

# Introdução à Termodinâmica Estatística

reunião de trabalho do MNPEF

Silvio Salinas

Blumenau, 27 a 31 de agosto de 2018

Introdução à Física Estatística

Silvio R. Salinas,

EDUSP, 1997; diversas reimpressões ...

Termodinâmica

Mario J. Oliveira,

Livraria da Física, 2005; segunda edição em 2012

Física Estatística

Eduardo Lage

Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1995

Fundamentos da Termodinâmica do Equilíbrio

J. Guémez, Carlos Fiolhais e Manuel Fiolhais

Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1998

“The aim of this book is to exhibit the scientific connexion of the various steps by which our knowledge of the phenomena of heat has been extended. The first of these steps is the invention of the thermometer, by which the registration and comparison of temperatures is rendered possible. The second step is the measurement of quantities of heat, or Calorimetry. The whole science of heat is founded in Thermometry and Calorimetry, and when these operations are understood we may proceed to the third step, which is the investigation of those relations between the thermal and mechanical properties of substances which form the subject of Thermodynamics. The whole of this part of the subject depends on the consideration of the Intrinsic Energy of a system of bodies, ... Of this energy, however, only a part is available for the purpose of producing mechanical work, and though the energy itself is indestructible, the available part is liable to diminution by the action of certain natural process,... these processes, by which energy is rendered unavailable as a source of work, are classed together, under the name of Dissipation of Energy, and form the subjects of the next division of the book. The last chapter is devoted to the explanation of various phenomena by means of the hypothesis that bodies consist of molecules, the motion of which constitutes the heat of those bodies.”

J. C. Maxwell, no prefácio de “Theory of Heat”, publicado em 1872.

# Introdução à Termodinâmica Estatística

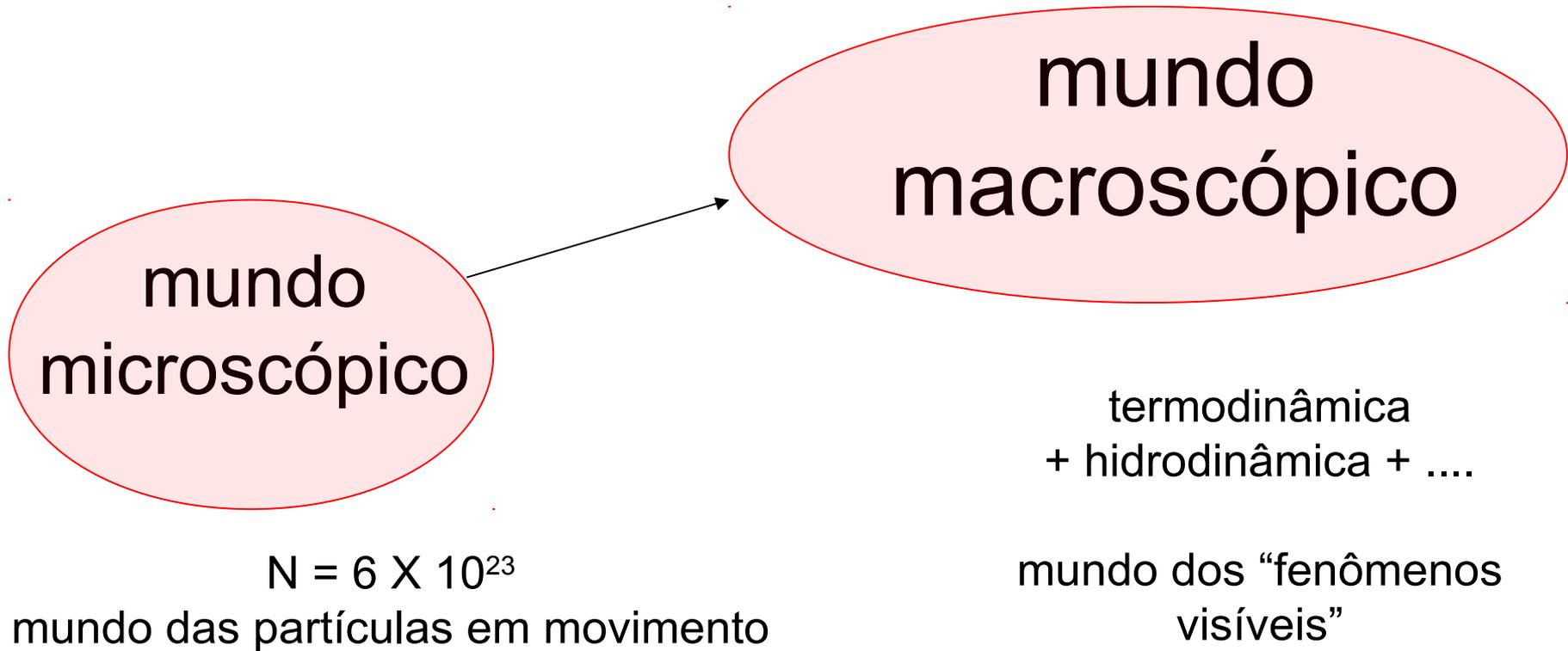
## roteiro do curso

- 1- Termometria e calorimetria – a energia do mundo é constante; a entropia do mundo aumenta
- 2- Formalismo da termodinâmica – visita ao professor Gibbs de Yale - X
- 3- Teoria cinética dos gases – a visão estatística - modelos matemáticos
- 4- Os ensembles da mecânica estatística de equilíbrio – nova visita ao professor Gibbs de Yale
- 5- O ensemble canônico – diversos exemplos – gás ideal; gás de van der Waals
- 6- Estatística da radiação – lei de Planck - X
- 7- O ensemble grande canônico – exemplos - X
- 8- Gás ideal quântico – férmions e bósons – exemplos - X
- 9- Flutuações no equilíbrio – Einstein em 1905 - movimento browniano
- 10- Entropia e Informação - Termodinâmica quântica – quantum steam punks .... - X**

## considerações muito gerais ....

... a natureza tem uma estrutura hierárquica ...

escalas de tempo, comprimento, energia ... variam do micro ao macrocósmino



estrutura hierárquica da natureza

... quarks são irrelevantes para estudar o enovelamento de proteínas ...

