* ENTROPIA DE ALGUNS PROCESSOS

1ª LEI: $dU = \delta q + \delta w$ 2ª LEI: $dS \geq \frac{\delta q}{T}$

- **ADIABÁTICO REVERSÍVEL** $(\delta q_{rev} = 0)$

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0 \Rightarrow \boxed{dS = 0}$$ FORMA DIFERENCIAL

$$\boxed{\Delta S = 0}$$ FORMA INTEGRAL

- **ISOTÉRMICO REVERSÍVEL** $(T = cte)$

$$dU = \delta q + \delta w = 0 \Rightarrow \delta q = -\delta w \xrightarrow{\text{REV. EXP./COMP.}} \delta q_{rev} = +\,p\,dV$$

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{p\,dV}{T} = \frac{nR\,dV}{V} \longrightarrow \Delta S(i \to f) = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{nR\,dV}{V}$$

$pV = nRT \Rightarrow \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$

$$\boxed{\Delta S(i \to f) = nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)}$$ GÁS IDEAL

NOTE QUE $V\uparrow \Rightarrow \Delta S\uparrow$

- **ISOCÓRICO REVERSÍVEL** $(V = cte)$

$$C_V = \frac{\delta q_V}{dT} \Rightarrow \delta q_V = C_V\,dT \Rightarrow dS = \frac{\delta q_V}{T} = \frac{C_V\,dT}{T}$$

$$\Delta S(i \to f) = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{C_V(T)\,dT}{T} \Rightarrow \boxed{\Delta S(i \to f) = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V(T)\,dT}{T}}$$

FORMA GERAL

NO CASO PARTICULAR DE UM GÁS IDEAL, OU ΔT PEQUENO, $C_V(T) \approx C_V$

$$\boxed{\Delta S(i \to f) = C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)}$$

NOTE QUE: $T\uparrow \Rightarrow \Delta S\uparrow$

- **ISOBÁRICO REVERSÍVEL** $(p = cte)$

$$C_p = \frac{\delta q_p}{dT} \Rightarrow \delta q_p = C_p\,dT \Rightarrow dS = \frac{\delta q_p}{T} = \frac{C_p\,dT}{T}$$

$$\boxed{\Delta S(i \to f) = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p(T)\,dT}{T}}$$ FORMA GERAL

$$\boxed{\Delta S(i \to f) = C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)}$$ GÁS IDEAL, OU $T_i \approx T_f$

- **CÍCLICO**

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

$$\oint dS = \oint \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0$$

$$\oint dS > \oint \frac{\delta q_{irr}}{T} > 0$$

$$\boxed{\oint dS \geq 0}$$

INEQUAÇÃO DE CLAUSIUS

- MUDANÇAS DE FASE ($\alpha \to \beta$)

$$dS(\alpha \to \beta) = \frac{\delta q_{p}^{rev}(\alpha \to \beta)}{T^*} = \frac{dH(\alpha \to \beta)}{T^*}$$

T^*: TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO DE FASE

$$\boxed{\Delta S(\alpha \to \beta) = \frac{\Delta H(\alpha \to \beta)}{T^*}}$$

ENTROPIA EM GASES IDEAIS

→ DEPENDÊNCIA COM T E V:

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{dU + p\,dV}{T} = \frac{C_v dT + p\,dV}{T}$$

$$\Delta S(i \to f) = S(T_f, V_f) - S(T_i, V_i) = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_v(T)\,dT}{T} + \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR}{V}\,dV$$

$$\boxed{\Delta S(i \to f) = C_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)}$$

GÁS IDEAL OU $\Delta T, \Delta V$ PEQUENOS

FORMA INTEGRAL DEFINIDA

$$\boxed{\begin{aligned} S &= C_v \ln T + nR \ln V + cte \\ &= n(\bar{C}_v \ln T + R \ln V) + cte \end{aligned}}$$

IDEM

FORMA INTEGRAL INDEFINIDA (i e f NÃO ESPECIFICADOS)

→ DEPENDÊNCIA COM P E T

ORIGINALMENTE A DEPENDÊNCIA É COM V E T, MAS COM GASES IDEAIS FICA FÁCIL OBTER RELAÇÕES COM OUTRAS VARIÁVEIS. PARA UM CASO MAIS GERAL O ANTERIOR (V, T) É RECOMENDADO.

