

\* Vamos voltar um pouco para discutir o conceito de entropia.

\* Vimos que para um ciclo de Carnot reversível:

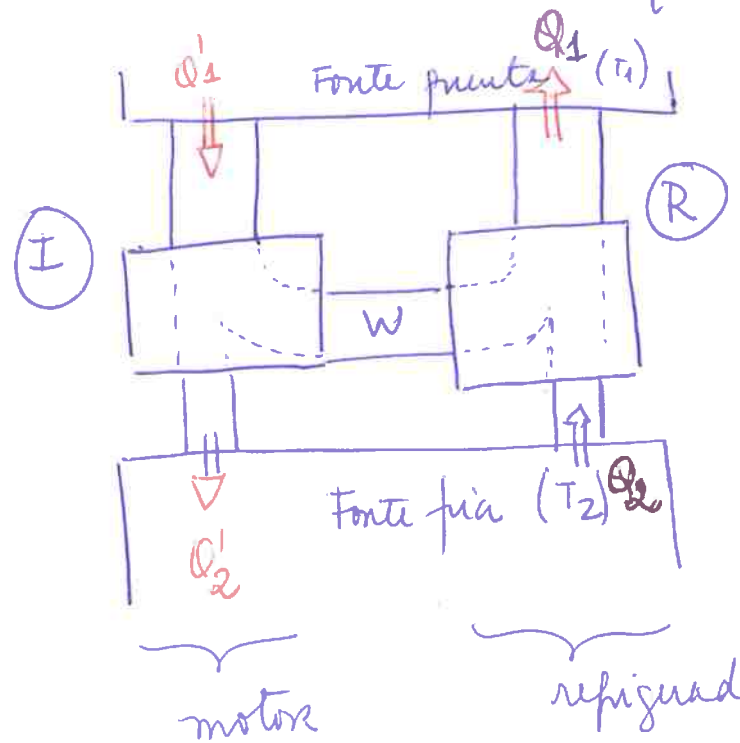
$$\eta_R = \frac{W}{Q_1} \quad e \quad W = Q_1 - Q_2$$

$$\eta_R = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

\* Teorema de Clausius que para o ciclo de Carnot reversível

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \sum \frac{Q}{T} = 0$$

\* Vamos supor que  $\eta_I > \eta_R$



Vamos supor  $Q_1 > Q'_1$   
Resultados transferir calor de fonte fria para a fonte quente.

$$Q'_1 < Q_1 \text{ ou } Q_1 - W = Q_2$$

$$\text{Como } W = Q'_1 - Q'_2$$

$$Q_1 + Q'_2 - Q'_1 = Q_2$$

$$Q_1 - Q'_1 = Q_2 - Q'_2 > 0$$

$$\eta_I = 1 - \frac{Q'_2}{Q'_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_R$$

$\eta_I \leq \eta_R$  (Carnot) Viola Clausius  $Q_2 > Q'_2$

$$\eta_R = 1 - \frac{T_2}{T_1} \text{ nos pode ser } 1 \text{ pois } \textcircled{142}$$

teríamos  $T_2 = 0$  ( $\bar{n}$  é possível)

3ª Lei da Termodinâmica

\* Se queremos um processo cíclico que parte e volta para a condição inicial

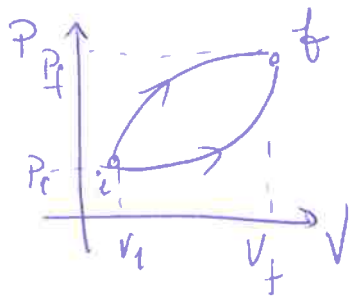
Reversível  $\oint \frac{d'Q}{T} = 0$   $\left[ \begin{array}{l} \oint \frac{d'Q}{T} = 0 \\ \oint \frac{d'Q}{T} = 0 \end{array} \right.$

Irreversível

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

nos é função de estado.

