



Termodinâmica

Entropia

Introdução



Falamos nas aulas anteriores sobre a [2ª Lei da Termodinâmica](#).

Vimos dois enunciados da 2ª Lei, o de Kelvin-Planck e o de Clausius.

Falamos sobre sentido natural dos processos, oportunidade de realizar trabalho ou perda da, fatores que impedem a realização do máximo trabalho (irreversibilidades), reversibilidade, ciclo de Carnot e escala termodinâmica de temperatura.

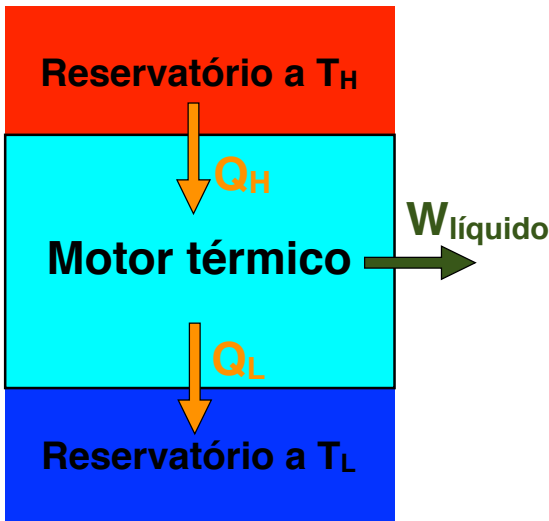
O que não fizemos foi desenvolver uma expressão matemática para a 2ª Lei, é o que faremos na seqüência.

Desigualdade de Clausius



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Buscamos escrever uma equação matemática para representar a 2ª Lei da Termodinâmica. Considere um ciclo motor, reversível ou irreversível.



Para esse ciclo, a eficiência térmica é dada por:

$$\eta_{\text{motor}} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

Para um ciclo reversível vimos que o rendimento pode ser calculado por:

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Desigualdade de Clausius



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

No caso do motor reversível podemos escrever:

$$1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \rightarrow \frac{T_L}{T_H} = \frac{Q_L}{Q_H} \rightarrow \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} = 0$$

Comparemos o rendimento de um ciclo irreversível com aquele de um reversível operando entre os mesmos reservatórios térmicos:

$$\eta_{\text{rev}} > \eta_{\text{irrev}} \rightarrow 1 - \frac{T_L}{T_H} > 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \rightarrow \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} < 0$$

Generalizando para qualquer motor operando ciclicamente:

$$\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} \leq 0$$



Podíamos ter feito análise similar, comparando os coeficientes de desempenho de refrigeradores e bombas de calor reversíveis e irreversíveis, teríamos chegado à mesma conclusão:

$$\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} \leq 0$$

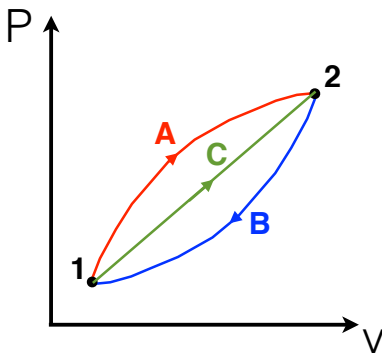
Demonstramos, assim, a desigualdade de Clausius:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

A propriedade entropia



Considere um sistema que percorre dois ciclos reversíveis. Ambos os ciclos começam no estado 1 e vão até o estado 2, sendo compostos por dois processos. O primeiro ciclo é formado por dois processos, **A** e **B**. O segundo pelos processos **B** e **C**.



Como os ciclos são compostos por processos reversíveis podemos escrever:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_A + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_B = 0$$

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_C + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_B = 0$$



Combinando as equações anteriores:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_A + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_B = 0$$

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_C + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_B = 0$$

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_A = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_C$$

Observe que a integral não depende do caminho, para qualquer processo reversível, ela só depende dos estados inicial e final!



