

Física do calor

F.S. Navarra

navarra@if.usp.br

edisciplinas.if.usp.br

Capítulo 10

Segunda Lei da Termodinâmica



entropia

Medida que, num sistema termodinâmico, determina o grau de desordem, pela ação de uma temperatura; representada por "S": gelo derretendo é um exemplo (...)

Falta de ordem; ausência de previsibilidade: entropia eleitoral.

[] Dicio.com.br

CONCEITO ENTROPIA

- O conceito de Entropia é a própria 2ª Lei da Termodinâmica. Este conceito é bastante simples e fácil de ser entendido.
- Se dois corpos estão a temperaturas diferentes, colocando-os em contato, na ausência de troca de energia com outros meios, a energia fluirá do corpo com maior temperatura para o corpo com menor temperatura.
- O enunciado parece ser simples e fácil de ser entendido. As consequências desse princípio é que produzem surpresas.
- O conceito de entropia é o seguinte: em um sistema isolado, a entropia sempre tende a crescer. Nós poderíamos dizer, numa simplificação quase exagerada, que a entropia mede o grau de bagunça de um sistema. Em sistemas fechados, que não trocam energia com outros sistemas, a entropia sempre tende a crescer.

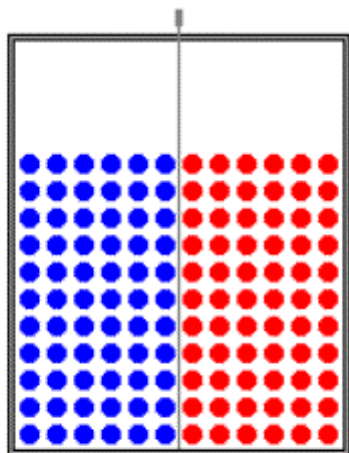
Avaliando a Entropia

- A Entropia é uma propriedade extensiva.
- Unidade SI \rightarrow J/K, ou kJ/K Unidade Inglesa \rightarrow BTU/°R.
- Entropia específica \rightarrow kJ/kg.K (SI) e BTU/lb°R (Inglês)
- Entropia específica molar \rightarrow kJ/kmol.K (SI) e BTU/lbmol°R (Inglês)

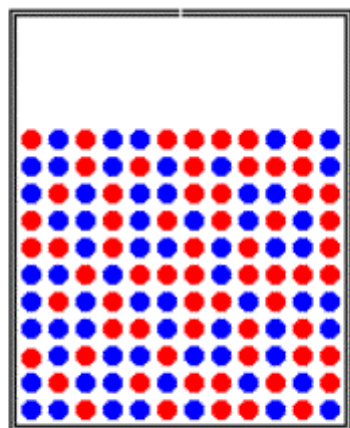
- A equação abaixo serve como base para a construção de tabelas e diagramas para a avaliação da Entropia.

$$S_y = S_x + \int_x^y \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int Rev}}$$

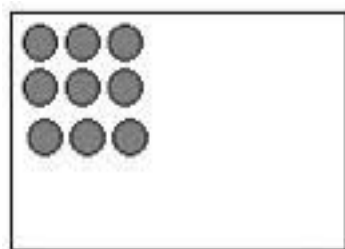
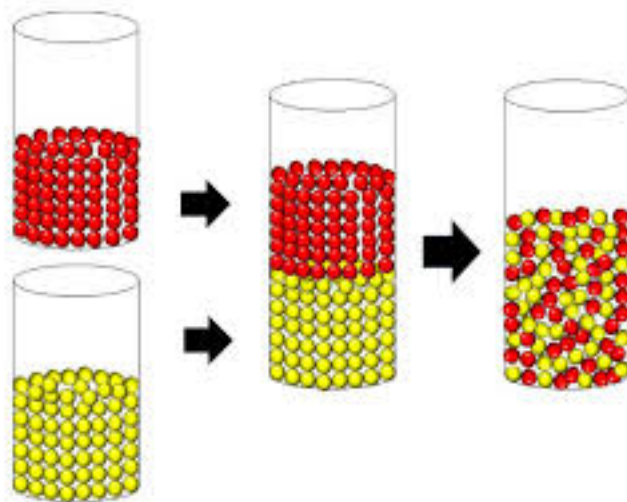
- S_x é a Entropia de um estado de referência, arbitrariamente escolhido. A utilização dos valores de Entropia relativos a um estado de referência arbitrário para o cálculo de variações de entropia é satisfatória porque o valor de referência acaba se anulando.



