

Seminário Termodinâmica-Princípio de Extremo representado em Transformada de Legendre

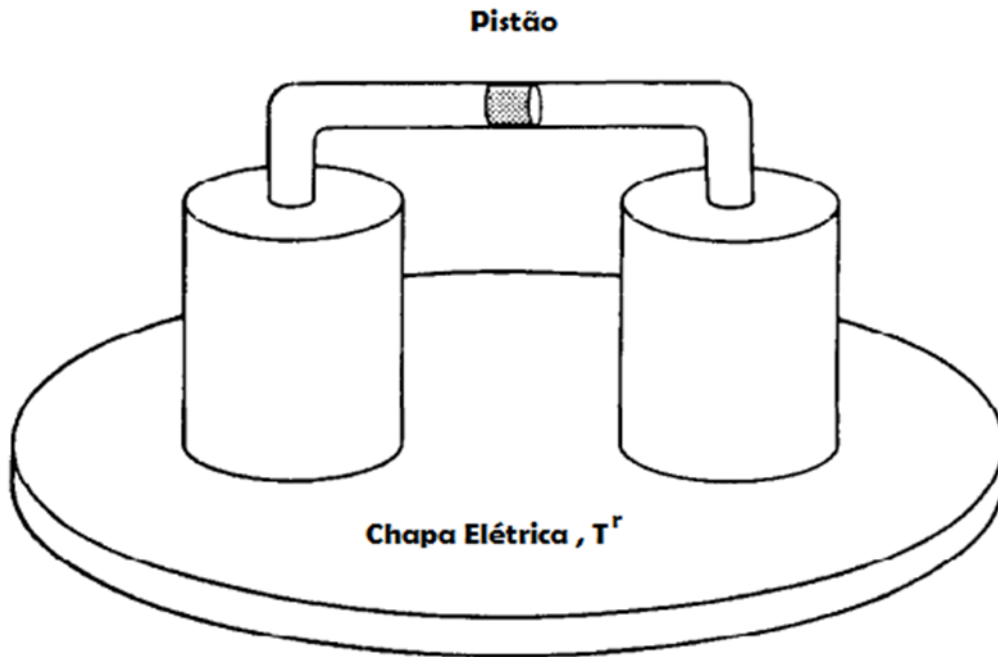
Introdução:

As transformações de Legendre são de extrema importância termodinâmica uma vez que permitem algumas simplificações relevantes das equações fundamentais que descrevem um sistema. A técnica de transformação se baseia na ideia de “trocar” uma variável extensiva, que é difícil medir para controlar (entropia, por exemplo), por uma mais facilmente medida e controlada como a temperatura, ou seja, parâmetros intensivos. Assim é interessante que tenhamos a capacidade de alterar o formalismo usando os últimos como variáveis independentes. Vale ressaltar que as transformações são termodinamicamente relevantes pois a medida que fazemos a troca na equação fundamental introduzindo novos termos, também obtemos alteração do princípio de maxi-minimização. Essas transformações permitem a definição de funções importantes chamadas potenciais termodinâmicos, cada qual com um princípio de extremo particular. Tendo em vista essas observações o texto irá abordar os Princípios de Extremo representados em Transformada de Legendre e os seguintes tópicos: Potencial de Helmholtz, Potencial de Gibbs, Entalpia de Formação, Processo Joule-Thomson e Princípios de Máximo para Funções de Massieu.

Potencial de Helmholtz:

O potencial de Helmholtz também conhecido como Energia Livre de Helmholtz, corresponde à transformada parcial de Legendre relativa à entropia da equação fundamental na forma energética. A sua finalidade é substituir a entropia pela temperatura, como variável independente. Assim, processos que ocorram em recipientes rígidos e diatérmicos na temperatura ambiente são particularmente afeitos ao uso da energia livre de Helmholtz. Como este potencial é uma função natural das variáveis T , V e $\{N_j\}$, a condição de que T é uma constante reduz o número de variáveis do problema e F se torna uma função apenas das variáveis V e $\{N_j\}$. Isto é, em contraste marcante com a maneira em que a constante T teria que ser manuseada na representação de energia: que U seria uma função de S , V , N_j mas a condição auxiliar $T = T^f$ implicaria uma relação entre estas variáveis.

