


Termodinâmica Clássica

Prof. Dr. Andrés Armando
Mendiburu Zevallos



6. O Princípio do Extremo nas Representações em Transformações de Legendre

6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais



6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

As transformações de Legendre permitiram representar a equação fundamental em termos de variáveis mais adequadas.

O próximo passo é determinar o princípio do extremo para cada potencial termodinâmico.

6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

Considera-se um sistema composto em contato com um reservatório térmico.



Supomos ainda que alguma restrição interna foi removida.



Procuramos a condição matemática que permitirá predizer o estado de equilíbrio.



Primeiro estudaremos a solução pelo princípio da energia mínima.

6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

- No estado de equilíbrio a soma da energia total do sistema composto e do reservatório térmico é mínima

$$d(U + U^r) = 0 \quad (6.1)$$

$$d^2(U + U^r) = d^2U > 0 \quad (6.2)$$

- Sujeito à condição isentrópica dada na Eq. (6.3)

$$d(S + S^r) = 0 \quad (6.3)$$

6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

- A diferencial segunda da energia interna do reservatório térmico foi considerada igual a zero.

$$d^2U^r = 0$$

- Isso se deve a que d^2U^r é igual ao somatório dos termos como aquele mostrado abaixo,:

$$\frac{\partial^2 U^r}{\partial X_j^r \partial X_k^r} dX_j^r dX_k^r$$

5 minutos
para pensar
nisso

- Vamos pensar nisso, ver pagina 154 do livro, lembrem dos conceitos dados nas seções 1-6 e 4-5 do livro.

6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

- Vamos supor um sistema com a seguinte relação fundamental $U(S,V,N)$, para as derivadas parciais temos:

$$\left. \begin{array}{c} \frac{\partial}{\partial S} \\ \frac{\partial}{\partial V} \\ \frac{\partial}{\partial N} \end{array} \right\} U \left\{ \begin{array}{c} \frac{\partial U}{\partial S} \\ \frac{\partial U}{\partial V} \\ \frac{\partial U}{\partial N} \end{array} \right.$$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial N} dN$$

6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

- Para as segundas derivadas parciais temos:

$$\begin{array}{ccc} \frac{\partial}{\partial S} & \left[\begin{array}{c} \frac{\partial U}{\partial S} \end{array} \right] & \left[\begin{array}{c} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S} \end{array} \right] \\ \frac{\partial}{\partial V} & & \\ \frac{\partial}{\partial N} & & \end{array}$$

$$\begin{aligned} d^2U &= \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (dS)^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} dV dS + \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S} dN dS \\ &\quad + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (dV)^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} dV dS + \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial V} dN dV \\ &\quad + \frac{\partial^2 U}{\partial N^2} (dN)^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N} dN dS + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N} dN dV \end{aligned}$$

6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais



Perceber que para um reservatório térmico:



$dV^r=0$ [**Paredes rígidas**]



$dN^r=0$ [**Paredes impermeáveis**]

6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

Ainda para o reservatório térmico, temos:

1

$$dU^r = \delta Q = T^r dS^r$$

2

$$d^2U^r = d^2(T^r S^r)$$

3

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial}{\partial S} \left[\frac{\partial (T^r S^r)}{\partial S} \right] = 0$$

6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

- As outras condições de fechamento dependem da forma particular das restrições internas do sistema composto.

Por exemplo

- Se a parede interna for móvel e impermeável, temos:

$$dN_j^{(1)} = dN_j^{(2)} = d(V^{(1)} + V^{(2)}) = 0 \quad (6.4) \quad \text{Para todo } j$$

- Por outro lado, se a parede interna for rígida e permeável com respeito da espécie k , temos:

$$d(N_k^{(1)} + N_k^{(2)}) = dN_j^{(1)} = dN_j^{(2)} = dV^{(1)} = dV^{(2)} = 0 \quad (6.5)$$

Para todo $j \neq k$

6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

$$d(U + U^r) = 0 \quad (6.1)$$

- As equações dadas são suficientes para determinar o estado de equilíbrio.
- A diferencial dU na Eq. (6.1) envolve os termos,

$$T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)}$$

- Que aparecem devido à transferência de calor entre os subsistemas e o reservatório térmico.