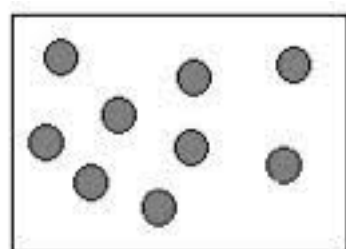
Baja Entropía



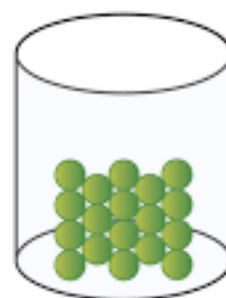
Alta Entropía



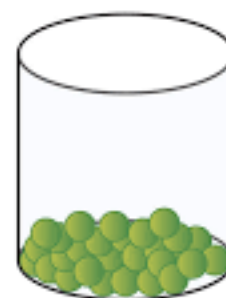
Menor entropia



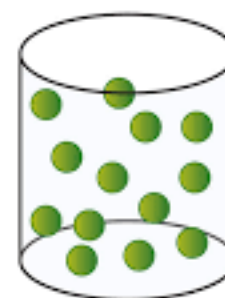
Maior entropia



Solid



Liquid



Gas

Primeira aparição da entropia

do grego: transformação

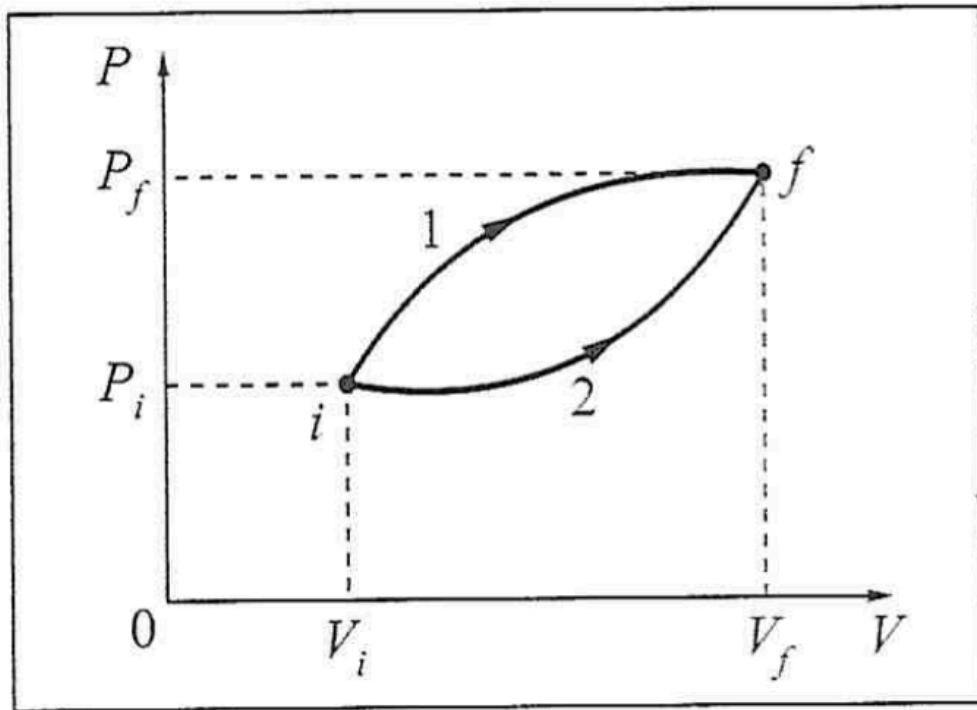


Figura 10.17 — Caminhos reversíveis

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

$$(1) \int_i^f \frac{d'Q_R}{T} + (2) \int_f^i \frac{d'Q_R}{T} = 0$$

$$(2) \int_f^i \frac{d'Q_R}{T} = - \int_i^f \frac{d'Q_R}{T}$$

$$\int_{(1) i}^f \frac{d'Q_R}{T} = \int_{(2) i}^f \frac{d'Q_R}{T}$$

Não depende
do caminho !

Nova variável de estado

$$\int_i^f \frac{dQ}{T} = S_f - S_i$$

S = entropia

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Casos Particulares

Entropia numa transformação adiabática reversível

$$dQ = 0 \rightarrow dS = 0$$

Transformação isentrópica

Entropia numa transição de fase

A temperatura e pressão são constantes

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{\Delta Q}{T}$$

$$\Delta Q = m L$$

$$\Delta S = \frac{m L}{T}$$

Entropia do fluido incompressível

$$dQ = C dT$$

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

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = C \int_i^f \frac{1}{T} dT = C \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$S = C \ln T + \text{const}$$

A entropia é definida a menos de uma constante

Entropia de um gás ideal

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Entropia de um gás ideal

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$dQ = dU + p dV$$

Entropia de um gás ideal

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$dQ = dU + p dV$$

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

Entropia de um gás ideal

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$dQ = dU + p dV$$

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

$$dU = C_V dT$$

Para um mol ($n=1$):

$$pV = RT \rightarrow \frac{p}{T} = \frac{R}{V}$$

Entropia de um gás ideal

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$dQ = dU + p dV$$

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

$$dU = C_V dT$$

Para um mol ($n=1$):