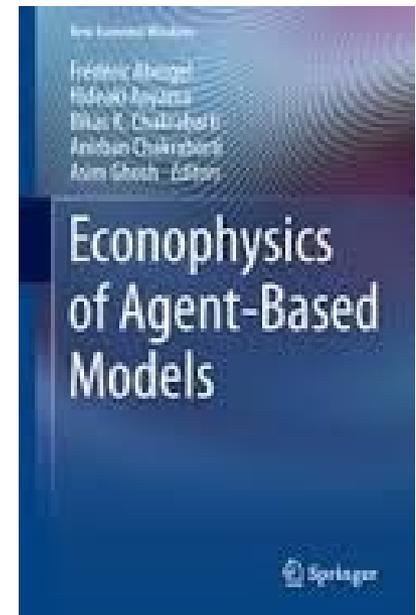
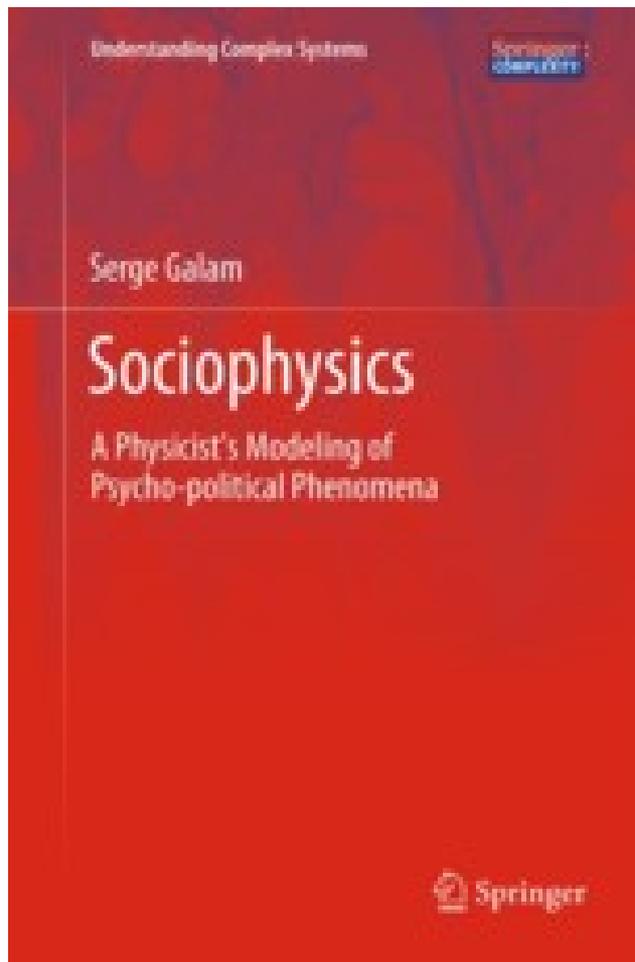
Mundo microscópico  
 $N = 6 \times 10^{23}$

métodos: mecânica + teoria das probabilidades (lei  $\sqrt{N}$ )

modelos (matemáticos)

cálculos (... computacionais)

-vastas aplicações: teorias de campos, astrofísica, biologia, geofísica, ...  
..., redes sociais (modelos de agentes), finanças, ....



Springer, 2012

# More Is Different

Broken symmetry and the nature of  
the hierarchical structure of science.

P. W. Anderson

Science 177, 393-396 (1972)

... em sistemas muito grandes pode surgir uma polarização (algum tipo de ordem, ou uma quebra de simetria) mesmo quando as moléculas individuais não têm nenhuma polarização preferencial ...

# Aula 1

(i) Termometria e calorimetria

(ii) Máquinas térmicas (a vapor)

(iii) Construção da termodinâmica clássica

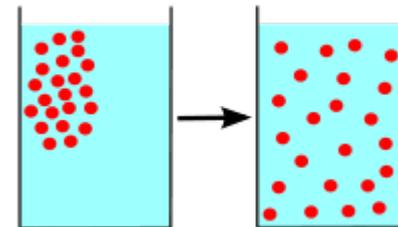
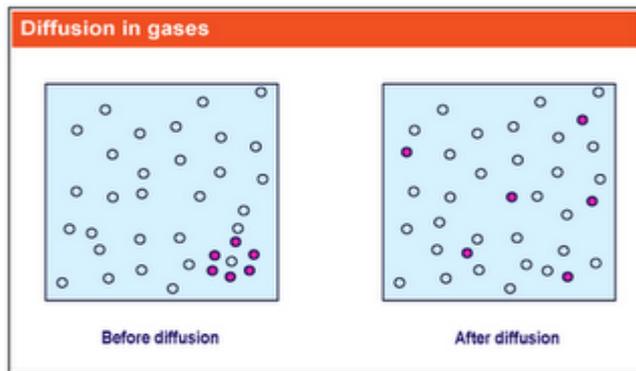
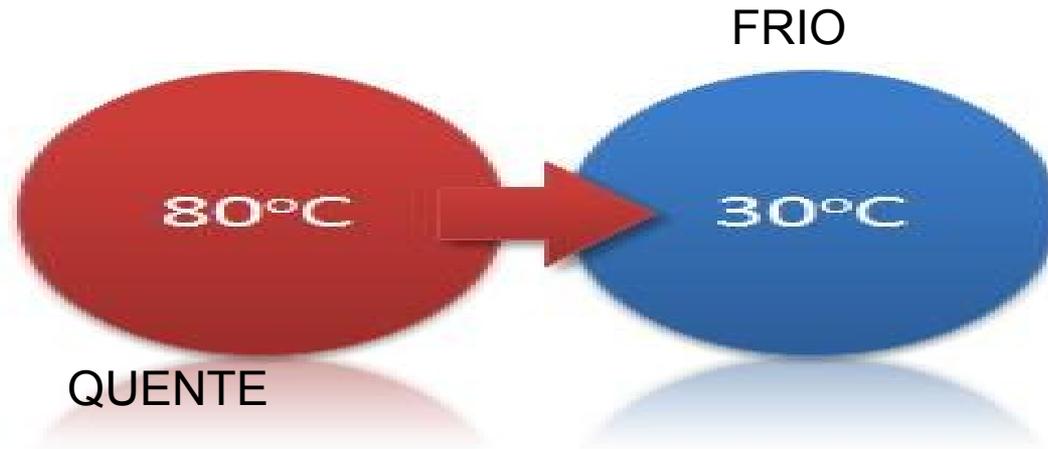
The automobile, the aeroplane,  
Are useful gadgets, but profane:  
The enginry of which I dream  
Is moved by water or by steam.  
W. H. Auden, 1969.

A **entropia** é a força motora dos processos naturais ...



direção privilegiada ... irreversibilidade ...

... muitos exemplos ....



# A entropia é a força motora dos processos naturais

exemplos em abundância

..... reações químicas .... transições de fase ....

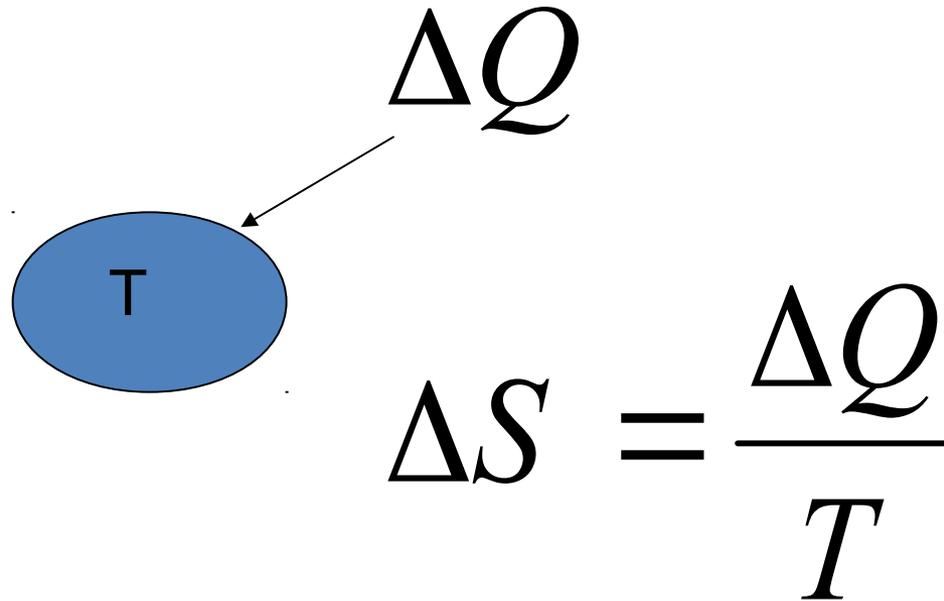
competete à ciência ir além das metáforas:

- definir
- realizar medidas
- propor modelos

(em situações razoavelmente simples e controladas)

# Definição de entropia

Rudolf Clausius, 1865


$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

$\Delta Q$  .... calor

$T$  .... qual temperatura??

