



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo



Termodinâmica

Entropia



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.

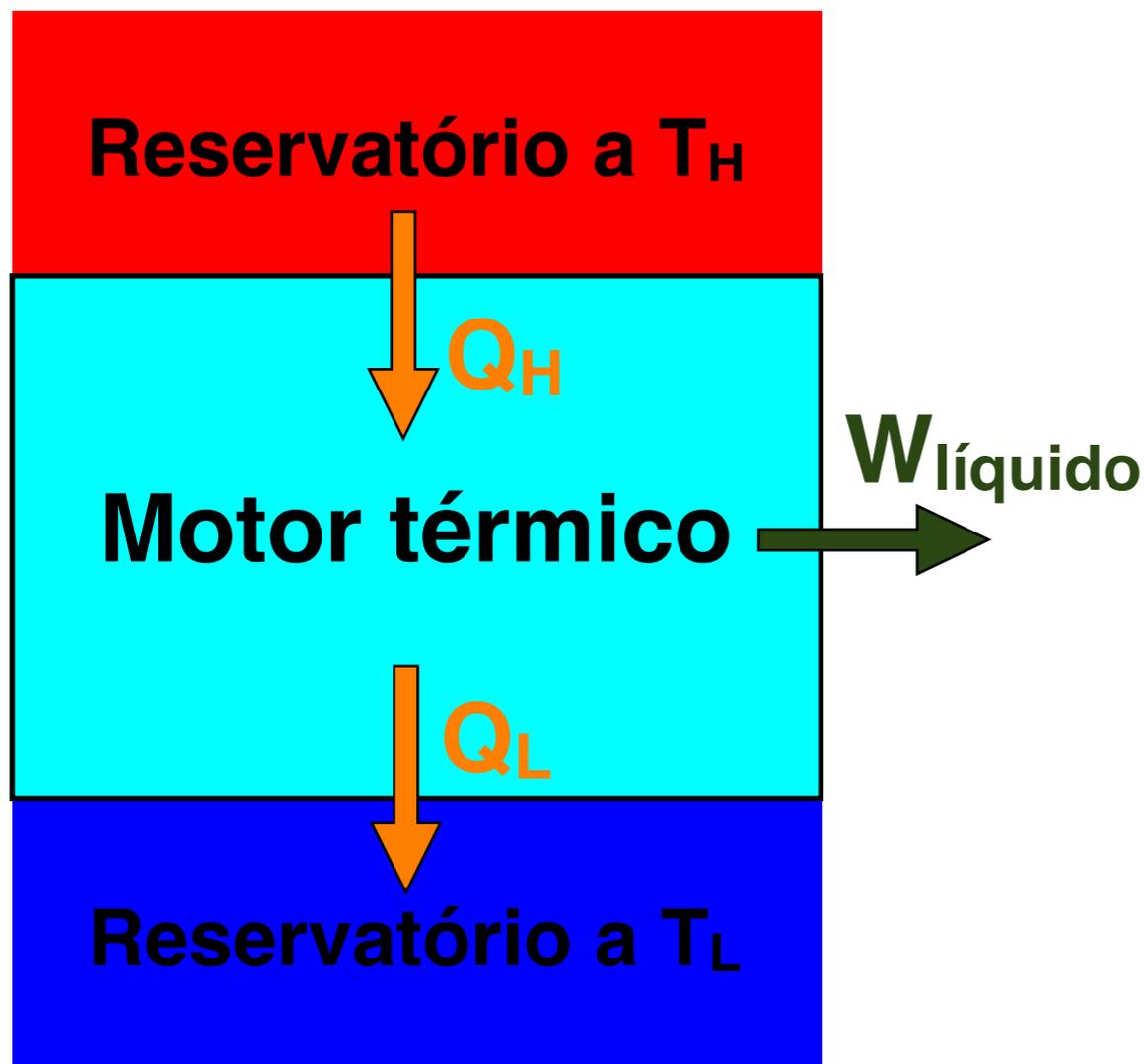
O que não fizemos foi desenvolver uma expressão matemática para a 2ª Lei, é o que faremos na seqüência.