\* Entropia e processos reversíveis



i e f são dois estados de equilíbrio termodinâmico  
pode-se passar de  $i \rightarrow f$  por diferentes caminhos (processos)

\* Se os caminhos forem reversíveis, as trocas de calor infinitesimais deve ser  $d'Q_R$

$$\int_i^f \frac{d'Q_R}{T} \equiv \text{mesmo valor independente route do caminho que liga } \underline{i} \text{ a } \underline{f}.$$

ciclo fechado

\* Temos uma função de estado

$$\int_i^f \frac{d'Q}{T} = S_f - S_i \quad \left. \begin{array}{l} S \equiv \text{entropia} \\ [S] = \text{J/K} \end{array} \right\}$$

\* Se a variação for infinitesimal

$$\boxed{dS = \frac{d'Q_R}{T}}$$

Formula diferencial da  
2ª Lei da Termodinâmica.

$$\boxed{dU = d'Q - d'W}$$

Formula diferencial da  
1ª Lei da Termodinâmica

\* Em um fluido  $\Rightarrow dW_R = PdV$

$$dQ'_R = dU + PdV$$

(I) Transformação adiabática reversível

$$d'Q_R = 0 \Rightarrow \Delta S = S_f - S_i = 0$$

a entropia não muda

(II) Variações de entropia numa transição de fase

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{1}{T} \int_i^f d'Q_R = \frac{\Delta Q_R}{T}$$

$L \equiv$  calor latente de transformação  $\Rightarrow Q_R = mL \Rightarrow \boxed{\Delta S = \frac{mL}{T}}$

### (III) Fluido incompressível sem dilatações

(143)

"A temperatura do fluido varia de  $T_i$  para  $T_f$  a pressões e volume constantes"

$C \equiv$  capacidade térmica do sistema.

$$d'Q_R = C dT$$

$$\Delta S = S_f - S_i = C \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

$$S = C \ln T + \text{constante}$$

$C$  não varia neste intervalo de temperatura

### (IV) Entropia de um gás ideal (4 mol)

$$dS = \frac{d'Q_R}{T} = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{PdV}{T}, \text{ mas } PV = nRT$$
$$PdV + VdP = nRdT$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{(RdT - VdP)}{T}$$
$$\underline{PdV + VdP = RdT}$$

$$dS = (C_v + R) \frac{dT}{T} - \frac{VdP}{T}$$

\* Temos então que determinar:

$$S = S(V, T) \quad ; \quad S = S(P, T) \quad ; \quad S = S(P, V)$$

(a) (b) (c)

$$(a) \underline{S = S(V, T)}$$

(144)

$$ds = \frac{C_v(T)}{T} dT + R \frac{dV}{V}$$

Considérer  $C_v$  e  $C_p$   
sur nos intervalles  
de  $T_i, T_f$ .

$$S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} C_v \frac{dT}{T} + R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$S_f - S_i = C_v \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) + R \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$S(V, T) = C_v \ln T + R \ln V + \text{constante}$$

n moles  $\rightarrow$  n  $\underbrace{S(V, T)}_{1 \text{ mol}}$  } grandeur extensive,  
mais dépend de la masse.

$$(b) \underline{S = S(P, T)}$$

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{PdV}{T} = \frac{C_v dT}{T} + \frac{PdV}{T}$$

$$PV = nRT$$

$$\underline{PdV = RdT - VdP}$$

$$ds = \frac{C_v dT}{T} + \frac{RdT}{T} - \frac{VdP}{T} = (C_v + R) \frac{dT}{T} - \frac{RdT}{P}$$

$$S_f - S_i = C_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} - R \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P}$$

$$S_f - S_i = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} - R \ln \left( \frac{P_f}{P_i} \right)$$

$$S(P, T) = C_p \ln T - R \ln P + \text{constante}$$

$$(c) S = S(P, V)$$

145

$$S(P, V) = C_V \ln\left(\frac{PV}{R}\right) + R \ln V + \text{constante}$$

$$S(P, V) = C_V \ln P + C_V \ln V + R \ln V + \text{constante}'$$

$$S(P, V) = C_V \ln P + (C_V + R) \ln V + \text{constante}'$$

$$S(P, V) = C_V \ln P + C_P \ln V + \text{constante} \quad \text{função}$$

$$S(P, V) = C_V \left( \ln P + \frac{C_P}{C_V} \ln V \right) + \text{constante}$$

$$S(P, V) = C_V (\ln P + \gamma \ln V) + \text{constante}$$

$$S(P, V) = C_V (\ln P + \ln V^\gamma) + \text{constante}$$

$$S(P, V) = C_V \ln(P \cdot V^\gamma) + \text{constante}$$

processos adiabáticos reversíveis  $PV^\gamma = \text{cte}$   
isotérmicos  $\Rightarrow$  a entropia não varia

\* Variações de entropia em processos irreversíveis

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{d'Q_r}{T} \quad \text{reversível}$$

\* Se  $\Delta S$  é a mesma para  $i$  de  $i \rightarrow f$  reversivelmente ou irreversivelmente, qual é a diferença?

