

5.8 Entropia e energia interna

$$S = S(T, V) \rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

T, V : independent variables

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} C_V \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$C_V = C_V(T, V)$$

$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
da equação de estado

Pelo seu lado, $C_V(T, V)$ também pode ser calculado através da equação de estado:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right] = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} =$$

$$= T \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

Já vimos que a partir de $\Omega(E, V)$ podemos calcular S e a partir de aí todas as propriedades do sistema.

Então:

Quê propriedades do sistema são precisas para calcular S e logo as outras propriedades?

1. Capacidade calorífica em função de T para $V=V_2$

$$C_{V_2}(T)$$

2. Equação de estado

$$\left(\bar{x}_v = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_v} \right)$$

$$\downarrow$$
$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T \Rightarrow C_V \text{ para quaisquer outro } V.$$

$$C_V(T, V) = C_V(T, V_2) + \int_{V_2}^V \left(\frac{\partial C_V(T, V')}{\partial V} \right)_T dV'$$

$$C_V(T, V) + \text{conhecimento de } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Rightarrow dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

(eq. estado)

Integrando:

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = \underbrace{\left[S(T, V) - S(T_0, V) \right]}_{\text{Integral a } V=\text{const.}} + \underbrace{\left[S(T_0, V) - S(T_0, V_0) \right]}_{\text{Integral a } T=\text{const.}}$$

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_V(T', V)}{T'} dT' + \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial P(T_0, V')}{\partial T} \right)_V dV'$$

↳ Conhecimento da entropia

Energia interna:

$$dE = T ds - p dv$$

Expandindo dS em função de T, V

$$\hookrightarrow ds = \frac{C_V}{T} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}_{\text{eq. Maxwell}} dV \Rightarrow dE = C_V dT + \left[T \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}_{\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V} - p \right] dV$$
$$\underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_V$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

A equação de estado + a capacidade calorífica dão conhecimento da variação da energia interna!

↳ Integrando temos $E = E(T, V)$

Exemplo de este cálculo para o gás de Van der Waals:

Equação de estado: $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T$

Pressão adicional devido às forças atractivas que mantêm o gás mais comprimido.

↳ constante relacionada com o volume das moléculas (as forças repulsivas limitam o volume disponível)

$a, b = \text{ctes}$ dependentes do gás

$v = \frac{V}{g} = \text{volume molar}$

Vamos a calcular $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ ou $\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T$, com $E = \frac{E}{g}$, $v = \frac{V}{g}$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = T \cdot \frac{R}{v-b} - P = \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

A energia interna depende de V !

$$a=0 \text{ para o gás ideal} \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = 0 \rightarrow E = E(T)$$

↑
Recuperamos o resultado!

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{R}{v-b} \right) = 0 : C_v = \text{independente do volume} \Rightarrow C_v \text{ pode ser função de } T. \\ C_v = C_v(T)$$

Energia interna por mol:

$$dE = C_v(T) dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] dv$$

$$dE = C_v(T) dT + \left[T \frac{R}{v-b} - p \right] dv \Rightarrow dE = C_v(T) dT + \frac{a}{v^2} dv$$

Integrando:

$$E(T, v) - E(T_0, v_0) = \int_{T_0}^T C_v(T') dT' - a \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right)$$

↓
referência

$$E(T, v) = \int_{T_0}^T C_v(T') dT' - a \frac{1}{v} + cte$$

$$\text{Se } C_v = cte \text{ (independente de } T) \rightarrow E(T, v) = C_v \cdot T - \frac{a}{v} + cte$$

↑
A energia interna de um gás não ideal já depende de v !

Entropia por mole:

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \Rightarrow dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{v-b} \cdot dv$$

$\hookrightarrow \frac{R}{v-b}$

Integrando:

$$S(T, v) - S(T_0, v_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_v}{T'} dT' + R \ln \left(\frac{v-b}{v_0-b} \right)$$

Para:

$$C_v = \text{cte} \Rightarrow S(T, v) = C_v \ln T + R \ln(v-b) + \text{cte}$$

Gas de van der Waals: Expansão livre de Joule

$$E(T, V) \rightarrow dE = c_v(T) dT + \frac{a}{v^2} dv$$

$$\Delta E = 0 \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) dT + a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) = 0$$

$$\int_{T_1}^{T_2} c_v(T) dT = a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right)$$

Para um intervalo de temperaturas pequeno no que $c_v \approx \text{const.}$:

$$c_v(T_2 - T_1) = a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) \Rightarrow (T_2 - T_1) \approx \frac{a}{c_v} \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right)$$

$$v_2 > v_1 \text{ (expansão)} \Rightarrow \frac{1}{v_2} < \frac{1}{v_1} \Rightarrow T_2 < T_1$$

↑
A temperatura diminuiu.

↳ Forma de arrefecer um gás.

Efeito Joule-Thomson

Variação da energia interna de M: $\boxed{\Delta E = E_2 - E_1 = E(T_2, P_2) - E(T_1, P_1)}$

Que trabalho se efectua cá?

M faz trabalho: puxa a massa em contra de P_2 : $V_2 P_2$

O gas à esquerda de M: faz trabalho: puxa M para deslocá-lo por causa da pressão P_1 : $P_1 V_1$

Trabalho total: $\boxed{W_M = P_2 V_2 - P_1 V_1}$ feito pela massa de gas M.

