

## Revisão

1ª Lei da Termodinâmica

$$dU = dQ - dW$$

2ª Lei da Termodinâmica

$$dS_{\text{univ}} = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \geq 0$$

&gt; processos irreversíveis

= processos reversíveis

3ª Lei da Termodinâmica

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

(só valores positivos)

Gás ideal

$$PV = nRT$$

$$dW = PdV$$

$$dU = ncvdT$$

T.E.E.

$$U = \frac{\nu}{2} nRT$$

 $\nu = \text{graus de liberdade}$ 

$$c_v = \frac{\nu}{2} R$$

$$c_p = c_v + R$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

Processos quase-estáticos: isotérmico, isobárico, isocórico e adiabático (reversíveis)  
 Processo expansão livre (irreversível)

## Exercícios (Tipler)

55) Ambiente: congelador  $-10^\circ\text{C}$ Sistema: 50g água  $T_0 = 0^\circ\text{C}$  líquida $T_f = -10^\circ\text{C}$  sólida

$$L_f = 3,34 \times 10^5 \text{ J/kg}$$

$$c_v = 4,19 \text{ J/kg}\cdot\text{K} \quad (\text{água})$$

líquida  
água

(1)

sólida  
água

(2)

sólida  
água

$$(1) \Delta S_1 = \frac{Q}{T} = -\frac{mL}{T}$$

273K

273K

263K

$$m = 50\text{g} = 50 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

 $T = \text{const}$  $T \text{ varia}$ 

$$\Delta S_1 = -\frac{50 \times 10^{-3} \times 3,34 \times 10^5}{273} = -61,17 \text{ J/K}$$

$$(2) dS = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{m c_v dT}{T}$$

$$\Delta S_2 = m c_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 50 \times 10^{-3} \times 4,19 \ln\left(\frac{263}{273}\right) = -0,078 \text{ J/K}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -61,18 \text{ J/K}$$

Congelador:  $Q = mL + mc_v \Delta T = 50 \times 10^{-3} (3,34 \times 10^5 + 4,19 \times 10)$

$$Q = \frac{50}{1000} (334000 + 41,9) = \frac{50 \times 334042}{1000} = 16702 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{cong}} = \frac{Q}{T} = \frac{16702}{263} = 63,5 \text{ J/K}$$

$$W_{\text{pedida}} = T \Delta S_{\text{univ}}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{cong}} = -61,18 + 63,5 = 2,3 \text{ J/K} > 0$$

Este processo é irreversível.

Vamos agora reverter este processo:  $\boxed{\text{Sólido}} \rightarrow \boxed{\text{Sólido}} \rightarrow \boxed{\text{Líquido}}$

$$\Delta S_{\text{sist}} = ? \quad \Delta S_{\text{univ}} = ?$$

$$263\text{K} \quad 273\text{K} \quad 273\text{K}$$

geladeira a 273K

$$\Delta S_{\text{sist}} = \frac{mL}{T_f} + mc_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = \frac{50 \times 10^{-3} \times 3,34 \times 10^5}{273} + 50 \times 10^{-3} \times 4,19 \ln\left(\frac{273}{263}\right)$$

$$\Delta S_{\text{sist}} = 61,18 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{gel}} = \frac{Q}{T} = \frac{-mL + mc_v \Delta T}{T_f} = \frac{-16702 \text{ J}}{273 \text{ K}} = -61,18 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{gel}} = 61,18 - 61,18 = 0$$

É um processo irreversível com variação de entropia muito pequena que devido aos arredondamentos deu o zero.

56)  $n = 2 \text{ mol}$  gás ideal  $T = 400 \text{ K}$   $V_0 = 40 \text{ L} \Rightarrow V_f = 80 \text{ L}$ .  
expansão (quase-estática) isotérmica

a)  $\Delta S_{\text{gas}}$

b)  $\Delta S_{\text{univ}}$

reversível  $\Delta S_{\text{univ}} = 0$

isotérmico  $T = \text{const}$   $\Delta S_{\text{gas}} = \frac{Q}{T} = nR \ln(2) = 2 \times 8,3 \ln(2) = 11,5 \text{ J/K}$

$$\Delta U = 0 \xrightarrow{\text{isotérmico}} Q = W$$

$$W = \int_{V_0}^{V_f} P dV = nRT \int_{V_0}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_0}\right)$$

$$\Delta S_{\text{gas}} = 11,5 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = -11,5 \text{ J/K}$$

S T Q Q S S D

\_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

57) Ciclo 6 processo quase-estáticos  $W_{total} = 100J$

(1)  $Q_1 = +300J$  reservatório  $T_1 = 300K$   $\Delta S_1 = ?$

(2) adiabático  $Q_2 = 0$   $300K \rightarrow 400K$   $\Delta S_2 = 0$

(3)  $Q_3 = +200J$  reservatório  $T_2 = 400K$   $\Delta S_3 = ?$

(4) adiabático  $Q_4 = 0$   $400K \rightarrow T_3$   $\Delta S_4 = 0$

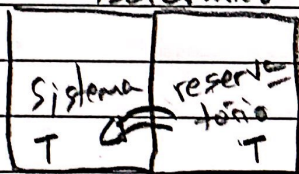
(5)  $Q_5$  reservatório  $T_3$   $\Delta S_5 = ?$

(6) adiabático  $Q_6 = 0$   $T_3 \rightarrow 300K$   $\Delta S_6 = 0$

a)  $\Delta S = ?$  (b)  $T_3$

a)  $\Delta S = 0$  porque em um ciclo, ou seja, estado termodinâmico inicial é igual ao final e entropia é uma função de estado.

$\Delta S_{isot} = nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$  não temos informações de V



$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$\Delta S_1 = \frac{300}{300} = 1 J/K$$

$$\Delta S_5 = \frac{Q_5}{T_3}$$

$$\Delta S_3 = \frac{200}{400} = 0,5 J/K$$

$$\Delta S = \sum \Delta S_i = 1 + 0 + 0,5 + 0 + \frac{Q_5}{T_3} + 0 = 0 \therefore \frac{Q_5}{T_3} = -1,5$$

Ciclo  $\Delta U = 0 \xrightarrow{1^{o\text{ lei}}} W_{total} = \sum Q_i \Rightarrow 100 = 300 + 0 + 200 + 0 + Q_5 + 0$

$$100 = 500 + Q_5 \therefore Q_5 = -400 J \Rightarrow \frac{-400}{T_3} = -1,5$$

$$T_3 = \frac{400}{1,5} = 266,7 K$$

$$\boxed{\text{a) } \Delta S = 0 \quad \text{b) } T_3 = 266,7 K}$$