6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

$$d(U + U^r) = 0 \quad (6.1)$$

- Esse diferencial também inclui termos da forma,

$$-p^{(1)}dV^{(1)}; -p^{(2)}dV^{(2)} \text{ e } \mu_k^{(1)}dN_k^{(1)} + \mu_k^{(2)}dN_k^{(2)}$$

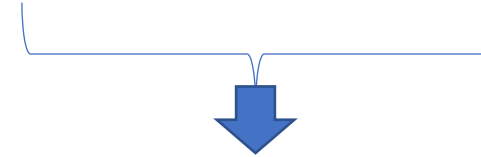
- Que estão relacionadas aos processos dentro do sistema composto.

6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

$$d(U + U^r) = 0 \quad (6.1)$$

- Na Eq. (6.1) podemos substituir o seguinte

$$dU = T^{(1)} dS^{(1)} + T^{(2)} dS^{(2)} \qquad dU^r = T^r dS^r$$



$$T^{(1)} dS^{(1)} + T^{(2)} dS^{(2)} + T^r dS^r = 0$$



$$T^{(1)} dS^{(1)} + T^{(2)} dS^{(2)} - T^r d(S^{(1)} + S^{(2)}) = 0 \quad (6.6)$$



- Logo,

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^r \quad (6.7)$$

6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

- Um aspecto evidente do estado de equilíbrio é que o reservatório mantém constante a temperatura do sistema.

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^r \quad (6.7)$$

- As outras condições de equilíbrio dependem das restrições internas do sistema.



6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

O princípio do Mínimo para o Potencial de Helmholtz

- O valor no equilíbrio de qualquer parâmetro irrestrito interno num sistema em contato diatérmico com um reservatório térmico minimiza o potencial de Helmholtz entre o conjunto de estados para os que $T = T^r$.



6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

O princípio do Mínimo para o Potencial de Helmholtz

- Reescrevemos a Eq. (6.1)

$$d(U + U^r) = dU + T^r dS^r = 0 \quad (6.8)$$

- Pela Eq. (6.3) temos que $-dS = dS^r$, logo

$$dU - T^r dS = 0 \quad (6.9)$$



6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

O princípio do Mínimo para o Potencial de Helmholtz

- Dado que T^r é constante

$$d(U - T^r S) = 0 \quad (6.10)$$

- Similarmente, tendo T^r constante e S variável, utilizando a Eq. (6.2), escrevemos

$$d^2 U = d^2 (U - T^r S) > 0 \quad (6.11)$$



6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

O princípio do Mínimo para o Potencial de Helmholtz

- Logo, a quantidade $(U - TS)$ é mínima no estado de equilíbrio.
- Sabemos que o potencial de Helmholtz tem a forma $F = U - TS$. Podemos aplicar a condição dada na Eq. (6.7) e assim obter $T = T^r$
- Logo,

$$dF = d(U - TS) = 0 \quad (6.12)$$

$$T = T^r \quad (6.13)$$



6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

O princípio do Mínimo para a Entalpia

- O valor no equilíbrio de qualquer parâmetro irrestrito interno num sistema em contato diatérmico com um reservatório de pressão minimiza a entalpia entre o conjunto de estados de pressão constante e igual à pressão do reservatório de pressão.
- A dedução matemática é recomendada para a reunião de grupo



6.1. O princípio do Mínimo para os Potenciais

O princípio do Mínimo para o Potencial de Gibbs

- O valor no equilíbrio de qualquer parâmetro irrestrito interno num sistema em contato diatérmico com um reservatório de pressão e com um reservatório térmico minimiza o potencial de Gibbs entre o conjunto de estados de temperatura e pressão constantes e iguais à temperatura e pressão dos reservatórios respectivos.
- A dedução matemática é recomendada para a reunião de grupo

6.2. 0

Potencial de Helmholtz



6.2. O Potencial de Helmholtz

- Na prática muitos processos são realizados em recipientes rígidos com paredes diatérmicas.
- De forma que a atmosfera (ou o ambiente) atua como um reservatório térmico.
- Para esse tipo de processos a representação no potencial de Helmholtz é adequada.



