



Institute of Physics

Fluid Mechanics

Ph.D. Frédérique Grassi

L. R. XIMENES

2023

2. Fórmula da entropia $S(T)$	2	4. Entropia do gás ideal $S(p, V)$	4
3. Energia interna $U(S, V)$	3	5. Variação da entropia	7

2. Fórmula da entropia $S(T)$

Obter a forma da entropia $S(T)$ para um fluido incompressível de capacidade térmica C suposta constante entre T_0 e T . Porque a entropia depende de uma variável só?

Solução:

Para um fluido incompressível de capacidade térmica C constante, a entropia pode ser calculada usando a definição de entropia:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (1.1)$$

Onde dQ é a quantidade de calor transferida para o sistema e T é a temperatura absoluta do sistema.

Considerando uma transformação quasi-estática de uma temperatura inicial T_0 até uma temperatura final T , temos:

$$dQ = CdT \quad (1.2)$$

Substituindo na equação (1.2) em (1.1), temos:

$$dS = \frac{C}{T} dT$$

Integrando a equação acima de T_0 até T , temos:

$$\Delta S = \int_{T_0}^T \frac{C}{T'} dT' = C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

Portanto, a entropia $S(T)$ de um fluido incompressível de capacidade térmica C constante entre T_0 e T é dada por:

$$S(T) = S_0 + C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (1.3)$$

Onde S_0 é a entropia do sistema na temperatura inicial T_0 .

A entropia depende apenas da temperatura porque estamos considerando um fluido incompressível, ou seja, não há variação de volume. Nesse caso, a única variável termodinâmica que está mudando é a temperatura. Além disso, a capacidade térmica C é considerada constante, o que também implica que a entropia é uma função apenas da temperatura.

3. Energia interna $U(S, V)$

Sabemos que a energia interna de um gás ideal é função da temperatura apenas. Mas pelo que vimos na seção §1.5.3, ela também pode ser escrita como função de S e V . Derive uma expressão para $S(T, V)$ e deduza $U(S, V)$.

Solução:

Utilizando a definição de entropia, presente na eq. (1.1), podemos reescrever o calor por:

$$dQ = dU + p dV$$

através da primeira lei da termodinâmica. Temos então:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T}$$

Sabendo que para um gás ideal a energia interna pode ser escrita como sendo:

$$dU = nC_V dT \quad (1.4)$$

temos que:

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{p dV}{T}$$

A partir da equação de estado dos gases ideais:

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

portanto:

$$\begin{aligned} dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} &\Rightarrow \Delta S = nC_V \int_{T_o}^T \frac{dT'}{T'} + nR \int_{V_o}^V \frac{dV'}{V'} \\ &= nC_V \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_o} \right) \end{aligned}$$

Concluindo que a entropia pode ser escrita por:

$$S(T, V) = S_o + nC_V \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_o} \right) \quad (1.5)$$

Agora para encontrar $U(S, V)$, partimos da eq. (1.4), tal que ao integrarmos nos limites de temperatura T_o a T , temos:

$$U(T) = U(T_o) + nC_V(T - T_o)$$

Rearranjando a eq. (1.5) temos:

$$\begin{aligned} \frac{S - S_o}{nC_V} &= \ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + \frac{nR}{nC_V} \ln\left(\frac{V}{V_o}\right) = \ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + \frac{R}{C_V} \ln\left(\frac{V}{V_o}\right) \\ &= \ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + \ln\left(\frac{V}{V_o}\right)^{\frac{R}{C_V}} \end{aligned}$$

Exponenciando ficamos com:

$$\exp\left(\frac{S - S_o}{nC_V}\right) = \frac{T}{T_o} \left(\frac{V}{V_o}\right)^{\frac{R}{C_V}} \Rightarrow \frac{T}{T_o} = \exp\left(\frac{S - S_o}{nC_V}\right) \left(\frac{V_o}{V}\right)^{\frac{R}{C_V}}$$

Se supormos que $U(T_o) \equiv U_o = nC_V T_o$, acabamos com $U(T) \equiv U = nC_V T$, portanto:

$$U = nC_V \left[T_o \exp\left(\frac{S - S_o}{nC_V}\right) \left(\frac{V_o}{V}\right)^{\frac{R}{C_V}} \right]$$

Logo:

$$U(S, T) = U_o \left(\frac{V_o}{V}\right)^{\frac{R}{C_V}} \exp\left(\frac{S - S_o}{nC_V}\right) \quad (1.6)$$

4. Entropia do gás ideal $S(p, V)$

(a) Calcule $S(p, V)$ para um gás ideal. Se o sistema foi submetido a um processo adiabático reversível, verifique que a entropia não muda.

Solução:

Partindo novamente da definição de entropia, eq. (1.1), podemos usar a primeira lei da termodinâmica para escrever:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T}$$

Por ser um gás ideal, usamos novamente a eq. (1.4) juntamente com a equação de estado dos gases ideais, para obter:

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Ainda na equação de estado dos gases ideais, temos:

$$pV = nRT \Rightarrow p dV + V dp = nR dT$$

tal que podemos substituir o dT na equação:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{nC_V}{nR} \left(\frac{p dV + V dp}{T} \right) + nR \frac{dV}{V} \\ &= \frac{nC_V}{nR} \left(\frac{p dV}{T} + \frac{V dp}{T} \right) + nR \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

E mais uma vez com a equação de estado dos gases ideais:

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V} \quad \& \quad \frac{V}{T} = \frac{nR}{p}$$