COMO VIMOS: $dS = \frac{C_v dT + p\,dV}{T}$

MAS $d(pV) = p\,dV + V\,dp = nR\,dT$

LOGO $p\,dV = nR\,dT - V\,dp$. ASSIM:

$$dS = \frac{C_v dT}{T} + \frac{p\,dV}{T} = \frac{C_v dT}{T} + \frac{nR\,dT - V\,dp}{T}$$

$$dS = \frac{n\bar{C}_v dT + nR\,dT}{T} - \frac{V\,dp}{T} = \frac{(\bar{C}_v + R)\,n\,dT}{T} - \frac{V\,dp}{T}$$

$= \bar{C}_p = C_p/n$

$pV = nRT$

$$dS = \frac{C_p dT}{T} - \frac{nR\,dp}{p} \qquad \frac{V}{T} = \frac{nR}{p}$$

$$\boxed{\Delta S(i \to f) = S(T_f, p_f) - S(T_i, p_i) = C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right)}$$

FORMA INTEGRAL DEFINIDA, GÁS IDEAL OU $\Delta T, \Delta p$ PEQUENOS

$$\boxed{S = C_p \ln T - nR \ln p + cte}$$

IDEM

FORMA INTEGRAL INDEFINIDA

→ DEPENDÊNCIA COM p E V:

DEDUZIDO ANTES:

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + cte$$

$$pV = nRT \rightarrow \ln(pV) = \ln(nR) + \ln T$$

$$\ln T = \ln(pV) - \ln(nR)$$

SUBSTITUINDO:

$$S = C_V \left[\ln(pV) - \ln(nR)\right] + nR \ln V + cte$$

$$= C_V \ln(pV) + nR \ln V \underbrace{- C_V \ln(nR) + cte}_{cte'}$$

$$= C_V \ln p + C_V \ln V + nR \ln V + cte'$$

$$= C_V \ln p + (\underbrace{C_V + nR}_{C_p}) \ln V + cte' \quad \gamma$$

$$= C_V \ln p + C_p \ln V + cte' = C_V \left[\ln p + \frac{C_p}{C_V} \ln V\right] + cte'$$

$$S = C_V \left[\ln p + \ln V^{\gamma}\right] + cte' = C_V \ln(pV^{\gamma}) + cte'$$

$$\boxed{S = C_V \ln(pV^{\gamma}) + cte'}$$

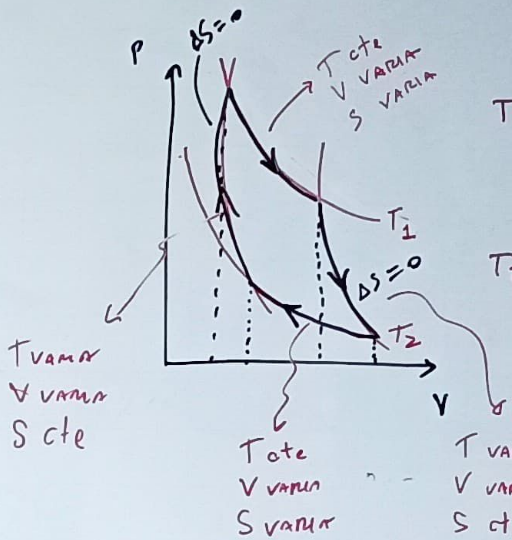
GÁS IDEAL

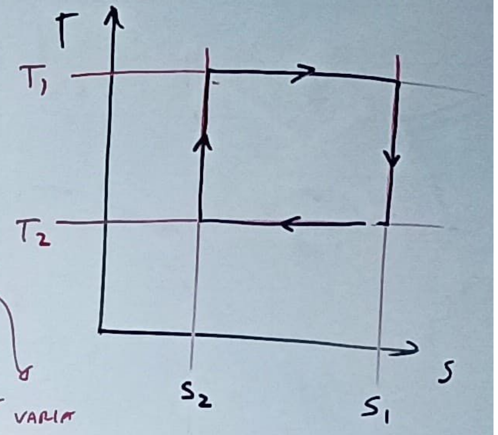
FORMA INTEGRAL INDEFINIDA

NOTE QUE PROCESSOS ADIABÁTICOS SÃO ISENTRÓPICOS ($S = cte$, $\Delta S = 0$)

• DIAGRAMA TS

— FORMA ALTERNATIVA AO DIAGRAMA pV:





EXEMPLO DO CICLO DE CARNOT