Assim sendo, quando resolvemos a integral de linha ao longo de um processo reversível estamos calculando a variação de uma propriedade termodinâmica!

$$\Delta \text{Propriedade} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}}$$

A essa propriedade dá-se o nome de *entropia* (S), que, como pode ser observado na expressão, é dada em kJ / K no S.I.

Na forma diferencial: $dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}}$

Ciclo de Carnot



O ciclo de Carnot de é composto apenas por processos reversíveis. Podemos, então, calcular variações de entropia usando a integral anterior.

◆ **Processo 1-2:** Isotérmico / interação de calor com o reservatório H.

$$\Delta S = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} \rightarrow S_2 - S_1 = \frac{Q_H}{T_H}$$

◆ **Processo 2-3:** Adiabático / expansão.

$$S_3 = S_2$$

◆ **Processo 3-4:** Isotérmico / interação de calor com o reservatório L.

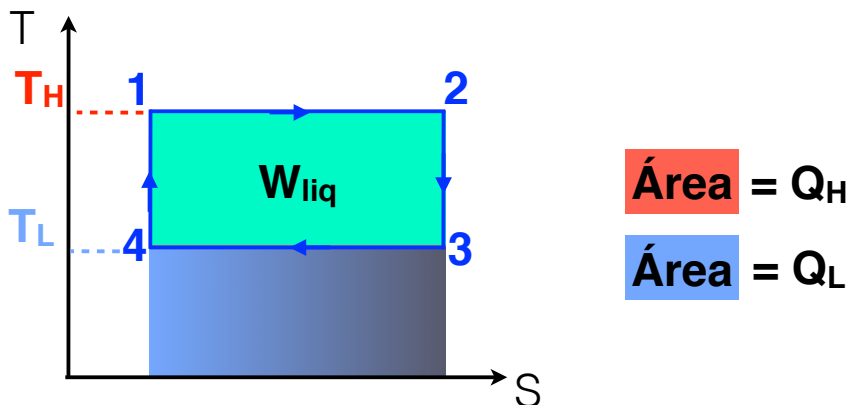
$$\rightarrow S_4 - S_3 = - \frac{Q_L}{T_L}$$

◆ **Processo 4-1:** Adiabático / compressão. $S_4 = S_1$

Ciclo de Carnot



As características do Ciclo de Carnot sugerem a utilização de um diagrama T-s para visualização dos processos, observe:



Como aumentar o trabalho realizado e o rendimento do ciclo?

Importante: essa relação com as áreas só é válida quando todos os processos que compõem o ciclo forem reversíveis.



Agora precisamos aprender a calcular variações de entropia a partir de outras propriedades não mensuráveis, energia e entalpia, e de propriedades mensuráveis como pressão e temperatura...

Considere a 1ª Lei para um sistema na forma diferencial: $dU = \delta Q - \delta W$

Para uma substância compressível simples que passa por um processo reversível: $\delta W_{rev} = pdV$

Para um processo reversível: $dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}$

Combinando as expressões anteriores: $dU = TdS - pdV$

A primeira relação procurada é: $TdS = dU + pdV$



As duas relações obtidas foram:

Definição de entalpia: $H = U + PV$

Derivando: $dH = dU + d(PV)$

Pela regra do produto: $dH = dU + VdP + PdV$

Substituindo a expressão anterior na relação: $TdS = dU + pdV$

obtemos a segunda relação: $TdS = dH - VdP$



As duas relações obtidas foram:

$$Tds = du + Pdv$$

$$Tds = dh - vdP$$

Podemos escrevê-las em termos de propriedades intensivas:

$$Tds = du + Pdv$$

$$Tds = dh - vdP$$

Variações de entropia



As variações de entropia de substâncias puras compressíveis simples podem ser obtidas a partir da integração das relações anteriores:

$$Tds = du + Pdv \quad \longrightarrow \quad s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{du}{T} + \int_1^2 \frac{P}{T} dv$$

$$Tds = dh - vdP \quad \longrightarrow \quad s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{dh}{T} - \int_1^2 \frac{v}{T} dP$$



