

# Potenciais termodinâmicos e Transformadas de Legendre

## Termodinâmica Química

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

### 1 O princípio da minimização da energia é equivalente ao princípio da maximização da entropia.

O princípio da entropia máxima que emerge dos quatro postulados nos permite lidar com todos problemas da termodinâmica de equilíbrio, mas nem sempre é conveniente. A entropia é função da energia interna, do volume e da quantidade de matéria,  $S = S(U, V, N)$ , mas  $U$ ,  $V$  e  $N$  são parâmetros termodinâmicos difíceis de controlar. Uma das saídas, como vimos em aulas anteriores, é lidar com quantidades molares como  $s = s(u, v)$ , onde  $s$ ,  $u$ ,  $v$  são a entropia, energia interna e volume molares. Algumas dessas variáveis podem ser difíceis de lidar experimentalmente:  $U$  não se mede diretamente, por exemplo. Nessas situações, devemos ter diversos formalismos que permitam lidar com os problemas da Termodinâmica da forma mais simples o possível.

A questão de diferentes formalismos não é um problema exclusivo da Termodinâmica. Na mecânica, por exemplo, as equações de movimento de um sistema de partículas são definidas pela Segunda Lei de Newton:

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}, \quad (1)$$

onde  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{F}_i$  e  $m_i$  respectivamente são a posição, a força e a massa de uma partícula  $i$ , mas tal formalismo frequentemente não é a melhor forma para resolver problemas. Para problemas mais complexos que envolvem sistemas de coordenadas mais complexos, frequentemente se utiliza o **Princípio da Ação Estacionária** (também chamado de “princípio da menor ação”) em que as equações de movimento são aquelas em que a integral abaixo é estacionária:

$$\delta S = 0 \iff \delta \int_{t_i}^{t_f} [K(\{\mathbf{q}_i\}, \{\mathbf{v}_i\}, t) - V(\{\mathbf{q}_i\}, \{\mathbf{v}_i\}, t)] dt = 0. \quad (2)$$

$S$  é chamado de **ação**,  $K$  é a energia cinética e  $V$  é a energia potencial.  $\mathbf{q}_i$  e  $\mathbf{v}_i$  correspondem à posição e a velocidade da  $i$ -ésima partícula. A resolução da Eq. (2) leva à famosa equação de Euler-Lagrange do cálculo de variações:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{v}_i} \quad (3)$$

onde  $\mathcal{L}$  é chamada de Lagrangiana e é igual ao termo entre colchetes da equação (2), ou seja, à diferença entre a energia cinética e a potencial,  $\mathcal{L} = K - V$ . Observe que se a energia cinética for independente da posição e a energia potencial for independente da velocidade, a segunda lei de Newton emerge naturalmente da equação (3), lembrando que  $\mathbf{F}_i = -\vec{\nabla} V(\mathbf{r}_i)$  e  $K_i = m_i \mathbf{v}_i^2 / 2$ .

De forma análoga, na termodinâmica a representação da entropia não é ideal para todos os casos e precisamos usar outras representações. Em primeira vista, somos tentados a usar a representação da energia, que sabemos ser equivalente à representação da entropia. De fato, se representarmos a superfície da função  $S = S(U, X_1, X_2)$ , é possível identificar prontamente a superfície  $U = U(S, X_1, X_2)$ , onde  $X_i$  são o volume e a quantidade de matéria (Fig. (1)). A equivalên-

