

CÁLCULOS DE VARIACÃO DE ENTROPIA (ΔS)

a) Processo isotérmico ($T = \text{const}$) em

estado 1 e 2 do SISTEMA

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dq_x = \frac{q_x}{T}$$

É o calor trocado reversivelmente dividido pela temperatura T

MUDANÇA (TRANSIÇÃO) DE FASES (ocorre a T e P const.)

SÓLIDO \rightarrow LÍQUIDO \rightarrow GAS (VAPOR)

CALOR TROCADO PRESSÃO CONSTANTE $q_p = \Delta H_{mf}$

ASSIM

$$\Delta \bar{S}_{mf} = \frac{\Delta \bar{H}_{mf}}{T_{mf}}$$

b) Variação de entropia com a temperatura ($P = \text{const}$)
sistema fechado termelástico

$$dq_x = dH = C_p dT$$

Assim entre dois estados de T_1 e T_2

$$\Delta \bar{S} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{C}_p}{T} dT$$

C) VARIAÇÕES DE ENTROPIA NO AQUECIMENTO

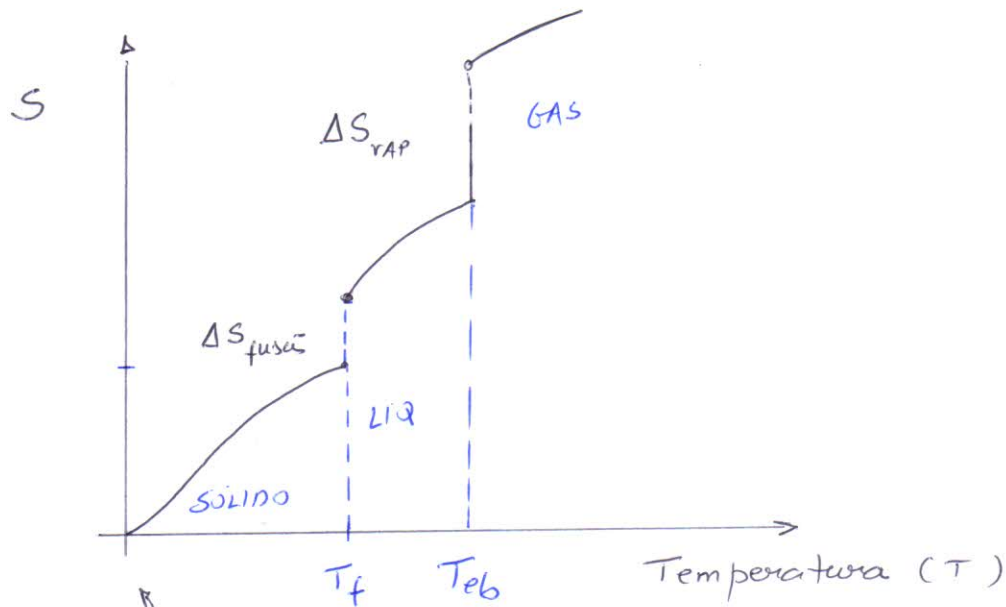
A (P = CONSTANTE) DE UMA SUBSTÂNCIA PURA

ΔS (CONTRIBUIÇÕES DE VARIAÇÕES EM T E DAS MUDANÇAS DE FASE)

$$\Delta \bar{S} = \bar{S}(T) - \bar{S}(T_0)$$

$$\bar{S}(T) = \bar{S}(T_0) + \int_{T_0}^{T_f} \frac{\bar{C}_p(s)}{T} dT + \left(\frac{\Delta \bar{H}_f}{T_f} \right)$$

$$+ \int_{T_f}^{T_{eb}} \frac{C_p(l)}{T} dT + \left(\frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{T} \right) + \int_{T_{eb}}^T \frac{C_p(g)}{T} dT$$



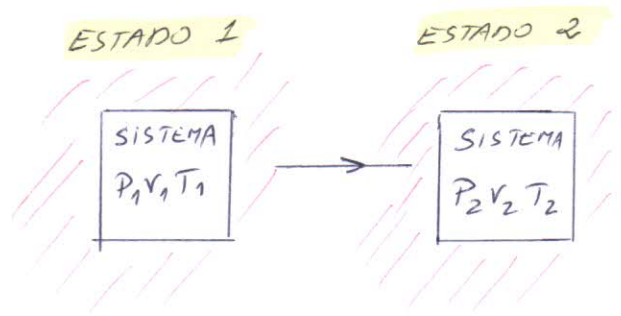
3ª LEI DA TERMODINÂMICA: Sólido perfeito "CRISTAL"

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

VARIAÇÃO DE ENTROPIA (SISTEMA PVT)

TERMOELÁSTICO

SISTEMA FECHADO



SITUAÇÃO: Sistema simples
COM TRANSFORMAÇÃO REVERSÍVEL

Questão Como calcular $\Delta S(T, V)$ ou $\Delta S(T, P)$

COMBINAÇÃO DA PRIMEIRA E SEGUNDA LEI DA
TERMODINÂMICA

TRANSFORMAÇÃO REVERSÍVEL

$$du = dq_{rev} - p dv \quad ds = \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$du = T ds - p dv$$

$$\text{ou } ds = \frac{du}{T} + \left(\frac{p}{T}\right) dv$$

COMO $T, P, V > 0 \Rightarrow$ ENTROPIA AUMENTA COM
AUMENTO DA ENERGIA INTERNA (u) E DO VOLUME

$$u = u(T, v)$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv = C_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

