S T Q Q S S D

29/05/20

Hoje: Entropia

Enunciado da 2ª Lei visto ate agora fala de fenômenos impossíveis e agora vamos enunciar de forma matemática utilizando o conceito de entropia

2ª Lei Termodinâmica

$$\boxed{dS_{\text{Universo}} = \frac{dQ_{rev}}{T} \geqslant 0} \quad \begin{aligned} &= 0 \text{ reversível} \\ &> 0 \text{ irreversível} \end{aligned}$$

Efiência de máquinas térmicas

$$e = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_Q} \quad \begin{aligned} &Q_F \to \text{cedido} \\ &Q_Q \to \text{recebido} \end{aligned} \quad \text{e} \quad e = 1 - \frac{T_F}{T_Q}$$

máquina de Carnot (processos reversíveis)

Para processos reversíveis: $\frac{|Q_F|}{Q_Q} = \frac{T_F}{T_Q} \therefore \underbrace{\frac{|Q_F|}{T_F} = \frac{Q_Q}{T_Q}}$

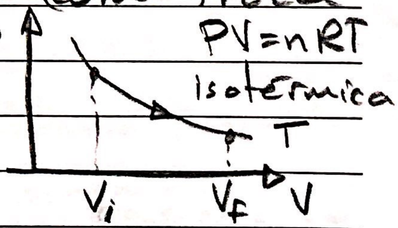
Definir uma grandeza física $\quad \frac{Q}{T} = \text{const.}$

$$\boxed{\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}}$$

⇒ Vimos que processos isotérmicos (com troca de calor) são reversíveis

$T = \text{const} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow 0 = Q - W$

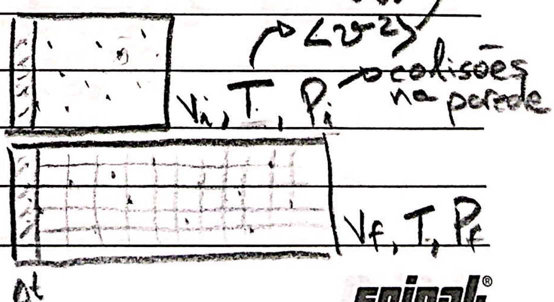
$$Q = W = \int_{V_i}^{V_f} P\,dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$



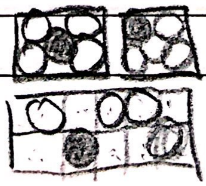
$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)}{T} \Rightarrow \Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

expansão $\quad V_f > V_i \Rightarrow \Delta S > 0$

compressão $\quad V_f < V_i \Rightarrow \Delta S < 0$

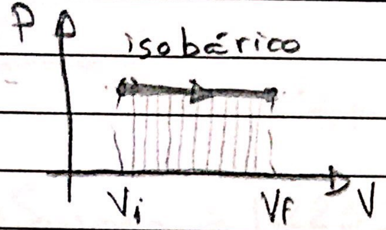


S ⇒ desordem



S T Q Q S S D   ___/___/___

Para processos em que a temperatura não é constante mas continuam sendo processos reversíveis

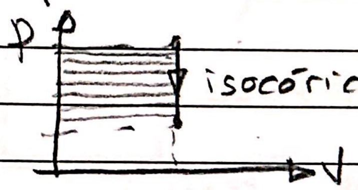


$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{nc_p dT}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = nc_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = nc_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) > 0$$

expansão isobárica $\Rightarrow V_f > V_i$ $\Rightarrow \Delta S > 0$
$(T_f > T_i)$

compressão isobárica $\Rightarrow V_f < V_i$ $\Rightarrow \Delta S < 0$
$(T_f < T_i)$



$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{nc_v dT}{T} \Rightarrow \Delta S = nc_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

resfriamento isocórico $\Rightarrow T_f < T_i$ $\quad \Delta S < 0$
aquecimento isocórico $\Rightarrow T_f > T_i$ $\quad \Delta S > 0$

Processo qualquer (reversível) $\Rightarrow dU = dQ_{rev} - dW$
gás ideal $PV = nRT$

