TERMODINÂMICA CLÁSSICA

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

5. Formulações Alternativas e Transformações de Legendre

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

5.1. O princípio da Energia Mínima

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

5.1. O princípio da Energia Mínima

Para facilitar novos desenvolvimentos é conveniente reformular a teoria em formas matemáticas equivalentes.

Na formulação apropriada os problemas da termodinâmica são, frequentemente, bastante simples.

Lembremos que no âmbito da mecânica há também formulações alternativas como a Newtoniana, a Lagrangiana e a Hamiltoniana.

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

5.1. O princípio da Energia Mínima

A Teoria geral da transformação entre representações equivalentes é incorporada aqui como um aspecto fundamental da teoria da Termoestatística.

Quantas representações foram consideradas até este momento?

5.1. O princípio da Energia Mínima

Até o momento foram consideradas duas representações alternativas: A formulação energética e a formulação entrópica

Porém, o princípio do extremo foi formulado somente para a representação entrópica.

5.1. O princípio da Energia Mínima

- Dado que as representações devem funcionar de forma paralela na teoria, devemos determinar um princípio extremo para a formulação energética.
- Veremos que o princípio da máxima entropia é equivalente ao princípio da mínima energia

5.1. O princípio da Energia Mínima

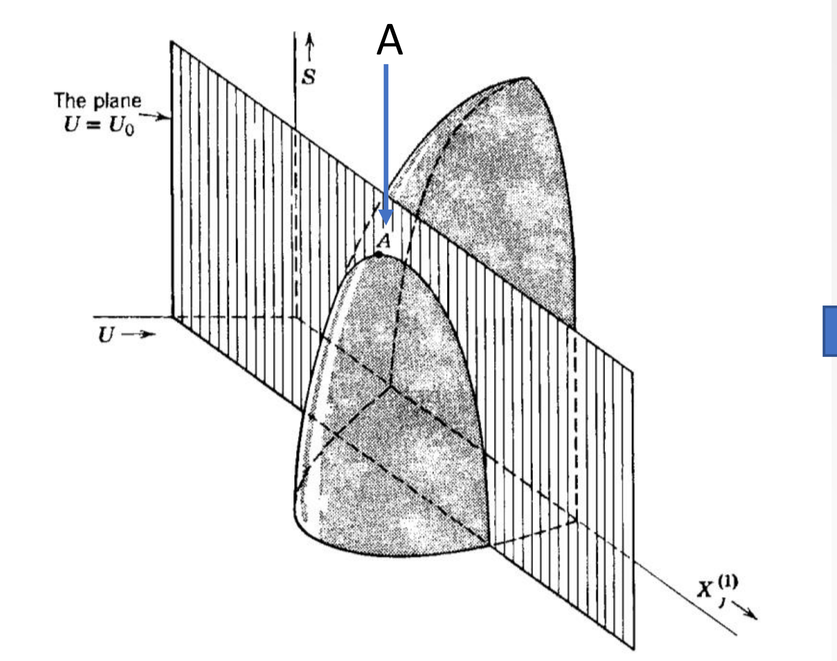


FIGURE 5 1
The equilibrium state A as a point of maximum S for constant U.

Na Figura 5.1 observa-se que para uma energia total U_0 o estado de equilíbrio A é obtido aplicando o princípio de máxima entropia.