Um exemplo do uso do potencial de Helmholtz, primeiro consideramos um sistema composto por dois outros sistemas simples separados por uma parede móvel, adiabática e impermeável (como um pistão isolante), ambos os sistemas ligados a um reservatório térmico à temperatura T^r , neste problema deve haver equalização de pressão entre os dois subsistemas. Assim temos:



$$P^{(1)}(T^r, V^{(1)}, \{N_j^{(1)}\}) = P^{(2)}(T^r, V^{(2)}, \{N_j^{(2)}\})$$

que é uma equação com uma variável a menos (sabemos que T^r é constante) de fato, uma variável apenas, visto que o número de moles é suposto constante também. A outra equação representa a restrição no volume total, e é dada por:

$$V^{(1)} + V^{(2)} = V = \text{const.},$$

de modo que podemos encontrar a solução completa em termos de $V^{(1)}$ e $V^{(2)}$. Note que a pressão só pode ser obtida já em termos da temperatura porque estamos utilizando a representação do potencial de Helmholtz, para a qual

$$P^{(j)} = - \left(\frac{\partial F}{\partial V_j} \right)_{\{N_k\}},$$

com $F [T^r, V, \{N_j\}]$.

Uma outra característica importante é que o potencial de Helmholtz nos permite apreciar apenas o sistema composto, sem levar em consideração detalhes relativos ao reservatório térmico. Além disso, o potencial de Helmholtz, simplifica de modo impressionante os cálculos de mecânica estatística.

Para um sistema em contato com um reservatório térmico, o potencial de Helmholtz pode ser interpretado como o trabalho disponível à temperatura constante. Consideramos um sistema que interage com uma fonte de trabalho reversível enquanto esteja em contato térmico com um reservatório térmico, temos que:

$$dW_{RWS} = -dU - dU^r = -dU - T^r dS^r = -d(U - T^r S) = -dF,$$

De modo que o trabalho liberado em um processo reversível por um sistema em contato com um reservatório térmico é igual à diminuição da energia livre de Helmholtz do sistema (daí o nome “energia livre”).

Potencial de Gibbs:

O potencial de Gibbs é uma função natural das variáveis $T, P, \{N_j\}$ e, nos casos em que T e P são constantes, reduzem os problemas à obtenção dos $\{N_j\}$.

Em um sistema de muitos componentes, o Potencial de Gibbs é relacionado aos potenciais químicos dos componentes individuais. Assim, temos que:

$$G = U - TS - PV = \sum_j \mu_j N_j$$

Logo, para um sistema de um único componente:

$$\frac{G}{N} = \mu.$$

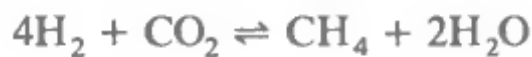
Uma aplicação natural do potencial de Gibbs são as reações químicas, porque, em geral, acontecem em contato com o meio ambiente (pressão e temperatura). Nestas reações, temos:

$$0 \rightleftharpoons \sum_j \nu_j A_j,$$

Onde ν_j são os coeficientes estequiométricos da reação e,

A_j São os elementos/substancias em uma reação;

Por exemplo:



$\nu_j = \{ 4, 1, 1, 2 \}$; (respectivamente $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$)

$A_j = \{ \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O} \}$;(respectivamente A_1, A_2, A_3, A_4)

A mudança no potencial de Gibbs associada à mudança dN_j no número de mols é:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_j \mu_j dN_j$$

No entanto, as alterações no número de moles devem ser proporcionais aos coeficientes estequiométricos, de modo que:

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \frac{dN_3}{\nu_3} = \dots = \alpha$$

Então:

$$dN_j = \nu_j \alpha.$$

Assim, para uma reação química conduzida a pressão e temperatura constantes, ficamos com:

$$dG = \alpha \sum_j \nu_j \mu_j = 0,$$

Isto é:

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0.$$

(equação 1)

Se escrevermos $\{N_j^0\}$ como os valores iniciais dos números de moles, então os novos valores serão:

$$N_j^f = N_j^0 + \nu_j \alpha.$$

Os potenciais químicos μ_j são funções de T, P e do número de moles, ou seja, do único parâmetro α . A solução da equação 1 para α determina a composição de equilíbrio do sistema; o único critério de aplicação do procedimento é que nenhuma das quantidades N_j^f se torne negativa. Para isso, usamos a noção de Grau de reação.