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



No caso do motor reversível podemos escrever:

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

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

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

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:

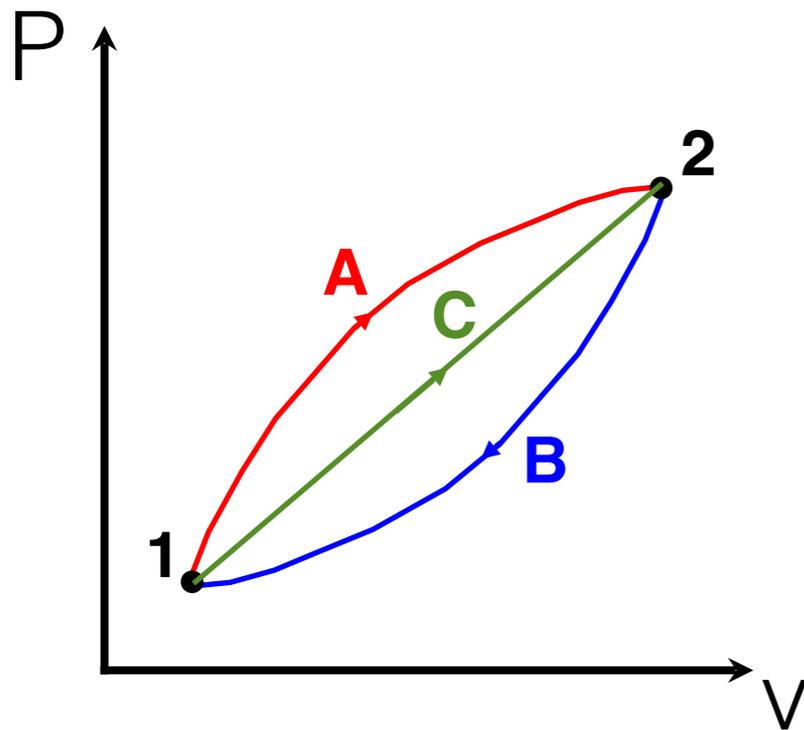
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

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:



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

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

A propriedade entropia



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!



A propriedade entropia

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

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

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.

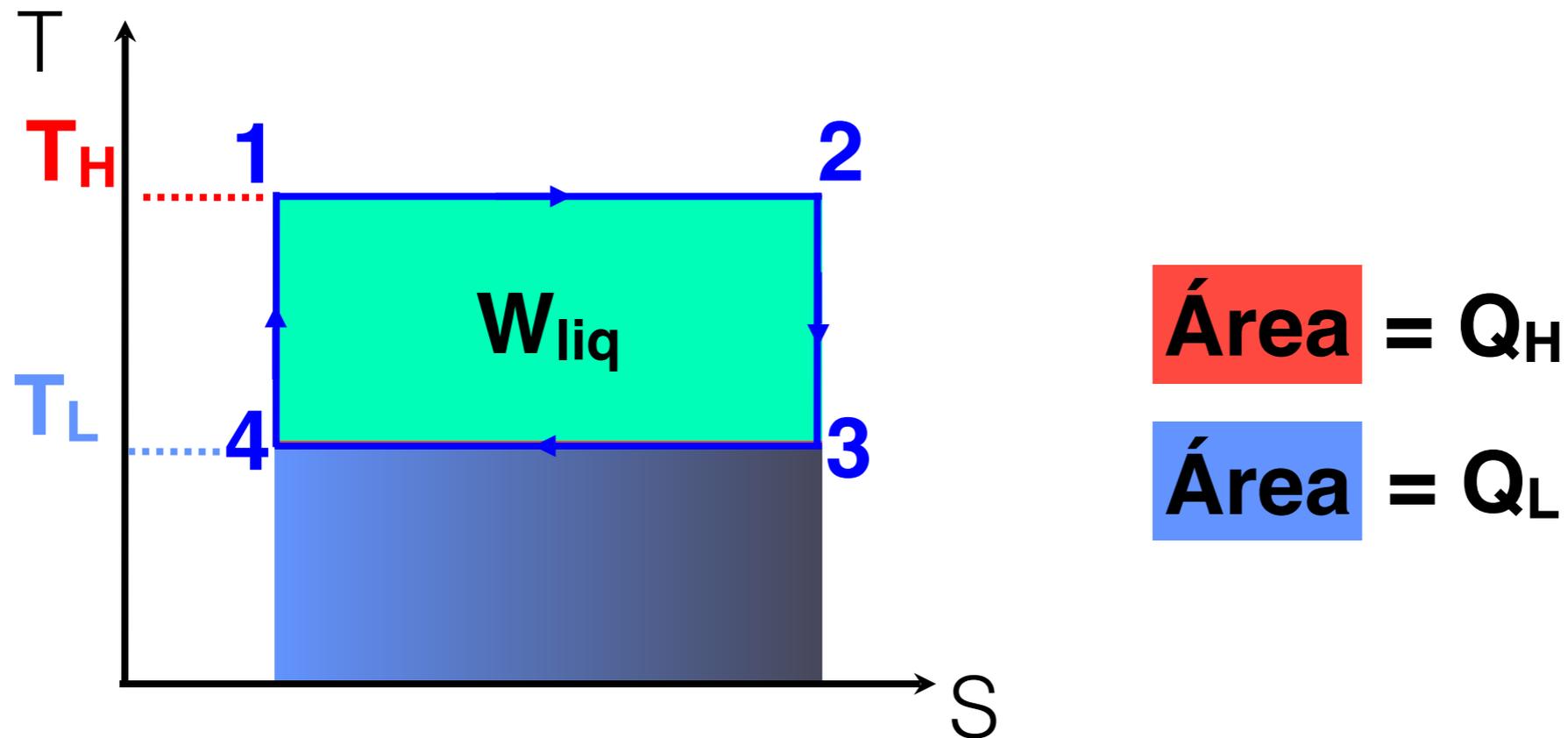
$$\rightarrow S_4 - S_3 = -\frac{Q_L}{T_L}$$

