiação

Lei de Stefan-Boltzmann para a potência radiada por um corpo com emissividade ε , área da superfície A , à temperatura T

$$P = A\varepsilon\sigma T^4$$

onde σ é a constante de Stefan-Boltzmann

Em Mecânica Estatística, o **fator de Boltzmann** dá a probabilidade de ocupação de um certo nível de energia

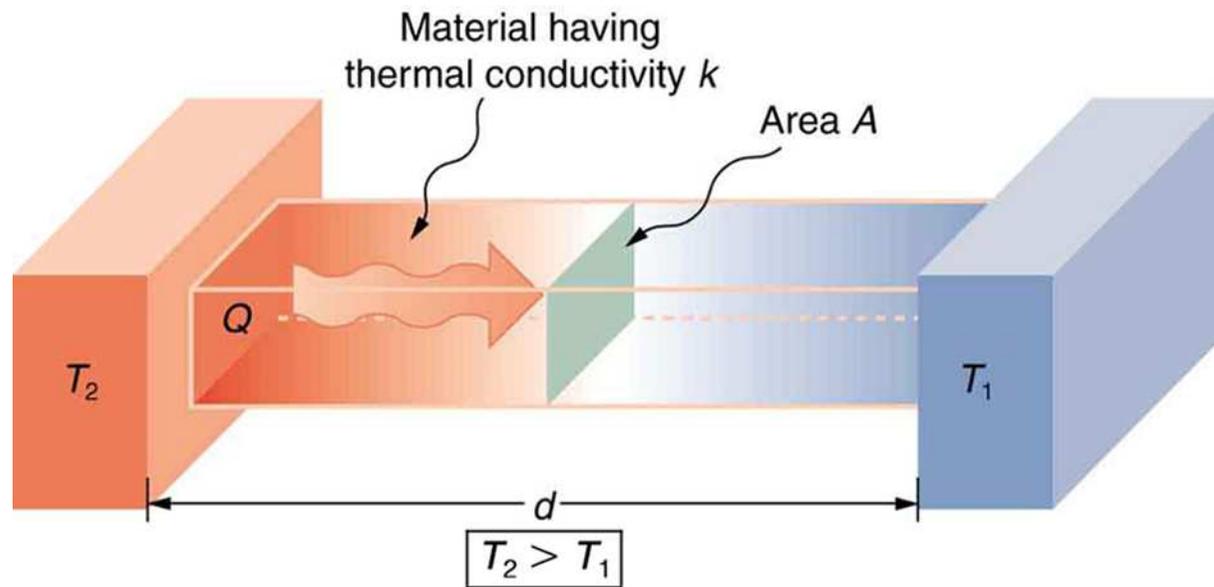
$$e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Condutividade térmica (κ)

Quantifica a capacidade dos materiais para **conduzir energia térmica (calor)**

Relaciona a quantidade de calor Q transmitida por intervalo de tempo Δt (potência térmica) através de uma barra de material de comprimento L , na direção perpendicular à secção reta de área A , com a diferença de temperatura ΔT entre as extremidades

$$\frac{Q}{\Delta t} \frac{L}{A} = \kappa \Delta T$$



Lei de Fourier a uma dimensão

$$\frac{\dot{Q}}{A} = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}$$