Calor absorvido: $\boxed{Q_M = 0}$ → situação de equilíbrio (a tuberia já não absorve calor)

$$\Delta E_M + W_M - Q_M = 0$$

$$\hookrightarrow E(T_2, P_2) - E(T_1, P_1) + P_2 V_2 - P_1 V_1 = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{E(T_2, P_2) + P_2 V_2 = E(T_1, P_1) + P_1 V_1}$$

↳ Entalpia! $\Rightarrow H = E + pV$

$$\boxed{H_2(T_2, P_2) = H_1(T_1, P_1)}$$

Coefficiente de Joule-Thomson

Calcular μ em função de parâmetros fáceis de medir:

$U = \text{cte}$. Começar por: $dE = TdS - PdV$

$$dH = d(E + PV) = TdS + vdp = 0 \quad \mu = \text{cte}$$

\uparrow
 $d(PV) = PdV + vdp$

$$dS_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \Rightarrow T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + vdp = 0$$

em função de T, P

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + v\right] dP = 0 \quad (\mu = \text{cte})$$

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P$$

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + v}{C_P} = \frac{-TV\alpha + v}{C_P} = \frac{v}{C_P} (T\alpha - 1)$$

Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -v\alpha$$

\hookrightarrow Coeficiente de expansão volumétrica

$$\mu = \frac{v}{C_P} (T\alpha - 1)$$



Exemplo do gas ideal:

calcular α primeiro:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$d(pV) = pdV = \nu R dT \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\nu R}{P}$$

\uparrow $p = \text{cte}$ \downarrow

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{\nu R}{P} = \frac{1}{T} \Rightarrow \mu = \frac{V}{C_p} \left(T \frac{1}{T} - 1 \right) = 0$$

\uparrow $\nu RT = pV$

$$\mu = 0$$

não há mudança da temperatura

Coefficiente de Joule-Thomson para a expansão virial

Definições: $\mu = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] \rightarrow \text{Por } V = V(p, T)$

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{N}{V} B_2 \right) \stackrel{=}{=} \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{p}{kT} B_2 \right) = \frac{N}{V} (kT + p B_2)$$

E B_2 é uma correção pequena

$$\frac{N}{V} \approx \frac{p}{kT}$$

Podemos V em função de p : $V = \frac{N}{p} (kT + p B_2)$

$$V = N \left(\frac{kT}{p} + B_2 \right) \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{Nk}{p} + \left(\frac{\partial B_2}{\partial T} \right)_P N$$

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left[T \cdot \frac{Nk}{P} + T N \frac{\partial B_2}{\partial T} - \underbrace{\frac{NkT}{P} - B_2 N}_{\checkmark} \right]$$

$$\mu = \frac{N}{C_p} \left[T \frac{\partial B_2}{\partial T} - B_2 \right]$$

$$B_2 \text{ aumenta com } T \Rightarrow \frac{\partial B_2}{\partial T} > 0$$

Para T muito baixa: $B_2 < 0 \Rightarrow \mu > 0$

$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \Rightarrow$ diminuição da pressão leva a diminuição da temperatura

Para T alta: $B_2 > 0 \Rightarrow$ a certa altura μ passa a

ser negativo: $\mu < 0 \Rightarrow \Delta P < 0 \Leftrightarrow \Delta T > 0$

\uparrow

Aumenta T

Máquina térmica perfeita

Em qualquer processo: $\Delta S \geq 0$

M = processo cíclico: $\Delta S_M = 0$

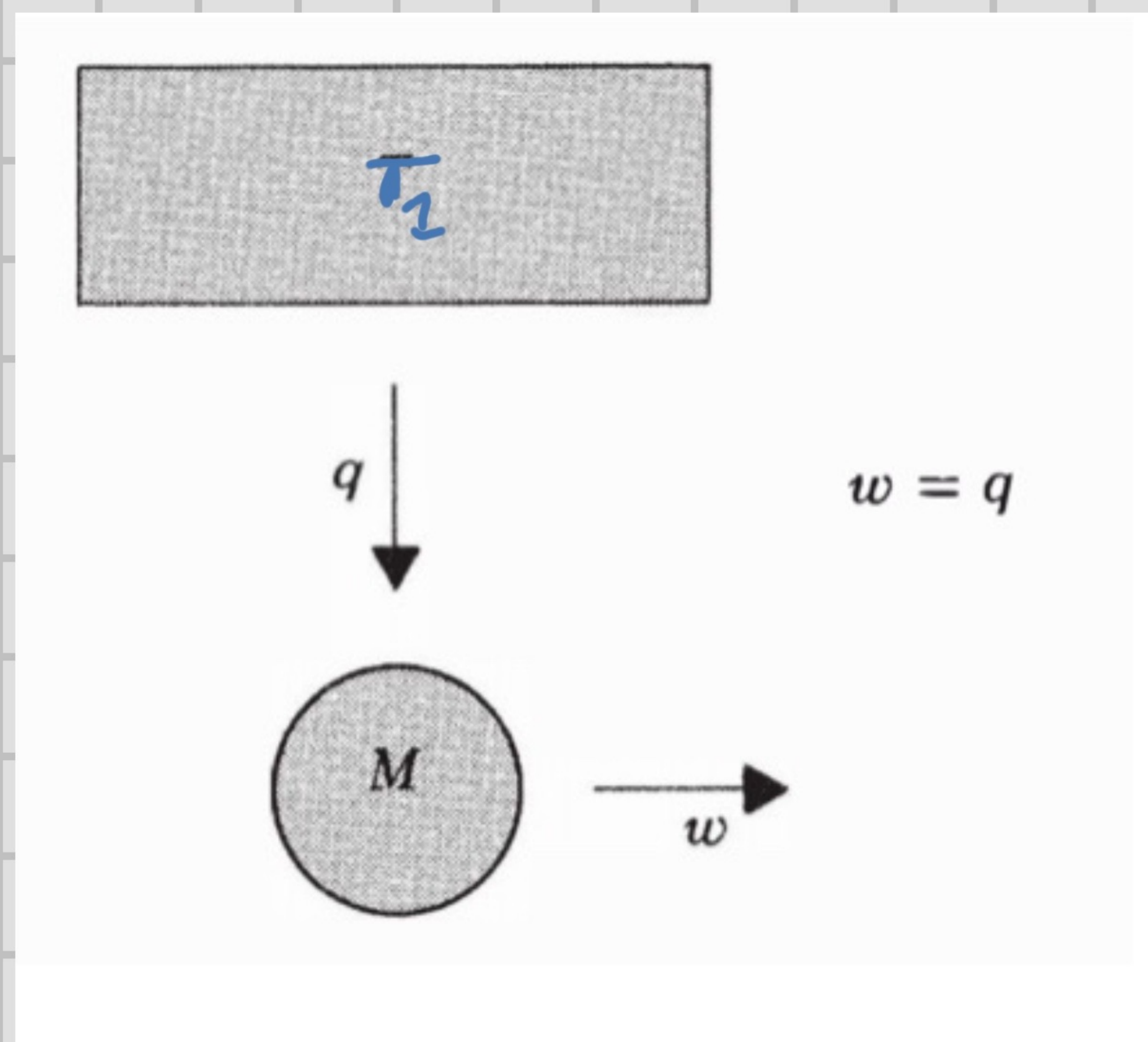
Fonte de calor (reservatório):

