
Mecânica Estatística

desenvolvimento teórico e suas aplicações



Conselho Editorial da LF Editorial

Amílcar Pinto Martins - Universidade Aberta de Portugal

Arthur Belford Powell - Rutgers University, Newark, USA

Carlos Aldemir Farias da Silva - Universidade Federal do Pará

Emmánuel Lizcano Fernandes - UNED, Madri

Iran Abreu Mendes - Universidade Federal do Pará

José D'Assunção Barros - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Luis Radford - Universidade Laurentienne, Canadá

Manoel de Campos Almeida - Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Maria Aparecida Viggiani Bicudo - Universidade Estadual Paulista - UNESP/Rio Claro

Maria da Conceição Xavier de Almeida - Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Maria do Socorro de Sousa - Universidade Federal do Ceará

Maria Luisa Oliveras - Universidade de Granada, Espanha

Maria Marly de Oliveira - Universidade Federal Rural de Pernambuco

Raquel Gonçalves-Maia - Universidade de Lisboa

Teresa Vergani - Universidade Aberta de Portugal

Mecânica Estatística

desenvolvimento teórico e suas aplicações

José Roberto Pinheiro Mahon

Instituto de Física Armando Dias Tavares
Universidade do Estado do Rio de Janeiro



Rio de Janeiro, 2024

Copyright © 2025 o autor
1ª Edição

Direção editorial: Victor Pereira Marinho e José Roberto Marinho

Capa: Fabrício Ribeiro

Edição revisada segundo o Novo Acordo Ortográfico da Língua Portuguesa

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Mahon, José Roberto Pinheiro
Mecânica estatística : desenvolvimento teórico e suas aplicações / José Roberto Pinheiro Mahon.
-- São Paulo : LF Editorial, 2025.

Bibliografia.
ISBN 978-65-5563-539-3

1. Física 2. Mecânica estatística I. Título.

25-251490

CDD-530.13

Índices para catálogo sistemático:
1. Mecânica estatística: Física 530.13

Eliane de Freitas Leite - Bibliotecária - CRB 8/8415

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta obra poderá ser reproduzida
sejam quais forem os meios empregados sem a permissão da Editora.
Aos infratores aplicam-se as sanções previstas nos artigos 102, 104, 106 e 107
da Lei Nº 9.610, de 19 de fevereiro de 1998



EDITORIAL

LF Editorial

www.livrariadafisica.com.br

www.lfeditorial.com.br

(11) 2648-6666 | Loja do Instituto de Física da USP

(11) 3936-3413 | Editora

A meu neto Arthur, “Tutuzinho”.

A Geisa, por estar presente o tempo todo.

Sobre o Autor



José Roberto Pinheiro Mahon, nascido em Bauru, no Estado de São Paulo, em 1955, é professor e pesquisador do Departamento de Física Nuclear e Altas Energias, no Instituto de Física Armando Dias Tavares da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Graduado em matemática e tecnologia mecânica em Sorocaba (FAFI e FATEC-UNESP), fez seu mestrado em física na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e obteve seu doutorado em física pela Universidade de São Paulo (USP). Com formação científica na área de física de partículas e campos, desenvolveu pesquisas em física experimental de altas energias e trabalhou em colaborações internacionais tanto no Fermilab, Estados Unidos, como no CERN, na Europa. Atualmente dedica-se as teorias clássica e quântica de campos e aos fundamentos da física (eletromagnetismo, mecânica quântica e mecânica estatística). Publicou mais de 135 trabalhos em periódicos científicos internacionais, além de apresentações em congressos internacionais. Orienta alunos de graduação e de pós-graduação. É coautor dos livros *Estimativas e erros em experimentos de Física*, já na terceira edição (2013) publicado pela EdUERJ e *Introdução à QCD perturbativa* (2013) publicado pela LTC Editora, é autor dos livros *Mecânica Quântica - desenvolvimento contemporâneo com aplicações* (2011) também publicado pela LTC Editora, *Mecânica clássica - fundamentos teóricos e aplicações* (2020) e *Teoria do Campo Eletromagnético e da Relatividade* (2021) publicados pela Editora Livraria da Física.

