

Universidade Federal de Juiz de Fora

POTENCIAIS TERMODINÂMICOS

Grupo:

Anna Beatriz Cruz Fontes
Bernardo Soares Pereira Ferreira
Dyhogo Garcia Fonseca
Ruan Silva de Deus
Thiago do Vale Cabral

**JUIZ DE FORA
2016**

Introdução

Em Termodinâmica, as funções de estado U (energia interna) e S (entropia) são usadas para definir processos geralmente cíclicos. Em caso de processos não cíclicos, ou em caso de sistemas que não estejam em contato com o ambiente e, portanto, tenham a temperatura T , a pressão P ou ambas como constantes, existe uma amplitude maior de aplicações da Termodinâmica. Para esta nova amplitude, são necessárias novas ferramentas para analisá-las. A essas novas ferramentas foram dados os nomes de Potenciais Termodinâmicos ou energias livres, utilizados para medir mudanças de energia em sistemas. Nessa situação, a entropia S atua de forma semelhante à energia potencial na mecânica, informando o estado de equilíbrio e quando um processo ocorre em um sistema isolado.

1 – A transformada de Legendre

O conjunto de variáveis extensivas S, U, V, N nem sempre é a melhor opção para descrever um sistema. Para um sistema fechado, por exemplo, é mais fácil trabalhar com uma variável intensiva como a temperatura (T) do que com sua correspondente extensiva, entropia (S). Se as paredes do sistema não forem rígidas, também é mais fácil trabalhar com a variável intensiva pressão (P) do que com sua correspondente extensiva, volume (V). A tendência, aqui, é utilizar potenciais termodinâmicos que tenham propriedades semelhantes às da entropia ou da energia interna.

Para $U(S,V,N,\dots)$, a transformação mais procurada é a que permita substituir S por T a partir de $\frac{\partial U}{\partial S} = T$.

Dada uma função $F=F(X_1,\dots,X_n)$ contínua, derivável, tal que para $i, j = 1, 2, \dots, n$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_j} \neq 0$$

Chama-se transformada de Legendre de F a função ϕ obtida por

$$\phi = F - \sum_K \frac{\partial F}{\partial X_K} X_K \quad K \in 1, n \quad (1)$$

$$\text{ou} \quad P_K = \frac{\partial F}{\partial X_K} \leftrightarrow \phi = F - \sum_K P_K X_K \quad (2)$$

Se em ϕ forem eliminados os X_i por (2) e a equação de partida, ϕ é obtida em função dos X não transformados e das derivadas (parâmetros intensivos) relativas aos X que entraram na transformação.

Diferenciando (2), tem-se: $d\phi = dF - \sum_K (P_K dX_K - X_K dP_K)$

Como $dF = \sum_K P_K dX_K$, tem-se: $d\phi = - \sum_K X_K dP_K \leftrightarrow \frac{\partial \phi}{\partial P_K} = -X_K \quad (3)$

Simétrica de $P_K = \frac{\partial F}{\partial X_K}$

A partir de ϕ pode-se obter sua transformada parcial, ψ :

$$\psi = \phi - \frac{\partial \phi}{\partial P_K} P_K$$

De (3), tem-se: $\psi = \phi + \sum_K P_K X_K \leftrightarrow \phi = \psi - \sum_K P_K X_K \quad (4)$

A partir de (4), temos que a transformada da transformada de F é, na verdade, a própria função F. Como a passagem de F para sua transformada tem uma única interpretação e pode-se obter a própria função fazendo a transformada de sua transformada, pode-se concluir que F e ϕ possuem as mesmas informações. A diferença, no entanto, é que algumas variáveis independentes de ϕ passam a ser os parâmetros intensivos para a transformada.

Com isso, fica implícito que a condição de existência de F, $\frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_j} \neq 0$, também vale para ϕ tal que $\frac{\partial^2 \phi}{\partial P_i \partial P_j} \neq 0$.

O não anulamento do hesseano de F (ou seja, da equação fundamental) implica na não mudança de curvatura da superfície que a representa no espaço termodinâmico e na não anulação da mesma curvatura. Já que a curvatura nunca muda de sinal e nunca se anula, existe um só plano tangente distinto para cada ponto da mesma, permitindo uma correspondência completa entre ponto na superfície e seu plano tangente.