- líquido saturado para vapor saturado:

$$s_v - s_l = \int_1^v \frac{dh}{T} - \int_1^v \frac{v}{T} dP \quad \rightarrow \quad s_v - s_l = \frac{h_v - h_l}{T_{sat}}$$

processo isobárico

- entropia de uma mistura saturada:

$$s = (1 - x)s_l + xs_v$$

- entropia do líquido comprimido (aproximação):

$$s_{liq. comp.}(T, P) \cong s_l(T)$$



- líquido ou sólido (modelo incompressível):

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{du}{T} + \int_1^2 \frac{P}{T} dv \quad \rightarrow \quad \Delta s = \int_1^2 \frac{du}{T} \quad \rightarrow \quad s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{cdT}{T}$$

incompressível

Considerando calor específico independente da temperatura:

$$s_2 - s_1 = c \ln \frac{T_2}{T_1}$$



•gás perfeito:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{du}{T} + \int_1^2 \frac{P}{T} dv \quad \rightarrow \quad s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c_v dT}{T} + \int_1^2 \frac{R}{v} dv$$

$$\text{integrando } s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c_v dT}{T} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Considerando calor específico independente da temperatura:

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$



•gás perfeito:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{dh}{T} - \int_1^2 \frac{v}{T} dp \quad \rightarrow \quad s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c_p dT}{T} - \int_1^2 \frac{R}{P} dP$$

$$\text{integrando } s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c_p dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Considerando calor específico independente da temperatura:

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

• gás perfeito (utilização da tabela)

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c_p dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad s^0_T = \int_{T_0}^T \frac{c_p dT}{T}$$

Quando não pudermos admitir c_p independente de T , a integral da equação deve ser calculada. A integração do 1º termo entre a temperatura de um estado de referência (T_0) e a temperatura de um estado em análise (T) foi calculada e encontra-se tabelada:

TABELA A.7
Propriedades termodinâmicas do ar (gás ideal; pressão de referência para a entropia é 0,1 MPa ou 1 bar)

T [K]	u kJ/kg	h kJ/kg	s^0_T kJ/kg \times K	P_r	v_r
200	142,77	200,17	6,46260	0,2703	493,47
220	157,07	220,22	6,55812	0,3770	389,15
240	171,38	240,27	6,64535	0,5109	313,27

$$s_2 - s_1 = (s^0_{T_2} - s^0_{T_1}) - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Processo politrópico reversível

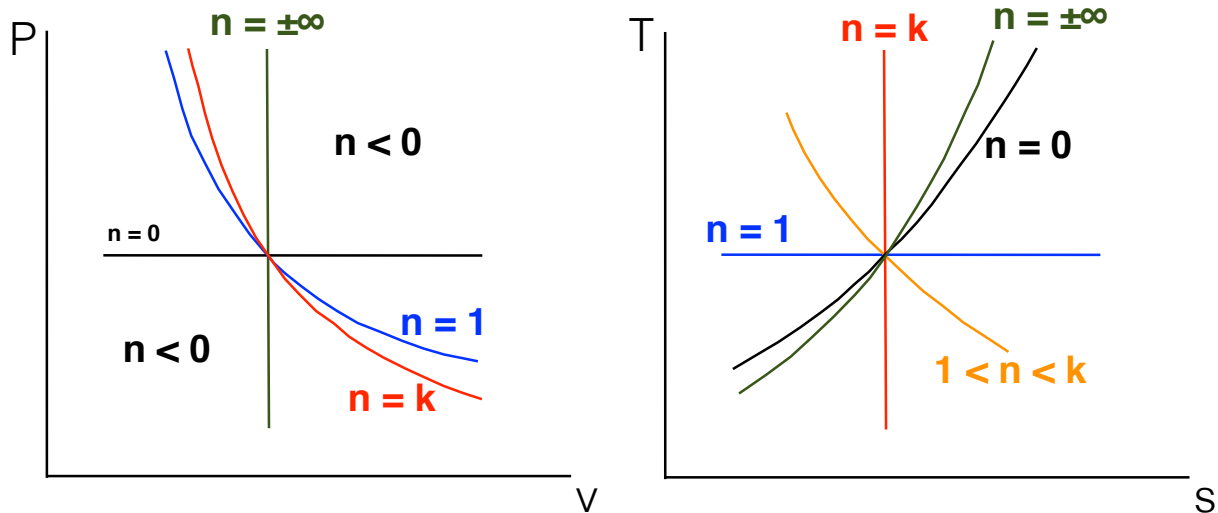
As equações desenvolvidas para a variação de entropia de um gás ideal com c_p e c_v constantes podem ser usadas para obter expressões que relacionam em pares P , T e v em um processo isentrópico ($\Delta s = 0$):