◆ **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: $\delta W_{\text{rev}} = pdV$

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

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

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



Outra relação pode ser obtida
com:

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:

$$\mathbf{TdS = dU + PdV}$$

$$\mathbf{TdS = dH - VdP}$$

Podemos escrevê-las em termos de propriedades intensivas:

$$\mathbf{Tds = du + Pdv}$$

$$\mathbf{Tds = dh - vdP}$$

Estas relações são válidas para processos Reversíveis, Irreversíveis ou ambos?

Variações de entropia



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

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

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



Variações de entropia

- líquido saturado para vapor saturado:

$$s_v - s_l = \int_l^v \frac{dh}{T} - \int_l^v \frac{v}{T} dP \quad \longrightarrow \quad s_v - s_l = \frac{h_v - h_l}{T_{\text{sat}}}$$

processo isobárico

- entropia de uma mistura saturada:

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

- entropia do líquido comprimido (aproximação):

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



- líquido ou sólido (modelo incompressível):

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

incompressível

Considerando calor específico independente da temperatura:

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



- gás perfeito:

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

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:

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

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:

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



Variações de entropia

- gás perfeito (utilização da tabela)

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

$$s^0_T = \int_{T_0}^T \frac{c_p dT}{T}$$

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) fo

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 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 ($\Delta s = 0$):