Vizinhana!

(i) Expansão livre (sem troca de calor!)

$$d'Q=0$$
$$d'W=0 \text{ e } dU=0$$

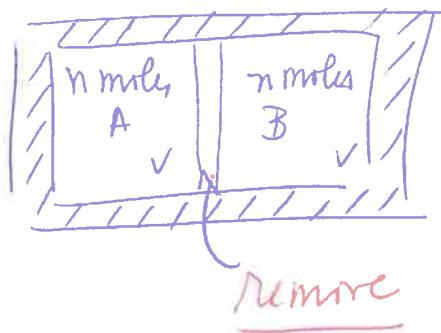
Pensar em um processo reversível para ir de  $V_i$  para  $V_f$  em que  $\Delta U=0$

Expansão isotérmica ( $T_i = T_f$ )

$$S(V, T) \Rightarrow \Delta S = S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0$$

$$\left. \begin{aligned} d'Q_R &= TdS > 0 \\ d'Q_{\text{line}} &= 0 \end{aligned} \right\} d'Q_R \neq d'Q_{\text{line}}$$

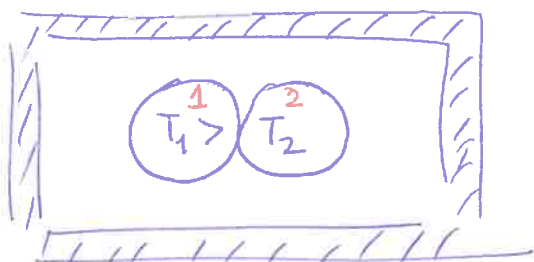
(ii) Difusão de um gás em um outro  
expansão livre



$$\Delta S = 2nR \ln 2 > 0$$

$$S(V, T) = n \underbrace{C_V \ln T}_{\substack{\text{nis} \\ \text{muda}}} + \underbrace{2n}_{2n} R \ln \underbrace{V}_{\frac{2V_i}{V_i}}$$

(iii) Condução de calor



$$dS = dS_1 + dS_2 = -\frac{d'Q_R}{T_1} + \frac{d'Q_R}{T_2}$$

$$dS = d'Q_R \left( \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) = d'Q_R \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

$$T_f = \frac{1}{2} (T_1 + T_2)$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{d'Q_R}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{d'Q_R}{T}$$

$$d'Q_R = mc dT$$

$$\Delta S = mc \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + mc \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = mc \left[ \ln \frac{T_f}{T_1} + \ln \frac{T_f}{T_2} \right] = mc \ln \left( \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \right)$$

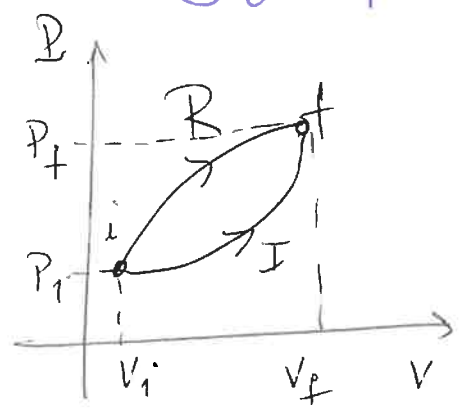
$$\Delta S = 2mc \ln \frac{T_f}{\sqrt{T_1 T_2}} = 2mc \ln \left( \frac{\frac{T_1 + T_2}{2}}{\sqrt{T_1 T_2}} \right) > 0$$

\* Principio de aumento da entropia

Clausius  $\oint_C \frac{d'Q}{T} \leq 0$  (irreversível)

C e' reversível a integral e' nula.

$$\oint_C \frac{d'Q}{T} < 0 \text{ (C e' irreversível)}$$



$$\int_i^f \frac{d'Q}{T} + \int_f^i \frac{d'Q_R}{T} = \int_i^f \frac{d'Q}{T} - \underbrace{(S_f - S_i)}_{\Delta S}$$

ciclo fechado  $-\int_i^f \frac{d'Q_R}{T} = -(S_f - S_i)$



$$\int_{(I)}^f \frac{d'Q}{T} - (S_f - S_i) < 0$$

ou mais geral

$$S_f - S_i = \Delta S \geq \int_{(I)}^f \frac{d'Q}{T} \quad \begin{matrix} > \text{irreversível} \\ = \text{reversível} \end{matrix}$$