$$0 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \rightarrow \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1}$$

$$0 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \rightarrow \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

Combinando as equações anteriores:
$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^k$$

Trata-se de um processo politrópico ($PV^n = \text{cte}$) com $n = k$!



processo isobárico ($n = 0$)

processo isocórico ($n = \pm\infty$)

processo isotérmico ($n = 1$)

processo isentrópico ($n = k$)

21

2ª Lei para um Sistema



Considere a desigualdade de Clausius:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Para um ciclo reversível composto por dois processos:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)$$

Para um ciclo irreversível composto por dois processos:

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)$$



Chegamos em:

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)$$

Podemos eliminar a desigualdade introduzindo a entropia gerada (S_{ger}):

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right) + S_{ger}$$

Finalmente chegamos em uma expressão da 2ª Lei para um sistema!

Entropia gerada



Introduzimos o conceito de entropia gerada sem, no entanto, dar qualquer explicação...

Notas:

- ❖ S_{ger} não é uma propriedade termodinâmica;
- ❖ $S_{ger} = 0$ para um processo reversível;
- ❖ $S_{ger} > 0$ para um processo irreversível;
- ❖ S_{ger} não pode ser menor que 0;
- ❖ S_{ger} tem unidade de entropia.

Entropia gerada



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Vamos agora associar um significado para a entropia gerada. Para um processo reversível temos:

$$\delta Q = TdS \quad \delta W = PdV$$

Considere um processo irreversível:

$$dS = \left(\frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} \right) + \delta S_{\text{ger}} \longrightarrow \delta Q_{\text{irr}} = TdS - T\delta S_{\text{ger}}$$

A interação de calor no caso irreversível é menor do que no reversível. Aplicando a 1ª lei para esse processo:

$$dU = \delta Q_{\text{irr}} - \delta W_{\text{irr}} \longrightarrow dU = TdS - T\delta S_{\text{ger}} - \delta W_{\text{irr}}$$