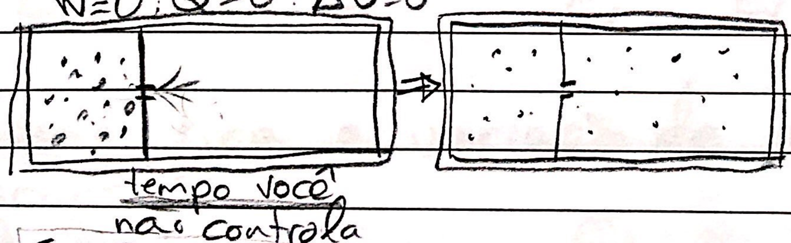
$$nc_v dT = dQ_{rev} - PdV$$

$$\frac{nc_v dT}{T} = \frac{dQ_{rev}}{T} - \frac{nR\cancel{T} dV}{V\cancel{T}}$$

$$\frac{nc_v dT}{T} = dS - \frac{nR}{V} dV$$

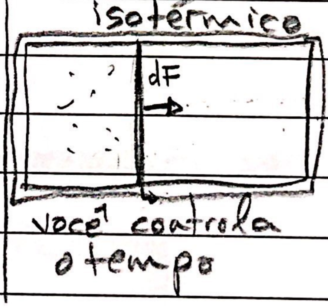
$$dS = nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \boxed{\Delta S = nc_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)}$$

Expansão livre (irreversível)
$W = 0 ; Q = 0 ; \Delta U = 0$



$T_f = T_i$
$V_f > V_i$ $\quad P_f < P_i$

Expansão isotérmica quase-estática (reversível)



$T_f = T_i$
$V_f > V_i$
$P_f < P_i$

Exercício 1) 1kg de água 0°C sólida → 0°C líquido reversível

V=const

$L_f = 3{,}34 \times 10^5$ J/kg

0°C sólido ← 0°C líquido

ΔS?

$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$

$Q_{rev} = mL = 1 \times 3{,}34 \times 10^5 = 3{,}34 \times 10^5$ J

$T = 0°C = 273$ K

$\Delta S_{sol \to liq} = \frac{3{,}34 \times 10^5}{273} = 1223$ J/K

$\Delta S_{sol \to liq} = 1223$ J/K > 0

$\Delta S_{liq \to sol} = -1223$ J/K < 0

Exercício 2) 1kg de água aquecimento a volume constante reversível

0°C → 100°C do líquido $\Delta S = ?$

V=const

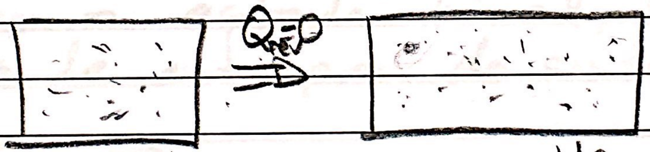
$c_v = 4{,}19$ J/kg.K

$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{mc_v\,dT}{T} \Rightarrow \Delta S = mc_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$

$\Delta S = 1 \times 4{,}19 \times \ln\left(\frac{373}{273}\right) = 1{,}3$ J/K

Exercicio 3) Discutir a variação de entropia num processo adiabático quase-estático ⇒ reversível

expansão adiabática

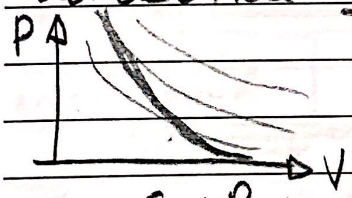


$Q_{rev} = 0$

V_i V_f

$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = 0$

$V_f > V_i \Rightarrow T_f < T_i$



Usando $\Delta S = nc_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

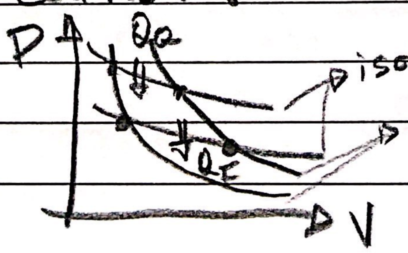
e $TV^{\gamma-1} = const$

$\boxed{T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}}$

$c_p = c_v + R$

$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \Rightarrow \gamma - 1 = \frac{c_p}{c_v} - 1 = \frac{c_p - c_v}{c_v} = \frac{R}{c_v}$