William Thomson (Lord Kelvin), 1848

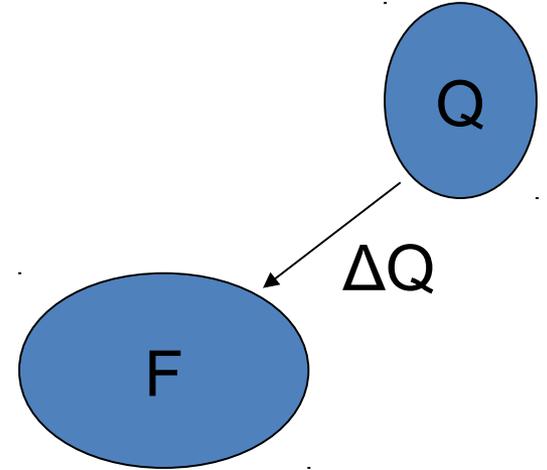
definição em “condições tranquilas”

## Calorimetria

exemplo arquetípico dos processos irreversíveis (e da “seta do tempo”)

corpo quente ( $Q$ ), temperatura  $T_Q$   
em contato com  
corpo frio ( $F$ ), temperatura  $T_F$   
com

$$T_Q > T_F$$



Balço entrópico:

$$\Delta S_Q = -\frac{\Delta Q}{T_Q} \quad \Delta S_F = +\frac{\Delta Q}{T_F}$$

$$\Delta S_{total} = -\frac{\Delta Q}{T_Q} + \frac{\Delta Q}{T_F} = \Delta Q \frac{T_Q - T_F}{T_Q T_F} > 0$$

caso especial  $\rightarrow$  calor é conservado (calórico??), mas entropia aumenta ....

# vamos fazer justiça ao calórico

Dois corpos, de massas  $m_1$  e  $m_2$ , a temperaturas  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , colocados em contato dentro de um calorímetro isolado. A variação do calórico (ou calor) de cada corpo é dada por

$$\Delta Q_1 = m_1 \Delta \theta_1 = m_1 (\theta_F - \theta_1), \quad (1)$$

e

$$\Delta Q_2 = m_2 \Delta \theta_2 = m_2 (\theta_F - \theta_2), \quad (2)$$

em que  $\theta_F$  é a temperatura final de equilíbrio (quando não há mais fluxo de calórico).

Temos então a “lei da conservação do calórico”,

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = m_1 \Delta \theta_1 + m_2 \Delta \theta_2 = 0, \quad (3)$$

de onde vem a temperatura final

$$\theta_F = \frac{m_1 \theta_1 + m_2 \theta_2}{m_1 + m_2}, \quad (4)$$

que podia ser comparada com dados experimentais.

$$\theta_F = \frac{V_1 \theta_1 + V_2 \theta_2}{V_1 + V_2},$$

$$\theta_F = \frac{m_1\theta_1 + m_2\theta_2}{m_1 + m_2},$$

$$\theta_F = \frac{V_1\theta_1 + V_2\theta_2}{V_1 + V_2},$$

... não havia nada que privilegiasse a massa em relação ao volume numa lei de conservação desse tipo.

... Fahrenheit então realizou várias experiências calorimétricas com uma mistura de água e mercúrio, concluindo que a equação com base nas massas era incompatível com os resultados, que pareciam favorecer a hipótese do volume.

... a equação do volume foi aceita durante algumas décadas como o melhor resultado teórico compatível com os dados experimentais ....

segunda metade do século XVIII

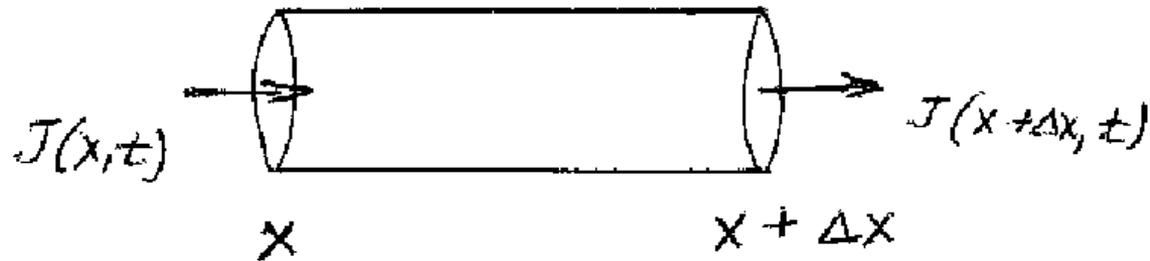
Joseph Black, professor da Universidade de Glasgow

- calor específico (calor sensível)

- calor latente (associado às transformações de fase)

$$\theta_F = \frac{m_1c_1\theta_1 + m_2c_2\theta_2}{m_1c_1 + m_2c_2},$$

equação do calor (equação de Fourier)  
Fourier, 1822, Théorie Analytique de la Chaleur



- lei do resfriamento de Newton:

$$J = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta x}, \quad \text{ou} \quad J = -\kappa \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (9)$$

em que  $J = J(x, t)$  é o fluxo do calor (quantidade de calor que atravessa uma superfície normal ao eixo  $x$ , dividida pela área  $\Delta S$  da superfície e pelo intervalo de tempo  $\Delta t$ ), e  $T = T(x, t)$  é a temperatura;  $\kappa$  é “condutividade térmica”, uma “constante específica de cada substância”.

- conservação do calórico:

$$J(x + \Delta x, t) \Delta S - J(x, t) \Delta S = -\frac{\Delta Q}{\Delta t},$$

$$J = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta x},$$

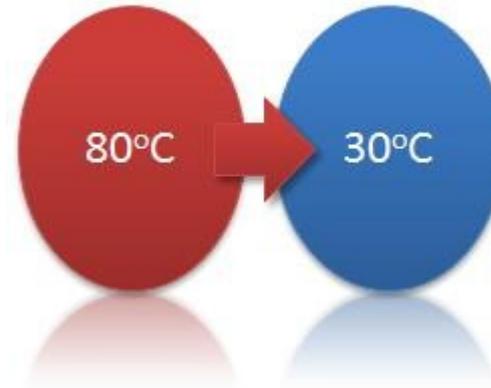
$$J(x + \Delta x, t) \Delta S - J(x, t) \Delta S = -\frac{\Delta Q}{\Delta t},$$

$$\Delta Q = \Delta m c \Delta T.$$

$$k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t},$$

# Inglaterra na primeira metade do século XIX

... utilizar o movimento do calor para produzir trabalho mecânico ...



