Equações Gerais da Entropia

Pelas expressões propostas anteriormente para a Entropia, mesmo com dependência de derivadas parciais, pode-se concluir que ela pode ser expressa em função de uma equação base de partida, e a partir dela se obtém as expressões das variações de entropia em quaisquer condições de evolução do sistema, isto é, definindo quem varia e quem se mantém constante.

Com a obtenção das expressões para as componentes de U, ou seja, para as derivadas parciais de U, pode-se agora também expressar todas as equações da entropia, em quaisquer condições experimentais diretas.

A equação geral de partida, obtida na dedução da expressão da variação da entropia em função dos três parâmetros fundamentais quando todos três variam simultaneamente, é obtida a partir da conjugação do primeiro com o segundo princípios da termodinâmica, acoplado ao desmembramento da diferencial total exata dU em suas componentes.

$$dq = dU + p.dV + V.dp$$

$$dS = \frac{dq}{R.T}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{PV}.dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{PT}.dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{TV}.dp$$

Daí obtém-se a expressão geral de dS:

$$dS = \frac{1}{R.T}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{PV}.dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{PT}\right].dV + \left[V + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{TV}\right].dp\right\}$$

Pode-se usá-la sempre com esta forma, o que obriga à utilização das três derivadas parciais, ou então simplificá-la, expressando dS em função exclusivamente de só uma das derivadas parciais. No caso presente a opção foi feita pela utilização da componente de U em relação a T, ou seja, $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{PV}$.

Para este fim, são utilizadas as expressões gerais de C_P e de C_V explicitadas em função das derivadas parciais em relação a V e a p respectivamente, obtendo-se:

$$dS = \frac{1}{R.T}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{PV}.dT + \frac{1}{V.\alpha}\left[C_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{PV}\right].dV + \frac{\beta}{\alpha}\left[C_V - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{PV}\right].dp\right\}$$

De qualquer uma das duas expressões anteriores, pode-se obter equações relacionando a variação da entropia (dS) como função das variações de um, de dois ou dos três parâmetros fundamentais.

Assim, utilizando-se a equação geral, a determinação da variação da entropia num sistema evoluindo com um ou dois dos parâmetros mantidos constantes, basta anular os termos correspondentes aos parâmetros constantes.

A- Entropia em função de 1 parâmetro com os outros dois constantes

A-1- Entropia em função de T com p e V constantes

Considera-se $dV = 0$ e $dp = 0$ e se obtém:

$$dS_{PV} = \frac{1}{R.T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{PV}.dT$$

Substituindo a derivada parcial $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{PV}$ por seu valor, vem:

$$dS_{PV} = \frac{1}{R.T} . \frac{\beta.(Cp + Cv) - V.\alpha.(1 + p.\beta)}{2.\beta} . dT$$

ou, expressando em função da função auxiliar ψ, cuja expressão analítica é:

$\psi = \beta.(C_P - C_V) + V.\alpha.(1 - p.\beta)$ obtendo-se:

$$dS_{PV} = \frac{\Psi + 2.\beta.Cv - 2.V.\alpha}{2.\beta.R.T} . dT$$

A-2- Entropia em função de V mantendo T e p constantes

Considera-se dT=0 e dp=0 e daí se obtém:

$$dS_{TP} = \frac{1}{R.T.V.\alpha} [C_P - (\frac{\partial U}{\partial T})_{PV}] . dV$$

Substituindo $(\frac{\partial U}{\partial T})_{PV}$ por seu valor e operando, vem:

$$dS_{TP} = \frac{1}{R.T} . \frac{\beta.(Cp - Cv) + V.\alpha.(1 + p.\beta)}{2.\beta.V.\alpha} . dV$$

ou, expressando em termos da função auxiliar ψ, obtém-se a expressão na forma:

$$dS_{PT} = \frac{\Psi + 2.V.\alpha.p.\beta}{2.\beta.V.\alpha.R.T} . dV$$

A-3- Entropia em função de p mantendo T e V constantes

Considera-se dT=0 e dV=0 e daí se obtém:

$$dS_{TV} = \frac{\beta}{R.T..\alpha} [C_V - (\frac{\partial U}{\partial T})_{PV}] . dp$$