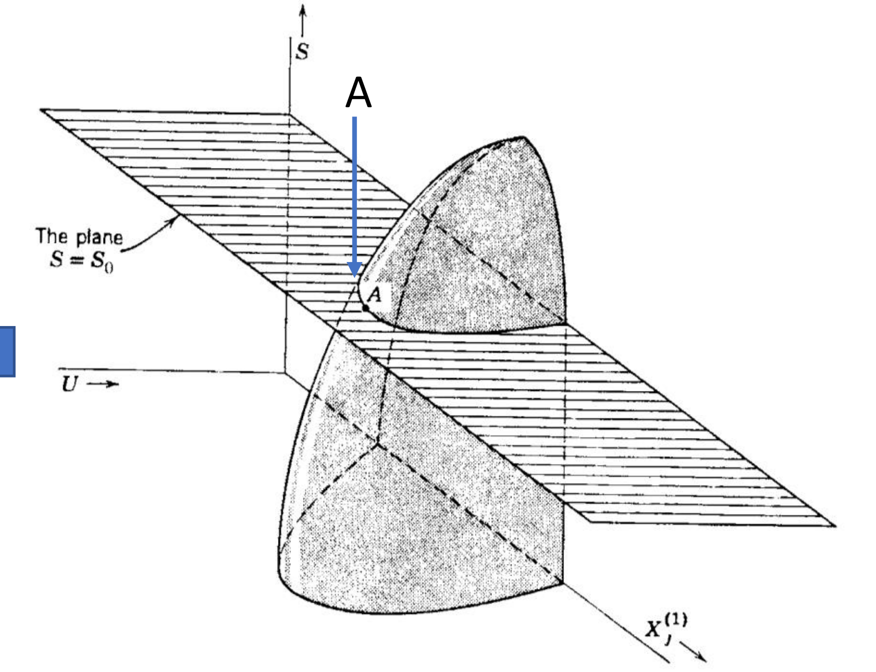


FIGURE 5 2
The equilibrium state A as a point of minimum U for constant S.

Na Figura 5.2 observa-se que para uma entropia total S_0 o estado de equilíbrio A é obtido aplicando o princípio de mínima energia.

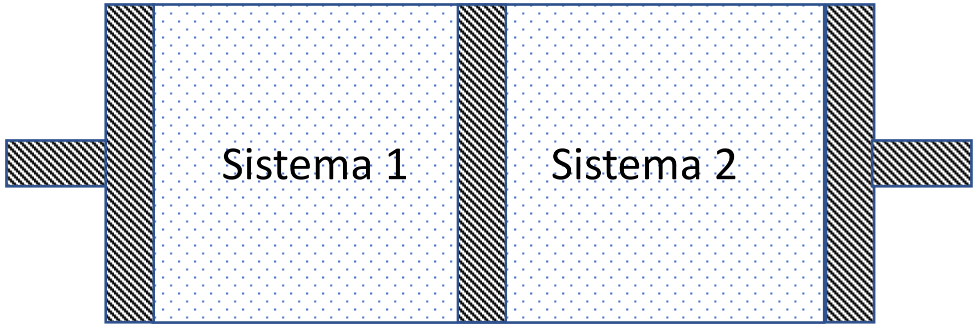
5.1. O princípio da Energia Mínima

A forma das superfícies de configurações termodinâmicas cumpre com o Postulado III:

A entropia é uma função contínua e diferenciável

A entropia é uma função monotónicamente crescente da energia interna.

5.1. O princípio da Energia Mínima



- Que tipos de restrições podemos impor ao sistema acima?
- Quais seriam os parâmetros irrestritos?

O Princípio da Máxima Entropia

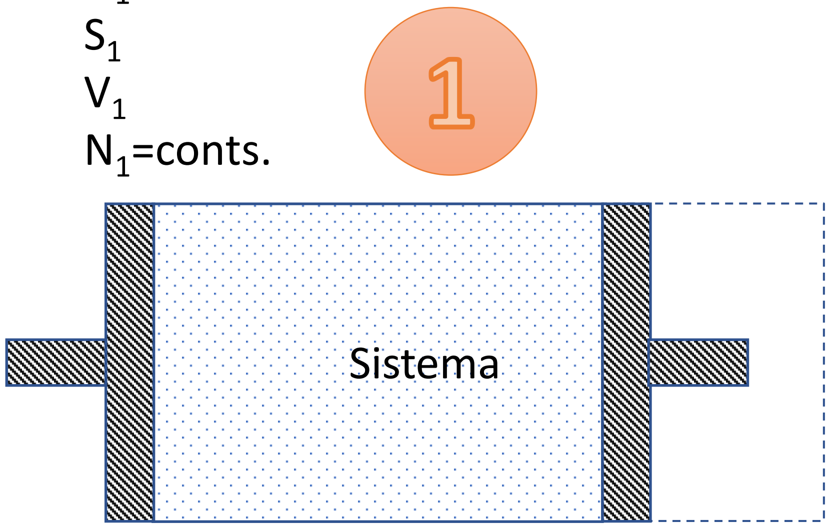
- O valor no equilíbrio de qualquer parâmetro **irrestrito** interno é tal que, a entropia é maximizada para um valor dado da energia interna.