... sempre há dissipação ...

primeira revolução industrial

a máquina térmica é o motor da primeira revolução industrial

Inglaterra na primeira metade do século XIX

primeira revolução industrial

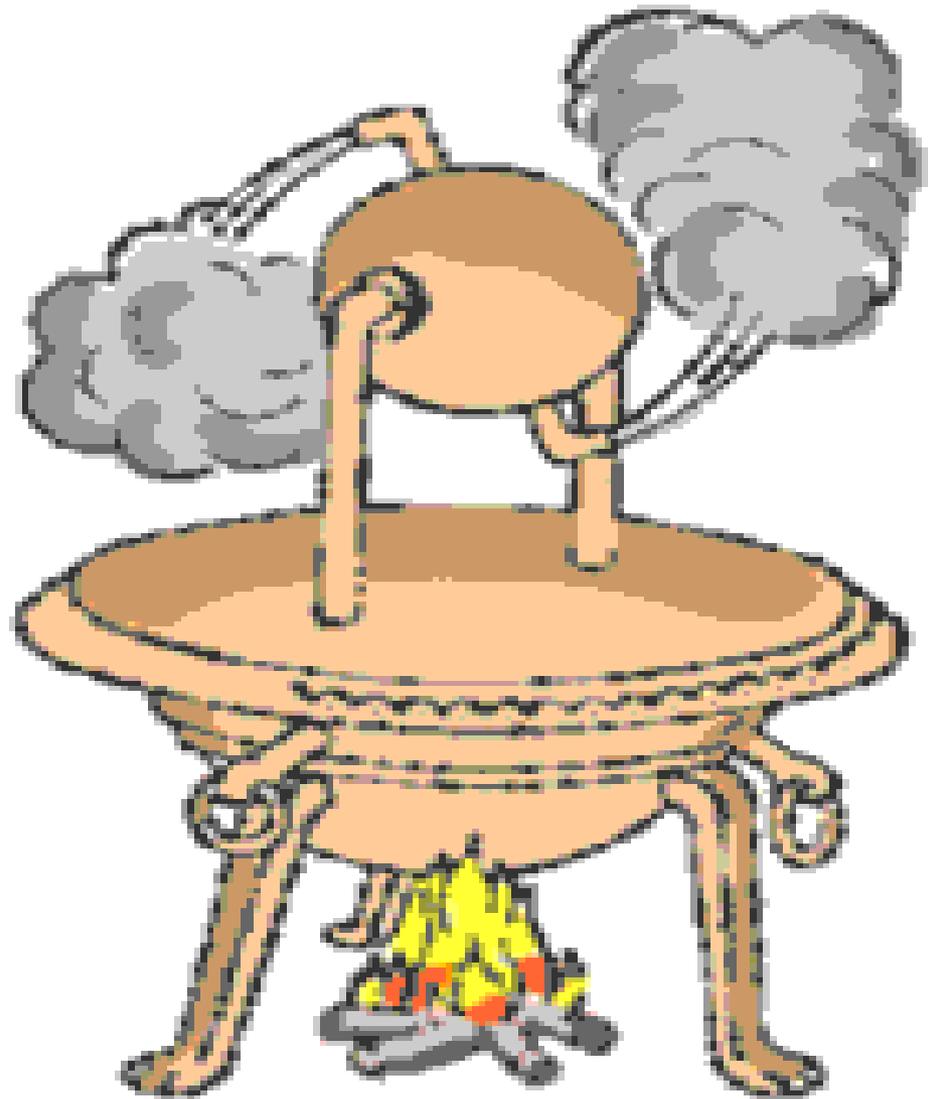
a máquina térmica é o motor da primeira revolução industrial  
máquinas de Savery, Newcomen e Watt ...

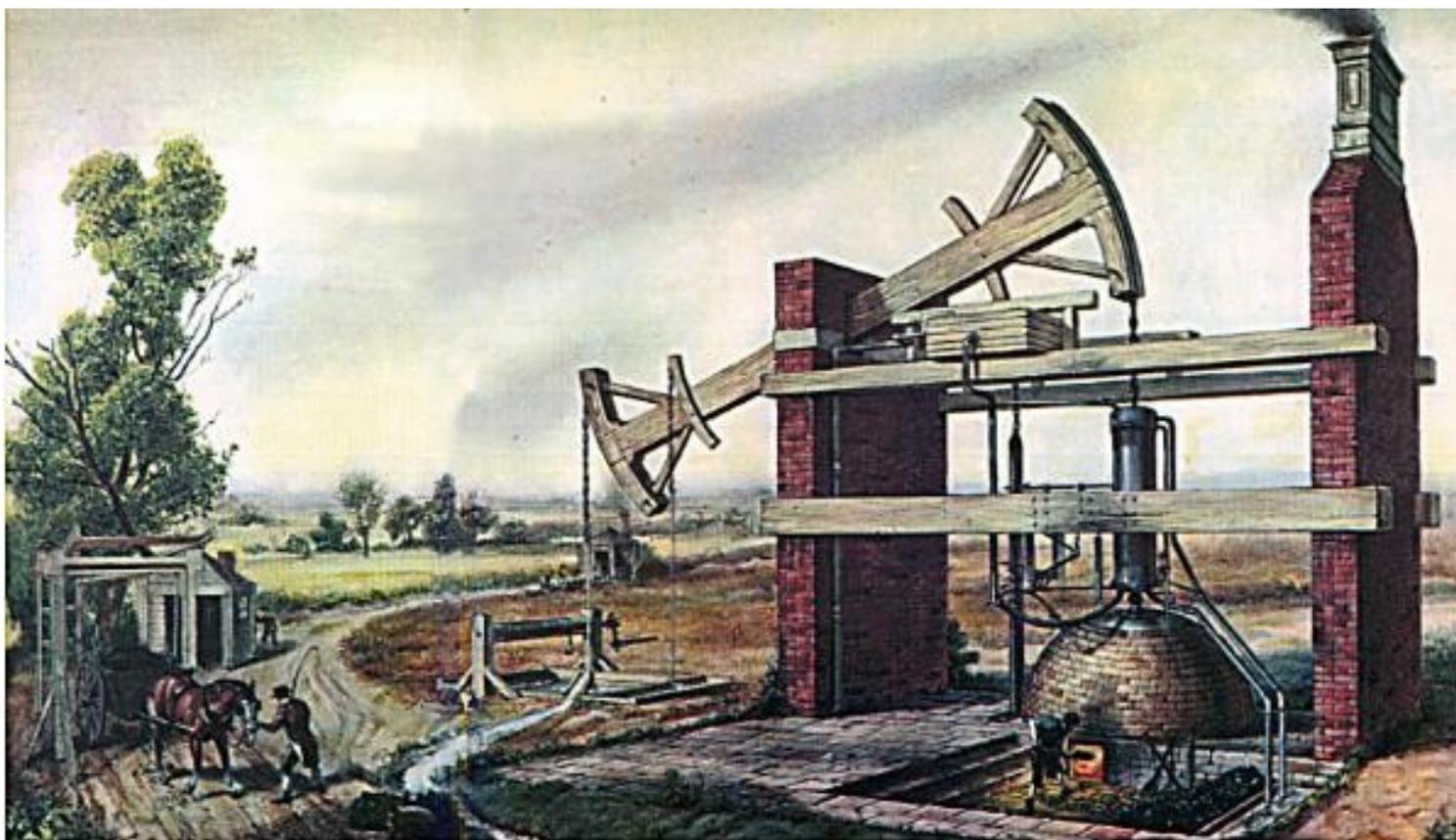
**P**ERSONNE n'ignore que la chaleur peut être la cause du mouvement, qu'elle possède même une grande puissance motrice: les machines à vapeur, aujourd'hui si répandues, en sont une preuve parlante à tous les yeux.

