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 equaçãoa 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:

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

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 μ. 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 μ. 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 $\frac{1}{\mathrm{T}}$ 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 a propriedades termodinâmicas do sistema em consideração.

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

Dessa equação seguem três equações de estado:

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

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 estáintimamente ligado ao princípio de máxima entropia, ou seja, quando a energia ficou distribuída em um maior número de elementosque 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

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

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 varáveis intensivas T e p

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

Considerando a forma diferencial das equações de estado:

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

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

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:

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

Isso corresponde à mudança das variáveis independentes (S,V,N)→(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:

$$H(p) = U(V) + pV \tag{10}$$

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:

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \tag{11}$$

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

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

**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) →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 = TΔS = 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:

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

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:

$$\Phi = U - TS - \mu N \tag{18}$$

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:

$$d\Phi = dU - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu \tag{19}$$

$$d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu \tag{20}$$

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

## 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:

$$S(U,V,N) = Ns(u,v) \tag{22}$$

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

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u} \frac{p}{T} = \frac{\partial s}{\partial v}$$

(23)

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

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv \tag{24}$$

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

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

- 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:

$$U(S,V,N) = Nu(s,v) \tag{26}$$

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

$$T = \frac{\partial u}{\partial v} \qquad p = \frac{\partial u}{\partial v} \tag{27}$$

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

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \tag{28}$$

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

$$u = u_0 + \int\{T\,du + p\,dv\} \tag{29}$$

- 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:

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

Dessa relação, obtemos:

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

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

$$df = -sdT - pdV \tag{32}$$

- 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:

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

Dessa relação, obtemos:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_p \qquad v = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s \tag{34}$$

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

$$dh = Tds + vdp \tag{35}$$

- 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:

$$G(T,p,N) = Ng(T,p) \tag{36}$$

Dessa relação, obtemos:

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

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

$$dg = -sdT + vdp \tag{38}$$

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:

$$d\mu = -sdT + vdp \tag{39}$$

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

$$\Phi(T,V,\mu) = V\emptyset(T,\mu) \tag{40}$$

Dessa relação, obtemos:

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

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:

$$d\emptyset = -\bar{s}dT - \bar{p}\,d\mu \tag{42}$$

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

$$d\emptyset = -dp \tag{43}$$

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.