

Universidade Federal de Juiz de Fora – Minas Gerais

Deivid Edson Delarota Campos

Lucas do Carmo Silva

Mateus de Landa Couto

Otávio Coutinho Arruda

Raphael José Pereira

Yuri Panoeiro de Abreu

## **Potenciais Termodinâmicos**

Juiz de Fora

26/11/2015

## Potenciais Termodinâmicos

Os Potenciais Termodinâmicos são também chamados de Energia Livre e se referem a funções tipo energia onde o equilíbrio termodinâmico corresponde a um mínimo global. Essa “Energia Livre” se refere a uma determinada quantidade de energia disponível para a realização de um trabalho mecânico em situações diversas. A existência de potenciais termodinâmicos está ligada à necessidade de descrever um sistema termodinâmico por meio de uma determinada variável de estado. Para exemplificar a afirmação anterior pode-se considerar certa situação na qual é simples controlar a temperatura e o volume do sistema, enquanto que a pressão e a entropia ficam livres podendo assumir qualquer valor. Em outra situação pode ser mais fácil controlar a pressão e a temperatura deixando assim o volume livre. Como exemplos de potenciais termodinâmicos podem ser citados a Energia Interna, a Energia Livre de Gibbs, a Energia Livre de Helmholtz e o Grande Potencial Termodinâmico. Cada um deles serão abordado logo a seguir.

### Energia interna U(S, T, N)

A Energia interna é um potencial termodinâmico que pode ser descrito em função da entropia (S) e de outras variáveis extensivas. Em outras palavras, esse potencial termodinâmico trata das relações entre a energia interna U e variáveis como a entropia (S), o volume (V) e o número de mols (N) em um sistema isolado. Com isso, será feita uma análise da seguinte equação a partir do conhecimento da energia interna U(S, V, N) e da Primeira Lei da Termodinâmica:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN \quad (1)$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (2)$$

Comparando as equações (1) e (2) podemos retirar as equações de estado:

$$T(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad p(S, V, N) = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \quad \text{e} \quad \mu(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \quad (3)$$

A equação (2) acima descreve uma situação onde a energia depende de variáveis como a entropia (S) e o volume (V). Portanto, torna-se possível obter a pressão (p) e a temperatura (T) como funções de S e V. Além disso, pode-se considerar que há uma determinada quantidade de matéria contida no recipiente, ou

seja, há um número de mols (N) e o mesmo pode sofrer variações. Isso quer dizer que, a cada estado termodinâmico de equilíbrio de um fluido isotrópico composto por uma única substância pura corresponde a um ponto no espaço termodinâmico. É importante salientar que nessa situação está se considerando o fluido composto por uma substância pura. Caso o mesmo fluido fosse constituído por várias substâncias puras deveriam ser considerados os respectivos números de mols de cada substância. Como a energia interna U depende também do número de mols N, pode ser definida uma grandeza que associa a variação da energia interna com o acréscimo do número de mols. Essa grandeza é chamada de potencial químico e é representada pela letra grega  $\mu$ . Ao indicar S, V e N pode-se especificar completamente o estado termodinâmico do fluido.

É muito importante também dizer que a equação (2) é denominada relação fundamental na representação da energia, pois ela permite obter as propriedades termodinâmicas do sistema estudado. Ao derivar a energia em relação a S, V e N, respectivamente podem ser obtidos os valores de T, p e  $\mu$ . Cabe ressaltar que a energia interna U deve ser contínua e diferenciável em relação à entropia S, ao volume V e ao número de mols N.

### Entropia S(U,T,N)

A partir da equação (2), explicitado dS e multiplicando a equação por  $\frac{1}{T}$  obtêm-se a equação (4) referente à entropia S em função das variáveis U, V e N. A equação obtida é denominada relação fundamental na representação da entropia e, a partir da mesma pode-se também obter as propriedades termodinâmicas do sistema em consideração.

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (4)$$

Dessa equação seguem três equações de estado:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} \quad \text{e} \quad \frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} \quad (5)$$

Analogamente ao caso da energia, a entropia é uma função contínua em relação às variáveis energia interna  $U$ , volume  $V$  e número de mols  $N$ .

