8 Relacoes de Gibbs

1a Lei: $\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W$

Num processo reversivel: $\delta Q = T\mathrm{d}S$ e $\delta W = p\mathrm{d}\cancel{V}$

$$\therefore \boxed{T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}\cancel{V}}$$

Entalpia: $H = U + p\cancel{V}$

Diferenciando: $\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}\cancel{V} + \cancel{V}\mathrm{d}p \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}U + p\mathrm{d}\cancel{V} = \mathrm{d}H - \cancel{V}\mathrm{d}p$

$$\therefore \boxed{T\mathrm{d}S = \mathrm{d}H - \cancel{V}\mathrm{d}p}$$

Por unidade de massa: $\begin{cases} T\mathrm{d}s = \mathrm{d}u + p\mathrm{d}v \\ T\mathrm{d}s = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}p \end{cases}$

As relações de Gibbs podem ser aplicadas a qualquer estado termodinâmico, mas só podem ser integradas ao longo de um processo reversível.

9 Variação de entropia para um gás ideal

Duas equações importantes:

a) $T\mathrm{d}s = \mathrm{d}u + p\mathrm{d}v; \quad \mathrm{d}u = c_v\mathrm{d}T; \quad pv = RT$

$$\mathrm{d}s = c_v\frac{\mathrm{d}T}{T} + R\frac{\mathrm{d}v}{v} \quad \Rightarrow^{\S} \quad \boxed{s_2 - s_1 = \int_1^2 c_v\frac{\mathrm{d}T}{T} + R\ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)}$$

[§]Integração assume processo reversível, mas relacionamos a variação de entropia com propriedades dos estados inicial e final, portanto podemos usar o resultado para qualquer processo.

b) $T\mathrm{d}s = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}p; \quad \mathrm{d}h = c_p\mathrm{d}T; \quad pv = RT$

$$\mathrm{d}s = c_p\frac{\mathrm{d}T}{T} - R\frac{\mathrm{d}p}{p} \quad \Rightarrow \quad \boxed{s_2 - s_1 = \int_1^2 c_p\frac{\mathrm{d}T}{T} - R\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}$$

O cálculo destas expressões dependerá de como avaliamos os calores específicos.

9.1 Calores específicos constantes

$$\begin{cases} s_2 - s_1 = c_v\ln\left(\dfrac{T_2}{T_1}\right) + R\ln\left(\dfrac{v_2}{v_1}\right) \\ \\ s_2 - s_1 = c_p\ln\left(\dfrac{T_2}{T_1}\right) - R\ln\left(\dfrac{p_2}{p_1}\right) \end{cases}$$

<u>Para processos isentrópicos</u> $(s_2 - s_1 = 0)$

Lembrando que $c_p - c_v = R, \quad \dfrac{c_p}{c_v} = k$:

$$c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{c_v} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{-R} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{R}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\frac{c_p - c_v}{c_v}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}}$$

$$c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{R}{c_p}}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{c_p - c_v}{c_p}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}}$$

Combinando as duas equações: $$\boxed{\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^k}$$

Exercício 4

Dois quilos de CO_2 são comprimidos de 120 kPa e 27 °C para 480 kPa em um volume rígido. Calcule a variação de entropia.

Exercício 5

Uma massa de ar de 0,2 kg é comprimida lentamente de 150 kPa e 40 °C para 600 kPa em um processo adiabático. Determine o volume final.

9.2 Calores específicos dados por expressões analíticas (tabela A.6)

Resolvendo novamente o exercício 4

9.3 Integrar os resultados da termodinâmica estatística, de uma temperatura de referência T_0 até uma outra temperatura T

$$s_T^0 = \int_{T_0}^{T} \frac{c_p}{T}\,\mathrm{d}T \quad \Rightarrow \quad \text{tabulada em função de } T \text{ (tabelas A.7 e A.8).}$$

$$\therefore\, s_2 - s_1 = (s_{T_2}^0 - s_{T_1}^0) - R\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

<u>Para processos isentrópicos</u> $(s_2 - s_1 = 0)$

$$\frac{p_2}{p_1} = \mathrm{e}^{\left(\dfrac{s^0_{T_2} - s^0_{T_1}}{R}\right)} = \frac{\mathrm{e}^{s^0_{T_2}/R}}{\mathrm{e}^{s^0_{T_1}/R}} = \frac{f(T_2)}{f(T_1)}$$

Definindo a pressão relativa isentrópica: $\quad p_r(T) \equiv \mathrm{e}^{s^0_T/R}$.

Temos, para um processo isentrópico: $\quad \boxed{\dfrac{p_2}{p_1} = \dfrac{p_{r_2}}{p_{r_1}}}$

Sabendo que: $\quad \dfrac{v_2}{v_1} = \dfrac{p_1}{p_2}\dfrac{T_2}{T_1}$

Podemos definir o volume relativo isentrópico: $\quad v_r(T) \equiv \dfrac{T}{p_r}$

Portanto, para um processo isentrópico: $\boxed{\dfrac{v_2}{v_1} = \dfrac{v_{r_2}}{v_{r_1}}}$

Resolvendo novamente o exercício 4

Resolvendo novamente o exercício 5

10 Variação de entropia para sólidos e líquidos

$$T\mathrm{d}s = \mathrm{d}u + \cancel{p\mathrm{d}v}^{\text{desprezível}} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}s = \frac{\mathrm{d}u}{T} = \frac{c}{T}\mathrm{d}T$$

Admitindo c constante e integrando num processo reversível:

$$s_2 - s_1 = c \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Exercício 6

Uma forma de fundição contém 25 kg de areia a 200 °C. Ela é, então, mergulhada num tanque com 50 litros de água e que inicialmente estava a 15 °C. Admitindo que a transferência de calor para o meio seja nula e que não ocorra evaporação de água, calcule a variação líquida de entropia que ocorre até que a forma e a água entrem em equilíbrio térmico. Dado: $c_{\text{areia}} = 0{,}8\,\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.