

7600023 – Termodinâmica e Física Estatística

Diogo O. Soares-Pinto

Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo

dosp@ifsc.usp.br

A natureza da Termodinâmica

- Nossa primeira interação com a Natureza é a partir do conhecimento das *propriedades da matéria*. Essas propriedades estão sujeitas a regularidades universais e a limitações rigorosas. É importante notar que não é incomum existir relações sutis entre propriedades que aparentemente não têm conexão.
- A existência de uma *ordem subjacente* tem implicações que vão muito além da simples descoberta de um padrão. O estudo de um novo material vem, inevitavelmente, atrelado a conceitos pré-existentes e uma visão *a priori* de fenômenos naturais. **A forma específica de uma ordem subjacente nos proporciona indicativos importantes para a estrutura da teoria física.**
- A marca da Termodinâmica é a generalidade:
 - Teoria física válida para todos os tipos de sistemas macroscópicos.
 - Não prevê valores específicos de quantidades observáveis, mas fornece limites nos processos físicos permitidos dados por *desigualdades*.

- A Termodinâmica não é baseada em novas leis, mas reflete as propriedades *universais* de todas as leis.
- A Termodinâmica é o estudo das **restrições** sobre as possíveis propriedades da matéria que decorrem das **propriedades de simetria das leis fundamentais da Física**.
- Propriedade de sistemas macroscópicos: Simplicidade necessária para caracterizá-lo. \Rightarrow Não precisamos especificar a posição, o momento e diversas coordenadas para estados internos de cada molécula do sistema: da ordem de 10^{23} coordenadas ou combinações lineares delas. **As coordenadas importantes emergem como coordenadas macroscópicas ou “coordenadas termodinâmicas”**.
- A Termodinâmica é a descrição dos resultados obtidos ao realizar tipos específicos de medições:
 - A medição nos diz a variável descritiva apropriada.
 - Essas variáveis determinam o escopo e a estrutura da teoria termodinâmica.
 - As medições macroscópicas são extremamente lentas e extremamente “grosseiras” em comparação as escalas atômica.

- A observação macroscópica não é capaz de dar conta dessa enormidade de coordenadas atômicas que variam com o tempo em escalas típicas de períodos atômicos. Somente aquelas poucas combinações de coordenadas atômicas que são **independentes do tempo** são macroscopicamente observáveis. \Rightarrow A Termodinâmica descreve somente estados estáticos de sistemas macroscópicos.
- Quantidades sujeitas a princípios de conservação são candidatos naturais a coordenadas termodinâmicas, pois são independentes do tempo: energia, cada componente do momento linear total, cada componente do momento angular total, etc.
- As medições macroscópicas são extremamente lentas em comparação com a escala de tempo atômica: 10^{-7}s vs 10^{-15}s \Rightarrow por isso consideraremos uma teoria de fenômenos independentes do tempo.
- As medições macroscópicas são extremamente “grosseiras” em comparação escala de distância atômica: melhor resolução é de 10^9 átomos \Rightarrow observações macroscópicas detectam apenas médias espaciais grosseiras de coordenadas atômicas.

- Estes dois tipos de média implícitos nas observações macroscópicas afetam enormemente a redução no número de variáveis pertinentes, das 10^{23} coordenadas atômicas iniciais ao número notavelmente pequeno de coordenadas termodinâmicas.
- Movimento de átomos individuais é fortemente ligado aos movimentos dos átomos vizinhos: Movimento organizado em modos normais \Rightarrow É mais conveniente especificar a amplitude instantânea de cada modo ou as *coordenadas normais*:
 \Rightarrow # de modos normais = # de coordenadas atômicas.
- **Observação macroscópica \equiv Observação “embaçada” com baixa resolução.** Dessa forma a amplitude dos modos descreve o comprimento (ou área no caso 2D ou volume no caso 3D) do sistema \Rightarrow corresponde a uma expansão ou compressão homogênea relativa de todo o sistema.
 \Rightarrow O comprimento (ou a área ou o volume) se torna uma **variável termodinâmica**, não desaparecendo com a média espacial, justamente por causa de sua estrutura espacial homogênea.