Observando as equações (2) e (4) pode-se concluir que a energia interna  $U$  e a entropia  $S$  são inversamente proporcionais. Isso sugere que a busca por um estado de menor energia está intimamente ligado ao princípio de máxima entropia, ou seja, quando a energia ficou distribuída em um maior número de elementos que compõem o sistema do que inicialmente.

### Energia Livre de Gibbs

A descrição da energia livre de Gibbs, também conhecida como entalpia livre é feita em função da pressão, temperatura e número de mols e descreve a maneira com que vários experimentos são realizados. Em casos onde  $T$  e  $p$  são constantes reduzem os problemas à obtenção dos  $\{N_j\}$ , onde é possível trocar energia e trabalho. A energia livre de Gibbs pode ser obtida a realizando duas transformadas de Legendre a partir da energia interna, obtendo

$$G = U - V \frac{\partial U}{\partial V} - S \frac{\partial U}{\partial S} = U - Vp - ST = \sum_j \mu_j N_j \quad (6)$$

Então, para situações monocomponente temos que:

$$G = \mu N$$

Logo, podemos ver que a energia livre de Gibbs por partícula é o próprio potencial químico escrito em função das variáveis intensivas  $T$  e  $p$

$$\mu(T, p) = \frac{G}{N}$$

Considerando a forma diferencial das equações de estado:

$$dG = dU - pdV - Vdp - SdT - TdS \leq -Vdp - SdT + \mu dN \quad (7)$$

$$V(T, p, N) = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N}, \quad S(T, p, N) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N} \quad \text{e} \quad \mu(T, p, N) = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p} \quad (8)$$

Em um sistema que cujas variáveis  $T$ ,  $p$  e  $N$  controladas, têm seu equilíbrio dado pelo mínimo de  $G$ . Todo processo espontâneo a  $T$ ,  $p$  e  $N$  fixos leva, necessariamente, a um  $dG < 0$ .

### Entalpia

A entalpia,  $H(S,p,N)$ , um dos potenciais termodinâmicos, é definido por uma transformada de Legendre:

$$H(p) = \min_V \{U(V) + pV\} \quad (9)$$

Isso corresponde à mudança das variáveis independentes  $(S,V,N) \rightarrow (S,p,N)$ . Como  $U=U(V)$  é diferenciável, então o mínimo ocorre no ponto onde  $U'(V)=-p$ .

Invertendo  $p=p(V)$ , obtemos  $V=V(p)$ , e substituindo na expressão anterior temos:

$$H(p) = U(V) + pV \quad (10)$$

Derivando em relação a  $p$ , temos  $H'(p)=V$ . Desse modo as derivadas  $p'(V) = -\frac{\partial U}{\partial V}$  e  $V'(p) = \frac{\partial H}{\partial p}$  são funções inversas.

A partir de  $H(p) = U(V) + pV$  e  $dU = TdS - Vdp + \mu dN$  temos:

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \quad (11)$$

A partir da equação (11), podemos obter as equações de estado:

$$T = -\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} \quad \text{e} \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,V} \quad (12)$$

### Energia de Helmholtz

Através da transformação de Legendre podemos obter outras representações equivalentes da relação fundamental. Vamos mostrar inicialmente a Energia livre de Helmholtz onde fazemos a seguinte mudança:

$$U(S, V, N) \rightarrow F(T, V, N)$$

Essa nova relação é denominada energia livre de Helmholtz  $F(T, V, N)$ . Ao partirmos da energia interna e utilizando a transformação de Legendre para eliminar  $S$  em função de  $T$ , obtemos:

$$F = U - S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = U(S) - TS \quad (13)$$

Qual a importância dessa energia? Em essência ela representa a energia total necessária para criar o sistema,  $U$ , menos o calor que pode ser extraído do ambiente a temperatura  $T$ , ou seja,  $Q = T\Delta S = TS$ , onde  $S$  é a entropia final do sistema. Quanto maior a entropia, maior será a energia que pode entrar como calor, então observamos que  $F$  é a energia que deve ser fornecida como trabalho para criar um sistema do nada.

Ao diferenciarmos a equação (9), obtemos:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (14)$$

Sabemos que  $U(S, V, N)$ , tem a seguinte diferencial:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (15)$$

Substituindo o resultado da equação (11) na equação (10), obtemos:

$$dF = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (16)$$

Podemos colocar em função das variáveis de estado:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \quad \text{e} \quad \mu = +\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} \quad (17)$$

A energia livre é um potencial termodinâmico adequado para a descrição de sistemas isotérmicos, ou seja, em contato com um reservatório ao qual pode trocar energia, mantendo uma temperatura constante.