Entropia gerada



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

$$dU = TdS - T\delta S_{\text{ger}} - \delta W_{\text{irr}}$$

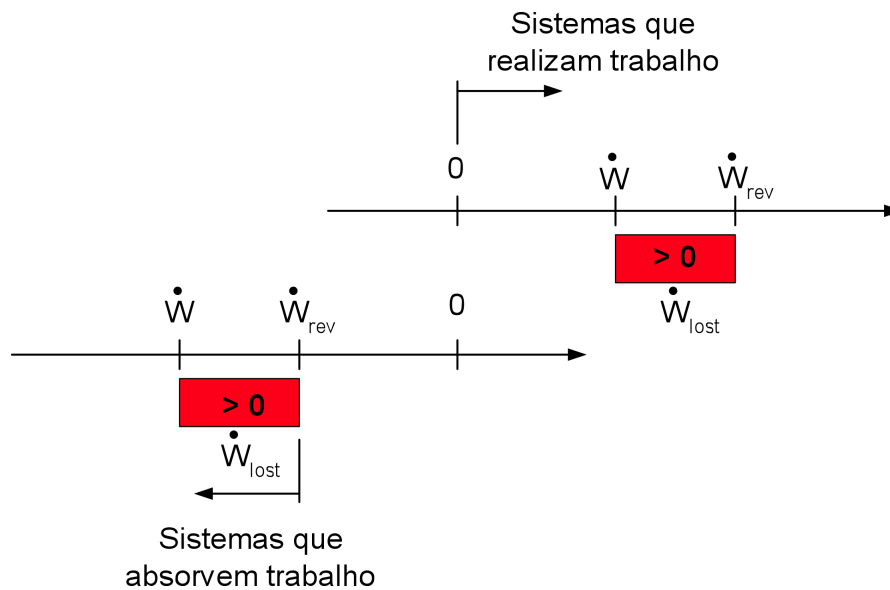
$$\longrightarrow pdV - T\delta S_{\text{ger}} - \delta W_{\text{irr}} = 0$$

Lembrando de $TdS = dU + pdV$

$$\text{Como } \delta W = PdV \longrightarrow \delta W_{\text{irr}} = \delta W - T\delta S_{\text{ger}}$$

Observamos que W_{irr} é menor do que W_{rev} . A diferença é igual a $T\delta S_{\text{ger}}$. Esse termo é chamado de trabalho perdido, significando, na verdade, uma perda de oportunidade de realização de trabalho.

Veja a figura:



2ª Lei para sistema

Resumo das equações para sistema:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right) + S_{ger}$$

Na forma de taxas:

$$\frac{dS_{vc}}{dt} = \int_1^2 \left(\frac{\delta \dot{Q}}{T} \right) + \dot{S}_{ger}$$

Processo reversível: $\Delta S = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right) + \cancel{S_{ger}} \rightarrow \Delta S = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)$

Processo adiabático reversível: $\Delta s = 0$

Perguntas:

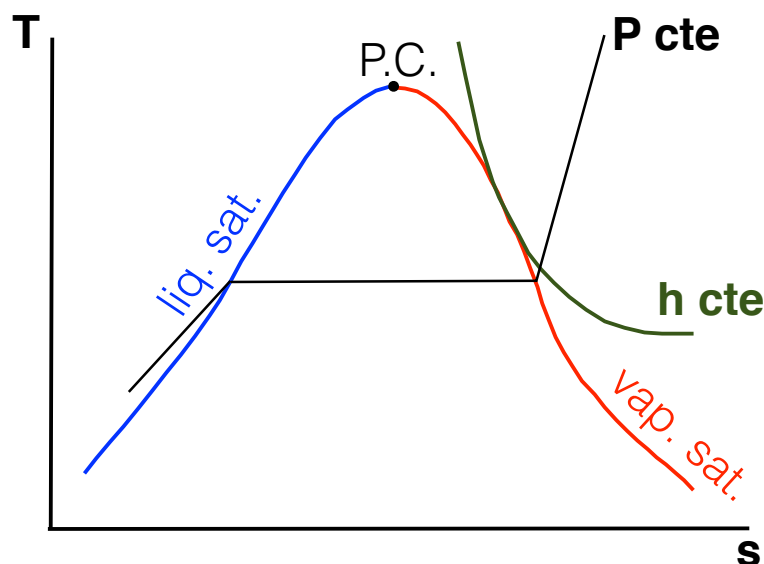
1ª) Δs pode ser menor que zero?

2ª) Quando $\Delta s = 0$ o processo é necessariamente adiabático reversível ?

Regime permanente: $\cancel{\frac{dS_{vc}}{dt}} = \int_1^2 \left(\frac{\delta \dot{Q}}{T} \right) + \dot{S}_{ger}$

Representação em diagramas

A partir de agora utilizaremos o diagrama T-s na representação de processos, veja suas características:





Em algumas situações o diagrama h - s também pode ser útil. Em particular é mostrado o da água:

