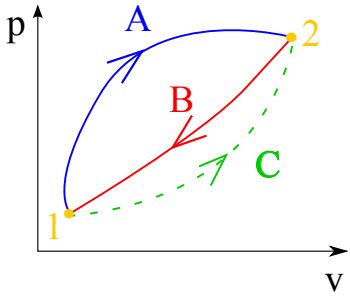
11 Variação de entropia do sistema durante um processo irreversível



A e B reversíveis

C irreversível.

<u>Ciclo I</u>: vai de 1 a 2 por A (rev.) e volta por B (rev.):

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_A + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_B = 0 \qquad (3)$$

<u>Ciclo II</u>: vai de 1 a 2 por C (irrev.) e volta por B (rev.):

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_C + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_B < 0 \tag{4}$$

Fazendo (3)–(4): $$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_A > \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_C$$

Como A é reversível e entropia é uma propriedade termodinâmica:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_A = \int_1^2 \mathrm{d}S_A = \int_1^2 \mathrm{d}S_C$$

Portanto: $$\int_1^2 \mathrm{d}S_C > \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_C$$

Generalizando: $$\mathrm{d}S \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \Rightarrow \quad S_2 - S_1 \geq {}^{\P} \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

11.1 Entropia gerada (ΔS_{ger})

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{ger}} \qquad (\delta S_{\text{ger}} \geq 0)$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_{\text{ger}}$$

$$\left.\begin{array}{rl} \text{Num processo irreversível:} & \delta Q_{\text{irr}} = T\mathrm{d}S - T\delta S_{\text{ger}} \\ 1^{\text{a}} \text{ Lei:} & \delta Q_{\text{irr}} = \mathrm{d}U + \delta W_{\text{irr}} \end{array}\right\} \mathrm{d}U + \delta W_{\text{irr}} = T\mathrm{d}S - T\delta S_{\text{ger}}$$

¶ $=$ rev.; $>$ irrev.

1ª relação de Gibbs: $\quad \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}\cancel{V}$

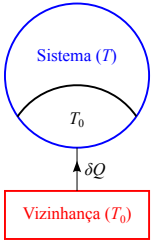
$$\cancel{T\mathrm{d}S} - p\mathrm{d}\cancel{V} + \delta W_{\mathrm{irr}} = \cancel{T\mathrm{d}S} - T\delta S_{\mathrm{ger}} \quad \Rightarrow \quad \delta W_{\mathrm{irr}} = p\mathrm{d}\cancel{V} - \underbrace{T\delta S_{\mathrm{ger}}}_{\text{“trabalho perdido”}}$$

12 Princípio do aumento de entropia

Para sistema isolado ($\delta Q = 0$) $\quad \Rightarrow \quad \Delta S \geq 0$

Considerando sistema + vizinhança:

$$\underbrace{T_0}_{\text{vizinhança}} > \underbrace{T}_{\text{sistema}}$$



Se o sistema passa por um processo irreversível e a troca de calor com a vizinhança é reversível:

$$\mathrm{d}S_{\text{sis}} > \frac{\delta Q}{T} \qquad \mathrm{d}S_{\text{viz}} = -\frac{\delta Q}{T_0}$$

$$\mathrm{d}S_{\text{univ}} = \mathrm{d}S_{\text{sis}} + \mathrm{d}S_{\text{viz}} > \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q}{T_0}$$

$$\mathrm{d}S_{\text{univ}} > \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right); \qquad \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) > 0$$

$$\therefore \boxed{\mathrm{d}S_{\text{univ}} > 0}^{\|}$$

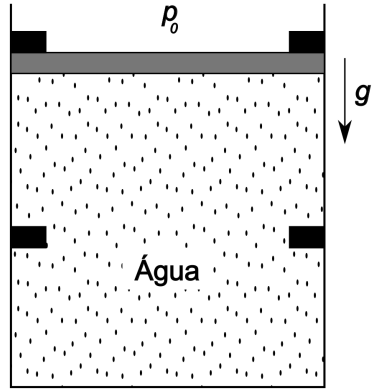
$^{\|}$Só são possíveis processos nos quais a variação de entropia do sistema + vizinhança ≥ 0, apesar da entropia do sistema poder diminuir se $\delta Q < 0$

Exercício 7

Dois quilos de ar são armazenados em um recipiente rígido de $2\,\mathrm{m}^3$ com uma temperatura inicial de $300\,^\circ\mathrm{C}$. Calor é transmitido do ar até que a pressão alcance $120\,\mathrm{kPa}$. Calcule a mudança de entropia do ar e do sistema universo, se as imediações estão a $27\,^\circ\mathrm{C}$.

Exercício 8

Um conjunto cilindro–pistão isolado contém, inicialmente, R-134a a $1\,\mathrm{MPa}$ e 50°C e, nesta condição, o volume da câmara é 100 litros. O R-134a, então, expande, provocando o movimento do pistão, até que a pressão no cilindro atinja $100\,\mathrm{kPa}$. Alega-se que o R-134a realiza $190\,\mathrm{kJ}$ de trabalho neste processo. Como você julga esta alegação?

Exercício 9

A figura mostra um conjunto cilindro pistão que, inicialmente, contém água a 1 MPa e 500 °C, e o pistão encosta no esbarro superior. O volume da câmara é 1 m^3 quando o pistão repousa sobre o esbarro inferior e é igual a 3 m^3 quando o pistão está encostado no esbarro superior. A pressão atmosférica e a massa do pistão são tais que a pressão na câmara é igual a 500 kPa quando o pistão está localizado entre os esbarros. O conjunto, é, então, resfriado, transferindo-se calor para o meio que apresenta temperatura igual a 20 °C, até que a temperatura atinja 100 °C. Determine a entropia gerada neste processo.