Substituindo o valor de $(\frac{\partial U}{\partial T})_{PV}$ e operando, vem:

$$dS_{TV} = -\frac{1}{R.T} . \frac{\beta.(Cp - Cv) - V.\alpha.(1 + p.\beta)}{2.\alpha} . dp$$

ou, se expressarmos em termos da função auxiliar ψ, obter-se-á:

$$dS_{VT} = -\frac{\Psi - 2.V.\alpha.}{2.\alpha.R.T} . dp$$

B- Entropia em função de dois parâmetros com o terceiro constante

B-1- Entropia em função de T e V mantendo p constante

Considera-se dp = 0 e se obtém:

$$dS_P = \frac{1}{R.T} . (\frac{\partial U}{\partial T})_{PV} . dT + \frac{1}{R.T.V.\alpha} . [C_P - (\frac{\partial U}{\partial T})_{PV}].dV$$

B-1-1- Expressando em termos de um só dos parâmetros variáveis

Para expressar dS_P em função de um só dos dois parâmetros fundamentais que variam no processo, basta que se use a relação $(\frac{dV}{dT})_P = V.\alpha$.

Com isso, a expressão da derivada parcial é eliminada, e daí se obtém:

$$dS_P = \frac{Cp}{R} . \frac{dT}{T}$$ e $$dS_P = \frac{Cp}{\alpha.R.T} . \frac{dV}{V}$$

B-1-2- Expressando em termos dos dois parâmetros variáveis

Para expressar dS_P em função das variações dos dois parâmetros variáveis simultaneamente, basta substituir a derivada parcial componente por seu valor, e daí:

$$dS_P = \frac{\beta.(Cp+Cv) - V.\alpha..(1+p.\beta)}{2.\beta.R.T} .dT + \frac{\beta.(Cp-Cv) + V.\alpha.(1+p.\beta)}{2.\beta.V\alpha.R.T} .dV$$

ou então, fazendo uso da função auxiliar ψ, a expressão será obtida na forma:

B-2- Entropia em função de T e p mantendo V constante

Considera-se dV = 0, de onde se obtém:

$$dS_V = \frac{1}{R.T} \{ (\frac{\partial U}{\partial T})_{PV} . dT + \frac{\beta}{\alpha} [C_V - (\frac{\partial U}{\partial T})_{PV}].dp \}$$

B-2-1- Expressando em função de um só dos parâmetros variáveis

Para expressar a variação total de S em função da variação de apenas um dos dois parâmetros que variam no processo, pode-se fazer uso da relação entre os parâmetros, ou seja, $(\frac{dp}{dT})_V = \frac{\alpha}{\beta}$. Com isso, a expressão da derivada parcial é eliminada, e se obtém:

$$dS_V = \frac{Cv}{R} . \frac{dT}{T}$$ e $$dS_V = \frac{Cv}{\alpha.R.T} .\beta.dp$$

B-2-2- Expressando em função das variações dos dois parâmetros simultaneamente

Nesse caso, basta substituir a derivada parcial componente $(\frac{\partial U}{\partial T})_{PV}$ por sua expressão em função de parâmetros simples, de onde se obtém:

$$dS_V = \frac{\beta.(Cp+Cv) - V.\alpha..(1+p.\beta)}{2.\beta.R.T} .dT - \frac{\beta.(Cp-Cv) - V.\alpha.(1+p.\beta)}{2.\alpha.R.T} .dp$$

ou então, utilizando a função auxiliar ψ, obtém-se a expressão na forma:

$$dS_V = \frac{\Psi + 2.\beta.Cv - 2.V.\alpha}{2.\beta.R.T} . dT - \frac{\Psi - 2.V.\alpha.}{2.\alpha.R.T} . dp$$

B-3- Entropia em função de p e V mantendo T constante

Considera-se dT = 0 e daí se obtém:

$$dS_T = \frac{1}{R.T.V.\alpha} [C_P - (\frac{\partial U}{\partial T})_{PV}] .dV + \frac{\beta}{\alpha.R.T} . [C_V - (\frac{\partial U}{\partial T})_{PV}].dp$$

B-3-1- Expressando em função de um só dos parâmetros variáveis.