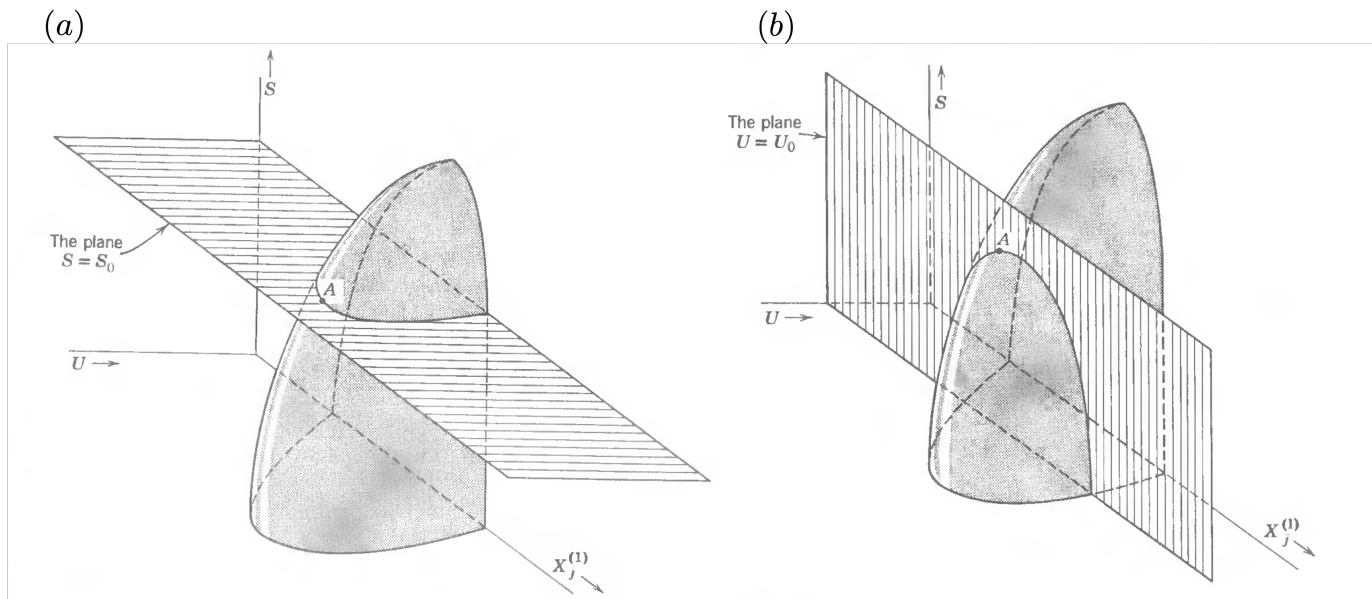


Figura 1: Superfícies definidas por  $S = S(U, \{X_i\})$  e  $U = U(S, \{X_i\})$ . Observe em (a) que dada uma superfície isoentrópica no espaço, o ponto de equilíbrio é aquele que minimiza a energia. Em (b), dada uma superfície isoenergética, o ponto de equilíbrio é aquele em que a entropia é maximizada.

cia entre as duas representações é imediatamente notável na Fig. (1): a superfície definida por  $U = U(S, V, N)$  é apenas a superfície definida por  $S = S(U, V, N)$  vista de outra perspectiva. Note que os pontos de equilíbrio podem ser definidos tanto em termos da energia mínima ou da entropia máxima a depender da perspectiva (Fig. (1)), assim:

**Princípio da entropia máxima:** O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno não-restrito é aquele que maximiza a entropia para dado valor da energia interna total.

**Princípio da energia mínima:** O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno não-restrito é aquele que minimiza a energia interna para dado valor da entropia total.

Vamos assumir o princípio da entropia máxima, onde:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \text{ e } \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0. \quad (4)$$

Para simplificar a notação,  $X$  representa um parâmetro extensivo  $X_j$  qualquer. Assume-se implicitamente que todos os demais  $X$  – volume ou quantidade de matéria de componentes – são constantes. Eqs. (4) sintetiza o princípio da maximização da entropia: o estado de equilíbrio é definido por um máximo da entropia. Considere agora, uma variável intensiva  $P$  derivada de  $U$  com relação a um parâmetro extensivo  $X$ :

$$P \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \quad (5)$$

No equilíbrio, vimos que  $(\partial S/\partial X)_U = 0$ , então  $P = 0$ . Podemos concluir que  $U$  também tem um extremo, apenas precisamos confirmar que se trata de um mínimo. Para isso, verificamos a

concavidade, dada pela segunda derivada de  $U$ :

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S \quad (6)$$

Considerando  $P$  uma função de  $U$  e de  $X$  e sabendo que, neste caso,  $dP = (\partial P/\partial U)_X dU + (\partial P/\partial X)_U dX$ :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S + \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U. \quad (7)$$

No equilíbrio,  $(\partial U/\partial X)_S = 0$ , logo:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_X P + \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U = \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U \quad (8)$$

e da razão na Eq. (5), nós sabemos que:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U = \frac{\partial}{\partial X} \left[ -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} \right]_U = -\frac{\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}}{\frac{\partial S}{\partial U}} + \frac{\partial S}{\partial X} \frac{\frac{\partial^2 S}{\partial X \partial U}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^2}. \quad (9)$$

No equilíbrio,  $\partial S/\partial X = 0$ , logo:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = -T \frac{\partial^2 S}{\partial X^2}. \quad (10)$$

Como  $(\partial^2 S/\partial X^2)_U < 0 \implies (\partial^2 U/\partial X^2)_S > 0$ , significando que a energia interna deve ser mínima no equilíbrio.

## 2 Transformadas de Legendre

O princípio da minimização da energia e da maximização da entropia não são as únicas formulações possíveis do princípio universal que rege os estados de equilíbrio. Conforme mencionado na seção anterior, tanto a energia quanto a entropia são funções de variáveis difíceis de serem controladas experimentalmente – controlar a energia interna e a entropia exigiria esforços hercúleos e tantálicos. Como parâmetros como pressão ( $p$ ) e temperatura ( $T$ ) são mais fáceis de serem controlados experimentalmente devido à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, podemos procurar outras funções termodinâmicas que possam descrever completamente a termodinâmica de um sistema por meio dessas variáveis. Isso é feito com as transformadas de Legendre.

Considere uma equação fundamental da forma:

$$Y = Y(X_0, X_1, \dots, X_t). \quad (11)$$

Nós desejamos encontrar um método em que as derivadas:

$$P_k \equiv \frac{\partial Y}{\partial X_k} \quad (12)$$

possam ser consideradas variáveis independentes **sem perda de nenhuma informação termodinâmica** da equação fundamental dada pela Eq. (11). Isso é feito por meio da **transformada de Legendre**. Considerando um caso matematicamente simples:

$$Y = Y(X) \quad (13)$$

temos que a relação fundamental é graficamente representada por uma curva em um espaço  $XY$  e a derivada  $P$  é a inclinação dessa curva. Nós vimos em aulas passadas que simplesmente escrever  $Y = Y(P)$  implicaria em perda de informação termodinâmica. A solução desse problema é simples: da mesma forma que podemos descrever uma curva como uma sequência de pontos definida por  $Y = Y(X)$ , podemos definir essa mesma curva pelo seu envelope de retas tangentes (Fig. (2)(a)). Assim, da mesma forma que cada ponto nessa curva pode ser descrito por um ponto  $(X, Y)$ , cada linha em um plano é descrita por um intercepto  $\psi$  e uma inclinação  $P$  (Fig. (2)(b)). Assim, a