Prefácio

A mecânica estatística é, ao lado do eletromagnetismo e da relatividade, da mecânica clássica e da mecânica quântica, um dos pilares fundamentais da física, necessário para a formação de todos os físicos. Este texto está baseado nas necessidades de um curso avançado de graduação e de pós-graduação em mecânica estatística, com uma abordagem moderna da teoria. O objetivo do texto é apresentar a mecânica estatística numa forma moderna, desde os conceitos fundamentais da termodinâmica (introdução e aplicações), passando pela probabilidade e teoria de informação, teoria cinética dos gases (hierarquia BBGKY, teorema H e hidrodinâmica), fundamentos da mecânica estatística (*ensembles* microcanônico, canônico e grande canônico), *ensemble* canônico de Gibbs, mecânica estatística quântica, bósons, férmions, sistemas interagentes (clássico e quântico). Ainda incluímos vários tópicos tais como: transições de fase e fenômenos críticos (modelo de Ising, teoria de Lee-Yang, teoria de campo médio, teoria de Landau e de Ginzburg-Landau), hipótese de escala e grupo de renormalização (blocos de Kadanoff, conceitos básicos, grupo de renormalização no espaço de *momentum* e modelo de Landau-Wilson), bem como superfluidez e supercondutividade. Apresentamos também várias aplicações e desenvolvimento de exercícios. O estudo da mecânica estatística é sem dúvida necessário para a formação sólida dos físicos.

Os tópicos introduzidos são tratados de forma compreensiva, procurando-se expor claramente as deduções dos principais resultados. Espera-se que o estudante tenha familiaridade com o material básico de um curso de termodinâmica e teoria cinética dos gases e de mecânica estatística (nível de graduação), bem como das matemáticas necessárias abordadas nos cursos de Física. Como o texto está preparado para estudantes avançados de graduação (um semestre) e para estudantes de pós-graduação (dois semestres), podemos utilizá-lo da seguinte forma: Para a graduação, um curso envolvendo os sete primeiros capítulos; para a pós-graduação podemos usar o texto completo. Utilizei esse texto nos cursos de pós-graduação que ministrei, assim como suporte avançado em cursos de graduação que também ministrei no INSTITUTO DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO.

Agradecimentos Desejo agradecer aos estudantes que proporcionaram a motivação para escrever este texto, participando e solucionando problemas propostos nas listas, e também propondo problemas avançados durante o curso, seja em forma de seminários ou em discussões em sala de aula, pois a minha iniciativa de escrever tal texto sempre esteve nas respostas obtidas durante os cursos que ministrei.

Agradeço também aos colegas do Instituto de Física que incentivaram na preparação deste trabalho. Em especial ao Prof. Cesar Augusto Linhares da Fonseca Junior pelas valiosas discussões principalmente no modelo de Ising, teoria de Lee-Yang para transição de fase e grupo de renormalização, sempre foi uma grande motivação durante a elaboração deste texto. Importante também foram as discussões destes tópicos

com o Prof. José André Lourenço da UFES (Espírito Santo), suas sugestões e comentários foram de grande importância para escrever um texto de forma compreensiva. Cabe também um agradecimento aos Profs. Vitor Oguri e Francisco Caruso Neto, que sempre incentivaram a realização deste trabalho, e ao Prof. Walter Luiz Alda Junior, que utilizou parte deste material na preparação de seu curso de mecânica estatística. Finalmente, um agradecimento especial ao Eduardo de Mattos pela realização e cuidado com as figuras.