O Princípio da Mínima Energia

- O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro **irrestrito** interno é tal que, a energia é minimizada para um valor dado da entropia total.

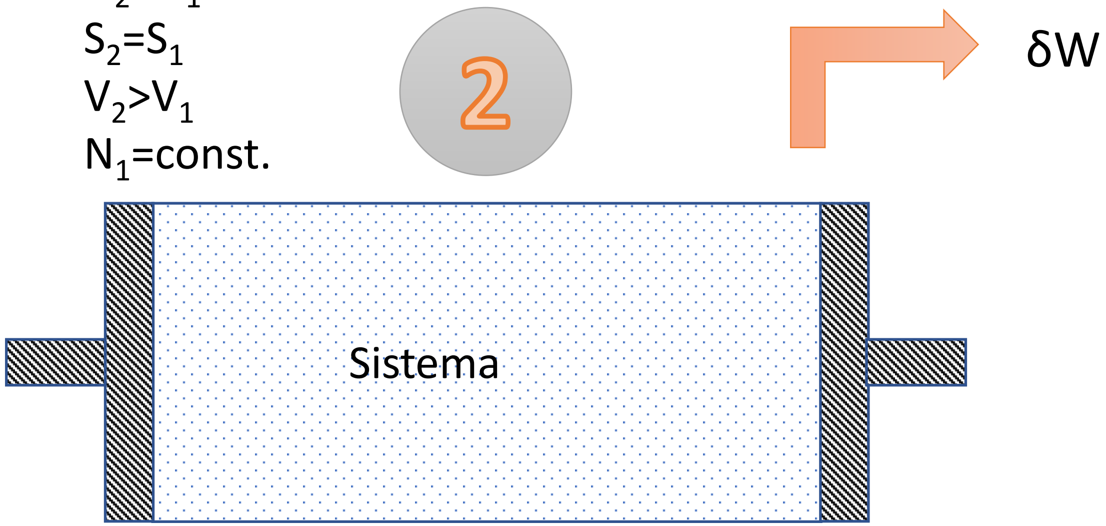
5.1. O princípio da Energia Mínima

U_1
S_1
V_1
N_1=conts.



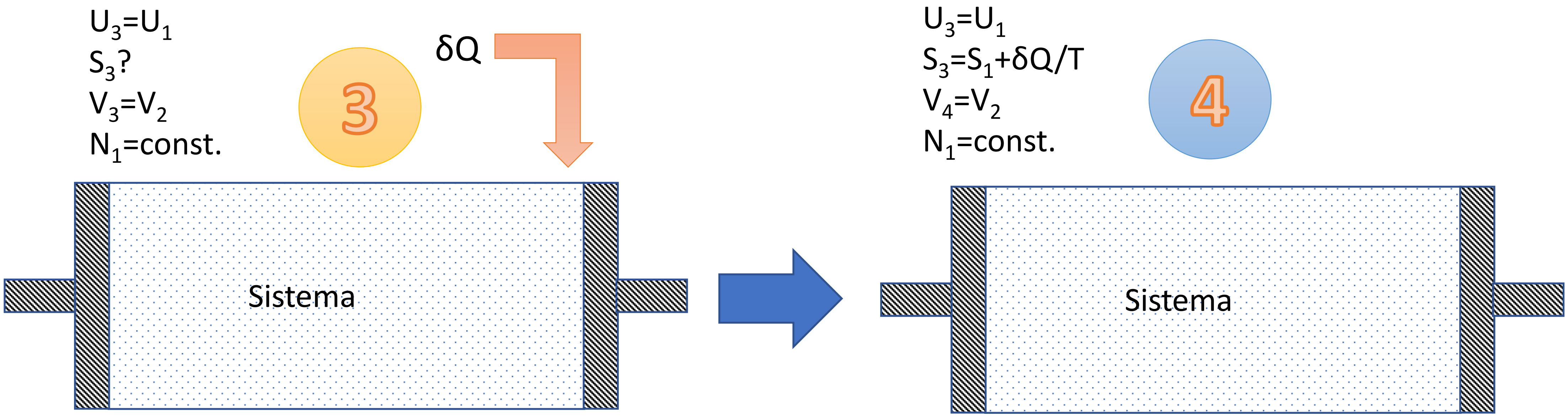
Assumimos que o sistema está em equilíbrio. Porém, a energia não está no seu valor mínimo, consistente com a entropia dada.