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = -\frac{q}{T_1} \quad (\text{perde calor})$$

$$-\frac{q}{T_1} \geq 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{q}{T_1} \leq 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{w}{T_1} \leq 0$$

Mas ... se a máquina produz trabalho: $w \geq 0 \Rightarrow$ a desigualdade não se pode verificar!

(a inversa não é problema!)



Máquina térmica

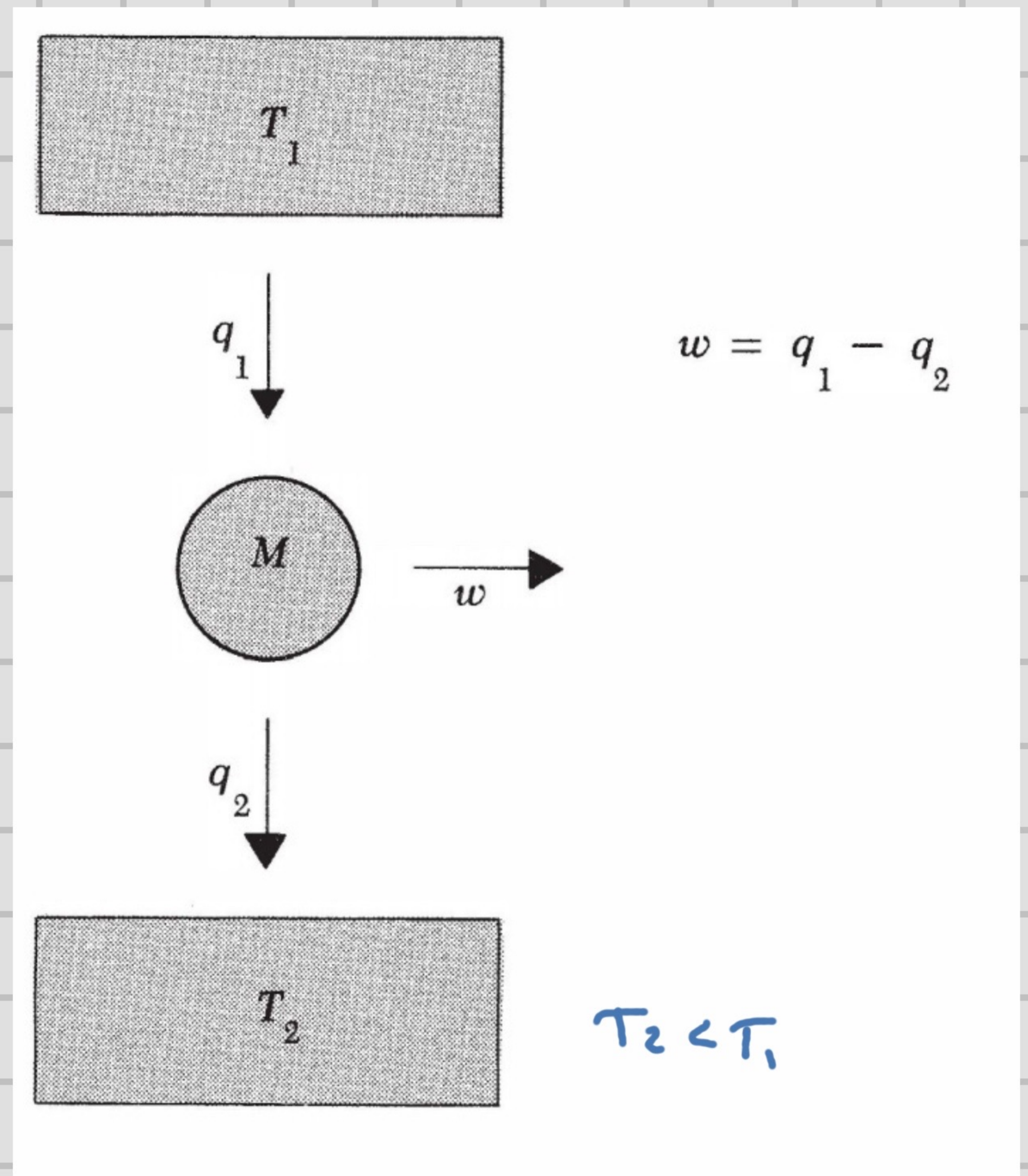
Em um ciclo:

$$\Delta E_M = 0 = Q_{\text{abs}} - W_{\text{prod}}$$

$$\Delta E_M = q_1 - q_2 - w$$

$$q_1 = q_2 + w$$

$$\Delta S = \underbrace{-\frac{q_1}{T_1}}_{\text{Fonte 1}} + \underbrace{\frac{q_2}{T_2}}_{\text{Fonte 2}} + \underbrace{0}_{\text{Máquina (ciclo)}} \geq 0$$



$$q_2 = q_1 - w \Rightarrow -\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_1 - w}{T_2} \geq 0$$

$$\frac{w}{T_2} \leq q_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \frac{w}{Q_1} \leq T_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\frac{w}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Definimos: $\eta \equiv \frac{w}{Q}$: eficiência da máquina térmica