UERJ, Rio de Janeiro, 2024

J. R. P. Mahon

Sumário

Sobre o Autor	vii
Prefácio	ix
1 Termodinâmica - Uma Introdução	1
1.1 Definições Fundamentais	1
Termodinâmica	1
1.2 Lei Zero da Termodinâmica	2
1.3 Primeira Lei da Termodinâmica	4
1.4 Segunda Lei da Termodinâmica	10
Enunciados da Segunda Lei Termodinâmica	12
1.5 Máquinas Térmicas	12
Processos Reversíveis	12
Ciclo de Carnot	13
Escala de Temperaturas Termodinâmicas	16
Ciclos Térmicos Importantes	17
1.6 Entropia	26
Irreversibilidade	29
Superfícies Adiabáticas	30
Entropia para um Gás Ideal	32
1.7 Consequências da Segunda Lei da Termodinâmica	33
1.8 Potenciais Termodinâmicos	36
1.9 Resultados Matemáticos	40
Extensividade	40
Relações de Maxwell	41
1.10 Condições de Equilíbrio e Estabilidade	43
1.11 Terceira Lei da Termodinâmica	46
Problemas	48
Leitura Recomendada	51
2 Termodinâmica - Aplicações	52
2.1 Relações Importantes	52
Expansão Livre Adiabática Revisitada	52
Energia e Volume	53
Equação de Estado de van der Waals	54

Funções de Resposta	55
2.2 Refrigeração e Liquefação de Gases	58
Efeito Joule: Expansão Livre de um Gás	58
Efeito Joule-Kelvin: Processo de Estrangulamento	60
2.3 Descrição Termodinâmica das Transições de Fase	63
Superfícies p - v - T	64
Coexistência de Fases e Equação de Clausius-Clapeyron	65
Equação de van der Waals - Transição de Fase	70
2.4 Entropia e Paradoxo de Gibbs	75
2.5 Pressão Osmótica em Soluções Diluídas	76
2.6 Interface Plana	79
2.7 Termodinâmica Aplicada à Luz	82
Densidade de Energia em Função da Temperatura	82
Expansão Adiabática Quase-Estática da Radiação	83
Termodinâmica do Espectro de Energia	84
Problemas	85
Leitura Recomendada	88
3 Probabilidade	89
3.1 Definições Gerais	89
3.2 Uma Variável Aleatória	92
3.3 Distribuições de Probabilidade Importantes	94
3.4 Várias Variáveis Aleatórias	99
3.5 Teorema do Limite Central	103
3.6 Grandes Valores de N	105
3.7 Entropia e Informação	108
Entropia e Energia	109
Entropia e Teoria de Informação	110
Estimativa	111
Problemas	111
Leitura Recomendada	112
4 Teoria Cinética	114
4.1 Noções Básicas de Colisões	114
Tempo de Relaxação	115
4.2 Noções Básicas de Transporte	117
Difusão	117
Viscosidade e Condutividade Térmica	119
4.3 Do Teorema de Liouville a Hierarquia BBGKY	125
4.4 Equação de Boltzmann	131
Equação de Vlasov	139
4.5 Teorema H	141
4.6 Hidrodinâmica - Primeira Parte	145
Quantidades Conservadas	145
Hidrodinâmica de Ordem Zero	149
Hidrodinâmica de Primeira Ordem	152
4.7 Hidrodinâmica - Segunda Parte: Equação de Navier-Stokes	157
Problemas	160