2 – Potenciais Termodinâmicos

Sabemos que o parâmetro extensivo U está em função de outros parâmetros extensivos, a Entropia S, Volume V e número de partículas molares N, como podemos representar em uma equação fundamental generalizada do tipo:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_i)$$

Sabemos também que cada transformada parcial de Legendre corresponde à uma nova equação contendo as mesmas informações que a equação fundamental, mas agora contendo alguns parâmetros intensivos como variáveis independentes.

As novas equações devem ter pelo menos um parâmetro extensivo como variável independente, visto que a transformada total é nula quando o número de termos é n:

$$\Phi = F - \sum_{k=1}^n P_k X_k = 0$$

$$F = \sum_{k=1}^n P_k X_k$$

Podemos definir, portanto, que essas transformadas de Legendre são correspondentes ao que chamamos de *Potenciais Termodinâmicos*, o que tornou possível o estudo de processos onde a temos a temperatura (Energia Livre de Helmholtz), a pressão (Entalpia), e temperatura e pressão (Energia Livre de Gibbs) constantes.

2.1 – Potencial de Helmholtz, F

Também designado como Energia Livre de Helmholtz, este potencial corresponde à transformada parcial de Legendre relativa à entropia da Equação Fundamental na forma energética, isto é, substitui a entropia S pelo parâmetro intensivo temperatura T como variável independente. Tendo

$$U = U(S, V, X_1, \dots, X_n) \quad (5)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{x_k}$$

Para criar um sistema, este tem energia interna U bem definida. O volume deste sistema é reduzido suficientemente a ponto de o considerarmos desprezível. Logo, o trabalho realizado pelo sistema para ocupar tal volume é considerado identicamente desprezível. Este sistema também tem uma temperatura definida T , e com isso há trocas de calor com sua vizinhança.

Pode-se, portanto, definir a energia necessária para criar tal sistema, como a *Energia Livre de Helmholtz* F :

$$F = U - T.S \quad (6)$$

Analogamente, pode-se observar que a energia obtida quando se destrói um sistema é menor do que sua energia interna, visto que é necessária uma troca de calor para que sua entropia se anule. Diferenciando (6), tem-se:

$$dF = -SdT - PdV - \sum_i \mu_i dN_i$$

De onde se tem

$$dF = \left(\frac{\delta U}{\delta S} \right)_{V,N} \delta S + \left(\frac{\delta U}{\delta V} \right)_{S,N} \delta V + \left(\frac{\delta U}{\delta N} \right)_{S,V} \delta N - SdT - TdS$$

Sabe-se que:

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

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

$$\mu_k = \left(\frac{\delta U}{\delta N_k} \right)_{S,V}$$

Substituindo no potencial de Helmholtz:

$$dF = TdS - PdV + \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k - SdT - TdS$$

E:

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k$$

O que prova que o potencial de Helmholtz substitui a entropia S :

$$F = F(T, V, N_1, \dots, N_i)$$

A equação agora tem a temperatura T como variável livre, com utilização recomendada para processos termodinâmicos os quais a temperatura permanece constante.

2.2 – Entalpia, H

Grandeza física definida no âmbito da termodinâmica clássica de forma que mede a máxima energia de um sistema termodinâmico, teoricamente passível de ser removida deste na forma de calor. É particularmente útil na compreensão e descrição de processos isobáricos, ou seja, à pressão constante. As variações de entalpia encontram-se diretamente associadas às energias recebidas pelo sistema na forma de calor, estas facilmente mensuráveis em calorímetros.

