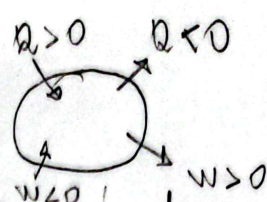
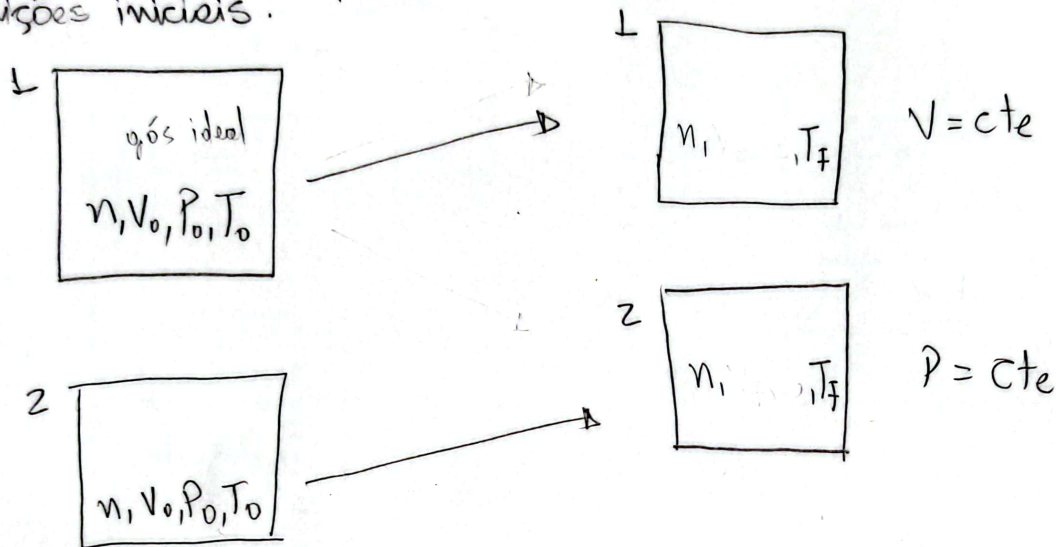


Termo - Estatística $dU = dQ - dW$



Q1. Dois recipientes com o mesmo número de mols, sofrem aumento de temperatura em dois casos; partindo das mesmas condições iniciais.



a) $\Delta U_1 = \Delta U_2$? V

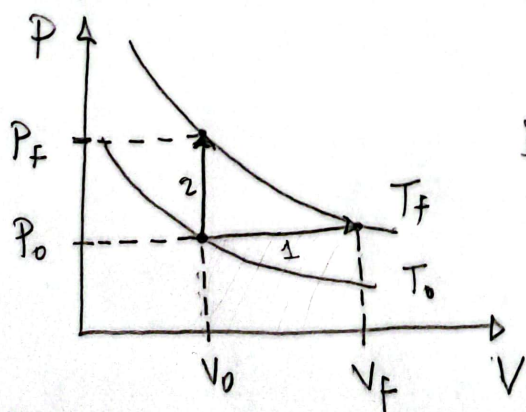
b) $\Delta U_1 \neq \Delta U_2$, pois depende do calor? F

c) $Q_1 = Q_2$? F

d) $Q_1 > Q_2$? F

e) $Q_1 < Q_2$? V

Resolução:



$U = U(n, T) \Rightarrow \Delta U_1 = \Delta U_2$

Da primeira Lei de Termodinâmica:

$dU = dQ - dW = dQ - PdV$

1: $\Delta U_1 = dQ_1 - PdV$

2: $\Delta U_2 = \Delta U_1 = dQ_2 \Rightarrow dQ_2 = dQ_1 - PdV$

Revisão de Termodinâmica

Entropia e Segunda Lei

Entropia

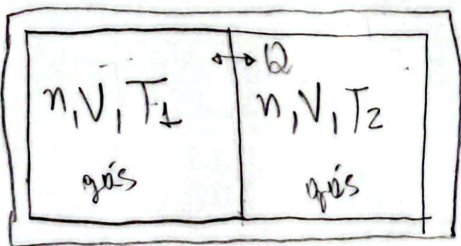
- Para um sistema a temperatura T que troca calor dQ quase esteticamente:

$$ds = \frac{dQ}{T}$$

Ex: Uma caixa contendo um gás separada em volumes iguais por uma parede que permite trocar apenas calor, com temperaturas iniciais $T_1 > T_2$. Qual a variação de entropia do sistema e da vizinhança após atingir o equilíbrio térmico?