$$pV = RT \rightarrow \frac{p}{T} = \frac{R}{V}$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V} dV$$

Entropia como função de T e de V

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V} dV$$

Entropia como função de T e de V

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V} dV$$

$$S_F - S_i = C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

Entropia como função de T e de V

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V} dV$$

$$S_F - S_i = C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$S_F - S_i = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Entropia como função de T e de V

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V} dV$$

$$S_F - S_i = C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$S_F - S_i = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$S(V, T) = C_V \ln T + R \ln V + \text{const}$$

A entropia é uma grandeza extensiva:
proporcional à massa do sistema

n moles :

$$S(V, T) = n C_V \ln T + n R \ln V + \text{const}$$

Entropia como função de P e de T

$$pV = RT$$

Entropia como função de P e de T

$$pV = RT$$



$$dpV + p dV = R dT$$

Entropia como função de P e de T

$$pV = RT$$



$$dpV + p dV = R dT$$

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

Entropia como função de P e de T

$$pV = RT$$



$$dpV + p dV = R dT$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} p dV = R dT - dpV \\ dU = C_V dT \end{array} \right.$$

Entropia como função de P e de T

$$pV = RT$$



$$dpV + p dV = R dT$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} p dV = R dT - dpV \\ dU = C_V dT \end{array} \right.$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dp$$

Entropia como função de P e de T

$$pV = RT$$



$$dpV + p dV = R dT$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} p dV = R dT - dpV \\ dU = C_V dT \end{array} \right.$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dp$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_P = C_V + R \\ \frac{V}{T} = \frac{R}{p} \end{array} \right. \quad \text{(Mayer)}$$

Entropia como função de P e de T

$$pV = RT$$



$$dpV + p dV = R dT$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} p dV = R dT - dpV \\ dU = C_V dT \end{array} \right.$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dp$$