$U_2<U_1$
$S_2=S_1$
$V_2>V_1$
N_1=const.



Podemos então extrair energia do sistema na forma de trabalho, mantendo a entropia constante.

5.1. O princípio da Energia Mínima



Poderíamos depois retornar essa mesma quantidade de energia ao sistema na forma de calor. [$\delta Q=TdS$]

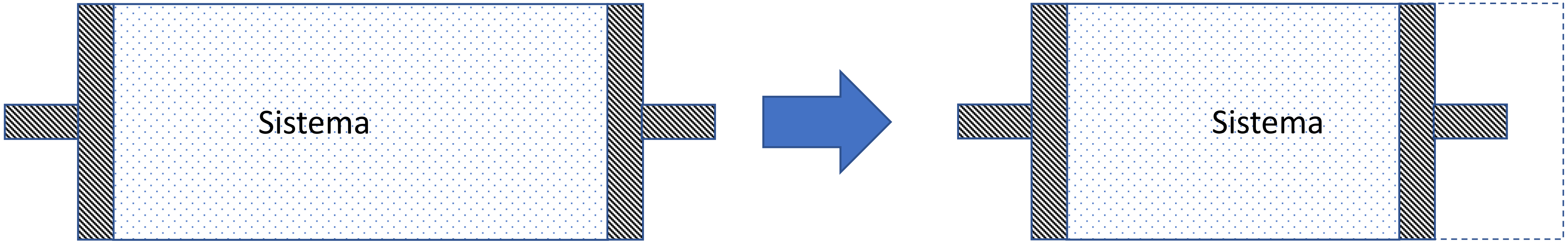
o sistema teria novamente a energia inicial, porém com uma entropia maior!

5.1. O princípio da Energia Mínima

$U_3=U_1$
$S_3>S_1$
$V_3>V_1$
$N_1=\text{const.}$

5

6



Logo, isso é inconsistente com o princípio de máxima entropia no equilíbrio. Pois a entropia ainda pode ser aumentada.

Nossa consideração inicial de que o sistema estava em equilíbrio, sem a energia estar no mínimo, levou a uma contradição

Portanto, no equilíbrio, a entropia deve ser máxima e a energia deve ser mínima.

Demonstração Matemática

5.1. O princípio da Energia Mínima

Assumimos que o sistema está em equilíbrio, pelo princípio de máxima entropia temos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \quad e \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0 \quad (5.1)$$

Nas derivadas parciais, todos os outros parâmetros são mantidos constantes.

Temporariamente denotamos

$$\left(\partial U / \partial X\right)_S = P$$

Aplicando a Eq. (A.22), pela Eq. (2.29) e da Eq. (5.1), temos,

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = \frac{-\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} = -T\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \quad (5.2)$$

Observamos então que U tem um extremo.

Demonstração Matemática

5.1. O princípio da Energia Mínima

Da Eq. (5.2) concluímos que U tem um extremo.

Para determinar se esse extremo é mínimo ou máximo devemos obter o sinal da segunda derivada.

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S \equiv \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S$$

Lembrando que P é uma função de U e X, podemos fazer

$$\left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S + \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U$$

Ver seção A-4 do apêndice. Eq. (A.16)

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_X P + \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U \qquad (5.3)$$

5.1. O princípio da Energia Mínima

Demonstração Matemática

Dado que no equilíbrio P=0.