Para expressar a variação total da entropia (S) em função da variação de apenas um dos parâmetros que variam no processo, basta que se use a relação entre os parâmetros, ou seja, $(\frac{dV}{dp})_T = - V.\beta$. Com isso, a derivada parcial componente é eliminada, e fornece as expressões de dS_T em função só de dV e só de dp, e que são:

$$dS_T = \frac{Cp - Cv}{\alpha.R.T} . \frac{dV}{V}$$

e

$$dS_T = - \frac{Cp - Cv}{\alpha.R.T} .\beta.dp$$

B-3-2- Expressando em função das variações dos dois parâmetros simultaneamente

Para expressar a variação total de S em função simultaneamente dos dois parâmetros que variam no processo, basta substituir a derivada parcial componente $(\frac{\partial U}{\partial T})_{PV}$ por sua expressão em função de parâmetros simples, de onde se obtém:

$$dS_T = \frac{\beta.(Cp - Cv) + V.\alpha..(1 + p.\beta)}{2.\beta.V.\alpha.R.T} .dV - \frac{\beta.(Cp - Cv) - V.\alpha.(1 + p.\beta)}{2.\alpha.R.T} .dp$$

ou então, utilizando a função auxiliar ψ, obtém-se a expressão na forma:

$$dS_T = \frac{\Psi + 2.V.\alpha.p.\beta}{2.\beta.V.\alpha.R.T} . dV - \frac{\Psi - 2.V.\alpha.}{2.\alpha.R.T} . dp$$

C- Entropia em função dos três parâmetros simultaneamente

C-1- A Expressão Geral

Neste caso, como o sistema evolui com a variação simultânea dos três parâmetros fundamentais, nenhum termo é anulado, o que impõe que a expressão de dS é a própria expressão geral, explicitada pela soma de suas componentes, com base na propriedade da entropia ser uma função de estado, simbolizado por:

$$dS = (\frac{\partial S}{\partial T})_{PV}.dT + (\frac{\partial S}{\partial V})_{PT}.dV + (\frac{\partial S}{\partial p})_{VT}.dp$$

A conjugação desta expressão com o primeiro e o segundo princípios da termodinâmica levou-a a tomar a forma:

$$dS = \frac{1}{R.T}\{(\frac{\partial U}{\partial T})_{PV}.dT + [p + (\frac{\partial U}{\partial V})_{PT}].dV + [V + (\frac{\partial U}{\partial p})_{TV}].dp\}$$

que, por sua vez, acoplada às expressões gerais das capacidades caloríficas a p e a V constante (C_P e de C_V) expressas nas formas:

$$p + (\frac{\partial U}{\partial V})_{PT} = \frac{1}{V.\alpha}.[C_P - (\frac{\partial U}{\partial T})_{PV}]$$

$$V + (\frac{\partial U}{\partial p})_{TV} = \frac{\beta}{\alpha.}.[C_V - (\frac{\partial U}{\partial T})_{PV}]$$

permite rescrevê-la sob a forma:

$$dS = \frac{1}{R.T}\{(\frac{\partial U}{\partial T})_{PV}.dT + \frac{1}{V.\alpha}[C_P - (\frac{\partial U}{\partial T})_{PV}].dV + \frac{\beta}{\alpha}[C_V - (\frac{\partial U}{\partial T})_{PV}].dp\}$$

Assim, através da utilização da expressão de $(\frac{\partial U}{\partial T})_{PV}$ e das operações de simplificação necessárias, a expressão de dS é obtida na forma:

$$dS = \frac{\beta.(Cp+Cv) - V.\alpha.(1+p.\beta)}{2.\beta.R.T}dT + \frac{\beta.(Cp-Cv) + V.\alpha.(1+p.\beta)}{2.\beta.V.\alpha.R.T}dV - \frac{\beta.(Cp-Cv) + V.\alpha.(1+p.\beta)}{2.\beta.V.\alpha.R.T}.dp$$

Expressando-a em termos da função auxiliar ψ, ela toma a forma:

$$dS = \frac{\Psi + 2.\beta.Cv - 2.V.\alpha}{2.\beta.R.T}.dT + \frac{\Psi + 2.V.\alpha.p.\beta}{2.\beta.V.\alpha.R.T}.dV - \frac{\Psi - 2.V.\alpha.}{2.\alpha.R.T}.dp$$

C-2- Caminhos Alternativos

A conclusão extraída do item anterior é que só existe uma equação para calcular a variação da entropia em um processo geral, já que ela é obtida a partir da conjugação da expressão geral de dU com as dos dois princípios da termodinâmica, o que faz com que na solução de um processo geral, tem-se sempre uma única equação com três incógnitas.