A entalpia corresponde à transformada parcial de Legendre relativa ao volume (para tornar a pressão variável independente) da equação fundamental na forma energética. A entalpia define-se como:

$$H = U + P.V = T.S + \mu N$$

Cujo diferencial é: $dH = TdS + VdP + \sum_k \mu_k dN_k$

$$H \equiv H(S, P, N)$$

Desta expressão, conclui-se que:

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

Eliminando U da expressão de definição da entalpia, obtém-se:

$$H = H(S, P, N)$$

A entalpia é potencial termodinâmico cuja utilização tem vantagens nos processos caracterizados pela pressão se manter constante. Em um processo adiabático, um sistema isobárico permite processos irreversíveis que diminuem a entalpia até que seja atingido o equilíbrio do mínimo da entalpia:

$$H = 0 \leftrightarrow H = H_{min}$$

2.3 – Potencial de Gibbs, G

O potencial de Gibbs corresponde à transformada parcial de Legendre relativamente à entropia e ao volume, de modo a substituir S e V por T e P, como variáveis independentes. A transformada de Legendre que define o potencial de Gibbs é dada por:

$$G = U - T.S + P.V$$

Derivando a expressão:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j$$

Eliminando U da Equação Fundamental obtém-se:

$$G = G(T, P, N_1, \dots, N_r).$$

O potencial de Gibbs é muito utilizado no estudo das reações químicas e em todas as situações em que o sistema termodinâmico evolui a pressão e temperatura constantes. Nestas circunstâncias, a descrição dos processos fica simplificada utilizando G , pois P e T são duas das suas variáveis independentes.

2.4 – Funções de Massieu

As transformadas de Legendre da energia interna U apresentadas antes são as mais utilizadas. No entanto, é possível definir as transformadas de Legendre a partir da Equação Fundamental na forma entrópica

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$$

As funções obtidas dessa forma se denominam Funções de Massieu, cuja descoberta seu autor divulgou em 1869. Estas funções têm grande importância em Mecânica Estatística. As três funções de Massieu mais representativas correspondem à substituição da energia interna U por $\frac{1}{T}$ como variável independente, à substituição do volume V por $\frac{P}{T}$, e às substituições simultâneas de U e V por $\frac{1}{T}$ e $\frac{P}{T}$, respectivamente.

As transformadas que se obtêm explicitamente são

$$S\left(\frac{1}{T}\right) = S - \frac{1}{T}U = -\frac{F}{T} \quad (7)$$

$$S\left(\frac{P}{T}\right) = S - \frac{P}{T}V \quad (8)$$

$$S\left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}\right) = S - \frac{1}{T}U - \frac{P}{T}V = -\frac{G}{T} \quad (9)$$

Como imediatamente se verifica, a função de Massieu definida por (7) está diretamente relacionada com as energias livres de Helmholtz, enquanto a função definida por (9) está diretamente relacionada à energia livre de Gibbs. No caso da função (7), utilizamos o potencial de Helmholtz, definido por $F = U - T.S$

Substituindo o mesmo na função $S\left(\frac{1}{T}\right) = S - \frac{1}{T}U$ temos

$$F = U - T.S \leftrightarrow F - U = -T.S \leftrightarrow S = \frac{U - F}{T}$$

$$\text{Logo: } S\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{U - F}{T} - \frac{1}{T}U = -\frac{F}{T}$$

E no caso de (9), utilizamos o potencial de Gibbs, dado por $G = U - T.S + P.V$, onde

$$S\left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}\right) = S - \frac{1}{T}U - \frac{P}{T}V$$

$$S\left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}\right) = \frac{T.S - U - P.V}{T} = -\frac{G}{T}$$

Deve-se observar que, embora as transformadas contenham exatamente as mesmas informações que a Equação Fundamental, elas permitem clarificar aspectos fundamentais das estruturas da Termodinâmica ou são particularmente bem adaptadas a certas situações.

3 – Teoremas do Mínimo de Energia para Potenciais Termodinâmicos

Consequência direta do princípio do máximo de entropia, o teorema do mínimo de energia conclui que, na situação de equilíbrio, a energia é um mínimo. Ainda pode-se afirmar que se o constrangimento imposto ao sistema mantiver constante sua entropia, a situação de equilíbrio é a correspondente ao mínimo de energia.

Dessa forma, para cada forma da Equação Fundamental, seja ela entrópica ou energética, existe um princípio de extremo correspondente. Estes princípios, assim como a energia interna U e a entropia S , estão ligados e são equivalentes no uso em termos formais.