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U \quad (\textit{na região onde } P=0) \quad (5.4)$$

Aplicando o resultado da Eq. (5.4) na Eq. (5.2) e derivando em função de X

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U = \frac{\partial}{\partial X}\left[-\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X\right]_U \quad (5.5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = -\frac{\left(\partial^2 S/\partial X^2\right)_U}{\left(\partial S/\partial U\right)_X} + \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \frac{\left(\partial^2 S/\partial X\,\partial U\right)_{U,X}}{\left[\left(\partial S/\partial U\right)_X\right]^2} \quad (5.6)$$

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

Demonstração Matemática

5.1. O princípio da Energia Mínima

Aplicando as Eqs. (2.29) e sabendo que a derivada parcial de S em função de X deve valer zero no equilíbrio, temos

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = -\frac{\left(\partial^2 S/\partial X^2\right)_U}{\left(\partial S/\partial U\right)_X} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = -T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U$$

Comparando com a Eq. (5.1) demonstramos que a energia é mínima no equilíbrio, pois tem sinal contrário a $\partial^2 S/\partial X^2$:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = -T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U > 0 \qquad \left(com\ \partial S/\partial X = 0\right) \quad (5.7)$$

Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

5.2. Transformações de Legendre

5.2. Transformações de Legendre

- Em ambas as representações, a entrópica e a energética, as variáveis independentes são os parâmetros extensivos.

- Porém, na prática as variáveis mais simples de medir experimentalmente são (muitas vezes) os parâmetros intensivos.

Pensemos no seguinte:

Não existem instrumentos para medir a entropia diretamente.

Existem instrumentos para medir a temperatura e a pressão.

5.2. Transformações de Legendre

Assim, a questão central é a seguinte:

É possível reformular a estrutura matemática de forma que parâmetros intensivos sejam as variáveis independentes?

É possível sim. Essas reformulações serão conseguidas aplicando a transformação de Legendre.

Devemos salientar que a necessidade das transformações é de carácter pragmático.

5.2. Transformações de Legendre

- Temos uma relação fundamental da seguinte forma

$$Y = Y\left(X_0, X_1, ..., X_t\right) \quad (5.13)$$

- Desejamos encontrar um método pelo qual as derivadas dadas na Eq. (5.14) sejam consideradas variáveis independentes sem perder informação.

$$P_k = \frac{\partial Y}{\partial X_k} \quad (5.14)$$

- O ponto importante aqui é que devemos evitar perder a informação da equação fundamental.

5.2. Transformações de Legendre

- Considera-se primeiro o caso em que a relação fundamental depende de um único parâmetro.

$$Y = Y(X) \quad (5.15)$$

- Observemos na Figura 5.3,

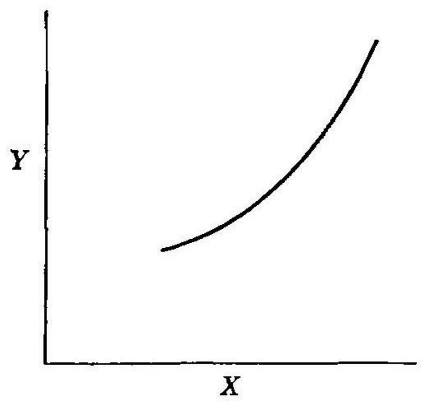


FIGURE 5.3

- A inclinação da curva é dada pela Eq. (5.16)

$$P = \frac{dY}{dX} \quad (5.16)$$

Prof. Dr. Andrés Armando Mendibu

5.2. Transformações de Legendre

A primeira ideia que pode ocorrer a nós é eliminar X entre as equações (5.15) e (5.16) para obter: Y = Y(P)

O que acontecerá se fizermos isto?

5.2. Transformações de Legendre

- Eliminar X entre as Eqs. (5.15) e (5.16) implica perda de informação, como se observa na Figura 5.4.