Torna-se necessário portanto, estabelecer novas relações da variação total da entropia (dS) com a variação de um só dos três parâmetros variáveis do processo, ou, pelo menos, com as variações de dois deles.

Isto se torna possível até relativamente simples, em virtude da entropia ser uma função de estado, logo, dS ser uma diferencial total exata, além do que, as equações de dS nos processos que evoluem com a variação de dois dos parâmetros fundamentais e mantendo o terceiro constante, poderem ser expressas em função da variação de somente um dos dois parâmetros variáveis.

Assim, como a variação total da entropia (dS) só depende dos estados inicial e final e não do caminho percorrido, pode-se desmembrar a expressão de dS segundo várias opções, ou seja, para ir do estado 1 ao estado 2, a função dS não necessita seguir três trajetos distintos (um com p e V constantes, um com p e T constantes e um com T e V constantes), mas pode seguir caminhos alternativos, tais como:

a)- um trecho com T constante, onde se somam os efeitos das variações de p e de V para a variação de S, que pode ser expressa em função da variação só de p ou só de V, seguido de um trecho com p e V constantes, onde o efeito da variação de T se soma às demais. Sua expressão analítica seria: $dS = dS_T + dS_{PV}$

b)- um trecho com p constante, onde se somam os efeitos das variações de T e de V para a variação total de S, que pode ser expressa tanto em função só de T quanto em função só de V, seguido de um trecho com T e V constantes, onde o efeito da variação de p se soma às demais. Sua expressão analítica seria: $dS = dS_P + dS_{TV}$

c)- um trecho com V constante, onde se somam os efeitos das variações de T e de p para a variação total de S, que pode ser expressa tanto em função só de T quanto em função só de p, seguido de um trecho com T e p constantes onde o efeito da variação de V se soma às demais. A expressão analítica esperada seria: $dS = dS_V + dS_{PT}$

Entretanto, é necessário fazer uma análise criteriosa dos efeitos das variações dos parâmetros na variação total da entropia (S) especialmente no tocante ao seu sinal, ou seja, à compatibilização da forma como o parâmetro considerado varia no "processo componente" em relação a sua forma de variação no processo geral.

C-3- Influência do Processo no Efeito dos Parâmetros

Para um perfeito entendimento dos caminhos alternativos escolhidos e para formulação correta de suas expressões analíticas, torna-se necessário uma avaliação do efeito da variação de cada parâmetro fundamental na variação total da entropia (S).

Assim, como o bom senso indica e as equações desenvolvidas neste trabalho o comprovam, quando se fornece calor (q) a um sistema, os efeitos nas variações dos parâmetros fundamentais são:

- a p e V constantes: aumenta T (ΔT positivo)
- a p e T constantes: aumenta V (ΔV positivo)
- a V e T constantes: aumenta p (Δp positivo)
- a p constante: aumentam T e V (ΔT e ΔV positivos)
- a V constante: aumentam T e p (ΔT e Δp positivos)
- a T constante: aumenta V e diminui p (ΔV positivo e Δp negativo)

Os sinais isotérmicos das variações de V e de p se tornam evidentes nas equações do calor (q) e da entropia (S).

A resposta do processo geral ao fornecimento de calor (q) se torna evidente: aumentam T e V e diminui p.

Por esta razão, na montagem das equações do processo geral é preciso cautela na utilização das equações obtidas nos processos com restrição, principalmente no caso de equações que expressam a variação total de S em função da variação de um só dos dois parâmetros variáveis, tendo em vista que o efeito da variação do outro parâmetro já está embutido no coeficiente da variação do parâmetro considerado.

Dessa forma, como o efeito do fornecimento de calor nas diferentes condições gera diferentes efeitos nas variações dos parâmetros fundamentais, precisa-se adequar estas equações em função da forma de variação desses parâmetros no processo considerado e no processo geral.

Assim, quando se utilizar a equação de dS_P na qual as variações de T e de V são positivas, ela será aplicada no processo geral exatamente como ela é no processo isobárico, tanto em sua forma explicitada em função de dT quanto em sua forma explicitada em função de dV. Isto porque em ambos os processos, o efeito do fornecimento de calor é o mesmo, ou seja, gera variações positivas tanto em T quanto em V.