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_P = C_V + R \\ \frac{V}{T} = \frac{R}{p} \end{array} \right. \quad \text{(Mayer)}$$

$$S_F - S_i = C_P \ln \frac{T_f}{T_i} - R \ln \frac{p_f}{p_i}$$

$$S_F - S_i = C_P \ln \frac{T_f}{T_i} - R \ln \frac{p_f}{p_i}$$

$$S(p, T) = C_P \ln T - R \ln p + \text{const}$$

$$S_F - S_i = C_P \ln \frac{T_f}{T_i} - R \ln \frac{p_f}{p_i}$$

$$S(p, T) = C_P \ln T - R \ln p + \text{const}$$

n moles:

$$S(p, T) = n C_p \ln T - n R \ln p + \text{const}$$

Entropia como função de P e de V

$$S(V, T) = C_V \ln T + R \ln V + \text{const}$$

Entropia como função de P e de V

$$S(V, T) = C_V \ln T + R \ln V + \text{const}$$

$$T = \frac{pV}{R}$$

Entropia como função de P e de V

$$S(V, T) = C_V \ln T + R \ln V + \text{const}$$

$$T = \frac{pV}{R}$$

$$S(V, T) = C_V \ln(pV) + R \ln V + \text{const}$$

Entropia como função de P e de V

$$S(V, T) = C_V \ln T + R \ln V + \text{const} \qquad T = \frac{pV}{R}$$

$$\begin{aligned} S(V, T) &= C_V \ln(pV) + R \ln V + \text{const} \\ &= C_V \ln(p) + (C_V + R) \ln V + \text{const} \end{aligned}$$

Entropia como função de P e de V

$$S(V, T) = C_V \ln T + R \ln V + \text{const} \quad T = \frac{pV}{R}$$

$$\begin{aligned} S(V, T) &= C_V \ln(pV) + R \ln V + \text{const} \\ &= C_V \ln(p) + (C_V + R) \ln V + \text{const} \\ &= C_V \ln(p) + C_p \ln V + \text{const} \end{aligned}$$

Entropia como função de P e de V

$$S(V, T) = C_V \ln T + R \ln V + \text{const} \quad T = \frac{pV}{R}$$

$$\begin{aligned} S(V, T) &= C_V \ln(pV) + R \ln V + \text{const} \\ &= C_V \ln(p) + (C_V + R) \ln V + \text{const} \\ &= C_V \ln(p) + C_p \ln V + \text{const} \\ &= C_V \left(\ln(p) + \frac{C_p}{C_V} \ln V \right) + \text{const} \end{aligned}$$

Entropia como função de P e de V

$$S(V, T) = C_V \ln T + R \ln V + \text{const} \quad T = \frac{pV}{R}$$

$$\begin{aligned} S(V, T) &= C_V \ln(pV) + R \ln V + \text{const} \\ &= C_V \ln(p) + (C_V + R) \ln V + \text{const} \\ &= C_V \ln(p) + C_p \ln V + \text{const} \\ &= C_V \left(\ln(p) + \frac{C_p}{C_V} \ln V \right) + \text{const} \\ &= C_V \left(\ln(p) + \gamma \ln V \right) + \text{const} \end{aligned}$$

Entropia como função de P e de V

$$S(V, T) = C_V \ln T + R \ln V + \text{const} \quad T = \frac{pV}{R}$$

$$\begin{aligned} S(V, T) &= C_V \ln(pV) + R \ln V + \text{const} \\ &= C_V \ln(p) + (C_V + R) \ln V + \text{const} \\ &= C_V \ln(p) + C_p \ln V + \text{const} \\ &= C_V \left(\ln(p) + \frac{C_p}{C_V} \ln V \right) + \text{const} \\ &= C_V \left(\ln(p) + \gamma \ln V \right) + \text{const} \\ &= C_V \left(\ln p + \ln V^\gamma \right) + \text{const} \end{aligned}$$