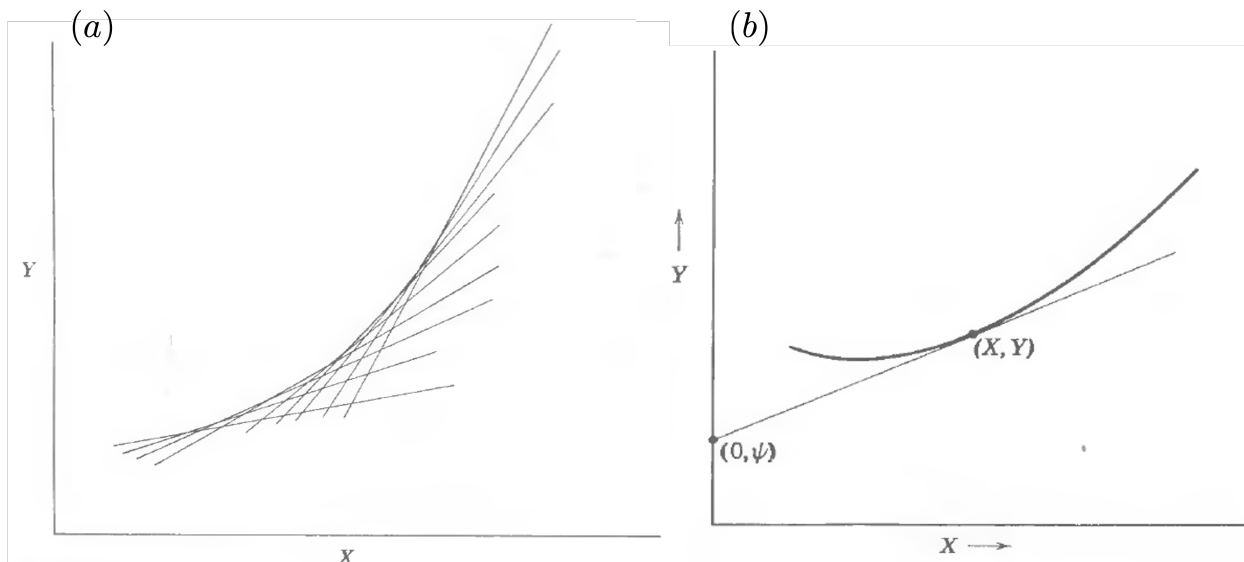


Figura 2: Curva descrita por  $Y = Y(X)$ . Em (a) vemos que um envelope de retas tangentes descreve a curva da mesma forma que uma sequência de pontos. Em (b) é possível ver que a tangente em um ponto  $(X, Y)$  é descrita por um intercepto e uma inclinação  $(\psi, P)$ .

relação  $\psi = \psi(P)$  é completamente equivalente a  $Y = Y(X)$ . Se  $Y = Y(X)$  é chamada de equação fundamental na representação de  $Y$ ,  $\psi = \psi(P)$  é a equação fundamental na representação de  $\psi$ . Para encontrar a transformada, basta lembrar da definição da inclinação de uma reta:

$$P = \frac{Y - \psi}{X - 0}, \quad (14)$$

então:

$$\psi = Y - PX. \quad (15)$$

Assim, se  $Y = Y(X)$ , ao calcular a derivada encontramos

$$P = P(X). \quad (16)$$

Se eliminarmos  $X$  e  $Y$  por meio da substituição das Eqs. (15) e (16) na equação fundamental  $Y = Y(X)$ , encontramos a transformada de Legendre. Vamos considerar a energia interna  $U = U(S, V)$ . Se eu quiser eliminar o volume preciso, inicialmente calcular a derivada com relação ao volume:

$$-p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (17)$$

Assim:

$$\psi = U + pV. \quad (18)$$

A equação (18) é uma função que já conhecemos bem, a **entalpia**,  $H = U + pV$ , que é uma função da entropia, da pressão e da quantidade de matéria,  $H = H(S, p, N)$ . Podemos entender porque  $S$ ,  $p$  e  $N$  são as variáveis naturais de  $H$  a partir da diferencial de  $U = U(S, V, N)$ :

$$dU = TdS - pdV + \mu dN. \quad (19)$$

Queremos eliminar  $V$  como a variável independente, logo temos que nos atentar ao termo  $-pdV$ . Sabemos da regra das derivadas que  $d(pV) = pdV + Vdp$ , portanto:

$$pdV = d(pV) - Vdp. \quad (20)$$

Substituindo na equação (19):

$$\begin{aligned} dU &= TdS - d(pV) + Vdp + \mu dN \implies \\ dU + d(pV) &= TdS + Vdp + \mu dN \implies \\ d(U + pV) &= TdS + Vdp + \mu dN \implies \\ dH &= TdS + Vdp + \mu dN, \end{aligned} \quad (21)$$

de onde podemos ver que as derivadas da entalpia são:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p &= T \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S &= V. \end{aligned} \quad (22)$$