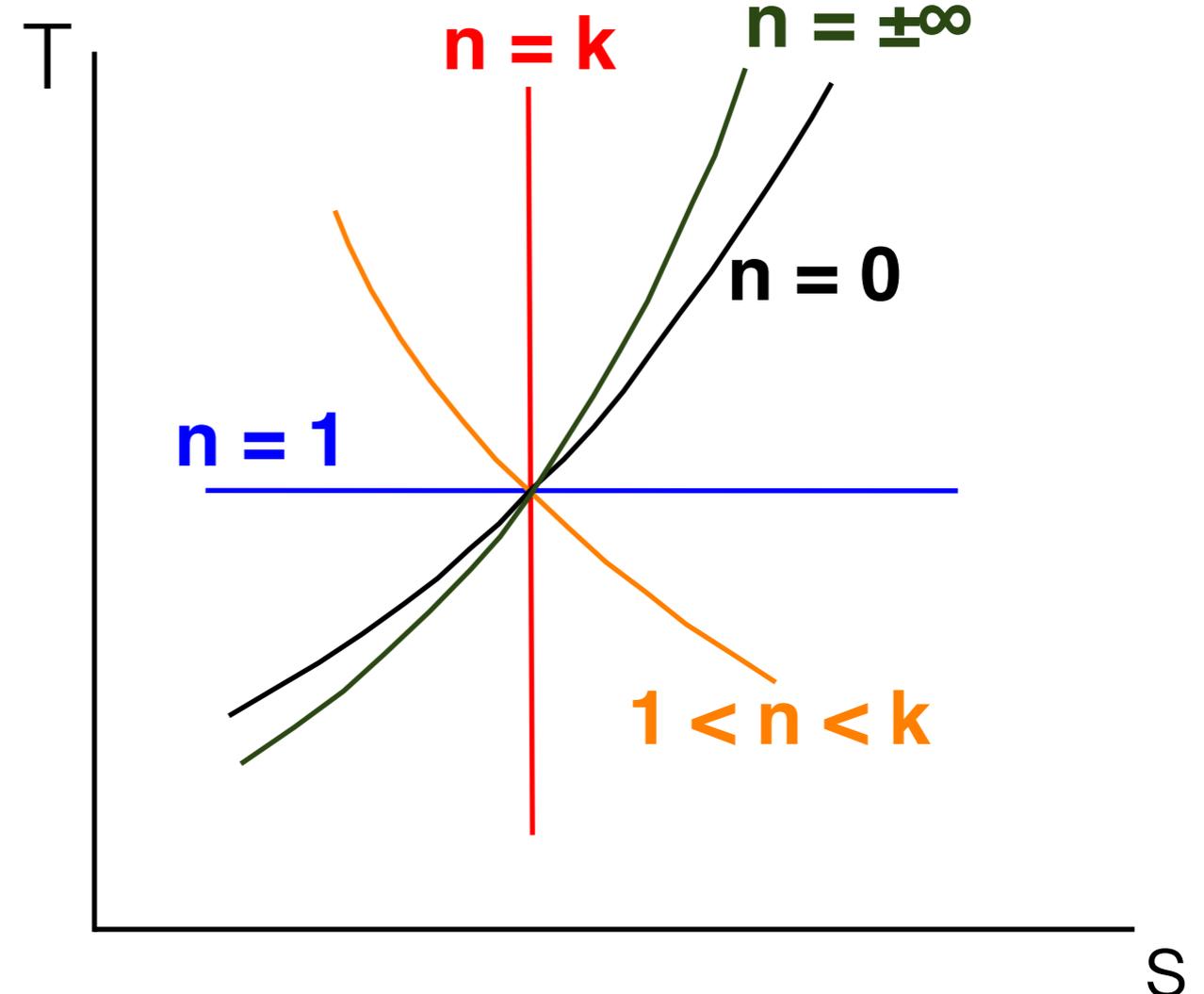
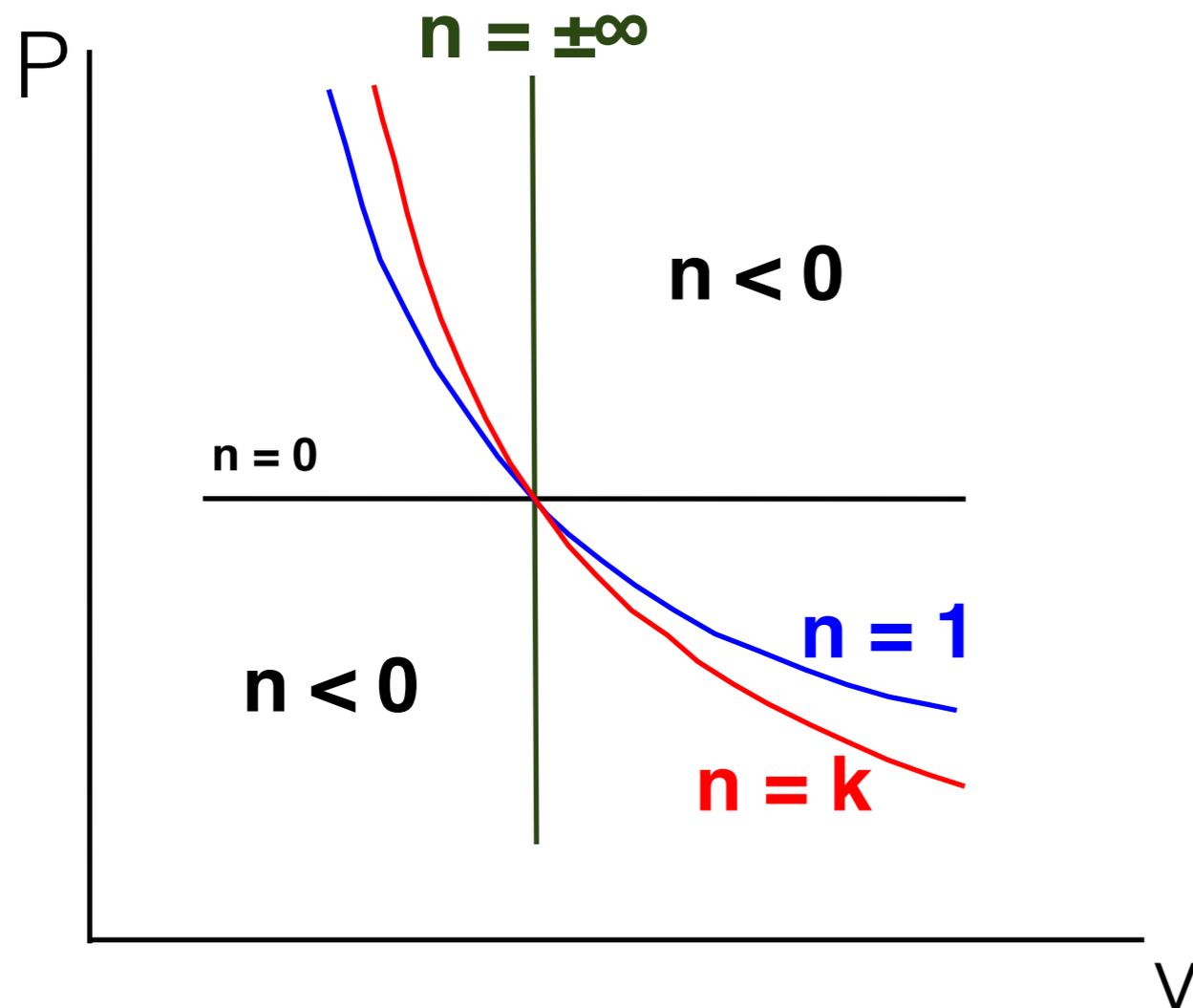
$$0 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \longrightarrow \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1}$$