Sistema:

$$V = \text{cte} \Rightarrow dW = 0 \Rightarrow dQ = dU$$



$$\Rightarrow ds = \frac{dU}{T}$$

para o gás ideal $dU = n c_v dT \Rightarrow ds = n c_v \frac{dT}{T}$

A2

$$\int_{s_i}^{s_f} ds = n c_v \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{s_{is}} = n c_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

No equilíbrio térmico, $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$ para os dois compartimentos. Assim:

$$\Delta S_1 = n c_v \ln \left(\frac{T_1 + T_2}{2T_1} \right) < 0$$

$$\Delta S_2 = n c_v \ln \left(\frac{T_1 + T_2}{2T_2} \right) > 0$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n c_v \ln \left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right)$$

mas $(T_1 + T_2)^2 - 4T_1 T_2 = (T_1 - T_2)^2 > 0$, logo

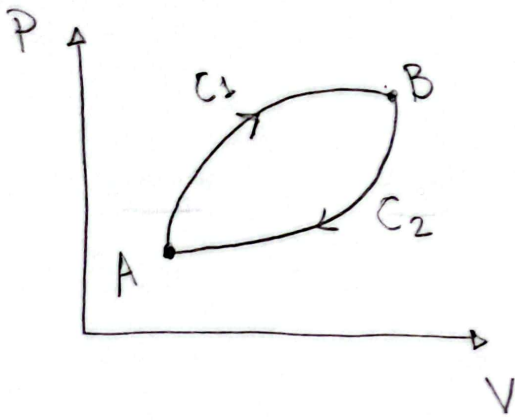
$$\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 1 \Rightarrow \Delta S_{tot} > 0$$

• Teorema de Clausius:

A variação de entropia em um ciclo (caminho termodinâmico fechado) quase estático é nula:

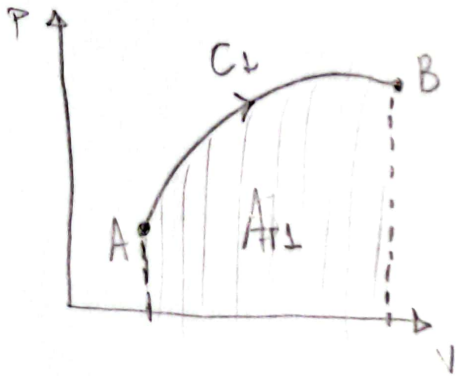
$$\oint \frac{dq}{T} = 0 \Rightarrow S \text{ é função de estado}$$

AZ

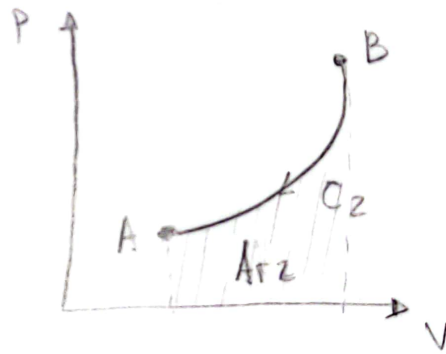


$$\int_{C_1} \frac{dQ}{T} + \int_{C_2} \frac{dQ}{T} = \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

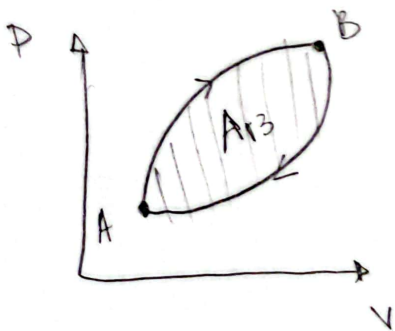
* Já no caso do trabalho termodinâmico:



$$W_1 = \int_{C_1} P dV = A_{T1}$$



$$W_2 = \int_{C_2} P dV = -A_{T2}$$



$$W_{\text{ciclo}} = \oint P dV = \int_{C_1} P dV + \int_{C_2} P dV = A_{T1} - A_{T2}$$

$$W_{\text{ciclo}} = A_{T3} \neq 0$$

A2

Partindo da primeira lei da termodinâmica e usando a definição de entropia para processos quase estáticos, tem-se:

$$dU = dQ - dW = T ds - P dV$$

Já do cálculo de funções de múltiplas variáveis, é possível escrever o diferencial de uma dada função $f(x,y)$ como:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

↳ $y = \text{cte}$ ↳ $x = \text{cte}$

Assim, sendo $U = U(S,V)$, fica:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \end{cases}$$

Da mesma forma é possível escrever, para $S = S(U, V)$,

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

$$\therefore \begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{P}{T} \end{cases} \rightarrow \text{Voltaremos a essas expressões mais adiante.}$$

* Notem que $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V^{-1}$

Entropia do gás ideal

Partindo das relações válidas para o gás ideal e aplicando a primeira lei da termodinâmica para a entropia:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV; \quad dU = n c_v dT; \quad PV = nRT$$

$$\Rightarrow dS = n c_v \frac{dT}{T} + \frac{nR}{T} \frac{dV}{V}$$

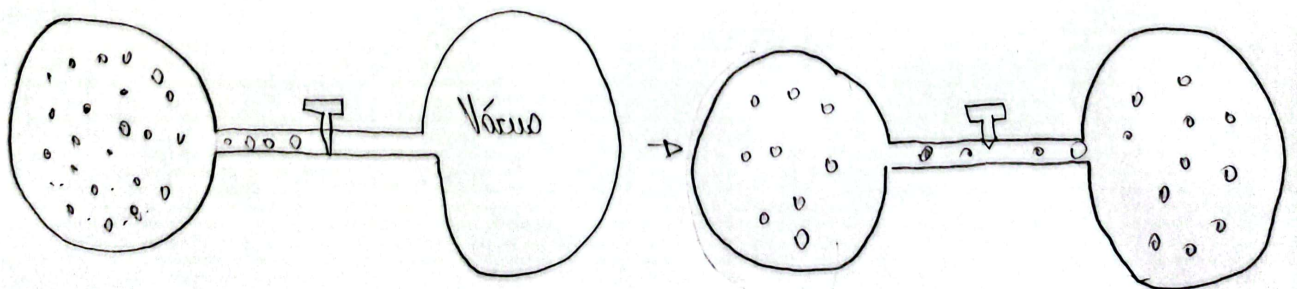
$$\Rightarrow \int_{S_A}^{S_B} dS = n C_V \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} + n R \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = n C_V \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + n R \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