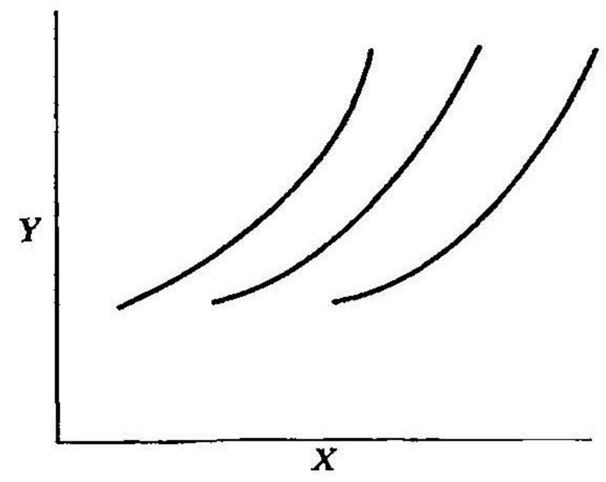


FIGURE 5.4

- Podemos ter diferentes curvas com a mesma inclinação, como se mostra abaixo,

$$Y(X) = Y(P) + const.$$

5.2. Transformações de Legendre

O conceito essencial para conseguirmos a transformação é que uma curva pode ser representada com a mesma precisão das seguintes duas formas:

Através do conjunto formado por uma família de linhas tangentes.	Através do conjunto de pontos que satisfazem a relação dada na Eq. (5.15).

5.2. Transformações de Legendre

a) Através do conjunto formado por uma família de linhas tangentes.

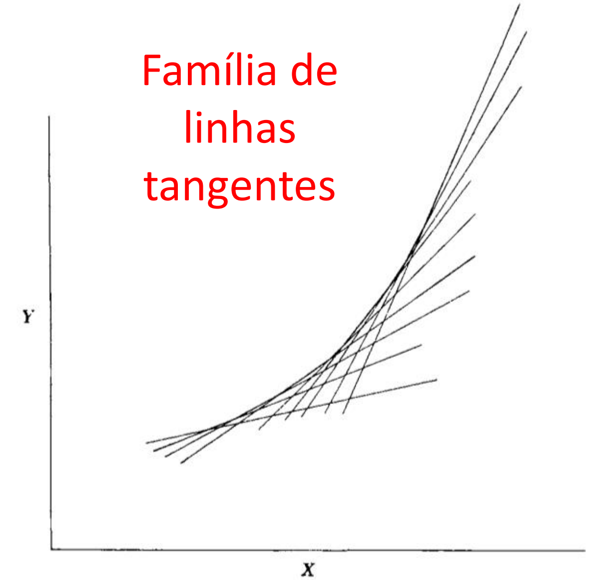


FIGURE 5.5

b) Através do conjunto de pontos que satisfazem a relação dada na Eq. (5.15).

$$Y = Y(X) \quad (5.15)$$

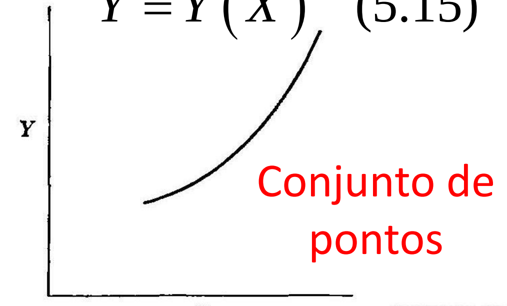


FIGURE 5.3

5.2. Transformações de Legendre

Qualquer ponto pode ser representado pelas coordenadas Y e X.

Qualquer reta pode ser representada pela inclinação P e pela intercepção ψ (psi) com o eixo Y.

Podemos então obter uma relação entre ψ e P que seja totalmente equivalente à relação entre Y e X.

$$\psi = \psi\left(P\right) \quad (5.18)$$

5.2. Transformações de Legendre

- A Eq. (5.15) é a equação fundamental na representação Y

$$Y = Y\left(X\right) \quad (5.15)$$

- A Eq. (5.18) é a equação fundamental na representação ψ

$$\psi = \psi\left(P\right) \quad (5.18)$$

- A operação matemática para obter ψ=ψ(P) a partir da relação Y=Y(X) é chamada **Transformação de Legendre**.