Leitura Recomendada	162
5 Fundamentos da Mecânica Estatística	163
5.1 <i>Ensemble</i> Microcanônico	164
5.2 Definição Estatística de Entropia	171
Derivação da Termodinâmica	173
Diferentes Definições de Entropia	175
5.3 Sistemas de Dois Níveis	176
5.4 Paramagneto Ideal de $Spin \frac{1}{2}$	180
5.5 Gás Ideal Clássico	183
5.6 Paradoxo de Gibbs	187
Contagem Quântica de Ω	189
Problemas	193
Leitura Recomendada	196
6 <i>Ensemble</i> Canônico e <i>Ensemble</i> Grão-Canônico	197
6.1 <i>Ensemble</i> Canônico	197
Função de Partição	200
Derivação II	201
6.2 Conexão entre o <i>Ensemble</i> Canônico e a Termodinâmica	202
Energia Livre, Médias de <i>Ensembles</i> e Diferenciais Exatas	203
6.3 Fator de Correção de Gibbs no <i>Ensemble</i> Canônico	205
6.4 Sistemas de Partículas não Interagentes	207
6.5 Exemplos no <i>Ensemble</i> Canônico	208
Gás Ideal sem Graus de Liberdade Internos	208
Sistema de Osciladores Harmônicos	210
Paramagneto Ideal de $Spin \frac{1}{2}$	212
Gás Ideal com Graus de Liberdade Internos	214
6.6 Conexão entre os <i>Ensembles</i> Microcanônico e Canônico	219
Conexão com a Termodinâmica	221
Flutuações	222
Teorema do Virial e Equipartição de Energia	225
6.7 <i>Ensemble</i> Canônico como Valor Médio de Todas as Distribuições Possíveis	229
6.8 <i>Ensemble</i> Canônico de Gibbs	234
6.9 <i>Ensemble</i> Grão-Canônico	235
Um Sistema no <i>Ensemble</i> Grão-Canônico	238
Conexão com a Termodinâmica	239
Flutuações no <i>Ensemble</i> Grão-Canônico	244
6.10 <i>Ensemble</i> de Pressões	248
Problemas	249
Leitura Recomendada	253
7 Mecânica Estatística Quântica	254
7.1 Postulados da Mecânica Estatística Quântica	254
7.2 Matriz Densidade	257
7.3 <i>Ensemble</i> na Mecânica Estatística Quântica	262
<i>Ensemble</i> Microcanônico	263
<i>Ensemble</i> Canônico	263

	<i>Ensemble</i> Grão-Canônico	265
7.4	Aplicações do Operador Densidade	266
	Elétron em um Campo Magnético	266
	Partícula Livre em uma Caixa	266
	Oscilador Harmônico Linear	269
7.5	Partículas Indistinguíveis	272
	Bósons e Férmions Não Interagentes	273
7.6	Matriz Densidade e Função de Partição de um Sistema de Partículas Livres	275
7.7	Estatística Quântica	279
	Estatística de Bose-Einstein	283
	Estatística de Fermi-Dirac	283
	Gás Ideal de Bose e de Fermi	286
7.8	Limite Clássico	289
	Distribuição de Maxwell-Boltzmann	293
	Limite Clássico no Formalismo de Helmholtz	293
	Limite Clássico da Função de Partição Canônica	294
	Gás Diluído de Moléculas Diatômicas	295
7.9	Notas Sobre as Partículas Não Interagentes	297
7.10	Teorema H Quântico - Equação Mestra de Pauli	298
	Equação Mestra de Pauli	299
	Teorema H Quântico	304
	Problemas	306
	Leitura Recomendada	308
8	Mecânica Estatística de Sistemas Interagentes	309
8.1	Gás Interagente	309
8.2	A Função f de Mayer e o Segundo Coeficiente do Virial	311
	Equação de Estado de van der Waals	312
8.3	Expansão de <i>Cluster</i>	315
	Expansão de <i>Cluster</i> Clássico	315
	Expansão de <i>Cluster</i> Quântico	331
	Segundo Coeficiente do Virial - Tratamento Exato	338
8.4	Correlações e Espalhamento	343
	Fator de Estrutura Estático	346
	Hierarquia BBGKY	348
	Teoria de Ornstein-Zernike	349
8.5	Método dos Campos Quantizados	352
	Sistema de N Corpos	352
	Propriedades da Função de Onda do Estado Fundamental	353
	Conjunto Completo de Funções de Onda	353
	Formalismo da Segunda Quantização	355
	Problemas	364
	Leitura Recomendada	366
9	Gás Ideal de Bose	367
9.1	Densidade de Estados	367
	Sistemas Relativísticos	368
9.2	Gás Ideal de Bose	369