O valor máximo de α para o qual todos os valores de N_j^f permanecerem positivos define a extensão máxima da reação.

Da mesma forma, o valor mínimo de α para o qual todos os N_j^f permanecem positivos representa a extensão máxima da reação reversa.

O valor real de α em uma situação de equilíbrio deve estar em algum ponto entre os dois extremos (máximo e mínimo).

Então, o grau de reação, representado por ε , é definido como:

$$\varepsilon \equiv \frac{\alpha - \alpha_{\min}}{\alpha_{\max} - \alpha_{\min}}.$$

A (equação 1) pode nos fornecer em, sua solução, um valor de α maior que o valor máximo (α_{\max}) ou um valor menor do que o mínimo (α_{\min}), porém, o valor de α fisicamente relevante será sempre o máximo ou o mínimo (α_{\max} ou α_{\min}).

Considerando que o potencial molar parcial de Gibbs caracteriza a condição de equilíbrio, a entalpia encontra a sua expressão no calor de reação. Esse fato decorre da importância geral da entalpia como um “Potencial Para o Fluxo de Calor” a uma pressão constante, isto é, o fluxo de calor do ambiente para o sistema, durante a reação química, é igual à alteração na entalpia.

Essa alteração por sua vez, pode estar relacionada com os potenciais químicos, para:

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_1, N_2, \dots}$$

Se uma reação química infinitesimal $d\tilde{N}$ ocorre, ambos H e G mudam, então:

$$dH = \frac{dH}{d\tilde{N}} d\tilde{N} = \frac{dG}{d\tilde{N}} d\tilde{N} - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{dG}{d\tilde{N}} \right)_{P, N_1, N_2, \dots} d\tilde{N}$$

(equação 2)

Mas a mudança na função de Gibbs é:

$$dG = \sum_1^r \mu_j dN_j = \left(\sum_1^r \nu_j \mu_j \right) d\tilde{N}$$

Onde:

$$\frac{dG}{d\tilde{N}} = \sum_1^r \nu_j \mu_j$$

No equilíbrio, $\frac{dG}{d\tilde{N}}$ desaparece (mas a temperatura que deriva deste termo, não) de modo que na vizinhança, a equação 2 se torna:

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_1^r \nu_j \mu_j \right)_{P, N_1, N_2, \dots}$$

$$\frac{dH}{d\tilde{N}}$$

Onde $\frac{dH}{d\tilde{N}}$ é chamado de CALOR DE REAÇÃO: é o calor absorvido por unidade de reação na vizinhança do estado de equilíbrio, sendo positivo para reações endotérmicas e negativo para reações exotérmicas.

A entalpia: o Processo de Estrangulamento ou Joule-Thomson:

Para um sistema composto em interação com um reservatório de pressão, o estado de equilíbrio minimiza a entalpia sobre os múltiplos estados de pressão constante. A representação de entalpia seria apropriada para processos que se passam em cilindros e pistões isolados e adiabáticos sujeitos a pressão ambiente externa. Estas situações de experimentos não são muito comuns, no entanto, existem adaptações de representações para entalpia.

$$dH = TdS + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$$

Para um sistema fechado com paredes impermeáveis e um reservatório de pressão $dH = dQ$ (onde P, N_1, N_2, \dots são constantes).

Esta relação é analogamente comparada a :

$$dU = dQ \text{ (onde } V, N_1, N_2, \dots \text{ são constantes).}$$

Como o aquecimento é feito tão frequentemente quando o sistema mantém-se a uma pressão constante pela atmosfera ambiente, a entalpia é geralmente útil em relação a transferência de calor.