Como fica a variação de entropia na máquina de Carnot?



isotérmicas $\Delta S_Q = \frac{Q_Q}{T_Q}$ $\Delta S_F = -\frac{Q_F}{T_F}$

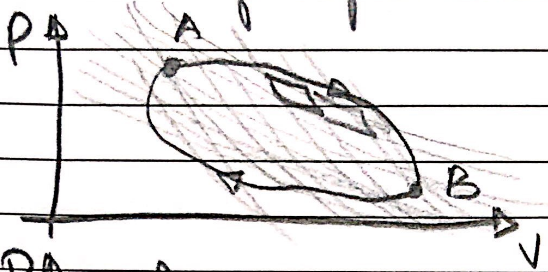
adiabáticas $\Delta S = 0$

$\Delta S_{total} = 0$

$\Delta S_{total} = \Delta S_{ad1} + \Delta S_{ad2} + \Delta S_{is1} + \Delta S_{is2}$

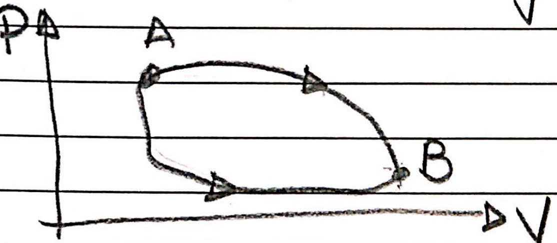
$0 + 0 + \frac{Q_Q}{T_Q} - \frac{Q_F}{T_F} = 0$

Ciclo qualquer (reversível)



$\approx \sum$ máquinas de Carnot

$\Delta S_{total} = \sum \cancel{\Delta S_{carnot}}^{\to 0} = 0$



$\Delta S_{total} = \Delta S_{A\to B} + \Delta S_{B\to A} = 0$

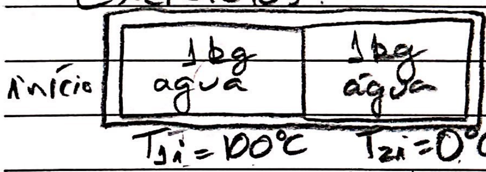
$\Delta S_{A\to B} = \Delta S_{B\to A}$

Concluimos que S entropia é uma função de estado, portanto não depende do caminho ou do tipo de processo reversível que leva o sistema do estado inicial ao final.

Como tratar processos irreversíveis?

Vamos criar um processo hipotético reversível que mude o sistema do mesmo estado inicial para o mesmo estado final. Daí calculamos a variação de entropia do sistema.

Exercícios:

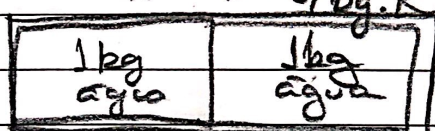


$T_{1i} = 100°C$ $T_{2i} = 0°C$

$c_v = 4{,}19\ J/kg.K$

é um processo irreversível onde existe troca de calor a volume constante. $Q_1 = mc_v(T_f - T_{1i}) = -209{,}5\ J$

$\Delta S = ?$ $Q_2 = mc_v(T_{2f} - T_{2i}) = 209{,}5\ J$



$T_{1f} = T_{2f} = 50°C$

recipiente 1 $\Rightarrow T_i = 100°C = 373K$

$T_f = 50°C = 323K$

$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{mc_v\,dT}{T} \Rightarrow \Delta S = mc_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$

$\Delta S_{total=universo} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc_v \ln\left(\frac{323}{373}\right) + mc_v \ln\left(\frac{323}{273}\right)$

$\Delta S_{universo} = -0{,}60 + 0{,}70 = 0{,}1\ J/K > 0$

$\boxed{\begin{array}{ll} \Delta S_{universo} > 0 & \text{irreversível} \\ \Delta S_{universo} = 0 & \text{reversível} \end{array}}$