6.2. O Potencial de Helmholtz

- O potencial de Helmholtz é uma função natural das variáveis $T, V, N_1, N_2...$
- A condição de T ser constante reduz o número de variáveis do problema
- Logo, F será uma função de $V, N_1, N_2...$
- Na forma energética, a condição $T = T'$ leva a complicações pois U é função de $S, V, N_1, N_2...$

6.2. O Potencial de Helmholtz

- Considera-se um sistema composto por dois subsistemas, separados por uma parede móvel, impermeável e adiabática.
- Os subsistemas estão cada um em contato com um reservatório térmico de temperatura T^r .

158 *The Extremum Principle in the Legendre Transformed Representations*

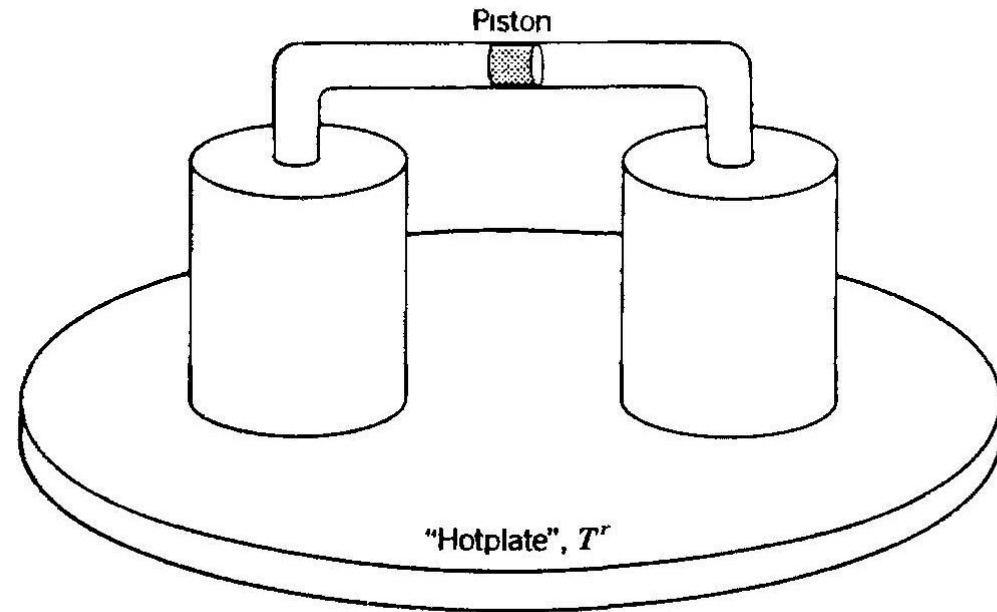


FIGURE 6.1



6.2. O Potencial de Helmholtz

- O problema será então determinar os volumes $V^{(1)}$ e $V^{(2)}$ dos dois subsistemas, temos

$$p^{(1)}(T^r, V^{(1)}, N_1^{(1)}, N_2^{(1)}, \dots) = p^{(2)}(T^r, V^{(2)}, N_1^{(2)}, N_2^{(2)}, \dots) \quad (6.23)$$

- A Eq. (6.23) envolve duas variáveis, $V^{(1)}$ e $V^{(2)}$, todos os outros parâmetros são constantes. A condição de fechamento estabelece:

$$V^{(1)} + V^{(2)} = V \quad (6.24) \quad [V \text{ é constante}]$$

- Juntas, as Eqs. (6.23) e (6.24) permitem a solução explícita para o $V^{(1)}$ e $V^{(2)}$.

6.2. O Potencial de Helmholtz

Para um sistema em contato com um reservatório térmico o potencial de Helmholtz pode ser interpretado como o trabalho disponível na temperatura constante.

Considere um sistema que interage com uma fonte de trabalho reversível ao mesmo tempo que está em contato com um reservatório térmico.

Num processo reversível o trabalho entregue para a fonte de trabalho reversível é igual à diminuição em energia interna do sistema e do reservatório térmico.