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

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 politrópico gás perfeito



processo isobárico ($n = 0$)

processo isocórico ($n = \pm\infty$)

processo isotérmico ($n = 1$)

processo isentrópico ($n = k$)

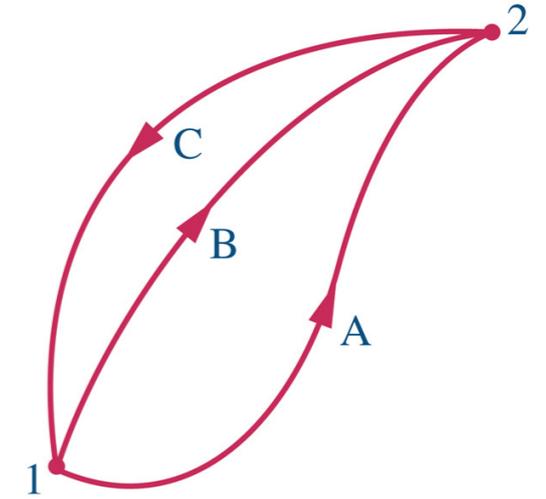
2ª Lei para um Sistema



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Considere a desigualdade de Clausius:

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



Para um ciclo reversível composto por dois processos A e C:

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

Para um ciclo irreversível composto por dois processos: B, irreversível, e C, reversível

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

2ª Lei para um Sistema



Subtraindo-se a segunda da primeira expressão:

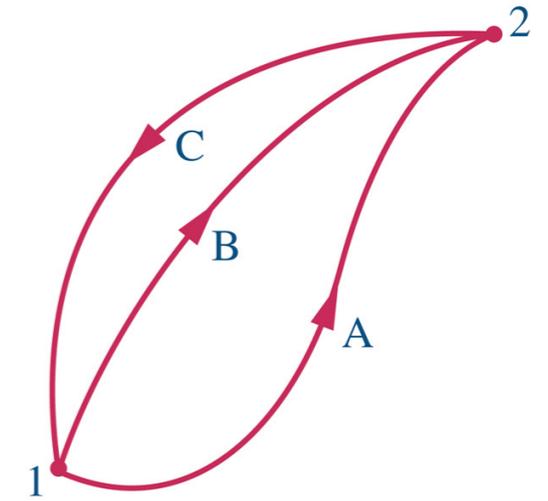
$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_A > \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_B$$

Mas também,

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

então

$$\int_1^2 dS_B > \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_B$$



Generalizando para qualquer processo:

$$\int_1^2 dS \geq \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)$$

2ª Lei para um Sistema



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

ou ainda

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

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



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

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.