La puissance motrice du feu ...  
Sadi Carnot, 1824



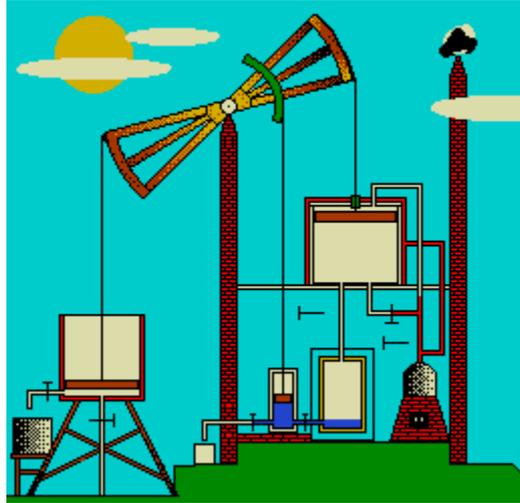
Herão de Alexandria  
130 AC

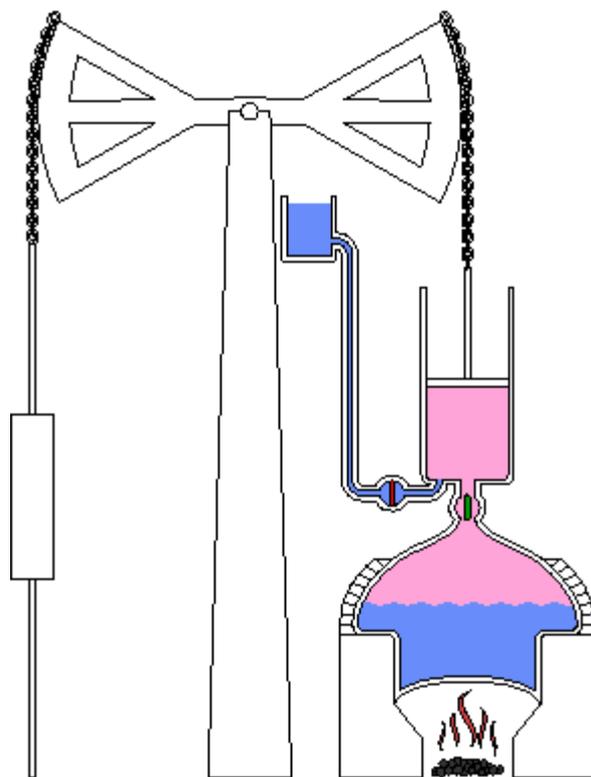




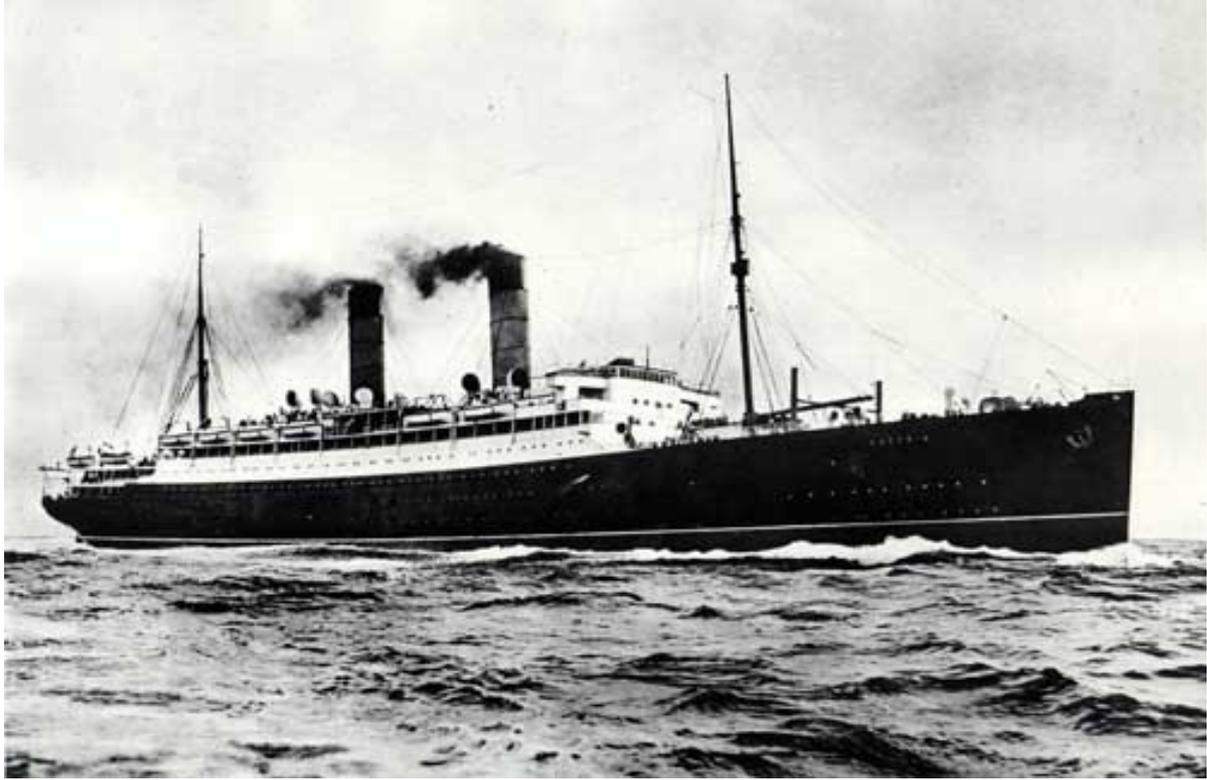
máquina de Newcomen











## Século XIX

... século de plenitudes e realizações...

... A máquina a vapor e as locomotivas já estavam aí para demonstrá-lo. Já estavam aí também as estradas de ferro para convencer os mais irredutíveis ...

....Antes disso citava-se, como assombrosa, a façanha relativamente recente de Napoleão após a derrota da Rússia. O feito consistiu em percorrer o trajeto de Vilna a Paris em 312 horas. Entre Vilna e Paris há cerca de 2500 quilômetros. Apesar de dispor de todas as facilidades imagináveis, Napoleão não pôde perfazer mais do que a média de oito quilômetros por hora, como já se fazia mil anos atrás.



Three Mile Island

RÉFLEXIONS  
SUR LA  
PUISSANCE MOTRICE  
DU FEU  
ET  
SUR LES MACHINES  
PROPRES A DÉVELOPPER CETTE PUISSANCE.

PAR S. CARNOT,  
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

---

A PARIS,  
CHEZ BACHELIER, LIBRAIRE,  
QUAI DES AUGUSTINS, N<sup>o</sup>. 55.

---

1824.

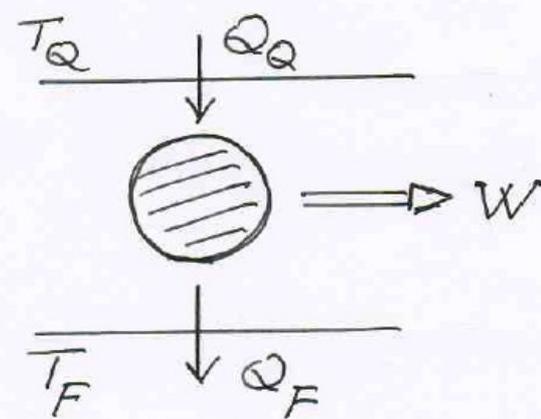
## O esquema de Carnot segundo os trabalhos de William Thomson (Lord Kelvin)

Em máquinas reais, para obter efeito mecânico, devemos procurar a fonte de potência ....em uma **transmissão de calor**. ...