\* Na forma diferencial  $dS \geq \frac{d'Q}{T}$  ou

$$d'Q \leq T dS$$

= só para  $d'Q_R$

Sistema isolado por paredes adiabáticas

$$\boxed{\Delta S \geq 0}$$

princípio do aumento da entropia

\* A entropia de um sistema isolado termicamente nunca pode decrescer: não se altera quando ocorrem processos reversíveis, mas aumenta quando ocorrem processos irreversíveis.

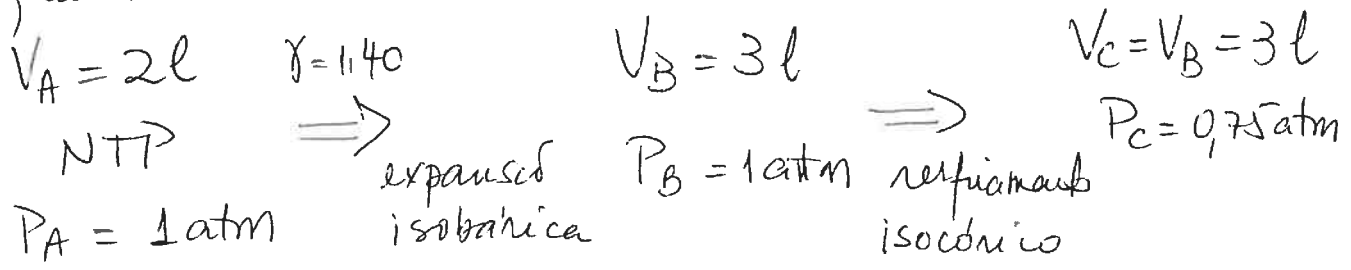
Implicação: Os processos naturais devem ocorrer no sentido em que a entropia do sistema isolado aumenta.

- \* O estado de equilíbrio de um sistema isolado é o estado de entropia máxima.
- \* O princípio do aumento da entropia é equivalente à segunda lei da termodinâmica.
- \* O aumento da entropia do universo do ponto de vista prático (processos irreversíveis) correspondem a uma dissipação de energia.

Exemplo: Moyses 10.15

Dois litros de ar ( $\gamma = 1,4$ ) nas condições normais de temperatura e pressão, sofrem uma expansão isobárica até um volume 50% maior, seguida de um resfriamento a volume constante até baixar a pressão a 0,75 atm.

De quanto varia a entropia deste sistema?

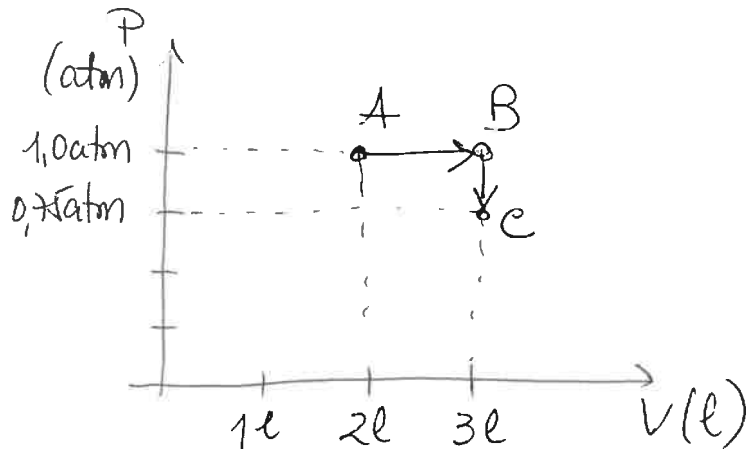


$\gamma = 1,4 \Rightarrow \gamma = \frac{7}{5}$

1 mol de ar  $\rightarrow$  22,4 l

$\frac{C_P}{R} = \frac{7}{2}$  e  $\frac{C_V}{R} = \frac{5}{2}$

$n = 0,09\text{ moles} \leftarrow 2\text{ l}$



$$T_A = \frac{P_A V_A}{nR}$$

$$T_B = \frac{P_A V_B}{nR} \Rightarrow \text{pois } P_A = P_B$$

$$T_C = \frac{P_C V_B}{nR} \Rightarrow \text{pois } V_C = V_B$$

$$dS_{AB} = \frac{dQ_{AB}}{T} = n C_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{AB} = n C_p \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) = n C_p \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$\Delta S_{AB} = 0,09 \cdot \left[ \left(\frac{7}{2}\right) \times 8,314 \right] \times \ln\left(\frac{3}{2}\right) = 1,06 \text{ J/K}$$