↳ Isso mostra que a entropia aumenta quando o sistema aquece ou expande

■ Expansão Livre

O sistema abaixo encontra-se isolado mecânica e termicamente. Inicialmente, uma quantidade de gás ideal encontra-se em equilíbrio no compartimento da esquerda. A válvula de contenção é aberta, deixando o gás se expandir rapidamente. Após um certo tempo uma nova situação de equilíbrio é atingida, na qual o gás tem o dobro do volume inicial.



a) Calcule a variação de energia interna do gás entre as duas situações de equilíbrio.

b) Calcule a variação de entropia entre as duas situações

c) Represente a expansão livre no plano $P \times V$.

Resolução: inicial T_i, V_i, P_i, n | final $T_f, 2V_i, P_f, n$

a) $dQ = 0 \rightarrow$ isolamento térmico

$dW = 0 \rightarrow$ vácuo, sem forças resistivas

\downarrow
expansão rápida

Assim, da primeira lei:

$$dU = dQ - dW = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow T_f = T_i$$

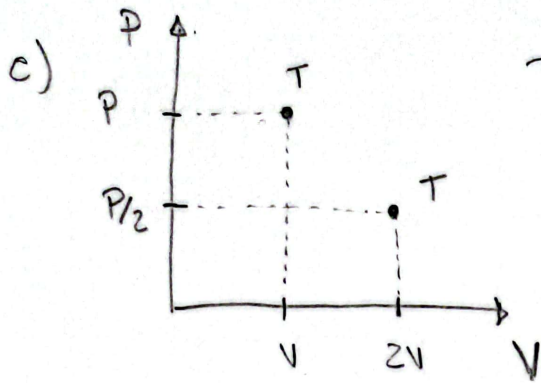
$$\text{Assim, } P_i V_i = P_f V_f \Rightarrow P_f = \frac{P_i}{2}$$

b) Este processo é irreversível, ou seja, a definição de entropia $dS = \frac{dQ}{T}$ não é válida! Mas, como entropia é uma função de estado é possível imaginar um processo reversível equivalente que leve ao mesmo estado final, como, por exemplo, uma expansão isotérmica:

$$dU = 0 = dQ - dW \Rightarrow dQ = dW = P dV = \frac{nRT}{V} dV$$

$$\Rightarrow dS = nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = nR \ln\left(\frac{2V_i}{V_i}\right) = nR \ln(2) > 0$$

A2



→ Não é possível desenhar uma isotérmica pois os valores de P, V e T não estão definidos fora do equilíbrio

Segunda Lei da Termodinâmica

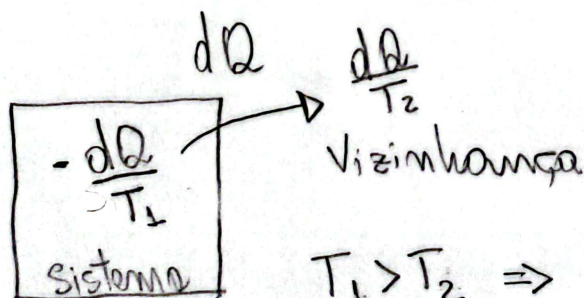
A entropia de um sistema isolado sempre aumenta ou permanece constante.

$\Delta S \geq 0$ → maximização da entropia

ou ainda $dS \geq \frac{dQ}{T}$ → Exemplo: expansão livre
 $dS > \frac{dQ}{T}$

Em um processo termodinâmico qualquer, a variação de entropia total segue a mesma relação

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} \geq 0$$



$$T_1 > T_2 \Rightarrow \frac{dQ}{T_1} < \frac{dQ}{T_2}$$

A2

■ Princípio da Irreversibilidade

- Processos reais são irreversíveis
- Apenas processos quase estáticos (ideais), $\Delta S = 0$, sendo assim reversíveis

$$\Delta S \begin{cases} > 0 \rightarrow \text{irreversível} \\ = 0 \rightarrow \text{reversível} \end{cases}$$

↳ equilíbrio de um sistema isolado é sempre o de máxima entropia.

→ Interpretação microscópica feita por Boltzmann, utilizando uma interpretação estatística de um sistema com energia U , volume V e número de partículas N , $S = S(U, V, N)$, de forma que:

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N} dU + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N} dV + \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U, V} dN$$

onde $\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U, V} \equiv \frac{-\mu}{T}$ → potencial químico