Para ilustrar a importância da entalpia como um “potencial de calor”, supõe-se um sistema com pressão constante e volume mudando de V_1 para V_f . Deseja-se encontrar o calor absorvido pelo sistema. Como a pressão é constante o fluxo de calor é igual a mudança de entalpia:

$$Q_{1 \rightarrow f} = \int dQ = H_f - H_1$$

Pela equação fundamental:

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

Então:

$$V = \frac{\partial H}{\partial P} = V(S, P, N)$$

Eliminando a entropia:

$$Q_{1 \rightarrow f} = H(V_f, P, N) - H(V_1, P, N)$$

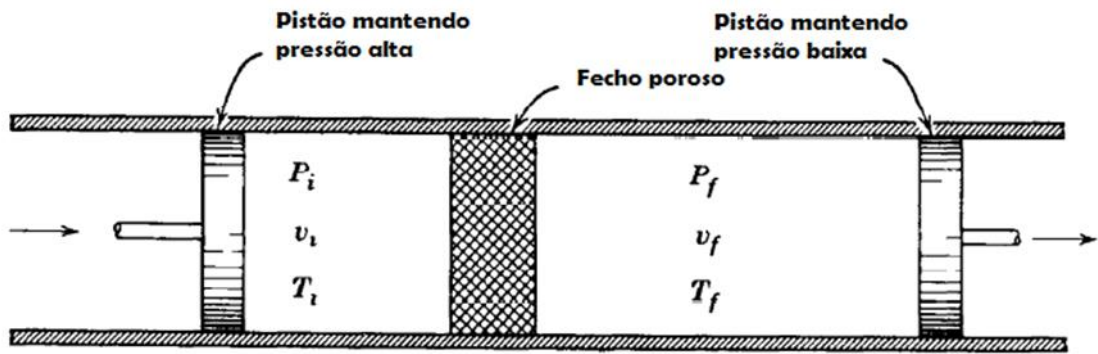


FIGURA 1

Um processo de grande importância prática, no qual uma representação de entalpia é muito conveniente, é o chamado Joule-Thomson ou “estrangulamento”. Muito usado no resfriamento e liquefação de gases, este processo consiste em um gás que é forçado a passar por um local de fecho poroso (FIG.2). Ao realizar a passagem ele vai de uma região de alta pressão para uma região de baixa pressão. Originalmente, o fecho poroso ou “válvula de estrangulamento” era um pedaço de algodão posicionado dentro de um tubo. Em um experimento feito em laboratório apropriado o tampão utilizado é feito de fibra de vidro e em práticas industriais ele é, geralmente, uma cerâmica porosa que localiza-se na terminação de um tubo (FIG.3). O processo pode ser contínuo na utilização de uma bomba mecânica que retira o gás da região de baixa pressão e retorna-o para a região de alta pressão (FIG.3). Dependendo das condições desenvolvidas em determinado momento, o gás é resfriado ou esquentado na passagem pela válvula de estrangulamento.