5.2. Transformações de Legendre

- Considera-se uma reta tangente que passa pelo ponto (X,Y) e tem inclinação P. Se a intercepção (com Y) fosse ψ, temos:

$$P = \frac{Y - \psi}{X - 0} \quad (5.19) \qquad \Rightarrow \qquad \psi = Y - PX \quad (5.20)$$

- Vamos supor que conhecemos a seguinte Equação

$$Y = Y(X) \quad (5.21)$$

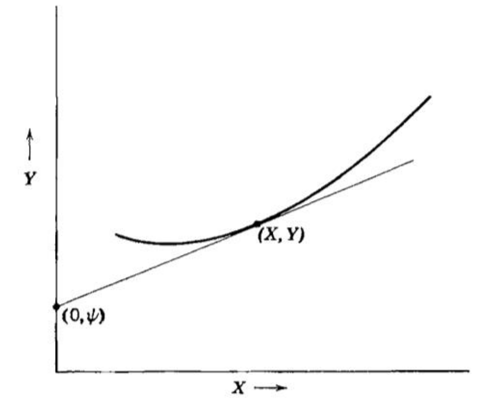


FIGURE 5 6

- Diferenciando temos

$$P = P(X) \quad (5.22)$$

- Logo, eliminando Y e X entre as Eqs. (5.20), (5.21) e (5.22) obtemos a relação ψ=ψ(P).

5.2. Transformações de Legendre

- O problema inverso consiste em recuperar *Y=Y(X)* quando a relação *ψ= ψ(P)* é dada.

- Lembrando que *dY=PdX*, e diferenciando a Eq. (5.20),

$$d\psi = dY - PdX - XdP = -XdP \quad (5.23)$$

- Vamos supor que conhecemos a seguinte Equação,

$$-X = \frac{d\psi}{dP} \quad (5.24)$$

- Logo, eliminando *ψ* e *P* entre as Eqs. (5.18), (5.20) e (5.24) recuperamos a relação *Y=Y(X)*.

5.2. Transformações de Legendre

- Em resumo temos o seguinte:

Transformação de Legendre	Transformação de Legendre Inversa
$Y = Y(X)$	$\psi = \psi(P)$
$P = dY / dX$	$-X = d\psi / dP$
$\psi = -PX + Y$	$Y = PX + \psi$
Eliminando X e Y	Eliminando P e ψ
$\psi = \psi(P)$	$Y = Y(X)$

5.2. Transformações de Legendre

- <u>PROBLEMA 5.2-2</u>:

Seja

$$y = Ae^{Bx}$$

a) Determinar ψ= ψ(P)

b) Calcular a transformação inversa de Legendre de ψ= ψ(P) e conferir que o resultado é Y=Y(X)

5.2. Transformações de Legendre

- <u>PROBLEMA 5.2-2</u>: Transformação de Legendre

Primeiro obtemos P=dy/dx

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d}{dx}\left(Ae^{Bx}\right) \quad \Rightarrow \quad P = ABe^{Bx}$$

Expressamos x em função de P

$$x = (1/B)\ln(P/AB)$$

Expressamos y em função de P

$$y = P/B$$

Substituindo na Eq. (5.20), e rearranjando

$$\psi = Y - PX \quad (5.20) \quad \Rightarrow \quad \psi = (P/B)\left[1 - \ln(P/AB)\right]$$

5.2. Transformações de Legendre

- PROBLEMA 5.2-2: Transformação de Legendre inversa

Aplicamos a Eq. (5.24), da qual obtemos x em função de P derivando ψ= ψ(P).

$$x = (1/B)\ln(P/AB)$$

Expressamos P em função de x

$$P = ABe^{Bx}$$

Substituímos na Eq. (5.20) e isolamos Y

$$y = Ae^{Bx}$$

RECOMENDAÇÕES PARA OS GRUPOS:

1) Discutir a demonstração do equilíbrio térmico em termos da formulação energética.

2) Discutir a extensão da transformação de Legendre para funções de N variáveis.