6.2. O Potencial de Helmholtz

- Iremos formular matematicamente as ideias que acabamos de expor.
- Temos o seguinte para o trabalho entregue à fonte reversível de trabalho:

$$\delta W_{RWS} = -dU - dU^r = -dU - T^r dS^r \quad (6.25)$$



$$\delta W_{RWS} = -dU + T^r dS = -d(U - T^r S) \quad (6.26)$$



$$\delta W_{RWS} = -dF \quad (6.27)$$

- Logo,

O trabalho entregue num processo reversível, por um sistema em contato com um reservatório térmico, é igual à diminuição no potencial de Helmholtz do sistema.

6.2. O Potencial de Helmholtz

Exemplo 1.

- Um cilindro com um êmbolo interno tem um mol de gás perfeito monoatômico a cada lado do êmbolo. As paredes do cilindro são diatérmicas e o sistema está imerso num grande reservatório de líquido (reservatório térmico) na temperatura de 0°C .
- Os volumes iniciais dos dois subsistemas gasosos (a cada lado do êmbolo) são 10L e 1L, respectivamente.
- O pistão é deslocado reversivelmente, de forma que os volumes finais são 6L e 5 L, respectivamente.
- Quanto trabalho é realizado?

6.2. O Potencial de Helmholtz

- Devemos utilizar o resultado obtido no Problema 5.3-1.
- É dizer, a expressão para o potencial de Helmholtz que foi obtida para um gás perfeito monoatômico.

$$F = NRT \left\{ \frac{F_0}{N_0 RT_0} - \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-1} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \right\}$$

- Para T e N constantes, a expressão acima fica da seguinte forma,

$$F = \text{const.} - NRT \ln V$$

6.2. O Potencial de Helmholtz

- A variação do potencial de Helmholtz é

$$\Delta F = \left(F_f^{(1)} + F_f^{(2)} \right) - \left(F_i^{(1)} + F_i^{(2)} \right)$$

$$\Delta F = -NRT (\ln 6 + \ln 5 - \ln 10 - \ln 1) = -NRT \ln 3 = -2,5kJ$$

- Logo, o trabalho entregue à fonte de trabalho reversível será

$$W_{RWS} = -\Delta F = 2,5kJ$$

6.2. O Potencial de Helmholtz

Problema 6.2-1

Calcular a pressão em cada lado do exemplo 1, para uma posição arbitrária do êmbolo. Por integração determinar o trabalho realizado no exemplo 1.

Solução

Pela diferencial de F dada na Eq. (5.42) observamos que

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

6.2. O Potencial de Helmholtz

- Logo, aproveitando a Expressão dada no Exemplo 1

$$p = NRT \frac{\partial}{\partial V} \left\{ \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-1} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \right\}$$

- Resolvendo a expressão acima, recuperamos a equação de estado do gás perfeito.

$$pV = NRT$$

Faz sentido...

6.2. O Potencial de Helmholtz

- Com a expressão para a pressão podemos representar o trabalho quase-estático como

$$\delta W_M = -pdV$$

$$W_M = -\int_{V_i}^{V_f} NRT \frac{dV}{V} = -NRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

- Para o sistema temos

$$W_M = -N^{(1)}RT^{(1)} \ln\left(\frac{V_f^{(1)}}{V_i^{(1)}}\right) - N^{(2)}RT^{(2)} \ln\left(\frac{V_f^{(2)}}{V_i^{(2)}}\right)$$

6.2.0 Potencial de Helmholtz

- Sendo que

$$N^{(1)} = N^{(2)} = 1 \text{ mol}$$

$$T^{(1)} = T^{(2)} = 273,15 \text{ K}$$

$$V_f^{(1)} = 6 \text{ L}$$

$$V_i^{(1)} = 10 \text{ L}$$

$$V_f^{(2)} = 5 \text{ L}$$

$$V_i^{(2)} = 1 \text{ L}$$

- Temos finalmente,

$$W_M = -NRT (\ln 6 + \ln 5 - \ln 10 - \ln 1) = -NRT \ln 3$$

$$W_{RWS} = -W_M = 2,5 \text{ kJ}$$

TAREFA PARA OS GRUPOS:

Realizar a demonstração matemática dos princípios do mínimo da entalpia e do potencial de Gibbs.

Problemas 6.2-2 e 6.2-3