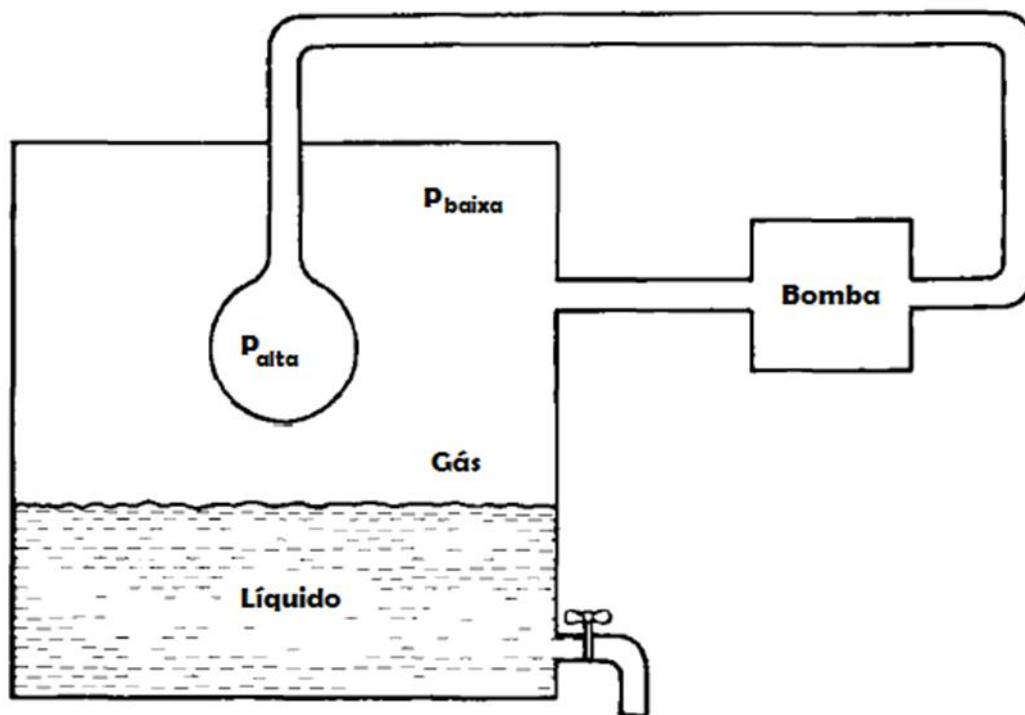


FIGURA 2

Para gases reais e a pressão tanto final quanto a inicial dadas, a mudança de temperatura é positiva para uma temperatura determinada e é negativa para temperaturas inferiores. A temperatura para a qual o processo muda de aquecimento para resfriamento é a chamada

temperatura de inversão . Ela depende do gás observado e das pressões inicial e final. Com um propósito de resfriamento efetivo no processo Joule-Thomson, o gás utilizado deve ser pré resfriado para uma temperatura abaixo da respectiva temperatura de inversão.

Para mostrar que o processo de estrangulamento ocorre com a entalpia constante considerou-se um mol de um gás dentro do processo. O pistão que empurra esta quantidade de gás pelo tampão faz um trabalho P_1V_1 , no qual V_1 é o volume molar de gás no lado de alta pressão. Com a penetração do gás pelo fecho é feito um trabalho no pistão para manter a pressão baixa P_f , este trabalho equivale a P_fV_f . Com isso, a conservação de energia determina a energia final molar do gás. Isto é a energia molar inicial mais o trabalho realizado no gás, P_1V_1 , menos o trabalho realizado pelo gás P_fV_f .

$$u_f = u_1 + P_1V_1 - P_fV_f$$

ou

$$u_f + P_fV_f = u_1 + P_1V_1$$

Que pode ser escrito por meio da entalpia molar h como:

$$h_f = h_i$$

Embora se conclua que a entalpia é constante, a afirmação correta é que a entalpia inicial equivale a entalpia final. Não existe nada implícito sobre a entalpia durante o processo.

A curva isentálpica do nitrogênio é utilizada como exemplo na figura 4.

A temperatura e pressão inicial em um processo de estrangulamento determina uma isentálpica particular. A pressão final determina então um ponto na mesma isentálpica que é a temperatura final.

As isentálpicas na figura 4 são côncavas com uma máxima. Se a temperatura e a pressão inicial estão a esquerda da máxima, o processo de Joule-Thomson resfria o gás. Se a temperatura inicial está a direita do ponto de máxima uma pequena queda de pressão esquenta o gás (Embora uma grande queda de pressão possa ultrapassar o ponto máximo e terminar com um resfriamento ou aquecimento do gás). O ponto máximo de uma isentálpica pode portanto determinar a temperatura de inversão, nesta temperatura uma pequena mudança de pressão nem resfria e nem esquenta o gás.

A curva de Inversão destacada no gráfico é o traçado da temperatura de inversão em função da pressão e foi obtida conectando os pontos de máxima das isentálpicas. Outra curva com papel importante na figura é a curva de equilíbrio líquido gás. Pontos abaixo da curva estão na fase líquida e acima estão na fase gasosa. Esta curva de coexistência acaba no ponto crítico, nesta região de pontos as fases líquida e gasosa não são distinguidas.