- A média temporal associada as medições macroscópicas corrobora essa interpretação: Cada modo normal do sistema tem uma frequência característica, sendo essa menor para comprimentos de onda maiores.
- Considerando sistemas com grande número de átomos, a frequência do maior comprimento de onda se aproxima de zero: todos os modos dos comprimentos de onda curtos são perdidos nas médias temporais.
⇒ Os modos dos comprimentos de onda longos, correspondentes ao comprimento (ou a área ou ao volume), são tão lentos que sobrevivem a média temporal tanto quanto a média espacial.
- Do enorme número de coordenadas atômicas, muito poucas, aquelas com propriedades especiais, sobrevivem a média estatística associada a transição para a descrição macroscópica.
- A Termodinâmica está preocupada com as consequências macroscópicas das miríades de coordenadas atômicas que, em virtude das observações macroscópicas “grosseiras”, não aparecem explicitamente na descrição macroscópica do sistema.

Consequências:

- Esses modos de movimento atômico têm a capacidade de agir como repositório de energia.
- Modos observados macroscopicamente: Energia transferida via um “modo mecânico”, ou seja, associada a uma coordenada macroscópica mecânica, é chamada de *trabalho mecânico* e tipificado pelo termo $-P dV$.
- Modos *não* observados macroscopicamente: Energia transferida via um “modo escondido” é o que chamaremos de **calor**.
- Essas quantidades serão operacionalmente definidas em breve.

Sistemas termodinâmicos

Vamos considerar sistemas físicos como “subconjuntos do universo”. Esses sistemas são subconjuntos finitos e não-nulos do “mundo”.

- **Postulado:** O mundo termodinâmico é um conjunto Ω e o conjunto dos sistemas termodinâmicos consiste em subconjuntos finitos e não-nulos do mundo termodinâmico: $\mathcal{S} := \{S \subset \Omega \mid 0 < |S| < \infty\}$. Conjuntos vazios não são sistemas termodinâmicos.
- Composição de dois sistemas: $S_1 \in \mathcal{S}$ e $S_2 \in \mathcal{S} \Rightarrow S = S_1 \vee S_2$.
Para n sistemas:
$$S = S_1 \vee \cdots \vee S_n \equiv \bigvee_{S \in \{S_1, \dots, S_n\}} S \equiv \bigvee \{S_1, \dots, S_n\}$$
- Para um dado sistema $S \in \mathcal{S}$, seus subsistemas são definidos como subconjuntos não-vazios, ou seja, $\text{Sub}(S) := \{S' \in \mathcal{S} \mid S' \subset S\}$. Subsistemas atômicos são dados pelos conjuntos $\text{Atom}(S) := \{A \in \mathcal{A} \mid A \in \text{Sub}(S)\}$. Resumindo, se $S \in \mathcal{S}$, então:
$$S = \bigvee \text{Atom}(S).$$

⇒ Vamos idealizar os sistemas termodinâmicos de tal forma que suas propriedades físicas sejam *quase* trivialmente simples.

- **Sistemas simples:** macroscopicamente homogêneos, isotrópicos, sem carga, e grandes o suficiente para que os efeitos de superfície possam ser negligenciados.
- O volume V é um parâmetro *mecânico* relevante.
- Sistemas simples têm uma composição química definida: conjunto ideal de parâmetros de composição (*subsistemas atômicos*) é o número de moléculas de cada componente químico puro que compõe a mistura, ou seja, o número de moles ou número de moléculas (número real de cada tipo de molécula dividido pelo número de Avogadro, $N = 6,02217 \times 10^{23}$).