A entalpia é uma transformada de Legendre da energia interna e, por isso, também pode ser denotada por  $H = U[p]$ . Outras transformadas de Legendre são muito importantes na Termodinâmica. Se, ao invés de remover a dependência quanto ao volume, quisermos remover a dependência com relação à entropia:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad (23)$$

portanto, temos uma transformada de Legendre  $U[T]$  tal que:

$$U[T] = U - TS. \quad (24)$$

$U[T]$  é chamada de energia livre de Helmholtz,  $A$ . Sabendo que  $d(TS) = SdT + TdS$ , a diferencial total de  $A$  é dada por:

$$\begin{aligned} dU &= d(TS) - SdT - pdV + \mu dN \implies \\ dU - d(TS) &= -SdT - pdV + \mu dN \implies \\ d(U - TS) &= -SdT - pdV + \mu dN \implies \\ dA &= -SdT - pdV + \mu dN. \end{aligned} \quad (25)$$

Note que é mais fácil controlar  $T$  e  $V$  do que  $S$  e  $V$ . A energia de Helmholtz é extremamente importante no estudo da termodinâmica de sistemas cujo volume é controlado ao longo de um experimento. A famosa energia livre de Gibbs ( $G$ ) pode ser encontrada a partir da energia de Helmholtz ( $A$ ) ou da entalpia ( $H$ ). Basta remover a dependência com relação à pressão:

$$G = U[T, p] = H[T] = A[p] = U - TS + PV. \quad (26)$$

A energia livre de Gibbs é uma função cujas variáveis naturais são  $G = G(T, p, N)$  e como condições de laboratório frequentemente são de pressão e temperatura constantes, é a função termodinâmica mais usada por químicos. Não é possível fazer uma terceira transformada de Legendre sobre a energia livre de Gibbs:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p}. \quad (27)$$

Seguindo a lógica:

$$G[\mu] = U[T, p, \mu] = U - TS + PV - \mu N. \quad (28)$$

Sabemos, pela relação de Euler para a energia interna que  $U = TS - PV + \mu N$ , portanto

$$G[\mu] = U[T, p, \mu] = 0. \quad (29)$$

### 3 Forças e potenciais termodinâmicos, variáveis conjugadas.

É interessante observar que uma pequena variação na energia, entalpia ou energias livres é resultante da ação de uma força e um deslocamento. Chamamos de **forças termodinâmicas** as derivadas de grandezas como a energia e da entalpia. Pressão, temperatura e volume são forças ou gradientes dessas funções termodinâmicas –  $U$ ,  $H$ ,  $A$  e  $G$  – que chamamos de **potenciais termodinâmicos**. A analogia com a mecânica é direta: o movimento de um sistema ocorre de acordo com as forças que agem sobre ele, na termodinâmica uma transformação segue a direção dada por essas forças termodinâmicas. O calor, que se deve a energia guardada em modos “invisíveis”, flui quando há diferença de temperatura; um pistão se move de acordo com uma diferença de pressão. Uma força e seu deslocamento associado são chamados de **variáveis conjugadas**: a pressão é conjugada ao volume, a temperatura é conjugada à entropia e o potencial químico é conjugado à quantidade de matéria.

Da mesma forma que acontece na termodinâmica, a transformada de Legendre tem aplicação na mudança de representação em outras áreas da Física. A lagrangiana mencionada no início desta aula é uma função das velocidades e das posições das partículas de um sistema mecânico:

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\mathbf{q}, \mathbf{v}) \quad (30)$$

e representa o equivalente de uma equação fundamental na mecânica, carregando em si toda a informação de um sistema físico e determinando, por meio do princípio da ação estacionária, a trajetória física de um sistema.  $\mathcal{L}$ , como vimos, é a diferença entre a energia cinética e a potencial do sistema e não tem uma interpretação física imediata. Sabendo que o momentum ( $\mathbf{p}$ ) é a derivada da lagrangiana com relação à velocidade  $\mathbf{v}$ :

$$\mathbf{p} \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{v}} \quad (31)$$

Se quisermos usar o momentum ao invés da velocidade – algo desejável quando lidamos com sistemas cuja massa varia, por exemplo – fazemos a transformada de Legendre da lagrangiana:

$$(-\mathcal{H}) = \mathcal{L}(\mathbf{q}, \mathbf{v}) - \mathbf{p}\mathbf{v}, \quad (32)$$

onde  $\mathcal{H}$  é a função hamiltoniana do sistema, que normalmente é interpretada como a sua energia e que está relacionada ao operador Hamiltoniano da Mecânica Quântica.