Quando se utilizar a equação de dS_T onde a variação de V é positiva e a de p é negativa, ela também será aplicada no processo geral tal qual ela é no processo isotérmico, tanto na forma explicitada em função de dV quanto de dp, já que a forma de variação de ambos os parâmetros é a mesma nos dois processos.

Por outro lado, quando se utilizar a equação de dS_V (onde o fornecimento de calor gera aumento de T e de p) como componente da expressão geral, onde o fornecimento de calor gera elevação de T mas diminui p, a correção tem que ser operada.

Quando se introduz na expressão geral a variação total da entropia em processo isocórico (dS_V) (onde dT e dV são ambos positivos), como essa variação é positiva quer se expresse dS_V em função de dT quer se expresse em função de dp e a fórmula gera coeficiente positivo tanto para dT quanto para dp, então uma das contribuições está sendo introduzida de forma oposta.

Assim, quando se utilizar dS_V expresso em função de dT, leva-se ao processo geral a contribuição correta de dT mas se introduz a contribuição oposta de dp. Isto porque, como dT e dp são de mesmo sinal no processo isocórico, as contribuições levadas ao processo geral serão obrigatoriamente de mesmo sinal, já que suas contribuições para formação de dS_V foram aditivas por serem de mesmo sinal. Como no processo geral eles têm sinais opostos, sua composição para formar dS_V deveria ser parcialmente compensatória, mas como foram obtidas por aditivação, tem-se que compensar a entrada indevida do parâmetro ocluso.

Dessa forma, quando se aplicar dS_V expresso em função de dT, introduz-se a contribuição correta de dT e oposta de dp, razão pela qual tem-se que acrescer o dobro da contribuição correta de dp.

Quando se expressa dS_V em função de dp, como essa variação no processo isocórico é positiva e a fórmula gera coeficiente positivo para dp, então a variação positiva de p gerará

variação positiva para S. Como a variação de p no processo geral é negativa, ela irá de contribuir para diminuição da entropia e, como o coeficiente de dp na fórmula de dS_V é positivo, significa que já está embutida a variação positiva de T, logo, quando dp passa a ser negativo, a contribuição de dT passa a ser negativa, tendo em vista que a composição foi aditiva. Assim, quando se adiciona dS_V expresso em função de dp, introduz-se a contribuição oposta de dT, razão pela qual tem que ser acrescentado o dobro da sua contribuição correta.

C-4- As Expressões Simplificadas

Com os esclarecimentos acima, as expressões simplificadas passam a ser escritas na forma:

$$dS = dS_T + dS_{PV}$$

$$dS = dS_P + dS_{TV}$$

$$dS = dS_V + dS_{PT} + 2.dS_{TV} \text{ (para } dS_V \text{ expresso em função de dT)}$$

$$dS = dS_V + dS_{PT} + 2.dS_{PV} \text{ (para } dS_V \text{ expresso em função de dp)}$$

Na primeira entram as contribuições positiva de dV e negativa de dp através do termo dS_T e a contribuição positiva de dT através do termo dS_{PV} .

Na segunda entram as contribuições positivas de dT e de dV através do termo dS_P e a contribuição negativa de dp através do termo dS_{TV} .

Na terceira (a) entram as contribuições positivas de dT e de dp (esta indevidamente) através do termo dS_V e a contribuição positiva de dV através do termo dS_{PT}. Por isso, acrescenta-se duas contribuições negativas de dp através do termo dS_{TV} . Na terceira (b) entram as contribuições negativas de dp e de dT (esta indevidamente) através do termo dS_V e a contribuição positiva de dV através do termo dS_{PT}. Por essa razão, é necessário acrescentar o dobro da contribuição correta de dT.

É evidente que todas as expressões acima se resumem ao óbvio: uma contribuição positiva de dT, uma contribuição positiva de dV e uma contribuição negativa de dp. E isto é tão somente o desmembramento do vetor função principal dS em uma soma de seus vetores componentes.

A utilidade das equações obtidas com as expressões básicas citadas é que, como dS_T, dS_P e dS_V podem ser expressos em função de um só dos parâmetros que variam no processo considerado, possibilitam o estabelecimento de equações para dS num processo geral, expressas em função de cada par de parâmetros.