Um Gás Quântico de Alta Temperatura é (Quase) Clássico	370
Equação de Estado de Alta Temperatura de um Gás de Bose	370
9.3 Condensação de Bose-Einstein	371
Ponto λ no Superfluido ^4He	385
Condensação de Bose-Einstein em Gases Atômicos Ultrafrios	387
Detecção do Condensado de Bose-Einstein	390
Efeitos das Interações em Condensados Atômicos Ultrafrios de Bose-Einstein	394
9.4 Gás de Fótons - Radiação do Corpo Negro	397
A Radiação Cósmica de Fundo em Micro-ondas	399
9.5 Fônons	400
O Modelo de Debye	401
Calor Específico dos Sólidos	402
Problemas	405
Leitura Recomendada	406
10 Gás Ideal de Fermi	407
10.1 Comportamento Termodinâmico de um Gás Ideal de Fermi	407
Gás de Fermi Degenerado	414
10.2 Gás de Elétrons em Metais	417
Emissão Termoiônica, Lei de Richardson	419
Emissão Fotoelétrica, Efeito Hallwachs	421
Efeito Schottky	423
10.3 Comportamento Magnético de um Gás Ideal de Fermi	424
Diamagnetismo de Landau	424
Paramagnetismo de Pauli	442
10.4 Gases de Fermi Atômicos Ultrafrios	446
Condensação no Sistema de Fermi	448
10.5 Gás de Fermi Relativístico em $T = 0$	449
10.6 Estrelas Anãs Brancas	453
Problemas	456
Leitura Recomendada	458
11 Transições de Fase e Fenômenos Críticos	459
11.1 Fluidos simples - Equação de Van der Waals	459
Forma Analítica da Curva de Coexistência Próxima do Ponto Crítico	463
Expansão da Energia Livre de van der Waals	465
11.2 Ferromagnetismo – Equação de Curie-Weiss	469
Teoria Fenomenológica de Curie-Weiss	472
Energia Livre da Teoria de Curie-Weiss	474
Teoria Fenomenológica de Landau	474
11.3 Modelo de Ising	477
Modelo de Ising Unidimensional (Cadeia de Ising) - Solução Exata	478
Modelo de Ising Bidimensional - Solução Exata	482
11.4 Séries e Dualidade de Kramers-Wannier	504
Expansões em Série	504
Dualidade de Kramers-Wannier	510
11.5 Teoria de Lee-Yang da Transição de Fase	511
Singularidades e Transições de Fase	512

Comparando com a Teoria de Mayer	520
Teorema do Círculo de Lee-Yang	521
Teoria de Lee-Yang no Modelo de Ising	523
11.6 Teoria de Campo Médio	535
Teoria de Campo Médio para o Modelo de Ising	536
Aproximação de Bragg-Williams	538
Aproximação de Bethe-Peierls	541
Validade da Teoria de Campo Médio	543
11.7 Teoria de Landau da Transição de Fase	545
Transições de Fase	546
Teoria de Landau com Parâmetro de Ordem de Potências Ímpares	548
Ponto Tricrítico	552
11.8 Teoria de Ginzburg-Landau	553
Equação de Ginzburg-Landau	554
Resposta Linear	554
Uma Teoria Correta no Espaço d -Dimensional	555
Problemas	556
Leitura Recomendada	559
12 Hipótese de Escala e Grupo de Renormalização	560
12.1 Introdução	560
Limitação da Teoria de Campo Médio	560
Além da Teoria de Campo Médio	561
12.2 Relações Entre Expoentes Críticos	562
12.3 Hipótese de Escala	564
12.4 Blocos de Kadanoff	567
12.5 Classe de Universalidade	569
12.6 Grupo de Renormalização - Conceitos Básicos por Exemplos Simples	570
Pontos Fixos de um Modelo de Transição de Fase Geométrica	570
12.7 Modelo de Ising Unidimensional	572
12.8 Formalismo Geral da Teoria do Grupo de Renormalização	576
Grupo de Renormalização	576
Pontos Fixos	577
Exemplo - Modelo de Ising Unidimensional	580
12.9 Renormalização do Espaço Real - Expansão Cumulante	581
Formalismo Geral	581
Expansão em Cumulantes	582
Aproximação Cumulante de Primeira Ordem	583
Aproximação Cumulante de Ordem Superior	586
Outros Métodos para Melhorar a Expansão Cumulante	587
12.10 Grupo de Renormalização no Espaço de <i>Momentum</i>	587
Modelo Gaussiano	589
Modelo de Landau-Wilson	591
Problemas	597
Leitura Recomendada	599