Carnot propõe que é pela **descida** do calor, de um corpo quente para um corpo frio, através de uma máquina ...que o efeito mecânico pode ser obtido.

Reciprocamente, ele prova que a mesma quantidade de calor pode, pelo consumo de uma quantidade igual de força de trabalho, ser **elevada** do corpo frio para o corpo quente (com a máquina nesse caso trabalhando ao contrário) ...da mesma maneira como **um efeito mecânico pode ser obtido pela queda da água em uma roda d'água** ....

A quantidade de efeito mecânico depende apenas da **diferença** das temperaturas dos dois corpos entre os quais o calor é transferido ...



### Proposta de Carnot-Kelvin

-máquina opera entre uma **fonte quente** (temperatura  $T_Q$ ) e uma **fonte fria** (temperatura  $T_F$ )

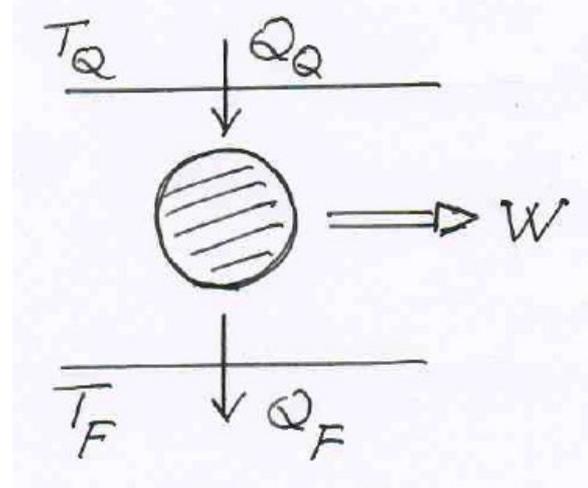
-realizando um **ciclo**, o sistema auxiliar volta ao seu estado inicial. Se não houver perdas, **o calórico se conserva**,

$$Q_Q = Q_F \text{ (lei de conservação do calórico)}$$

-dada uma quantidade de calor (ou calórico)  $Q$ , o trabalho mecânico realizado é proporcional à diferença de temperatura entre as fontes quente e fria,

$$W = Q (T_Q - T_F)$$

- com a máquina “funcionando ao contrário”, sem perdas, precisamos da mesma quantidade de trabalho mecânico  $W$  para retirar a quantidade de calor  $Q$  da fonte fria e transferir para a fonte quente. **Não há moto contínuo!!!!**



## Proposta de Joule - Mayer

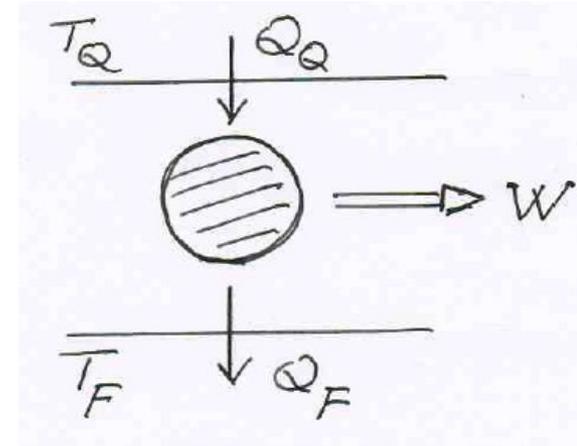
- máquina opera entre uma **fonte quente** (temperatura  $T_Q$ ) e uma **fonte fria** (temperatura  $T_F$ )
- realizando um **ciclo**, sem perdas, no final da operação o sistema auxiliar volta ao seu estado inicial
- o **trabalho mecânico** realizado é dado por

$$W = J (Q_Q - Q_F),$$

em que  $J$  é o equivalente mecânico do calor (vamos tomar  $J = 1$ ).

- **como se distribuem os valores  $Q_Q$  e  $Q_F$ ???**
- **o rendimento depende da diferença de temperaturas?**
- **é possível fazer  $Q_F = 0$ , transformando todo o calor  $Q_Q$  em trabalho mecânico?**

## Proposta de Clausius (conciliação entre Carnot e Joule)



- conservação da energia (princípio de Mayer-Joule)

$$W = Q_Q - Q_F$$

- "lei de Carnot" ("transformação" do calor) - definição de entropia

$$\frac{Q_Q}{T_Q} = \frac{Q_F}{T_F}$$

- consequência: rendimento

$$\eta = \frac{W}{Q_Q} = \frac{T_Q - T_F}{T_Q} = 1 - \frac{T_F}{T_Q}$$

- o que acontece nos casos irreversíveis?

### Análise de um ciclo irreversível

- a energia se conserva

$$W = Q_Q - Q_F$$

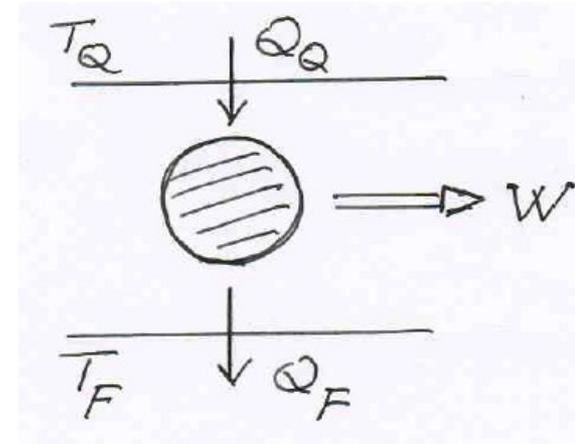
- mas a entropia do universo aumenta

$$-\frac{Q_Q}{T_Q} + \frac{Q_F}{T_F} \geq 0 \quad \rightarrow \quad \frac{Q_F}{Q_Q} \geq \frac{T_F}{T_Q}$$

### Rendimento

$$\eta = \frac{W}{Q_Q} = \frac{Q_Q - Q_F}{Q_Q} = 1 - \frac{Q_F}{Q_Q} \leq 1 - \frac{T_F}{T_Q},$$

que é o famoso "teorema de Carnot"



**As leis da termodinâmica (Clausius, 1865)**

Die Energie der Welt ist constant.  
(A energia do mundo é constante.)

Die Entropie der Welt strebt einen Maximum zu.  
(A entropia do mundo tende a um valor máximo.)

(citado por J. W. Gibbs na epígrafe do seu trabalho de 1875, sobre o equilíbrio das substâncias heterogêneas)

## As leis da termodinâmica (Clausius, 1865)

O mundo, devidamente isolado, é constituído por uma sistema, acoplado a uma “fonte de calor” e a uma “fonte de trabalho”. Numa transformação infinitesimal, o sistema recebe calor e realiza trabalho.