Princípio do Aumento da Entropia do Universo



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

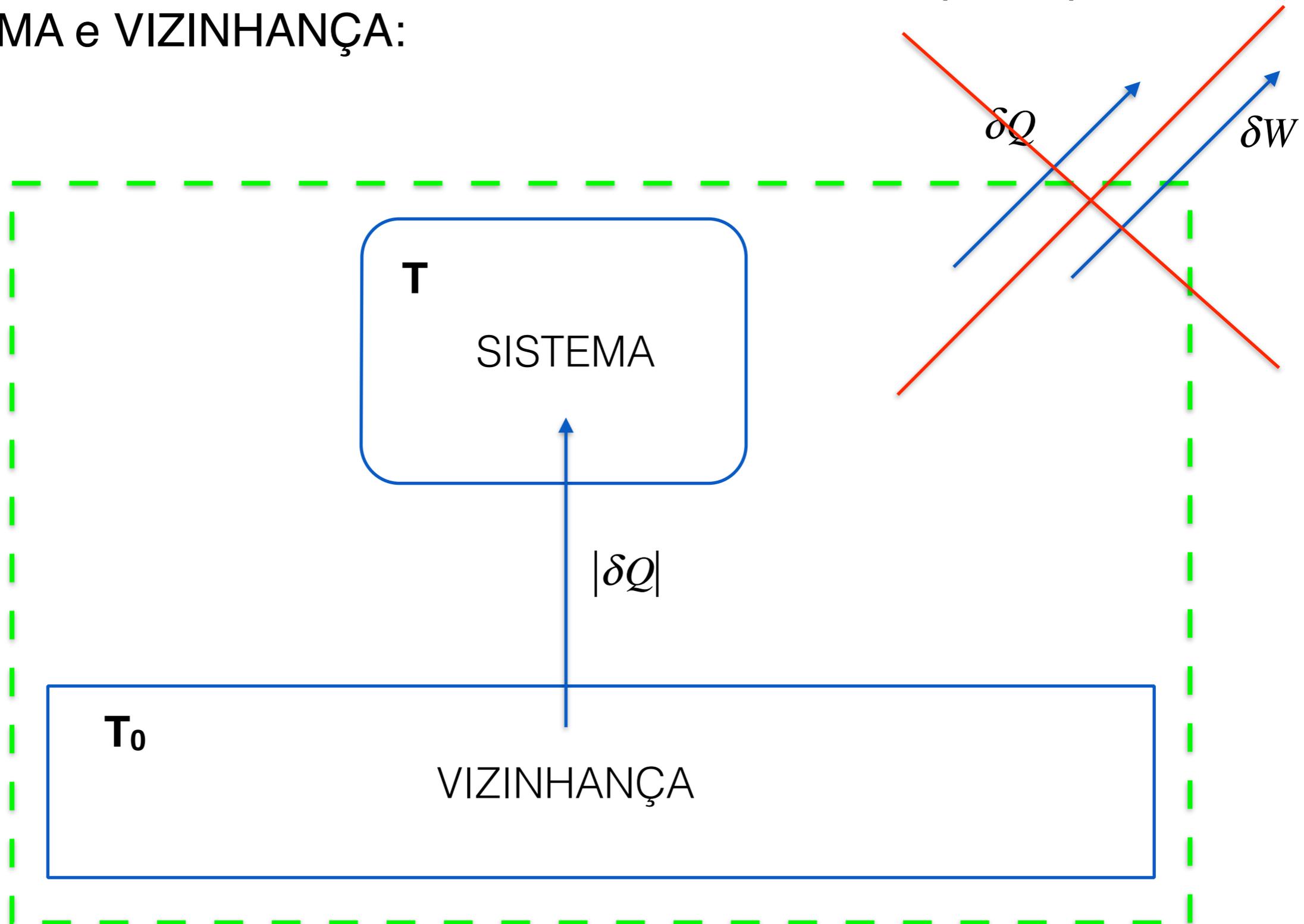
Para um sistema isolado (sem interações tipo Calor e Trabalho), qualquer processo real (sempre tem irreversibilidades) tem que ocorrer no sentido do aumento da entropia do sistema.

Princípio do Aumento da Entropia do Universo



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Considere o Universo como um sistema isolado composto pelo SISTEMA e VIZINHANÇA:



Princípio do Aumento da Entropia do Universo



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

1a. Lei para o UNIVERSO: $\Delta E_{UNIV} = 0$

$$\Delta E_{UNIV} = \Delta E_{SIST} + \Delta E_{VIZ} = 0$$

2a. Lei para o UNIVERSO

$$\Delta S_{UNIV} = \int_1^2 \left[\frac{\delta Q}{T} \right]_{Fronteira} + Sger_{UNIV}$$

$$\Delta S_{UNIV} = Sger_{UNIV} \geq 0$$

Princípio do Aumento da Entropia do Universo



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

$$\Delta S_{UNIV} = S_{ger_{UNIV}} \geq 0$$

Assim, para o UNIVERSO, ou qualquer sistema isolado, um processo só pode ocorrer na direção do AUMENTO DA ENTROPIA (lembre que S_{ger} é sempre positivo).