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Processo quasiestático:

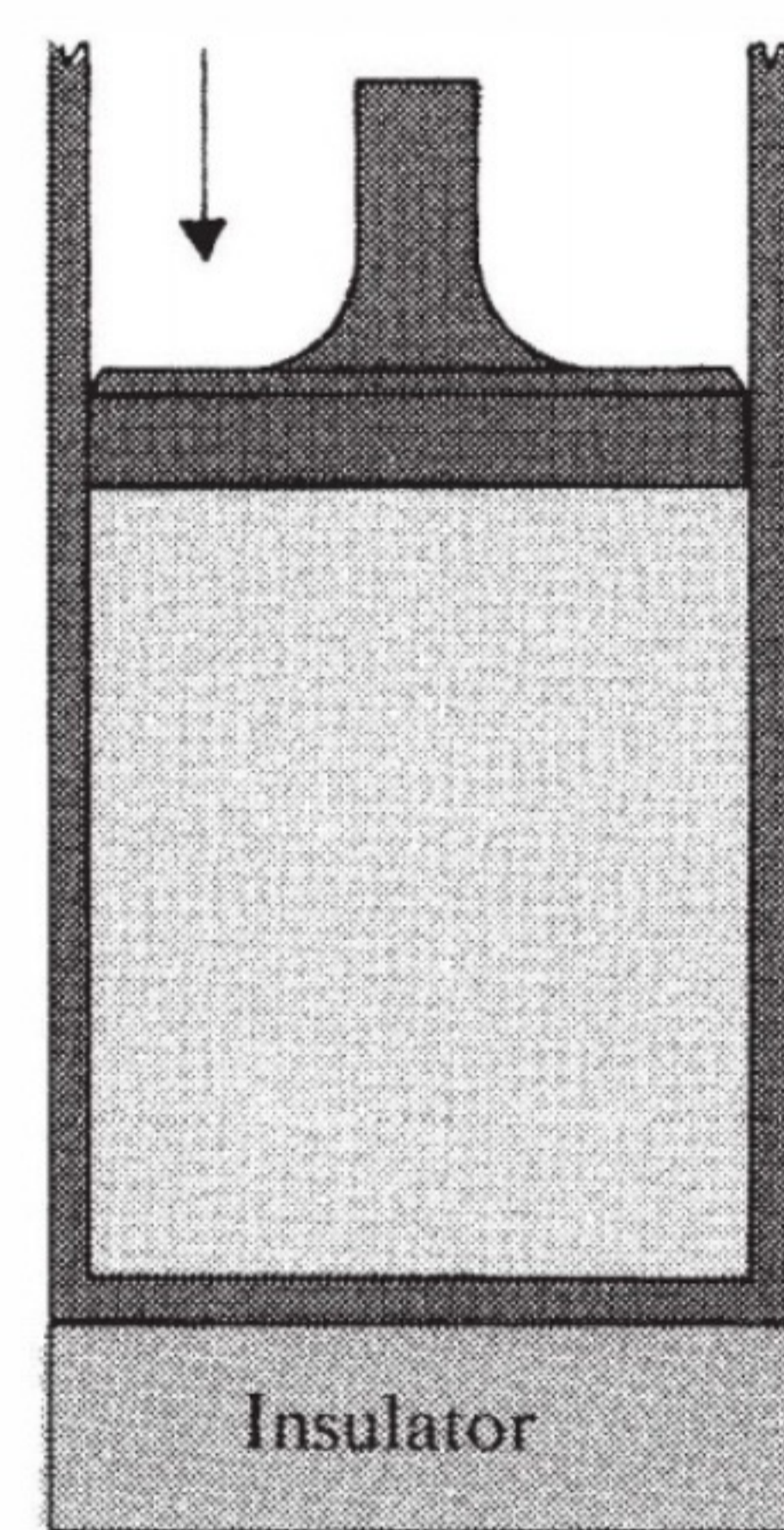
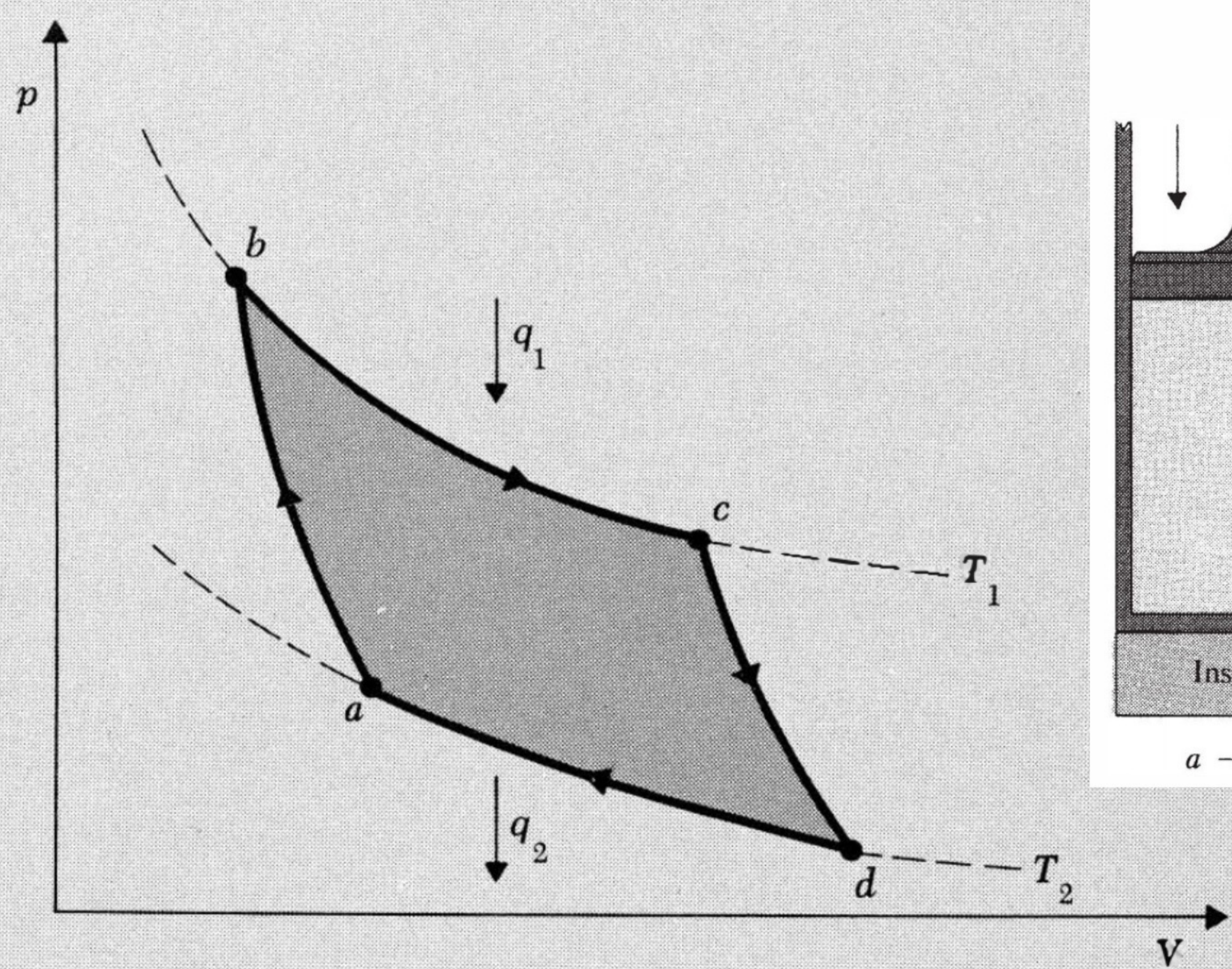
$$\Delta S = 0 \Rightarrow$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