13 Fluidos Quânticos - Superfluidez e Supercondutividade	601
13.1 Condensação de Bose-Einstein - Parte 2	601
13.2 Superfluidez	607
Características Qualitativas da Superfluidez	607
Teoria de Bogoliubov do espectro de excitação do ^4He	614
Superfluidez - Teoria de Ginzburg-Landau	616
13.3 Supercondutividade	622
Introdução Histórica	622
Teoria de London-London	623
Par de Cooper	625
Muitos Pares de Cooper: Estado BCS	627
Modelo de Ginzburg-Landau	640
Outro Ponto de Vista por Feynman	644
Efeito Josephson	646
Problemas	651
Leitura Recomendada	653
Bibliografia	654
Índice	658

Capítulo 1

Termodinâmica - Uma Introdução

A *termodinâmica* é uma disciplina mais antiga que a *mecânica estatística* e anterior ao desenvolvimento das ideias atomísticas sobre a constituição da matéria. Um marco no seu desenvolvimento foi o estabelecimento que o calor representa energia. O seu desenvolvimento iniciou-se no fim do século dezoito e atingiu a sua maturidade na primeira metade do século dezenove. Compete à termodinâmica estabelecer relações entre grandezas visíveis, macroscópicas, mas é necessário dar um passo adiante, mergulhar no mundo microscópico, como nos trabalhos pioneiros de Maxwell,¹ Boltzmann,² e Gibbs,³ para estabelecer as expressões matemáticas das grandezas da física térmica. Os três são considerados os fundadores da mecânica estatística.

1.1 Definições Fundamentais

Termodinâmica A termodinâmica é uma descrição fenomenológica das propriedades de sistemas macroscópicos em *equilíbrio térmico*.

- Como descrição fenomenológica, baseia-se em várias observações empíricas que são resumidas pelas *leis da termodinâmica*. Uma estrutura lógica e matemática coerente é então construída com base nessas observações, o que leva a uma variedade de conceitos úteis e a relacionamentos testáveis entre várias quantidades. As leis da termodinâmica só podem ser justificadas por uma teoria da natureza mais fundamental (microscópica). Por exemplo, a mecânica estatística tenta obter essas leis a partir de equações da *mecânica clássica* ou da *mecânica quântica* para a evolução das coleções de partículas.
- Diz-se que um sistema em estudo está em *equilíbrio* quando suas propriedades não mudam consideravelmente com o tempo ao longo dos intervalos de interesse (tempos de observação). A dependência do tempo de observação torna subjetivo o conceito de equilíbrio. Por exemplo, o vidro da janela está em equilíbrio como sólido por muitas décadas, mas ao longo do tempo, flui como um fluido em escalas de milênios. No outro extremo, é perfeitamente legítimo considerar o equilíbrio entre matéria e radiação no universo primitivo durante os primeiros minutos do *big bang*.
- O *sistema macroscópico* em equilíbrio é caracterizado por vários *parâmetros termodinâmicos* ou *funções de estado*. Alguns exemplos comuns de tais parâmetros são pressão e volume (para um fluido), tensão superficial e área (para um filme), tensão e comprimento (para um fio), campo elétrico e polarização (para um dielétrico) e assim por diante.

¹ James Clerk Maxwell (1831-1879), físico e matemático britânico.

² Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906), físico austríaco.

³ Josiah Willard Gibbs (1839-1903), cientista americano.