Princípio do Aumento da Entropia do Universo



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Vamos agora verificar a direção em que o energia por CALOR pode ser transferida entre a VIZINHANÇA e o SISTEMA

$$Sger_{UNIV} = dS_{UNIV} = dS_{SIST} + dS_{VIZ}$$

Hipótese simplificadora (sem perda de generalidade): só há irreversibilidade (qual mesmo?) no SISTEMA

$$Sger_{UNIV} = dS_{UNIV} \geq \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q}{T_0} \geq |\delta Q| \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

Princípio do Aumento da Entropia do Universo



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

$$S_{\text{ger}}_{UNIV} = dS_{UNIV} \geq |\delta Q| \underbrace{\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}_A$$

Se $T_0 > T, A > 0$ e $S_{\text{ger}}_{UNIV} > 0$ Processo real e POSSÍVEL

Se $T_0 < T, A < 0$ e $S_{\text{ger}}_{UNIV} < 0$ Processo IMPOSSÍVEL

Conseguimos, então, uma expressão matemática para determinar a direção em que os processos espontâneos e reais podem ocorrer.



Entropia gerada

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:

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

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

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



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

Lembrando de $TdS = dU + pdV$

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

Como o trabalho reversível é $\delta W = pdV$

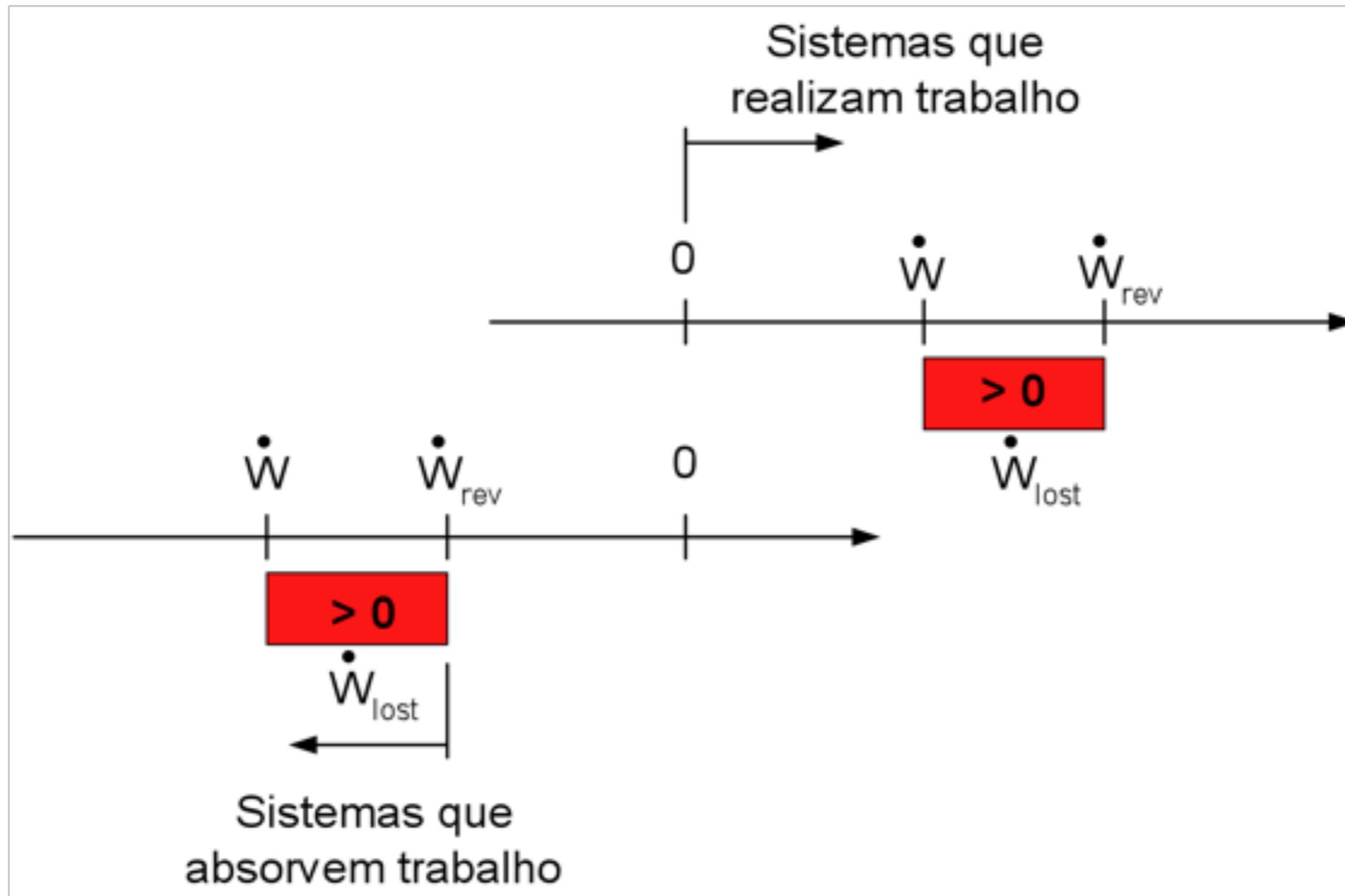
$$\rightarrow \delta W_{\text{irr}} = \delta W - T\delta S_{\text{ger}}$$

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.