- variação da energia interna  $U$

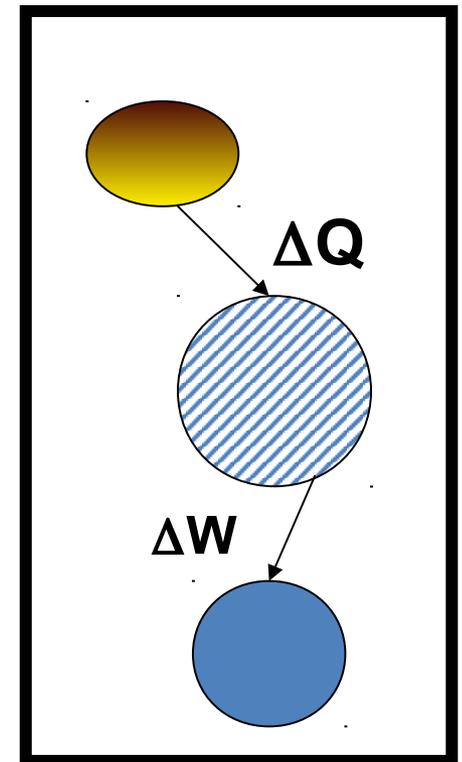
$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W,$$

- balanço entrópico

$$\Delta S_{total} = \Delta S - \frac{\Delta Q}{T} \geq 0,$$

processo reversível

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$



As leis da termodinâmica (Clausius, 1865)

- Processo cíclico

$$\oint dS - \oint \frac{dQ}{T} \geq 0 \quad \rightarrow \quad \oint dS \geq \oint \frac{dQ}{T}$$

(desigualdade de Clausius)

- processo cíclico e reversível

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

(entropia como “função de estado”)

- entropia do fluido simples (isotrópico, monoatômico, descarregado, ....)

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W \rightarrow \rightarrow dU = TdS - pdV$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \rightarrow \rightarrow \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}; \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}$$

- gás ideal (monoatômico clássico)

$$pV = Nk_B T \rightarrow \rightarrow \frac{p}{T} = \frac{Nk_B}{V} \rightarrow \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{Nk_B}{V}$$

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T \rightarrow \rightarrow \frac{1}{T} = \frac{3Nk_B}{2U} \rightarrow \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{3Nk_B}{2U}$$

- então

$$S = Nk_B \ln V + \frac{3}{2}Nk_B \ln U + \dots$$

o que acontece numa experiência de difusão livre???

(o que acontece se o volume dobrar, com a temperatura e o número fixos?)

$$\Delta S = Nk_B \ln(2V) - Nk_B \ln V = Nk_B \ln 2$$

# THEORY OF HEAT

BY

J. CLERK MAXWELL, M.A.

LL.D. EDIN., F.R.SS. L. & E.

*Honorary Fellow of Trinity College*

*Professor of Experimental Physics in the University of Cambridge*

WITH CORRECTIONS AND ADDITIONS (1891)

BY

LORD RAYLEIGH, M.A., D.C.L., LL.D.

*Secretary of the Royal Society, Professor of Natural Philosophy in the  
Royal Institution, and late Professor of Experimental Physics  
in the University of Cambridge*

NEW IMPRESSION

LONGMANS, GREEN, AND CO.

39 PATERNOSTER ROW, LONDON

NEW YORK AND BOMBAY

1902

*All rights reserved*

# TEXT-BOOKS OF SCIENCE

ADAPTED FOR THE USE OF

ARTISANS AND STUDENTS IN PUBLIC AND SCIENCE SCHOOLS

---

LONDON  
LONGMANS, GREEN, AND CO.  
1871

# A visão estatística de J. C. Maxwell

.... as velocidades são distribuídas entre as partículas de acordo com a lei de distribuição dos erros de observação no “método dos mínimos quadrados”.

.... as velocidades variam de zero a infinito, mas o número de partículas com velocidades muito grandes é proporcionalmente muito pequeno.

**J. C. Maxwell, Theory of Heat, 1871**

**Theory of Heat – 1871**  
**James Clerk Maxwell, 1831 – 1879**  
within the comprehension of working men and their wants...

1875 – carta de Gibbs - correções

In former editions of this book, the meaning of the term Entropy, as introduced by Clausius, was erroneously stated to be that part of the energy which cannot be converted into work ... In this edition I have endeavoured to use the word Entropy according to its original definition by Clausius ...

“Representation of the properties of a substance by means of a surface” - Professor J. Willard Gibbs, of Yale College, U.S., to whom we are indebted for ... studying the properties of substance by means of a surface ....

1891 – notas de Lord Rayleigh  
edição da Dover ...

## A questão da energia livre

Voltando ao sistema em contato com fontes de calor e trabalho

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W \qquad \Delta S_{total} = \Delta S - \frac{\Delta Q}{T} \geq 0$$

- teorema do trabalho máximo

$$\Delta W \leq -[\Delta U - T\Delta S]$$

- temperatura constante (energia livre de Helmholtz)

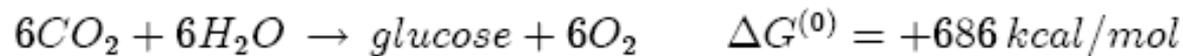
$$\Delta W \leq -\Delta(U - TS) = -\Delta F$$

- temperatura e pressão constantes (energia livre de Gibbs)

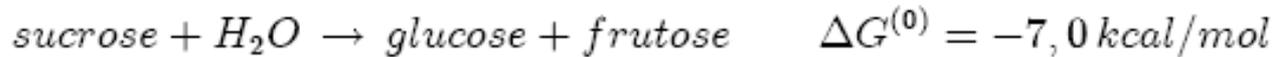
$$\Delta W = p\Delta V \implies \Delta(U - TS + pV) \leq 0$$