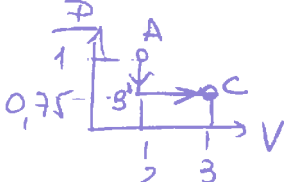
$C_p = \frac{7}{2} R$

$$dS_{BC} = \frac{dQ_{BC}}{T} = n C_v \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{BC} = n C_v \ln\left(\frac{P_C}{P_B}\right)$$

$C_v = \frac{5}{2} R$

$$\Delta S_{BC} = 0,09 \left[ \left(\frac{5}{2}\right) \times 8,314 \right] \ln\left(\frac{0,75}{1}\right) = -0,54 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{AC} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} = 1,06 - 0,54 = 0,52 \text{ J/K}$$

\* Faz o mesmo para 

A → B' → C

?

Capítulo 8

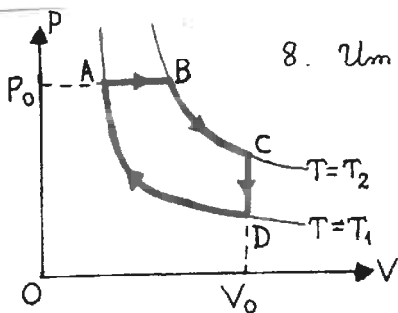
Moysés

5. Um calorímetro de alumínio de 250g contém 0,5 l de água a 20°C, inicialmente em equilíbrio. Coloca-se dentro do calorímetro um bloco de gelo de 100 g. Calcule a temperatura final do sistema. O calor específico do alumínio é 0,21 cal/g°C e o calor latente de fusão do gelo é de 80 cal/g (durante o processo de fusão, o gelo permanece a 0°C).

6. Um calorímetro de latão de 200g contém 250 g de água a 30°C, inicialmente em equilíbrio. Quando 150 g de álcool etílico a 15°C são despejadas dentro do calorímetro, a temperatura de equilíbrio atingida é de 26,3°C. O calor específico do latão é 0,09 cal/g. Calcule o calor específico do álcool etílico.

Capítulo 9

Moysés

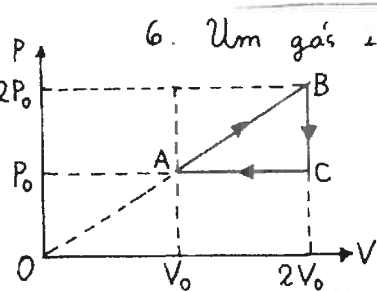


8. Um mol de um gás ideal descreve o ciclo ABCDA representado na fig. no plano (P, V), onde  $T = T_1$  e  $T = T_2$  são isotermas. Calcule o trabalho total associado ao ciclo, em função de  $P_0, V_0, T_1$  e  $T_2$ .

10. 1 l de  $H_2$  (para o qual  $\gamma = 7/5$ ), à pressão de 1 atm e temperatura de 27°C, é comprimido adiabaticamente até o volume de 0,5 l e depois resfriado, a volume constante, até voltar à pressão inicial. Finalmente, por expansão isobárica, volta à situação inicial. (a) Represente o processo no plano (P, V), indicando P (atm), V (l) e T (K) para cada vértice do diagrama. (b) Calcule o trabalho total realizado. (c) Calcule  $\Delta U$  e  $\Delta Q$  para cada etapa.

Capítulo 10

Moysés



6. Um gás ideal de coeficiente adiabático  $\gamma$  é submetido ao ciclo ABCA da fig., onde AB é um segmento de reta. (a) Calcule o rendimento. (b) Mostre que ele é menor do que o rendimento de um ciclo de Carnot operando entre as mesmas temperaturas extremas.

15. Dois litros de ar ( $\gamma = 1,4$ ), nas condições normais de temperatura e pressão, sofrem uma expansão isobárica até um volume 50% maior, seguida de um resfriamento a volume constante até baixar a pressão a 0,75 atm. De quanto varia a entropia deste sistema?