## O grande potencial termodinâmico

Um dos potenciais que pode se obtido considerando transformações que envolvam o número de moles é o grande potencial termodinâmico  $\Phi(T, V, \mu)$  que é definido da seguinte forma:

$$\Phi = U - TS - \mu N \quad (18)$$

É um potencial termodinâmico muito útil em sistemas que podem trocar calor (banho térmico) e partículas (reservatório de partículas), onde nesse último caso o reservatório mantém o potencial químico constante.

A forma diferencial desse potencial e as equações de estado ficam da seguinte forma:

$$d\Phi = dU - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu \quad (19)$$

$$d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (20)$$

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad p = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right)_{T,N} \text{ e } N = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial \mu}\right)_{V,T} \quad (21)$$

## Propriedades fundamentais dos potenciais termodinâmicos

A seguir um pequeno resumo sobre as propriedades dos potenciais termodinâmicos que são obtidas usando inicialmente a energia interna  $U(S, T, N)$  e aplicando na mesma sucessivas transformações de Legendre, onde em cada transformação uma variável extensiva é substituída por seu campo termodinâmico conjugado, ou seja, cada potencial termodinâmico é função de um conjunto de variáveis extensivas e de um conjunto de campos termodinâmicos, os quais constituem o espaço termodinâmico que corresponde a esse potencial.

As propriedades fundamentais de um potencial termodinâmico associado a um espaço termodinâmico são as seguintes:

a) *Continuidade:*

1. O potencial é uma função contínua de todas as variáveis do espaço.
2. O potencial é diferenciável em relação as variáveis extensivas do espaço.
3. O campo termodinâmico obtido por diferenciação do potencial é uma função contínua em todas as variáveis do espaço.

*b) Extensividade:*

O potencial termodinâmico é função extensiva de suas variáveis extensivas ou, equivalentemente, é função homogênea de primeira ordem de suas variáveis extensivas.

*c) Convexidade:*

Um potencial termodinâmico é função convexa do conjunto de suas variáveis extensivas e função côncava do conjunto dos campos termodinâmicos.

### **Potenciais molares**

Antes de falarmos sobre alguns potenciais molares é importante considerarmos a propriedade de extensividade, pois por meio dela, torna-se possível descrever um sistema termodinâmico utilizando um número menor de variáveis independentes. Essa descrição envolve grandezas chamadas densidades termodinâmicas que são a razão entre as grandezas termodinâmicas. Apesar de não serem extensivas, as densidades termodinâmicas constituem um grupo de variáveis termodinâmicas o que não se trata do conceito de campos termodinâmicos. Um caso muito útil envolve a razão entre grandezas extensivas e o número de mols  $N$  que resulta nas chamadas grandezas molares. Por isso as grandezas descritas a seguir chamadas da seguinte forma:  $u = \frac{U}{N}$  (energia por mol),  $s = \frac{S}{N}$  (entropia molar ou entropia por mol) e  $v = \frac{V}{N}$  (volume molar).

A partir de todos os outros potenciais termodinâmicos já apresentados, podemos aplicar a propriedade da extensividade e vamos obter:



- A extensividade de  $S(U, V, N)$  permite chegarmos à entropia molar  $s = \frac{G}{N}$ , sendo função apenas da energia molar e do volume molar sendo escrita como:

$$S(U, V, N) = Ns(u, v) \quad (22)$$

Dessa relação e das equações  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$  e  $\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}$ , obtemos:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u} = \frac{p}{T} = \frac{\partial s}{\partial v} \quad (23)$$

E podemos achar a seguinte relação ao escrevermos a entropia molar na forma diferencial:

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv \quad (24)$$

A função  $s(u, v)$  pode ser recuperada a partir das equações acima por meio de uma integral:

$$s = s_0 + \int \left\{ \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv \right\} \quad (25)$$