# Reações químicas

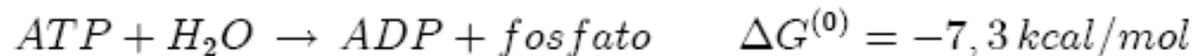
- fotossíntese



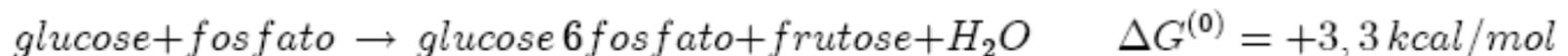
- hidrólise da sucrose



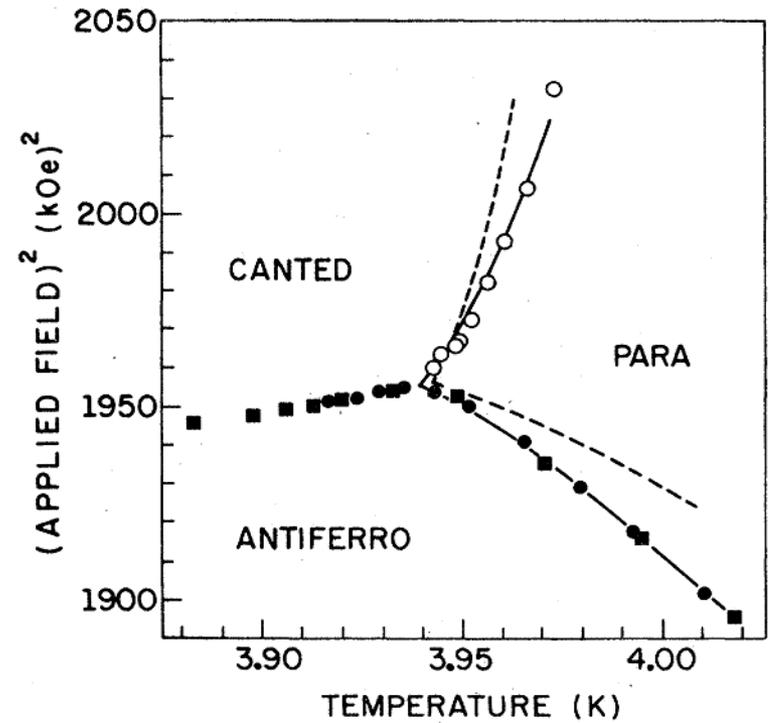
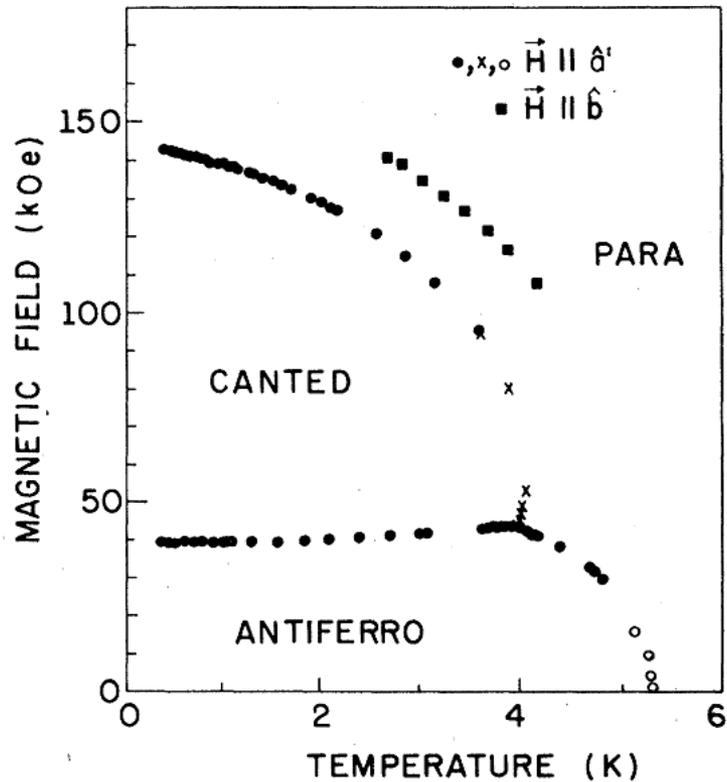
- conversão de *ATP* em *ADP*



- esterificação

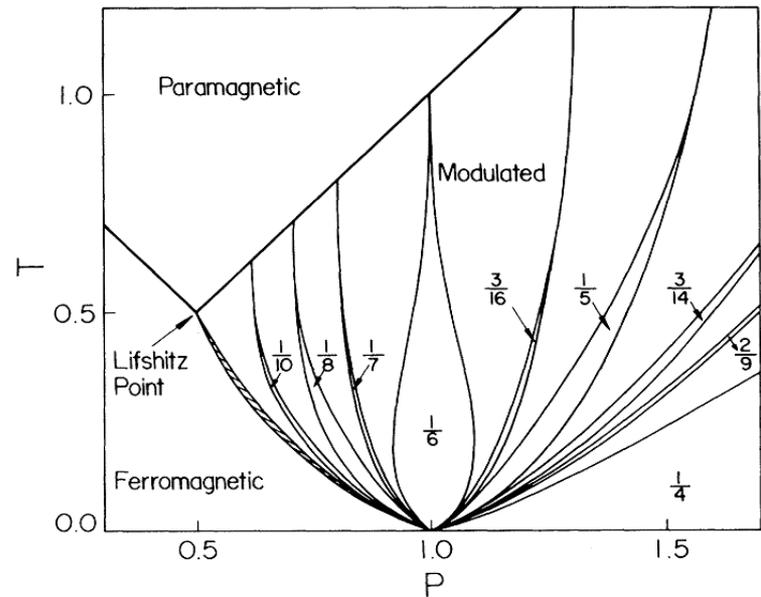
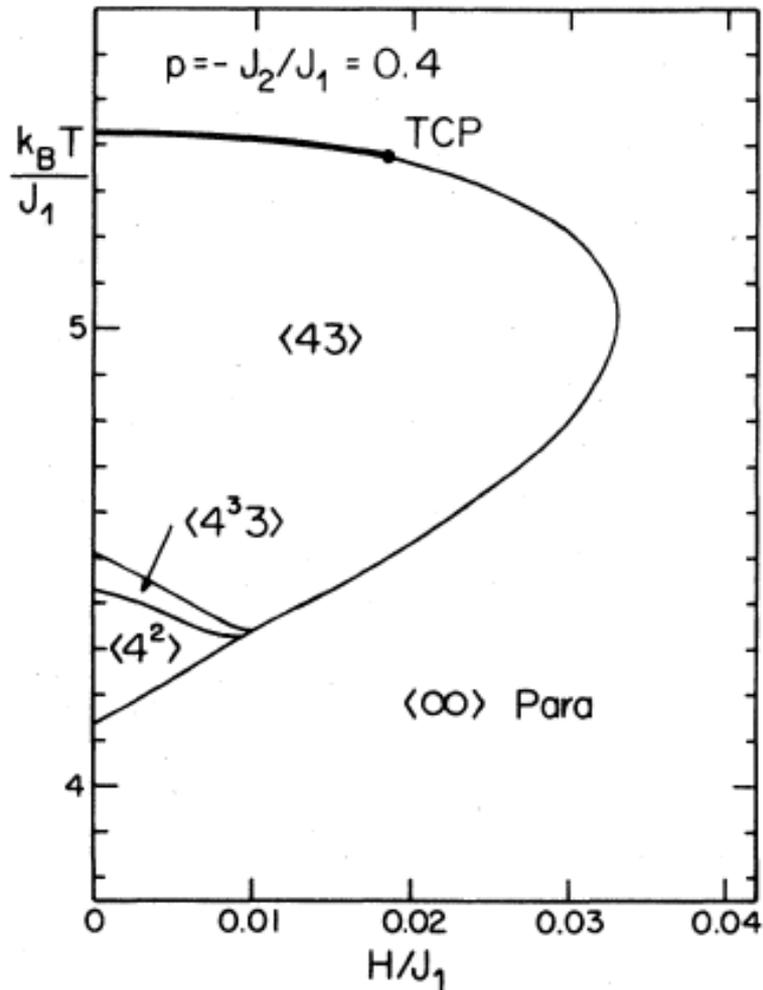


# Transições de fase – estruturas magnéticas



NFOliveira, Paduan, SRS, PhysLettA, 1975  
 NFOliveira, Paduan, SRS, Becerra, PRB, 1978

# transições de fase magnetismo modulado – modelo ANNI



Yokoi, Coutinho-Filho, SRS, PRB, 1981  
Yokoi, Oliveira, SRS, PRL, 1985

FIG. 5. Temperature vs magnetic-field phase diagram as determined numerically for the case  $J_0 = J_1$  and  $p = 0.4$ . The heavy line is a second-order transition line ending at the tricritical point (TCP).

**Viena .... final de século ...**

Ludwig Boltzmann 1844 – 1906

Programa de Boltzmann

interpretação mecânica – posteriormente estatística – da entropia

evolução para o equilíbrio: equação de transporte, teorema H

definição estatística de entropia

$$\mathbf{S = k \ln W}$$

$$S = k \cdot \log W$$



LVDWIG  
BOLTZMANN  
1844 - 1906

HENRIETTE  
BOLTZMANN  
FR. HDLE VON AIGENTLER  
1838 - 1908

DR. PHIL. PAULA  
BOLTZMANN  
GEB. CHLARI  
1871 - 1977  
ARTHUR  
BOLTZMANN  
DIPL. ING. DR. PHIL. HOFRAT  
1881 - 1932  
LVDWIG  
BOLTZMANN  
1925 - 1943  
PETER MÄNNLICHER NACHKOMME  
GUFALLEN BEI SMOLENSK