- Num sistema com uma mistura de r componentes químicos, a razão $\frac{N_k}{\sum_{j=1}^r N_j}$ ($k = 1, \dots, r$) é chamada de *fração molar*. A quantidade $\frac{V}{\sum_{j=1}^r N_j}$ é chamada *volume molar*.
- Parâmetros macroscópicos V, N_1, \dots, N_r são **parâmetros extensivos**.
- Considere dois sistemas idênticos tomados como um único sistema. O volume do sistema composto é o dobro do volume de cada subsistema e o número de moles do sistema composto é o dobro do número de moles de cada subsistema. Em outras palavras, os parâmetros do sistema composto são dados pela simples soma dos valores de cada subsistema: $V = V_1 + V_2$ e $N = N_1 + N_2$.

Energia interna

- O princípio de conservação de energia é visto como um reflexo do (pressuposto) fato de que as leis fundamentais da Física são imutáveis ao longo do tempo, desde o passado remoto até o futuro longínquo. **O princípio de conservação de energia é um dos mais fundamentais princípios de uma teoria física.**
- Sistemas macroscópicos têm energias definidas, sujeitas a princípios de conservação específicos. A existência de uma energia termodinâmica bem definida é a manifestação de uma lei de conservação.
- Somente as diferenças de energia, em lugar dos valores absolutos, têm significado físico. Portanto, é conveniente definir um estado particular de um sistema como estado de referência. A energia de um sistema em outro estado, relativa à energia do estado de referência, é chamada de *energia interna termodinâmica* neste estado. **Tal como o volume e o número de moles, a energia interna é um parâmetro extensivo.**

Equilíbrio termodinâmico

- Os sistemas termodinâmicos tipicamente exibem uma “memória” de sua história recente. Entretanto, essa memória eventualmente desaparece.
- Os sistemas têm uma tendência a evoluir para estados simples, independente de sua história específica \Rightarrow Todos os sistemas têm uma tendência a evoluir para estados nos quais as propriedades são determinadas por fatores intrínsecos e não por influências externas previamente aplicadas. **Esses estados são, por definição, independentes do tempo: Chamamos de estados de equilíbrio.**
- A Termodinâmica tem como objetivo descrever esses estados simples de “equilíbrio” estático para quais os sistemas evoluem.
- Existe um critério apropriado para a descrição da simplicidade desses estados? Sim! A possibilidade de descrevê-los em termos de poucas variáveis.

- Postulado sugerido pela observação experimental:
- **Postulado:** Existem estados particulares (chamados estados de equilíbrio) de sistemas simples que macroscopicamente são caracterizados completamente pela energia interna U , o volume V e os números de moles N_1, \dots, N_r dos componentes químicos.
- **OBS:** Podemos estender a generalidade do sistema (número de parâmetros necessários para descrever o estados de equilíbrio) para considerar propriedades elétricas e mecânicas mais complicadas como o momento de dipolo elétrico e parâmetros de tensões elásticas. Essas novas variáveis assumem papéis no formalismo que são análogos ao papel do volume V para um sistema simples.
- Um problema que sobra para o experimentalista: **Um dado sistema está num estado de equilíbrio ou não?**

- Atitude imediata: Observar se o sistema é estático. Se o estado for caracterizado completamente pelos parâmetros extensivos U, V, N_1, \dots, N_r , então as propriedades do sistema devem ser independentes da história passada. \Rightarrow **Embora correta, não é uma receita operacional para o reconhecimento de um estado de equilíbrio.**
- Se um sistema que não está em equilíbrio é analisado segundo o formalismo da Termodinâmica, inconsistências entre teoria e experimento vão surgir. \Rightarrow **A falha da teoria é utilizada por um experimentalista como critério para detecção de estados de não-equilíbrio.**
- Poucos sistemas estão em absoluto equilíbrio. Sistemas que completaram os processos de evolução espontânea relevantes e que podem ser descritos por um número razoavelmente pequeno de parâmetros, podem ser considerados num equilíbrio metaestável (equilíbrio limitado pode ser suficiente!)
- \Rightarrow **Critério prático:** Um sistema está em equilíbrio se suas propriedades forem consistentemente descritas pela teoria da termodinâmica.