Resultando então em:

$$\begin{aligned} dS &= nC_V \left(\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} \right) + nR \frac{dV}{V} \\ &= n(C_V + R) \frac{dV}{V} + nC_V \frac{dp}{p} \\ &= nC_p \frac{dV}{V} + nC_V \frac{dp}{p} \\ \frac{dS}{nC_V} &= \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} \\ &= \gamma d \ln(V) + d \ln(p) \\ &= d \ln(V)^\gamma + d \ln(p) \\ &= d \ln(pV^\gamma) \\ dS &= nC_V d \ln(pV^\gamma) \end{aligned}$$

Integrando nos limites de volume e pressão, chegamos em:

$$\Delta S = nC_V \ln \left(\frac{pV^\gamma}{p_o V_o^\gamma} \right)$$

Resultando portanto em:

$$S(p, V) = S_o + nC_V \ln \left(\frac{pV^\gamma}{p_o V_o^\gamma} \right) \quad (1.7)$$

Caso o processo seja adiabático e reversível, temos que pV^γ é constante, zerando o logaritmo, pois $p = p_o$ e $V = V_o$, resultando em $\ln(1) = 0$, portanto:

$$S(p, V) = S_o \quad (1.8)$$

ou seja, a entropia do sistema não varia.

(b) Obter $p(S, V)$. Verificar usando a forma de $U(S, V)$ do exercício anterior, que $p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$.

Solução:

Utilizando a eq. (1.7), podemos rearranjá-la para obter $p(S, V)$, ou seja:

$$\begin{aligned}
 S - S_o &= nC_V \ln \left(\frac{pV^\gamma}{p_o V_o^\gamma} \right) \\
 \frac{S - S_o}{nC_V} &= \ln \left(\frac{pV^\gamma}{p_o V_o^\gamma} \right) \\
 \exp \left(\frac{S - S_o}{nC_V} \right) &= \frac{p}{p_o} \left(\frac{V}{V_o} \right)^\gamma \\
 p_o \left(\frac{V_o}{V} \right)^\gamma \exp \left(\frac{S - S_o}{nC_V} \right) &= p
 \end{aligned}$$

Resultando portanto em:

$$p(S, V) = p_o \left(\frac{V_o}{V} \right)^\gamma \exp \left(\frac{S - S_o}{nC_V} \right) \quad (1.9)$$

Partindo agora da eq. (1.6), podemos derivá-la em relação ao volume e manter a entropia constante, de modo que:

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S &= U_o \exp \left(\frac{S - S_o}{nC_V} \right) \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{V_o}{V} \right)^{\frac{R}{C_V}} \right] \\
 &= -U_o \exp \left(\frac{S - S_o}{nC_V} \right) \frac{R}{C_V} V_o^{\frac{R}{C_V}} \frac{1}{V^{\frac{C_V+R}{C_V}}} \\
 &= -U_o \exp \left(\frac{S - S_o}{nC_V} \right) \frac{R}{C_V V_o} \left(\frac{V_o}{V} \right)^\gamma \\
 &= -nC_V T_o \exp \left(\frac{S - S_o}{nC_V} \right) \frac{R}{C_V V_o} \left(\frac{V_o}{V} \right)^\gamma \\
 &= -nR \frac{T_o}{V_o} \exp \left(\frac{S - S_o}{nC_V} \right) \left(\frac{V_o}{V} \right)^\gamma
 \end{aligned}$$

Usando a equação de estado dos gases ideais:

$$p_o V_o = nRT_o \Rightarrow \frac{T_o}{V_o} = \frac{p_o}{nR}$$

Portanto:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -p_o \left(\frac{V_o}{V} \right)^\gamma \exp \left(\frac{S - S_o}{nC_V} \right)$$

Concluindo que:

$$p(S, V) = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \quad (1.10)$$

5. Variação da entropia

Um mol de gás diatômico nas condições padrões de temperatura e pressão, dobra de volume a pressão constante e em seguida se esfria até a pressão atingir 0.75 atm a volume constante. Qual é a variação de entropia?

Solução:

Para a primeira parte do processo, podemos usar a eq. (1.7) usando $\gamma = \frac{7}{5}$:

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= nC_V \ln \left(\frac{pV_o^{\frac{7}{5}}}{p_oV_o^{\frac{7}{5}}} \right) \\ &= nC_V \ln \left[\frac{p_o(2V_o)^{\frac{7}{5}}}{p_oV_o^{\frac{7}{5}}} \right] \\ &= nC_V \ln \left(2^{\frac{7}{5}} \right)\end{aligned}$$

E para o outro processo:

$$\begin{aligned}\Delta S_2 &= nC_V \ln \left(\frac{pV_o^{\frac{7}{5}}}{p_oV_o^{\frac{7}{5}}} \right) \\ &= nC_V \ln \left(\frac{(0.75p_o)V_o^{\frac{7}{5}}}{p_oV_o^{\frac{7}{5}}} \right) \\ &= nC_V \ln(0.75)\end{aligned}$$

Somando os dois processos, temos a variação de entropia total:

$$\Delta S_{\text{tot}} = nC_V \left[\ln \left(2^{\frac{7}{5}} \right) + \ln(0.75) \right] = nC_V \ln \left(2^{\frac{7}{5}} * 0.75 \right)$$

Para determinar nC_V , temos que isso é igual $\frac{5}{2}nR$, mas como estamos tratando de 1 mol, $n = 1$ e portanto:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{5}{2}R \ln \left(2^{\frac{7}{5}} * 0.75 \right) \approx 14.1912 \text{ J/K} \quad (1.11)$$