- Um *reservatório de calor*, ou *reservatório térmico*, ou simplesmente *reservatório*, é um sistema tão grande que o ganho ou perda de qualquer quantidade finita de calor não altera sua temperatura.
- Um *sistema fechado* é uma idealização semelhante a uma partícula pontual na mecânica, é cercado por uma *parede condutora*, ou *parede diatérmica*, de modo que não pode trocar matéria com o exterior mas pode trocar calor. Na medida em que é assumido como completamente isolado por *paredes adiabáticas*, diz-se *sistema isolado*, que não permitem nenhuma troca de calor e de matéria com o seu exterior e ainda mantêm o seu volume constante. Por outro lado, quando temos o *sistema aberto*, esse permite a troca de calor e matéria com o seu exterior.⁴ Além dos parâmetros mecânicos dados acima, as leis da termodinâmica implicam a existência de outras funções do estado de equilíbrio, conforme descrito nas seções a seguir.

1.2 Lei Zero da Termodinâmica

A *lei zero da termodinâmica* descreve a natureza transitiva do equilíbrio térmico. Essa lei afirma:

- Se dois sistemas, A e B , estão separadamente em equilíbrio térmico com um terceiro sistema C , eles também estão em equilíbrio térmico um com o outro, *i.e.*, se A está em equilíbrio com B e B está em equilíbrio com C , então A está em equilíbrio com C .

Até agora, não temos uma definição de *temperatura*. Isso é fornecido pela lei zero da termodinâmica, que afirma que o equilíbrio é uma propriedade transitiva.

Vamos ver por que isso nos permite definir o conceito de temperatura, *i.e.*, *temperatura empírica* Θ . Suponha que o sistema A esteja no estado (p_1, V_1) e o sistema C esteja no estado (p_3, V_3) . Para testar se os dois sistemas estão em equilíbrio, precisamos apenas colocá-los em contato térmico e ver se seus estados mudam. Para valores genéricos de pressão e volume, descobriremos que os sistemas não estão em equilíbrio. O equilíbrio requer alguma relação entre (p_1, V_1) e (p_3, V_3) . Por exemplo, suponha que escolhemos p_1, V_1 e p_3 , então haverá um valor especial de V_3 para o qual nada acontece quando os dois sistemas são reunidos.

Escreveremos o *vínculo* que determina quando o sistema A e o sistema C estão em equilíbrio como

$$F_{AC}(p_1, V_1; p_3, V_3) = 0,$$

no qual poderá ser resolvido para dar

$$V_3 = f_{AC}(p_1, V_1; p_3).$$

Como os sistemas B e C também estão em equilíbrio, também temos um vínculo aqui,

$$F_{BC}(p_2, V_2; p_3, V_3) = 0 \quad \Rightarrow \quad V_3 = f_{BC}(p_2, V_2; p_3).$$

Essas duas condições de equilíbrio nos dão duas expressões diferentes para o volume V_3 ,

$$f_{AC}(p_1, V_1; p_3) = f_{BC}(p_2, V_2; p_3). \quad (1.1)$$

Nessa fase, invocamos a *lei zero*, que nos diz que os sistemas A e B também devem estar em equilíbrio, o que significa que a Eq. (1.1) deve ser equivalente a um vínculo

$$F_{AB}(p_1, V_1; p_2, V_2) = 0. \quad (1.2)$$

⁴ Ver as definições em: K. Huang, *Statistical mechanics* (1987); L. E. Reichl, *A modern course in statistical physics* (1998); M. Kardar, *Statistical physics of particles* (2007).

Essas definições, sistemas, paredes, muitas vezes são definidos ou mesmo ignorados em diferentes textos de termodinâmica. Para uma comparação crítica dos termos e dos livros didáticos de termodinâmica ver o trabalho de Alessandro Ranulfo Lima Nery (Orientador: Adalberto B. M. S. Bassi), *Comparação Crítica de Livros Didáticos de Termodinâmica*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas (2007).