- A extensividade de  $U(S, V, N)$  permite chegarmos à energia molar  $u = \frac{G}{N}$ , que sendo função somente da entropia molar e do volume molar pode ser escrita como:

$$U(S, V, N) = Nu(s, v) \quad (26)$$

Por meio dessa relação e das equações  $T = \frac{\partial U}{\partial S}$  e  $p = \frac{\partial U}{\partial V}$ , obtemos:

$$T = \frac{\partial u}{\partial s} \quad p = \frac{\partial u}{\partial v} \quad (27)$$

E assim podemos obter a seguinte relação ao escrevermos a energia molar na forma diferencial:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (28)$$

A função  $u(s, v)$  pode ser recuperada a partir das equações acima por meio de uma integral:

$$u = u_0 + \int \{T du + p dv\} \quad (29)$$

- Da energia livre de Helmholtz podemos chegar na energia livre de Helmholtz molar  $f(T, v)$ , que é definida por  $f = \frac{F}{N}$ , seja função apenas da temperatura  $T$  e do volume molar  $v$ , podemos obter a energia livre de Helmholtz a partir da energia livre de Helmholtz molar:

$$F(T, V, N) = Nf\left(T, \frac{V}{N}\right) \quad (30)$$

Dessa relação, obtemos:

$$s = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v \quad p = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \quad (31)$$

E ainda podemos achar a seguinte relação ao diferenciarmos a energia livre de Helmholtz molar:

$$df = -sdT - pdv \quad (32)$$

- De forma análoga, podemos aplicar a extensividade na entalpia para encontrarmos a entalpia molar  $h(s, p)$ , que é definida por  $h = \frac{H}{N}$ , seja função apenas da entropia molar  $s$  e da pressão  $p$ , podemos obter a entalpia a partir da entalpia molar:

$$H(S, p, N) = Nh\left(\frac{S}{N}, p\right) \quad (33)$$

Dessa relação, obtemos:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad v = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s \quad (34)$$

E ainda podemos achar a seguinte relação ao diferenciarmos a entropia molar:

$$dh = Tds + vdp \quad (35)$$

- Devido a extensividade a energia livre de Gibbs  $G(T, p, N)$  podemos chegar na energia livre de Gibbs molar  $g = \frac{G}{N}$  e só depende de  $T$  e  $p$ ,

pois  $G$  é função de apenas uma grandeza extensiva e podemos escrever a seguinte relação:

$$G(T, p, N) = Ng(T, p) \quad (36)$$

Dessa relação, obtemos:

$$s = \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p \quad v = - \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T \quad (37)$$

E ainda podemos achar a seguinte relação ao diferenciarmos a energia livre de Gibbs molar:

$$dg = -sdT + vdp \quad (38)$$

Além disso, tendo em vista que  $\mu = \frac{\partial G}{\partial N}$ , então concluímos que  $\mu = g$ . Isto é, para um sistema constituído por uma substância pura, o potencial químico se identifica com a energia livre de Gibbs molar. Portanto, a partir da última equação obtemos a equação de Gibbs-Duhem:

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (39)$$

- O grande potencial termodinâmico  $\Phi$  é também função de uma única grandeza extensiva, em que  $\Phi$  só depende da temperatura  $T$  e do potencial químico  $\mu$ , então podemos escrever a seguinte relação:

$$\Phi(T, V, \mu) = V\phi(T, \mu) \quad (40)$$

Dessa relação, obtemos:

$$\bar{s} = - \left( \frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_\mu \quad \bar{p} = - \left( \frac{\partial \phi}{\partial \mu} \right)_T \quad (41)$$

Onde  $\bar{p} = \frac{N}{V}$  é o número de moles por unidade de volume e  $\bar{s} = \frac{S}{V}$  é a entropia por unidade de volume, ou ainda:

$$d\phi = -\bar{s}dT - \bar{p}d\mu \quad (42)$$

Sabemos ainda que como  $p = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, N}$ , então  $p = -\phi$ , dessa forma:

$$d\phi = -dp \quad (43)$$

sendo assim equivalente à equação de Gibbs-Duhem.

**Exercício:**

Mostre que as equações a seguir são extensivas e determine as equações de estado para cada caso:

a)  $S=A(UVN)^{1/3}$

b)  $U=\left(\frac{AS^3}{VN}\right)$

c)  $S=B\left(\frac{UV}{N}\right)^2$

## Referências Bibliográficas

- H. B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. John Wiley & Sons, 1985.
- Mário José de Oliveira. *Termodinâmica*. Livraria da Física, 2005.