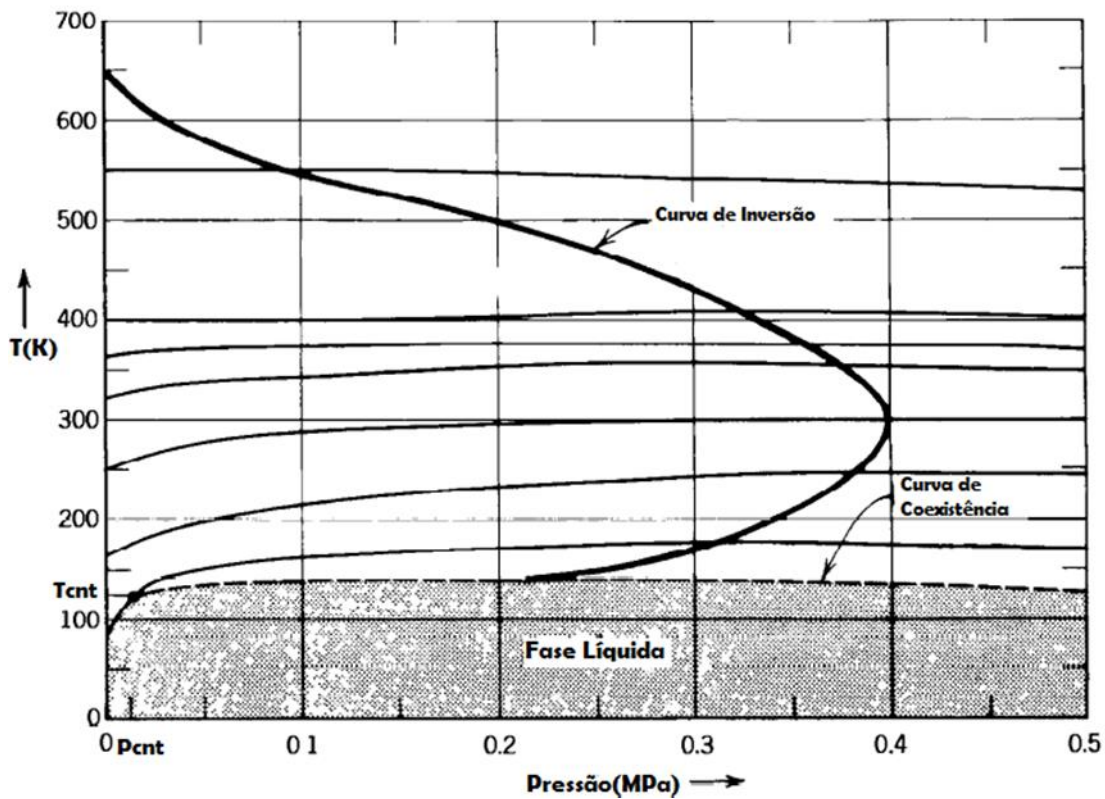


FIGURA 3

Se a mudança de pressão em um processo de estrangulamento é pequena pode-se afirmar:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H, N_1, N_2} dP$$

A derivada pode ser expressada em termos de quantidades mensuráveis padrões (c_p, α, κ_T),

$$dT = - \left[\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)} \right] dP$$

No entanto, $dH = TdS + VdP$, então:

$$dT = - \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V}{T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_P} dP$$

O denominador é Nc_p . A derivada de $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$ é igual a $-\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ que equivale a $-V\alpha$

$$dT = \frac{v}{c_p} (T\alpha - 1) dP$$

Esta é a equação fundamental do efeito Joule-Thomson. Quando a mudança de pressão dP é negativa, o sinal de dT é o oposto do sinal do resultado da subtração dentro do parênteses. Por isso, se $T\alpha > 1$, uma pequena queda de pressão resfria o gás. A temperatura de inversão é determinada por :

$$\alpha T_{\text{inversão}} = 1$$

Em um gás ideal o coeficiente de expansão térmica α é igual a $(1/T)$, assim não existe mudança de temperatura em uma expansão Joule-Thomson. Todos os gases se aproximam de comportamento ideal em uma temperatura alta e pressão baixa ou moderada, sua isentálpica correspondente é "lisa".