Entropia como função de P e de V

$$S(V, T) = C_V \ln T + R \ln V + \text{const}$$

$$T = \frac{pV}{R}$$

$$S(V, T) = C_V \ln(pV) + R \ln V + \text{const}$$

$$= C_V \ln(p) + (C_V + R) \ln V + \text{const}$$

$$= C_V \ln(p) + C_p \ln V + \text{const}$$

$$= C_V \left(\ln(p) + \frac{C_p}{C_V} \ln V \right) + \text{const}$$

$$= C_V \left(\ln(p) + \gamma \ln V \right) + \text{const}$$

$$= C_V \left(\ln p + \ln V^\gamma \right) + \text{const}$$

$$S(p, V) = C_V \ln(p V^\gamma) + \text{const}$$

Se o processo for adiabático

$$PV^\gamma = \text{const}$$

$$S(p, V) = C_V \ln(p V^\gamma) + \text{const} = \text{const}$$

Teorema de Clausius II

Processos reversíveis:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Processos irreversíveis:

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\int_{(I) i}^f \frac{d'Q}{T} + \int_{(R) f}^i \frac{d'Q_R}{T} =$$

$$= \int_{(I) i}^f \frac{d'Q}{T} - \int_{(R) i}^f \frac{d'Q_R}{T} =$$