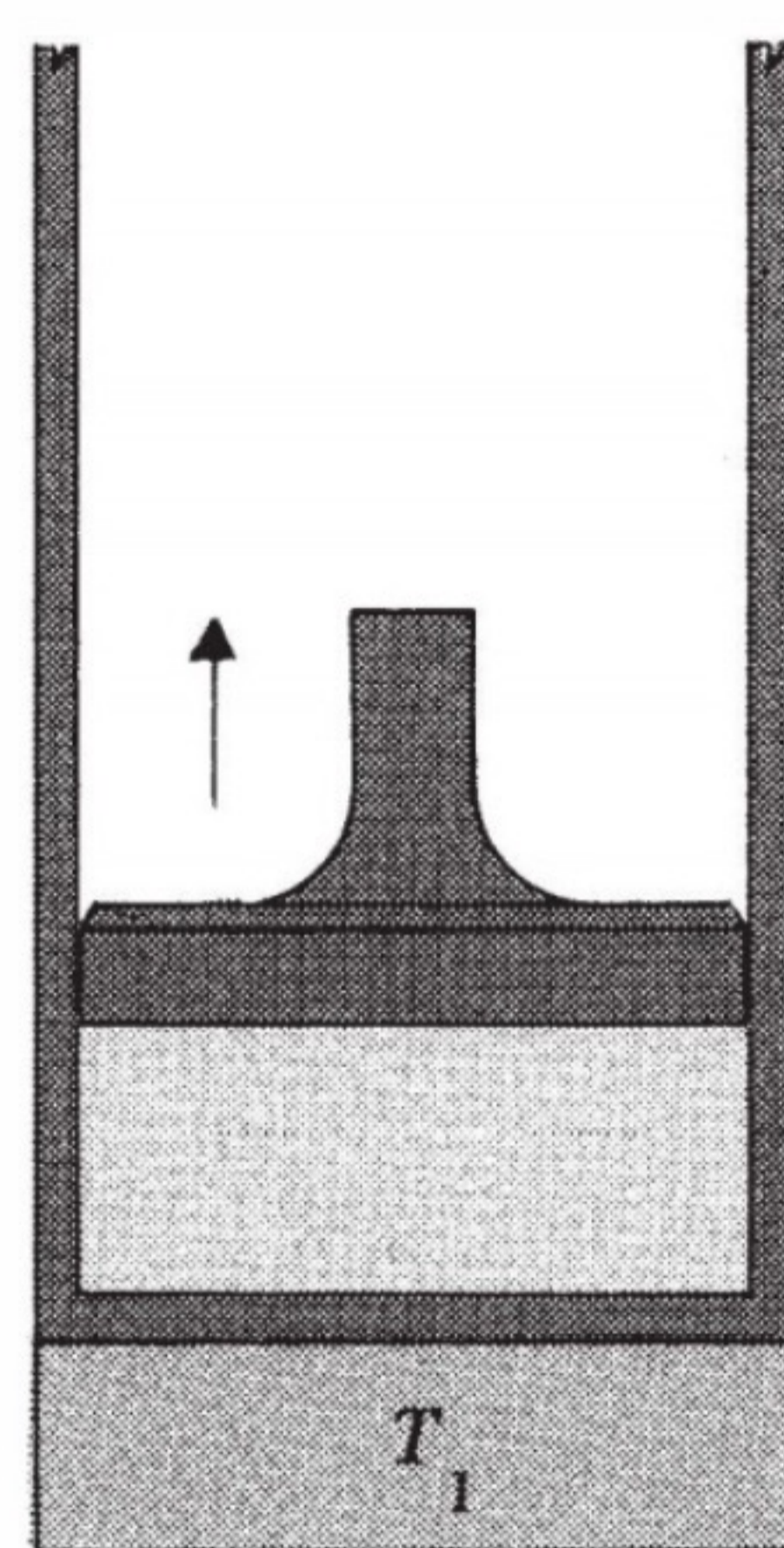
↕

Valor máximo possível

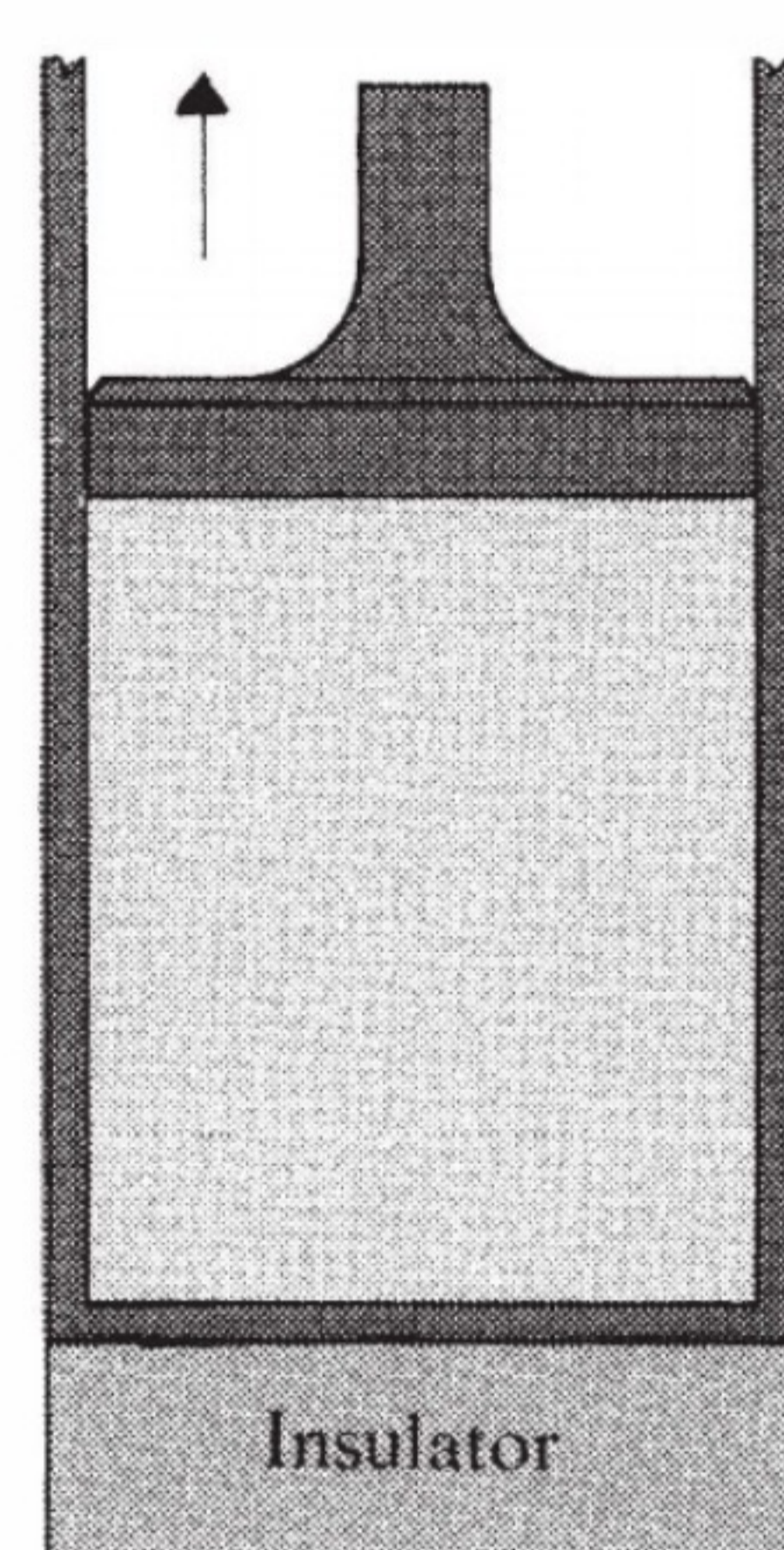
Máquina de Carnot:



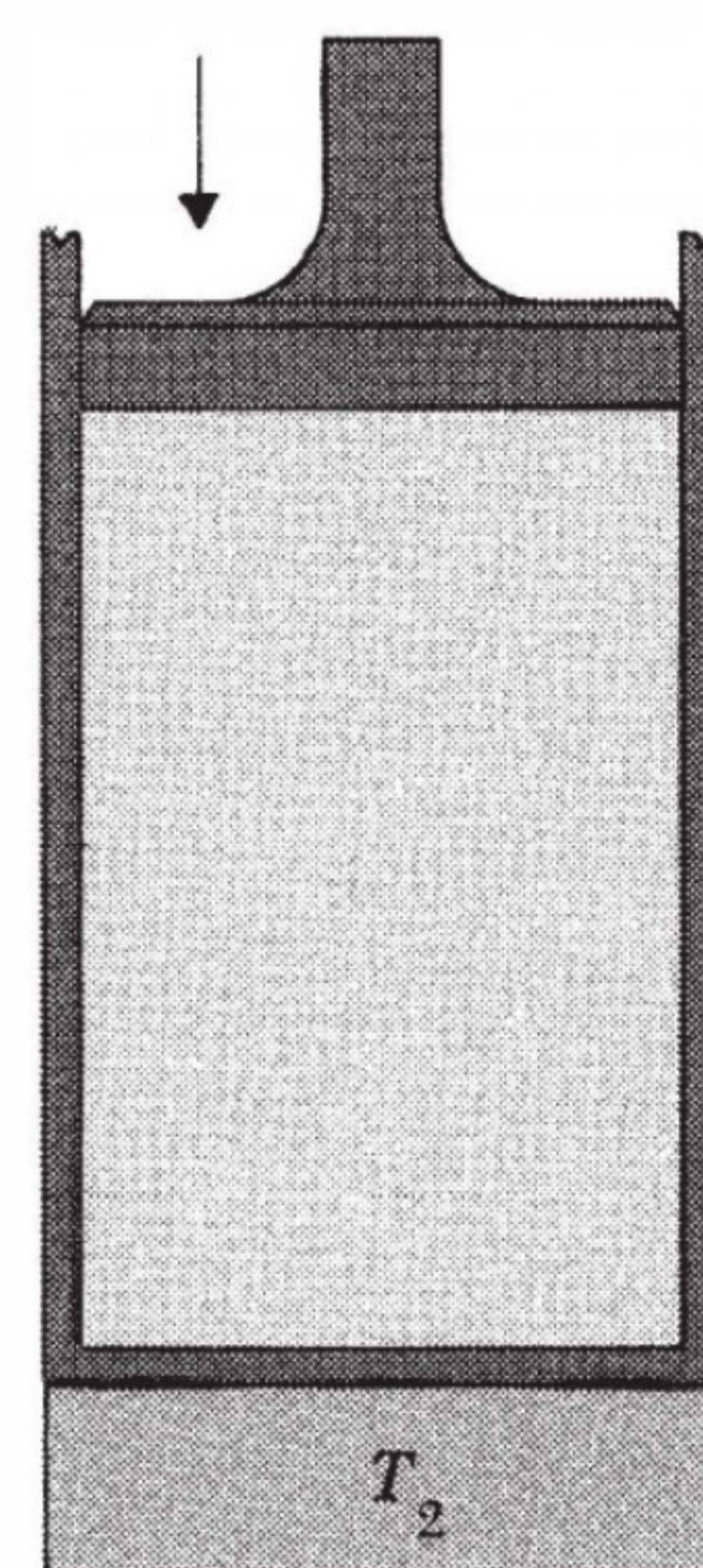
a → b



b → c



c → d



d → a

$$W = \int_a^b p dv + \int_b^c p dv + \int_c^d p dv + \int_d^a p dv$$

- + + -

Trabalho = área engastada pela curva no diagrama
pV

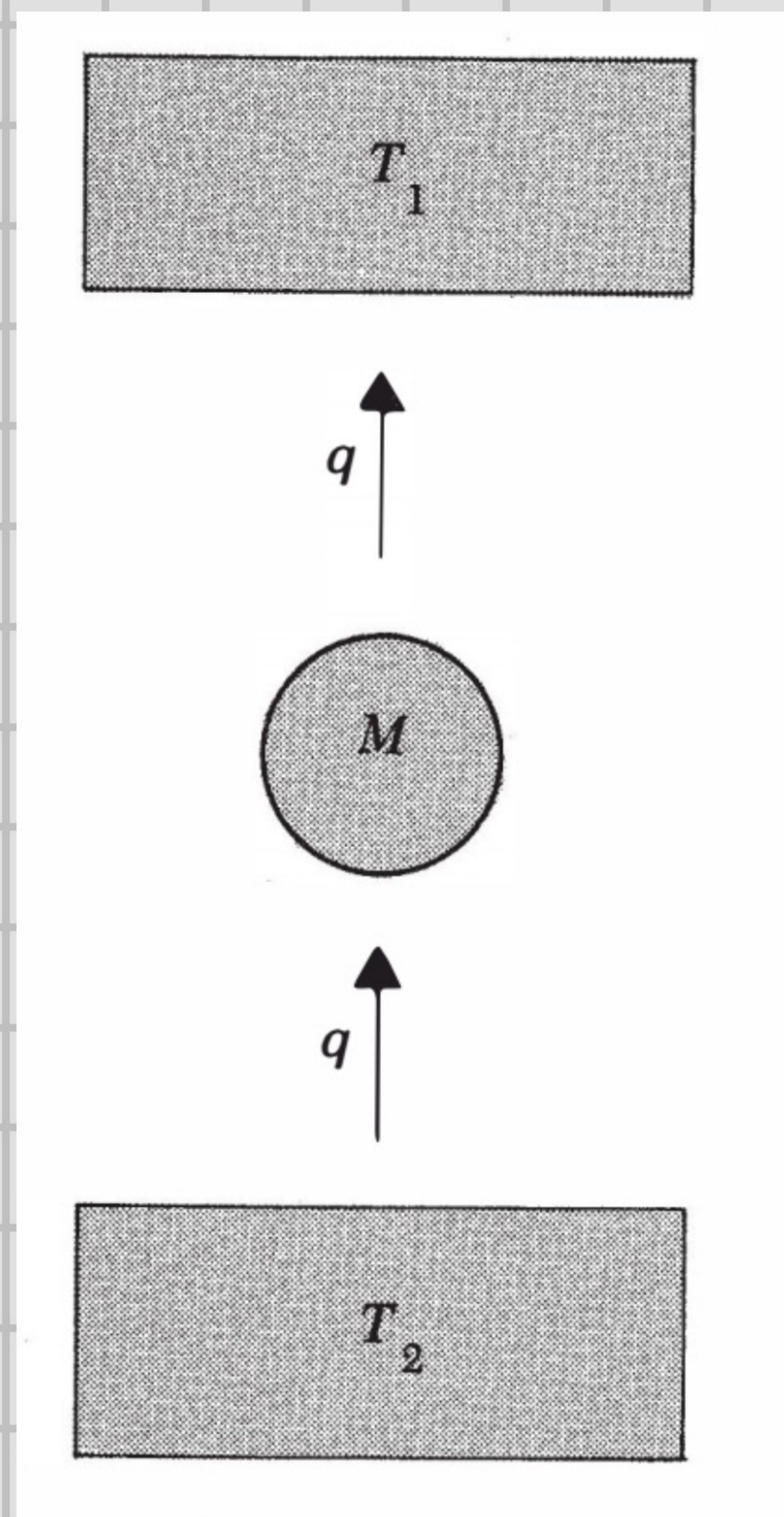
Frigorífico perfeito:

$$\Delta S = \underbrace{\frac{q}{T_1}}_{\text{Fonte 1}} - \underbrace{\frac{q}{T_2}}_{\text{Fonte 2}} \geq 0$$

$$q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0$$

$$q > 0 \Rightarrow \frac{1}{T_1} \geq \frac{1}{T_2} \Leftrightarrow T_1 < T_2$$

↑
Impossível!