Trabalho perdido



Veja a figura:





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:

1^a) Δs pode ser menor que zero?

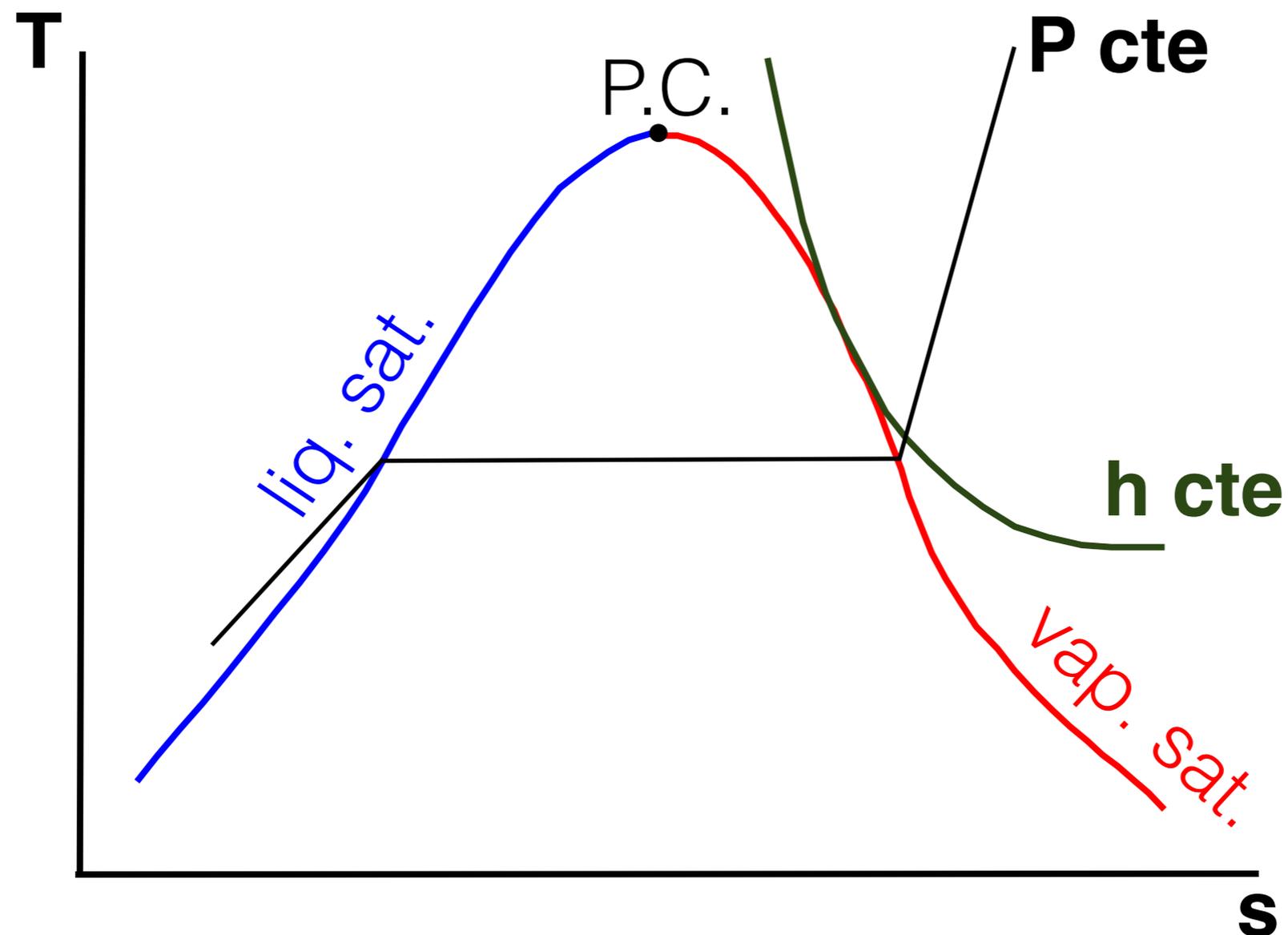
2^a) Quando $\Delta s = 0$ o processo é necessariamente adiabático reversível?

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:



Representação em diagramas



Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

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