C-5- As Equações de Processos com Restrição

Para a montagem das equações referentes às expressões anteriormente definidas, que expressam a variação total da entropia (dS) de um processo geral em função da variação de cada par de parâmetros fundamentais, usa-se as equações com restrição, obtidas no trabalho e que são:

$$dS_{PV} = \frac{\beta.(Cp+Cv)-V.\alpha..(1+p.\beta)}{2.\beta.R}.\frac{dT}{T}$$

$$dS_{PT} = \frac{\beta.(Cp-Cv)+V.\alpha.(1+p.\beta)}{2.\beta.\alpha.R.T}.\frac{dV}{V}$$

$$dS_{TV} = -\frac{\beta.(Cp-Cv)-V.\alpha.(1+p.\beta)}{2.\alpha.R.T}.dp$$

$$dS_P = \frac{Cp}{R}.\frac{dT}{T} \quad \text{e} \quad dS_P = \frac{Cp}{\alpha.R.T}.\frac{dV}{V}$$

$$dS_V = \frac{Cv}{R}.\frac{dT}{T} \quad \text{e} \quad dS_V = \frac{Cv}{\alpha.R.T}.\beta.dp$$

$$dS_T = \frac{Cp-Cv}{\alpha.R.T}.\frac{dV}{V} \quad \text{e} \quad dS_T = -\frac{Cp-Cv}{\alpha.R.T}.\beta.dp$$

C-5-1- Primeiro Grupo

$$dS = dS_T + dS_{PV}$$

Como dS_T pode ser expressa tanto em função de dV quanto em função de dp, as conjugações com dS_{PV} conduzem às duas equações:

C-5-1-1- Usando a equação de dS_T expressa em função de dV, obtém-se expressão de dS em função de dV e dT:

$$dS = \frac{Cp-Cv}{\alpha.R.T}.\frac{dV}{V} + \frac{\beta.(Cp+Cv)-V.\alpha..(1+p.\beta)}{2.\beta.R}.\frac{dT}{T}$$

C-5-1-2- Usando a equação de dS_T expressa em função de dp, obtém-se a expressão de dS em função de dp e de dT:

$$dS = -\frac{Cp-Cv}{\alpha.R.T}.\beta.dp + \frac{\beta.(Cp+Cv)-V.\alpha..(1+p.\beta)}{2.\beta.R}.\frac{dT}{T}$$

C-5-2- Segundo Grupo

$$dS = dS_P + dS_{TV}$$

Como dS_P pode ser expresso tanto em função de dT quanto em função de dV, as conjugações com dS_{TV} conduzem às duas equações:

C-5-2-1- Usando a equação de dS_P expressa em função de dT, obtém-se equação para dS em função de dT e de dp:

$$dS = \frac{Cp}{R} \cdot \frac{dT}{T} - \frac{\beta.(Cp - Cv) - V.\alpha.(1 + p.\beta)}{2.\alpha.R.T} .dp$$

C-5-2-2- Usando a equação de dS_P expressa em função de dV, obtém-se expressão para ds em função de dV e de dp:

$$dS = \frac{Cp}{\alpha.R.T} \cdot \frac{dV}{V} - \frac{\beta.(Cp - Cv) - V.\alpha.(1 + p.\beta)}{2.\alpha.R.T} .dp$$

C-5-3 (a) Terceiro Grupo (a)

Com a equação de dS_V sendo expressa em função de dT.

$$dS = dS_V + dS_{PT} + 2.dS_{TV}$$

Como dS_V é expresso em função de dT, sua conjugação com dS_{PT} e com dS_{TV} só permite obter equação em função simultaneamentede dT,dVe dp.

$$dS = \frac{Cv}{R}\frac{dT}{T} + \frac{\beta.(Cp - Cv) + V.\alpha.(1 + p.\beta)}{2.\beta.\alpha.R.T}\frac{dV}{V} + 2.[-\frac{\beta.(Cp - Cv) - V.\alpha.(1 + p.\beta)}{2.\alpha.R.T}].dp$$

e daí, após o ajuste se obtém:

$$dS = \frac{Cv}{R}\frac{dT}{T} + \frac{\beta.(Cp - Cv) + V.\alpha.(1 + p.\beta)}{2.\beta.\alpha.R.T}\frac{dV}{V} - \frac{\beta.(Cp - Cv) - V.\alpha.(1 + p.\beta)}{\alpha.R.T} .dp$$