3.1 – Teorema de Mínimo para Potencial de Helmholtz

Considerando um sistema em contato com uma fonte de calor a temperatura T_{fonte} constante e que atingiu o equilíbrio. Sua temperatura, portanto, é uniforme e igual à temperatura T_{fonte} . Pelo teorema de mínimo de energia, o sistema possui a energia mínima. Para encontrar seu valor, tem-se:

$$dF = -SdT + \sum_i P_i dX_i$$

Como $T=T_{\text{fonte}}$, tem-se $dT = 0 \leftrightarrow -SdT = 0$

A variação de energia interna do sistema é dada por $dU = TdS + \sum_i P_i dX_i$. Como o mínimo de energia interna U encontra o valor máximo de entropia S , tem-se que $dS = 0 \leftrightarrow TdS = 0$. Quando T e S permanecem constantes, conclui-se:

$$dF = \sum_i P_i dX_i = dU$$

Assim, o ponto de estacionariedade de U corresponde ao ponto de estacionariedade de F . É preciso, no entanto, verificar se esse ponto corresponde a um máximo ou a um mínimo. Assim, considerando o sistema em equilíbrio:

$$\begin{aligned} d(U + U_{\text{fonte}}) &= 0 \\ d^2(U + U_{\text{fonte}}) &> 0 \end{aligned}$$

Disso, tem-se: $dU + T_{\text{fonte}}dS_{\text{fonte}} = 0$

$$d(U - T_{\text{fonte}}dS) = 0 \quad (10)$$

Como $d(S + S_{\text{fonte}}) = 0$, tem-se que $dS_{\text{fonte}} = -dS$

$$d(U - T_{\text{fonte}}dS) = 0$$

Diferenciando (10), tem-se:

$$d^2U = d^2(U - T_{fonte}S) = d^2(U - T.S) = d^2F > 0$$

Assim, temos que o que minimiza o potencial de Helmholtz em F é o valor de qualquer parâmetro não constrangido de um sistema em contato diatérmico com uma fonte à temperatura $T_F = \text{constante}$.

3.2 – Teorema de Mínimo para Entalpia

O teorema de mínimo para a entalpia é equivalente ao anterior, sendo que o que minimiza a entalpia em $P = P_F$ (P_F sendo a pressão da fonte) é o valor de qualquer parâmetro não constrangido de um sistema em contato com uma fonte de pressão constante. Para a demonstração, tem-se F indicando a fonte de pressão e A indicando o sistema em estudo. Assim, o teorema de mínimo de energia dá:

$$\begin{aligned} d(U_F + U_A) &= 0 = -P_F dV_F + dU \\ d^2(U_F + U_A) &> 0 \end{aligned} \quad (11)$$

Como P_F é constante, tem-se $d(U_A + P_F dV_A) = 0$, $dV_F = -dV_A$

Como no equilíbrio $P = P_F$, segue:

$$dH = d(U_A + P_F dV_A) = 0$$

Considerando-se P constante e $dU_F = -P_F dV_F = P dV$, em (11) tem-se:

$d^2H = d^2(U + P dV) = d^2U > 0$, demonstrando o teorema para a entalpia.

3.3 – Teorema de Mínimo para Potencial de Gibbs

O teorema de mínimo para o potencial de Gibbs é semelhante aos dois anteriores, tendo a diferença de que, enquanto o teorema para Helmholtz considera apenas a temperatura constante e o teorema para entalpia considera apenas a pressão constante, o teorema para Gibbs considera ambas constantes, temperatura e pressão.

4 – Bibliografia

- COSTA, Felix. Potenciais termodinâmicos. Instituto superior técnico lisboa, Lisboa, Portugal, p. 01-22, jan. 2012. Disponível em: <<https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadfile/3779571241137/termodin%c3%a2mica%202004-01-17%20-%202%20c2%aa%20parte.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2016
- UNICAMP. Revisão de termodinâmica. Unicamp, Campinas - sp, p. 01-34, mar. 2011. Disponível em: <http://www.ocw.unicamp.br/fileadmin/user_upload/cursos/f_604/revisaotermo4_1s2011.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2016.
- VIROTE, Alexandra. Métodos matemáticos em termodinâmica clássica. Fcup, Porto - portugal, p. 85-103, ago. 2000. Disponível em: <<http://cmup.fc.up.pt/cmup/cv/tesealexandra.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2016.