Assim:

$$ds = \frac{C_v}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] dv$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad \text{RELAÇÕES DE MAXWELL}$$

$$ds = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$$

θ : coeficiente de tensão

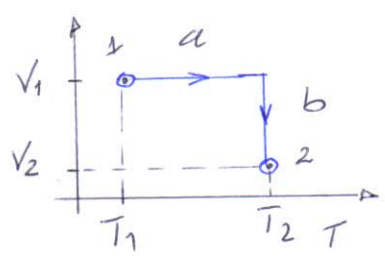
$$ds = \frac{C_v}{T} dT + \theta dv$$

Como C_v e $\theta > 0$
 S aumenta com T e v

ou

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{C_v}{T} dT + \int_1^2 \theta dv \quad (\text{INTEGRALS DE LINHA})$$

Como S é FUNÇÃO DE ESTADO, ΔS é INDEPENDENTE do caminho. Escolhendo



$$\Delta S = (\Delta S)_a + (\Delta S)_b$$

$v = v_1 \quad T = T_2$

$$(\Delta S)_a = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT$$

$$(\Delta S)_b = \int_{v_1}^{v_2} \theta dv$$

De forma análoga $H(T, P)$

5

$$ds = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

mas $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V$ $\alpha \equiv$ coeficiente de dilatações.

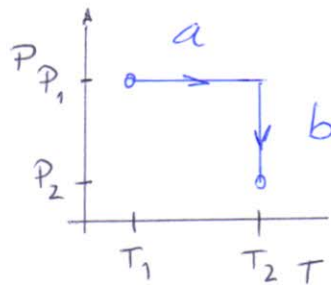
$$ds = \frac{C_P}{T} dT - \alpha V dP$$

Como C_P e $\alpha V > 0$
 S aumenta com T e
diminui com P

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{C_P}{T} dT - \int_1^2 \alpha V dP \quad \left(\begin{array}{l} \text{INTEGRAIS} \\ \text{DE LINHA} \end{array} \right)$$

ESCOLHEMOS UM CAMINHO INICIALMENTE A $P = \text{CONST} = P_1$
E DEPOIS A $T = \text{CONST} = T_2$ TEMOS

$$\Delta S = (\Delta S)_a + (\Delta S)_b$$



$$(\Delta S)_a = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$$

$$P = \text{CONST} = P_1$$

$$(\Delta S)_b = - \int_{P_1}^{P_2} \alpha V dP$$

$$T = \text{CONST} = T_2$$

CONCLUSÃO Conhecendo-se as capacidades térmicas da substância (C_v ou C_p) em função de T e a equações de estado (da qual avaliamos θ e α ou de funções tabeladas) podemos calcular ΔS entre dois estados

APLICAÇÃO SISTEMA OU SUBSTÂNCIA \equiv GÁS IDEAL

Eq. de estado $P = \frac{nRT}{V}$ C_p e C_v CONST.

$\theta = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$ $C_v = \text{CONST.}$

$$\Delta S = C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (I)$$

CONCLUSÃO
GÁS IDEAL
ENTROPIA AUMENTA LOGARITMICAMENTE COM T E V

No caso de variações de T e P

$\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$ $C_p = \text{CONST}$

$$\Delta S = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - nR \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (II)$$

ENTROPIA AUMENTA COM T MAS DIMINUI COM P NA FORMA LOGARÍTMICA.

EQUIVALÊNCIA DAS EQS (I) e (II)

7

PARA GÁS IDEAL

$$C_p - C_v = nR \quad (a)$$

e entre dois estados P_1, T_1, V_1 e P_2, T_2, V_2

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (b)$$

Assim: substituindo (a) e (b) em II temos

$$\Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (II)$$

$$\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{P_1}{P_2}\right)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{V_2/V_1}$

$$\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (I)$$

RELAÇÃO ENTRE C_p e C_v

Sistema termoelástico

$$du = dq + dw = dq - p dv$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv = C_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

Assim

$$dq = C_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + p dv$$

derivando em relação a T ($P \equiv \text{const.}$)

$$\left(\frac{dq}{dT}\right)_p = C_p = C_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + P \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

ou

$$C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \right] \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

por (1) e (7) $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P$

$$C_p - C_v = T \theta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p ; \theta = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{\alpha}{\beta}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \alpha V$$

$$C_p - C_v = T V \alpha \theta$$

COEFICIENTES TÉRMICOS PARA UM

SISTEMA DVT CUM EQ DE ESTADO

C_p = Capacidade térmica à pressão constante

C_v = Capacidade térmica à volume constante

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

EQ DE ESTADO $f(V, P, T) = 0$

COEFICIENTES INTENSIVOS $(\alpha, \beta, \theta) \geq 0$

COEFICIENTE DE DILATAÇÃO α UNIDADE

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad K^{-1}$$

COEFICIENTE DE COMPRESSÃO β

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad atm^{-1}$$

COEFICIENTE TENSÃO θ

$$\theta = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad atm K^{-1}$$

RELAÇÃO CÍCLICA $\frac{\alpha}{\beta} = \theta$