C-5-3 (b) Terceiro Grupo (b)

Com a equação de dS_V sendo expressa em função de dp.

$$dS = dS_V + dS_{PT} + 2.dS_{PV}$$

C-5-3-2- Como dS_V é expresso em função de dp, sua conjugação com dS_{PT} e com dS_{PV} só permite obter equação em função simultaneamente de dT, dV e dp.

$$dS = \frac{Cv}{\alpha.R.T}\beta.dp + \frac{\beta.(Cp - Cv) + V.\alpha.(1 + p.\beta)}{2.\beta.\alpha.R.T}\frac{dV}{V} + 2.\frac{\beta.(Cp + Cv) - V.\alpha.(1 + p.\beta)}{2.\beta.R}\frac{dT}{T}$$

Operando a expressão se obtém:

$$dS = \frac{\beta.(Cp + Cv) - V.\alpha.(1 + p.\beta)}{\beta.R} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{\beta.(Cp - Cv) + V.\alpha.(1 + p.\beta)}{2.\beta.\alpha.R.T}\frac{dV}{V} + \frac{Cv}{\alpha.R.T} .\beta.dp$$

C – 5 – 4 Resumo das Equações

Para facilitar a visualização, segue o resumo das equações obtidas através dos Caminhos Alternativos (ou das Somas Diretas):

C–5–1–1: $dS = \frac{Cp - Cv}{\alpha.R.T} . \frac{dV}{V} + \frac{\beta.(Cp + Cv) - V.\alpha..(1 + p.\beta)}{2.\beta.R} . \frac{dT}{T}$

C–5–1-2: $dS = - \frac{Cp - Cv}{\alpha.R.T} . \beta .dp + \frac{\beta.(Cp + Cv) - V.\alpha..(1 + p.\beta)}{2.\beta.R} . \frac{dT}{T}$

C-5-2-1: $dS = \frac{Cp}{R} . \frac{dT}{T} - \frac{\beta.(Cp - Cv) - V.\alpha.(1 + p.\beta)}{2.\alpha.R.T} .dp$

C-5-2-2: $dS = \frac{Cp}{\alpha.R.T} . \frac{dV}{V} - \frac{\beta.(Cp - Cv) - V.\alpha.(1 + p.\beta)}{2.\alpha.R.T} .dp$

C-5-3-1:

$$dS = \frac{Cv}{R} \frac{dT}{T} + \frac{\beta.(Cp - Cv) + V.\alpha.(1 + p.\beta)}{2.\beta.\alpha.R.T} \frac{dV}{V} \frac{\beta.(Cp - Cv) - V.\alpha.(1 + p.\beta)}{\alpha.R.T} .dp$$

C-5-3-2:

$$dS = \frac{\beta.(Cp + Cv) - V.\alpha.(1 + p.\beta)}{\beta.R} \frac{dT}{T} + \frac{\beta.(Cp - Cv) + V.\alpha.(1 + p.\beta)}{2.\beta.\alpha.R.T} \frac{dV}{V} + \frac{Cv}{\alpha.R.T} \beta dp$$

C-6- Simplificações Complementares

Na condição de função de estado, a entropia permite a obtenção de outro grupo de expressões simplificadas, dentre as quais, além de equações de dS em função das variações de cada par de parâmetros fundamentais, também é possível estabelecer relação entre dS e a variação de um só dos parâmetros variáveis.

Da mesma forma que a soma vetorial permite a adição de dS de processos com dois parâmetros variando com dS de processo com só um dos parâmetros variando, tal como: $dS = dS_P + dS_{TV}$, também é possível utilizar a soma de duas expressões de dS de processos com dois parâmetros variando, seguido da subtração da componente que aparecer com dupla contribuição. E sempre respeitando, é claro, as considerações feitas no item C-3.

