



Universidade Federal de Juiz de Fora – Campus Juiz de Fora

Seminário de Termodinâmica, Capítulo 5

Formulações Alternativas e Transformada de Legendre

Bruno Silva Ferreira Mentes

Eduardo Ravaglia Campos Queiroz

Enrico Aquino

Jorge Edson Bastos dos Santos

Mateus Grassano Lattari

Rafael Moreira Guedes

Wemerson Salvador Victor



1 – O PRINCÍPIO DA MÍNIMA ENERGIA

O Princípio da Máxima Entropia é termodinamicamente equivalente ao Princípio da Mínima Energia. O primeiro diz que “O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno não restrito é tal que maximiza a entropia para um dado valor da energia interna total”, já o segundo diz que “O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno não restrito é tal que minimiza a energia para um dado valor da entropia total”.

Uma prova informal de tal princípio é imaginarmos um sistema isolado com entropia inicial S_1 (de valor máximo) e energia interna inicial U_1 (de valor não-mínimo). Ao retirar uma quantidade x de energia sob forma de trabalho, a entropia não será alterada e a energia do sistema diminuirá, chegando aos valores S_1 e U_2 ($U_2 < U_1$). Ao colocar a quantidade x de energia retirada novamente no sistema, mas sob forma de calor, a entropia aumentará ($dQ = TdS$) e a energia interna voltará ao mesmo valor do sistema inicial, chegando aos valores S_2 ($S_2 > S_1$) e U_1 . Mas esse resultado é incoerente, pois foi afirmado que S_1 era máximo. No anexo A deste relatório, consta a prova formal deste princípio partindo da afirmação que S_1 é máximo e chegando na conclusão que a entropia tem de ser mínima (demonstrado no quadro durante a apresentação) e partindo da afirmação que a energia U_1 é mínima e chegando na conclusão que a entropia é máxima (atividade para a turma). No anexo B, foi demonstrado o equilíbrio térmico entre dois sistemas usando ambos os princípios.

2 – PRINCÍPIO DE LEGENDRE

Nas representações de energia e entropia, as variáveis independentes são sempre as extensivas e os parâmetros intensivos são conceitos derivados. Nas práticas de laboratório em termodinâmica, onde é mais fácil controlar as variáveis intensivas do que as extensivas (instrumentos para a medição da entropia não existem, ao contrário da temperatura). Considere as equações $u(s, v) = Av^{-2} \exp(s/R)$, $\psi(s, P) = u - (-Pv) = Av^{-2} \exp(s/R) + Pv$, usando $\partial u / \partial v = -P$, achamos $P = 2u/v$, $v = (2A \exp(s/R) / P)^{1/3}$, e depois $\psi(s, P) = 3/2 P^{2/3} (2A)^{1/3} \exp(s/3R)$, $(\partial \psi / \partial P) = v$,

Por que usamos o termo $(-Pv)$ como forma de eliminar a variável v ? Usando as equações $du = T ds - P dv$, $\psi = u + Pv$. $\rightarrow d\psi = du + P dv + v dP = T ds + v dP$

Concluimos que se temos uma função $Y(X_1, X_2, \dots)$ onde $F_j = (\partial Y / \partial X_j) X_k$, se quisermos escrever em termos da variável FK , usamos $\psi(X_1, X_2, \dots, FK, \dots) = Y(X_1, X_2, \dots) - FK X_k$,

. Resta saber se essa função é representativa de sistemas termodinâmicos da mesma forma que a função Y . Podemos passar da representação na energia para a da entropia, havendo uma reescrita do princípio para a nova variável. Na transformação de Legendre, há uma alteração na função termodinâmica e no princípio que a ela corresponde. Definimos a função potencial de Helmholtz a partir da substituição da entropia pela temperatura na equação fundamental para a energia livre.

$$F = U - T S, \text{ temos } dF = dU - T dS - S dT = -S dT - P dV + \mu dN$$



O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno não restringido em um sistema em contato diatérmico com um reservatório térmico minimiza o potencial de Helmholtz sobre o conjunto de estados para os quais $T = T_r$, sendo T_r a temperatura do reservatório

3 – OS POTENCIAIS TERMODINÂMICOS

Os potenciais termodinâmicos podem então ser definidos em termos de qual escolha fazemos para a troca da(s) variável(is) extensiva(s) pela(s) intensiva(s) correspondentes. Note que devemos sempre trocar as variáveis extensivas pelas intensivas correspondentes, ou seja, $S \leftrightarrow T$, $V \leftrightarrow P$, $N_j \leftrightarrow \mu_j$. Isto pode ser visto a partir dos desenvolvimentos anteriores, uma vez que estamos sempre procurando alterar a forma do termo diferencial $l_j d e_j$ (l_j é variável intensiva, e_j é variável extensiva), de modo que sempre devemos incluir o termo $-l_j d e_j$ de modo a obter a diferencial $-(e_j d l_j + l_j d e_j)$ e assim passar de $l_j d e_j$ para $-e_j d l_j$.

3.1 Representação de Energia:

(a) A energia livre de Helmholtz: substituição em $U [S,V,N]$ de S por T , dando $H [T,V,N]$; (b) A entalpia: substituição em $U [S,V,N]$ de V por P , dando $F [S,P,N]$; (c) A energia livre de Gibbs: substituição em $U [S,V,N]$ de S por T e V por P , dando $G [T,P,N]$;

3.2 Representação de Entropia:

(a) A função de Massieu na temperatura: substituição em $S [U,V,N]$ de U por $1/T$, dando $MU [1/T,V,N]$; (b) A função de Massieu na pressão: substituição em $S [U,V,N]$ de V por P/T , dando $MV [U,P/T,N]$; (c) A função de Massieu na pressão e na temperatura: substituição em $S [U,V,N]$ de U por $1/T$ e de V por P/T , dando $MUV [1/T,P/T,N]$;