Máquina frigorífica real:

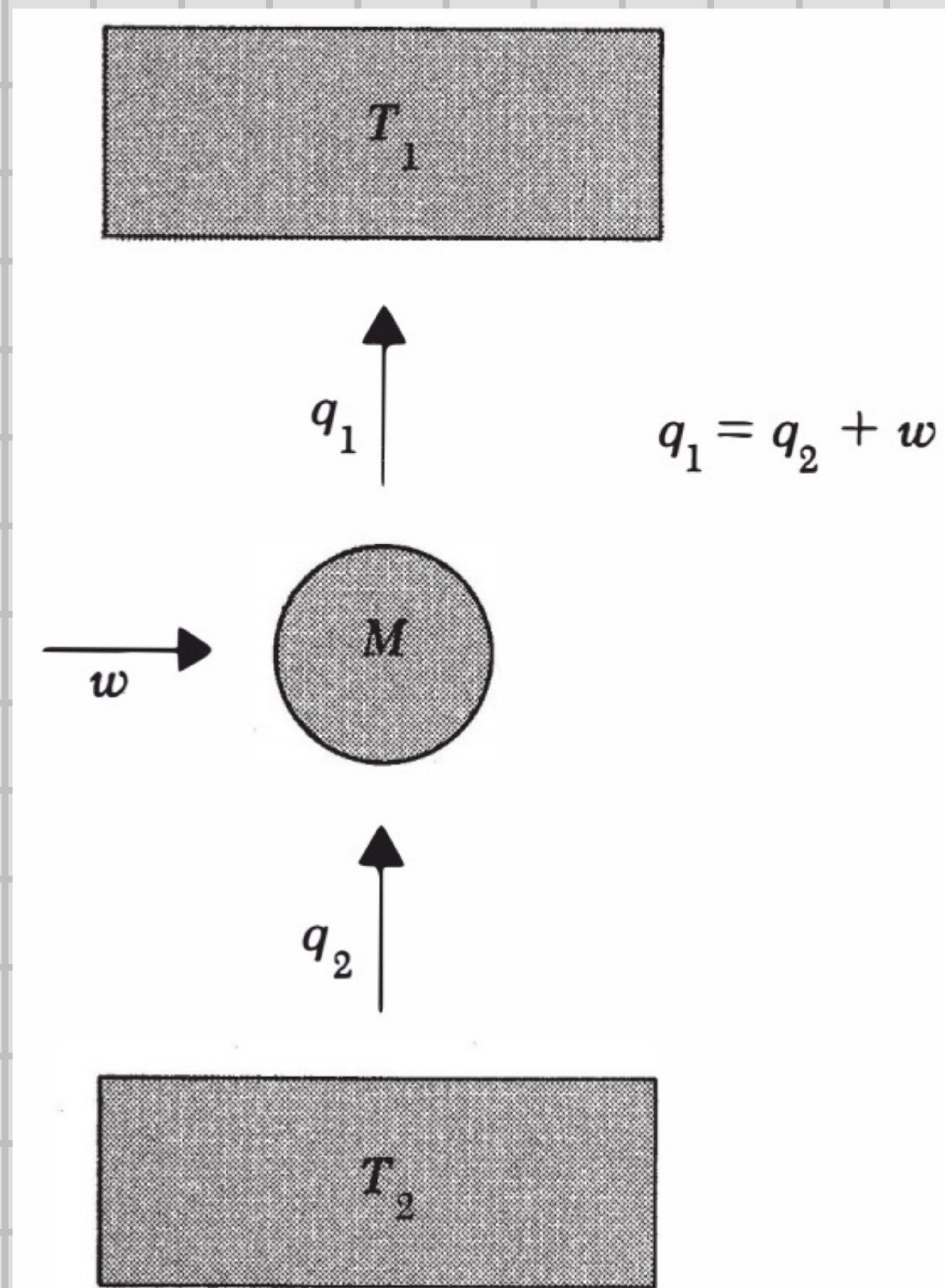
$$\Delta S = \underbrace{\frac{q_1}{T_1}}_{\text{Fonte 1}} - \underbrace{\frac{q_2}{T_2}}_{\text{Fonte 2}} + \underbrace{0}_{\text{Máquina cíclica}} \geq 0$$

$$\frac{q_1}{T_1} \geq \frac{q_2}{T_2} \Leftrightarrow \frac{q_1}{q_2} \geq \frac{T_1}{T_2}$$

$$q_1 = q_2 + w \Rightarrow \frac{q_2 + w}{T_1} \geq \frac{q_2}{T_2}$$

$$\frac{w}{T_1} \geq q_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$w \geq q_2 \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 \right) = q_2 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_2} \right) \Leftrightarrow \frac{q_2}{w} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



Rendimento da máquina frigorífica:

$$\epsilon = \frac{q_2}{w}$$

\Rightarrow

$$\epsilon \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Processo quântico: $\Delta S = 0 \Rightarrow$

$$\epsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

\uparrow

Valor máximo