$$= \int_{(I) i}^f \frac{d'Q}{T} - (S_f - S_i) < 0$$

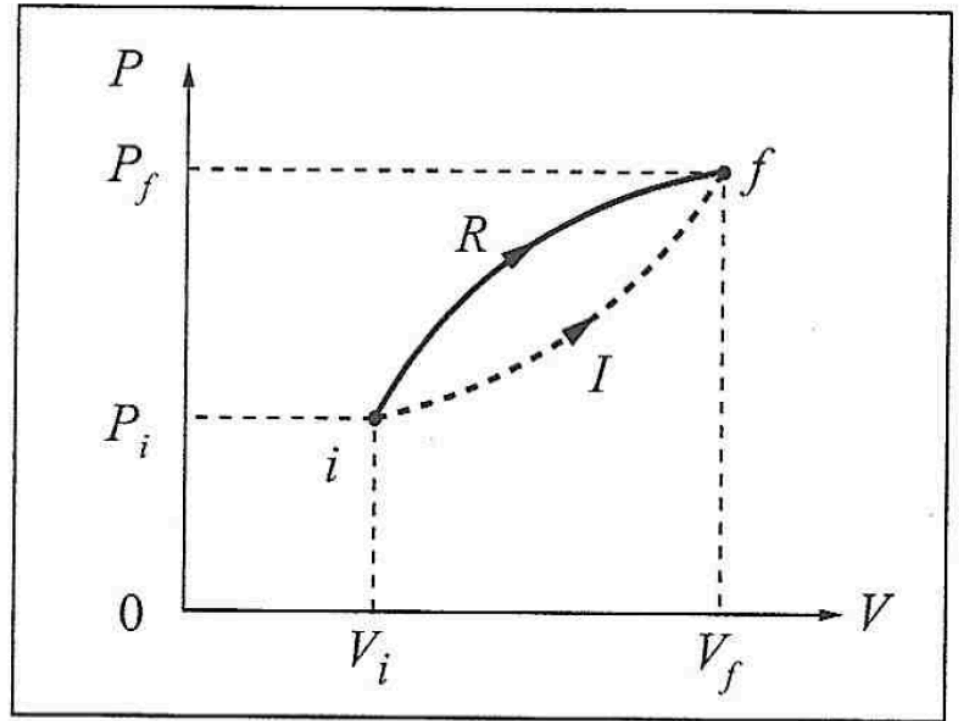


Figura 10.20 — Caminhos reversível e irreversível

O aumento da entropia

$$\Delta S > \int_{i(I)}^f \frac{dQ}{T} \quad (\text{proc. irreversível})$$

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{proc. reversível})$$

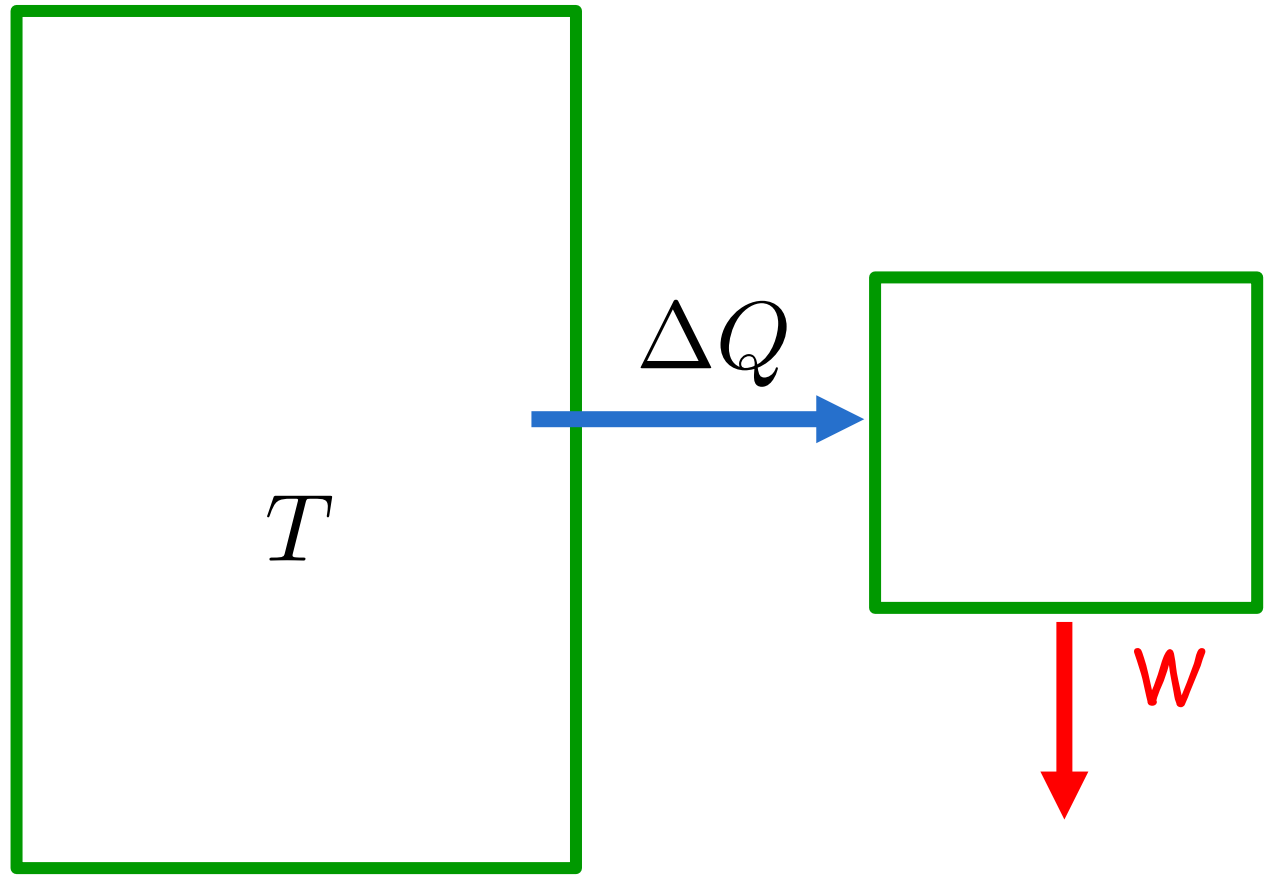
$$\Delta S \geq \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

Para um sistema isolado, que não troca calor com o exterior

$$dQ = 0$$

$$\Delta S \geq 0$$

que é o princípio do aumento da entropia: A entropia de um sistema termicamente isolado nunca pode decrescer: não se altera quando ocorrem processos reversíveis, mas aumenta quando ocorrem processos irreversíveis.



$$\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T} < 0$$

(K): É impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.

Portanto:

$$\Delta S \geq 0$$

É equivalente à segunda lei !

Fim



Exercícios
do
Capítulo 10