Entalpia de formação-Compilação de dados empíricos:

A princípio, dados termodinâmicos seriam mais sucintos e convenientes se compilados em tabelas do potencial de Gibbs como função da temperatura, pressão e composição. Essa tabela forneceria a equação fundamental na representação mais conveniente para o experimentalismo.

Na prática, é comum compilar dados de entalpia, volume e entropia em função da temperatura, de onde o potencial molar de Gibbs pode ser obtido.

Diferenças na entalpia molar de dois estados de um sistema podem ser calculadas pela integral: $dh = \frac{dQ}{N} + v dP$. dQ , assim como P e v , podem ser calculados no caminho da integral.

A escala de entalpia de dois estados de um sistema, como a energia ou qualquer outro potencial termodinâmico é arbitrária. Para a compilação dos dados, a escala de entalpia é feita definindo como zero a entalpia molar em sua forma mais estável na CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão: 25°C e 10⁵Pa).

A entalpia que segue essa escala é chamada de entalpia de formação.

Para explicar o estado mais estável citado acima, iremos pegar um exemplo, o oxigênio. Como na CNTP o oxigênio molecular (O₂) é mais estável do que o oxigênio atômico (O), definimos o potencial do oxigênio molecular como zero na escala de entalpia de formação. Isso é feito com todas as espécies químicas elementares.

Se um mol de carbono e um mol de O₂ formarem um mol de CO₂, em uma reação sob a CNTP, a reação emitirá 393KJ de calor. Então a entalpia de formação do CO₂ é -393KJ/mol. A entalpia de formação do CO₂ em qualquer outra temperatura pode ser obtida pela integração da expressão: $dh = \frac{dQ}{N} + v dP$.

A entalpia padrão de formação, correspondente ao potencial molar de Gibbs e a entropia molar são tabelados com uma grande amplitude de valores para as variáveis. Tabelas de propriedades termodinâmicas de um material particular são bem grandes se as amplitudes das variáveis independentes temperatura e pressão forem grandes.

Princípios de Máximo para Funções de Massieu:

Cada transformada de Legendre da energia é mínima para valores constantes das variáveis (intensivas) da transformada, devido ao fato da energia ser mínima para entropia constante na

representação em energia. Do mesmo modo, na representação de entropia essa é máxima para energia constante e daí cada transformada de entropia é máxima para valores constantes das variáveis intensivas.

Duas das funções comuns de Massieu tem princípios de máximo de fácil desenvolvimento, pois estas funções estão relacionadas diretamente com os potenciais antes apresentados. Vamos mostrar como chegar aos princípios nesses dois casos citados. Para a primeira, temos:

$$S \left[\frac{1}{T} \right] = - \frac{F}{T}$$

Como F é mínimo à temperatura constante, o lado esquerdo da equação é máximo. Para a segunda temos:

$$S \left[\frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right] = - \frac{G}{T}$$

G é mínimo à pressão e temperatura constantes, o lado esquerdo da equação é novamente máximo.

Para a terceira função ($S[\frac{P}{T}]$), estamos preocupados com um sistema em contato com um reservatório que mantém constante P/T e faz 1/T variar. É prontamente reconhecido que tal reservatório é mais uma ficção matemática do que um dispositivo fisicamente prático, e o princípio do extremo para a função é correspondentemente artificial.

Pergunta:

As transformações de Legendre permitem a definição dos potenciais termodinâmicos como Helmholtz e Gibbs. Os princípios de extremo para essas funções oriundas de transformadas são iguais aos outros ou sofrem efeitos das transformações?

Grupo:

Guilherme Rezende Bessa Ferreira

Mateus Gheorghe de Castro Ribeiro

Lucas Barbosa Meneguelli

Pedro Henrique Souza Calderano

Lucas Ventura Carvalho de Araujo

Tales Humberto de Aquino Boratto