Assim, somando-se dS_P com dS_T teremos uma contribuição de dT, duas de dV e uma de dp, esta já com sinal correto devido a dp atuar da mesma maneira nos processos isotérmico e geral. Neste caso, basta que se subtraia dS_{PT} da soma anterior, que se obterá novo conjunto de equações, cuja expressão analítica é:

$$dS = dS_P + dS_T - dS_{PT} \qquad \text{(C-6-1)}$$

Na soma de dS_V com dS_T tem-se que considerar inicialmente a forma de expressão de dS_V já que sua introdução no processo geral sempre leva contribuição oposta de um dos parâmetros. Assim, existem duas situações distintas:

- na primeira, usando dS_V expresso em função de dT, que introduz contribuição correta de dT e oposta de dp. Como dS_T leva contribuições corretas de dV e de dp, fica-se com contribuições corretas de dT e de dV pois as de dp se anulam. Nesse caso, é preciso acrescentar a contribuição correta de dp através de dS_{TV} e a expressão analítica é:

$$dS = dS_V(dT) + dS_T + dS_{VT} \qquad \text{(C-6-2)}$$

- na segunda, usando dS_V expresso em função de dp que introduz contribuição correta de dp e oposta de dT. Como dS_T leva contribuições corretas de dV e de dp, fica-se com a contribuição correta de dV e duas contribuições corretas de dp, além da contribuição oposta de dT. Nesse caso, é preciso acrescentar a contribuição oposta de dp através de dS_{TV} e o dobro da contribuição correta de dT e a expressão analítica é:

$$dS = dS_V(dp) + dS_T - dS_{VT} + 2.dS_{PV} \qquad \text{(C-6-3)}$$

Na soma de dS_P com dS_V aparece novamente a presença de dS_V que obriga a mesma avaliação anterior. Assim as duas situações são:

- na primeira, usando dS_V expresso em função de dT, que introduz contribuição correta de dT e oposta de dp. Como dS_P leva contribuições corretas de dV e de dT, fica-se com duas contribuições corretas de dT e uma de dV além da contribuição oposta de dp. Nesse caso, é preciso acrescentar o dobro da contribuição correta de dp através de dS_{TV} e uma contribuição oposta de dT e a expressão analítica é:

$$dS = dS_V(dT) + dS_P + 2.dS_{VT} - dS_{PV} \qquad \text{(C-6-4)}$$

- na segunda, usando dS_V expresso em função de dp que introduz contribuição correta de dp e oposta de dT. Como dS_P leva contribuições corretas de dV e de dT, fica-se com as contribuições corretas de dV e de dp, já que as contribuições opostas de dT se anulam. Nesse caso, é preciso apenas acrescentar a contribuição correta de dT através de dS_{PV} e a expressão analítica é:

$$dS = dS_V(dp) + dS_P + dS_{PV} \qquad \text{(C-6-5)}$$

Dessa forma, dispõe-se do conjunto de relações cujas expressões analíticas são:

$$dS = dS_P + dS_T - dS_{PT} \qquad \text{(C-6-1)}$$

$$dS = dS_V(dT) + dS_T + dS_{VT} \qquad \text{(C-6-2)}$$

$$dS = dS_V(dp) + dS_T - dS_{VT} + 2.dS_{PV} \qquad \text{(C-6-3)}$$

$$dS = dS_V(dT) + dS_P + 2.dS_{VT} - dS_{PV} \qquad \text{(C-6-4)}$$

$$dS = dS_V(dp) + dS_P + dS_{PV} \qquad \text{(C-6-5)}$$

Como a variação total de entropia em processos que evoluem com variação de dois parâmetros mantendo o terceiro constante pode ser expressa em função da variação de um só dos parâmetros variáveis, cada uma das expressões analíticas acima permite a obtenção de um novo conjunto de equações para dS, pela simples conjugação das variações dos parâmetros de dependência.

C-6-1- **Primeiro Conjunto das Simplificações Complementares**

$$dS = dS_P + dS_T - dS_{PT}$$

Como dS_P pode ser expresso tanto em função de dT quanto de dV, e dS_T pode ser expresso tanto em função de dV quanto de dp, ou seja:

(dT ou dV) + (dV ou dp) - (dV)

pode-se extrair o seguinte conjunto de conjugações:

dT	dV	dV
dT	dp	dV
dV	dV	dV
dV	dp	dV

conjunto este que fornece equações para dS em processo geral expressas em função de:

C-6-1-1- dT e dV

C-6-1-2 dT dV e dp

C-6-1-3 dV

C-6-1-4 dV e dp

A obtenção das equações em função de parâmetros simples é feita utilizando a expressão analítica na seqüência ditada pelas conjugações acima, e com amparo das equações de dS referentes aos processos com restrição, listadas no item C-5. Assim temos: