

Aula de Entropia

- Prof. Nilton Cesar
de Oliveira
Borges

TERMODINÂMICA

ENTROPIA

Energia e Entropia são conceitos abstratos. O conceito de energia é mais familiar e de uso diário, enquanto o conceito de Entropia raramente aparece em publicações diárias e menos ainda nos aspectos quantitativos.

Inequação de Clausius. (Desigualdade de Clausius).

A desigualdade de Clausius é aplicada a qualquer ciclo, independente do corpo ou dos corpos dos quais o ciclo recebe ou rejeita calor.

A desigualdade de Clausius fornece as bases para a introdução de duas idéias instrumentais para a avaliação quantitativa de sistemas fechados ou volumes de controle, de uma perspectiva da 2a. lei da termodinâmica: a propriedade ENTROPIA e o conceito de PRODUÇÃO DE ENTROPIA.

A desigualdade de Clausius estabelece que

$$\oint \left(\frac{\Delta Q}{T} \right) \leq 0 \quad (1)$$

onde (ΔQ) representa o calor transferido em uma parte da fronteira do sistema, durante uma porção do ciclo e T é a temperatura absoluta daquela parte da fronteira.

O símbolo significa que a integral envolve todo o ciclo do processo.



1.2 Análise da Inequação de Clausius

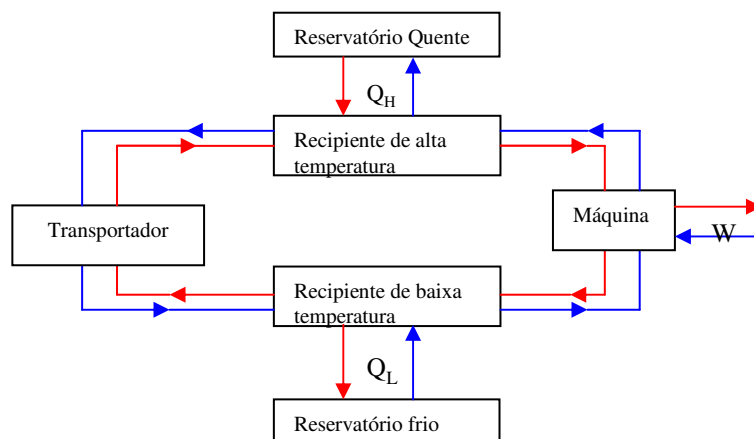
Para um processo ciclo apenas com processos reversíveis temos:

$$\oint \left(\frac{\Delta Q}{T} \right) = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} \quad , \text{ tendo que em um ciclo}$$

totalmente reversível (Carnot) $\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L} \Leftrightarrow \frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L}$

Logo:
$$\oint \left(\frac{\Delta Q}{T} \right) = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} = 0$$

Desse modo para um ciclo reversível a inequação de Clausius é igual a 0.



Para um ciclo com processos irreversíveis temos:

Como um ciclo térmico com processos irreversíveis tem um rendimento sempre menor que o reversível e esse é dado por :

$$\eta = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} \quad \text{se } Q_H \text{ independe do tipo do processo}$$

logo Q_L de um processo reversível sempre será menor que o Q_L de um irreversível.

Temos: $Q_L(irrev) > Q_L(rev)$

Logo: $\oint \left(\frac{\Delta Q}{T} \right) = \left(\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} \right) < 0$

É possível perceber que quanto mais irreversível for o processo mais Q_L estará próximo de Q_H e mais negativo será o processo.

$$\oint \left(\frac{\Delta Q}{T} \right) < 0$$

Desse modo vimos que a inequação de Clausius é sempre válida para qualquer **ciclo** térmico.

Esta desigualdade pode ser escrita como:

$$\oint \left(\frac{\Delta Q}{T} \right) = -\sigma_{\text{ciclo}}$$

Onde σ_{ciclo} representa o tamanho da desigualdade, sendo que:

$\sigma_{\text{ciclo}} = 0$ não há irreversibilidades dentro do sistema

$\sigma_{\text{ciclo}} > 0$ irreversibilidades presentes dentro do sistema

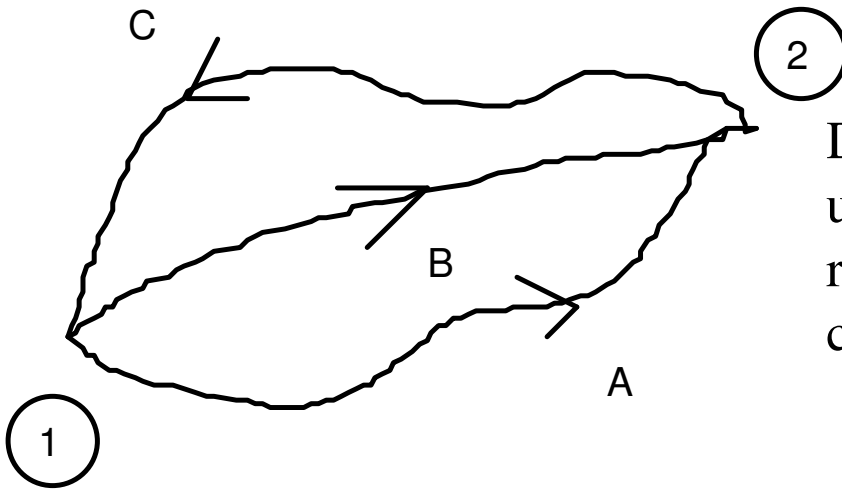
$\sigma_{\text{ciclo}} < 0$ impossível.

**Para compatibilizarmos as
nomeclaturas literárias
vigentes em vez de usarmos
“Δ” maiúsculo usaremos
em seu lugar o “δ”
minúsculo.**

.Definição da Variação de Entropia

A propriedade chamada de Entropia e é usualmente representada pela letra (S). Dessa forma, a variação de Entropia entre os estados 1 e 2, para um ciclo internamente reversível é definida como:

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



Dois ciclos executados por um sistema fechado estão representados na figura. ciclos AC e BC

Para o ciclo AC

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_A + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_C = -\sigma \text{ ciclo}$$

Para o ciclo BC

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

$\sigma_{\text{ciclo}} = 0$ para ambos os ciclos, pois são reversíveis.

Assim,

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

Como os valores de $\left(\frac{\delta Q}{T}\right)$ são os mesmos para os dois ciclos, e iguais para quaisquer outros ciclos reversíveis operando entre os estados 1 e 2.

Conclui-se que os valores de $\left(\frac{\delta Q}{T}\right)$ dependem apenas dos estados 1 e 2, independente do processo que a substância passou, desse modo a entropia é uma propriedade da substância, pois a o valor do parâmetro de uma substância independente do processo sofrido entre dois estados.

Se tivermos um sistema executando um ciclo irreversível entre os estados 1 e 2, a variação da Entropia entre 1 e 2 será a mesma pois a Entropia é uma propriedade e portanto função do estado, Entretanto a variação da Entropia não poderá ser calculada por

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

Entropia de uma substância, pura, compressível simples.

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{int.rev.} \Leftrightarrow S_y = S_x + \int_x^y \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{int.rev.} \quad (2)$$

A equação 2 serve como base para a construção de tabelas e diagramas para a avaliação da Entropia, S_x é a Entropia do estado de referência, arbitrariamente escolhido.

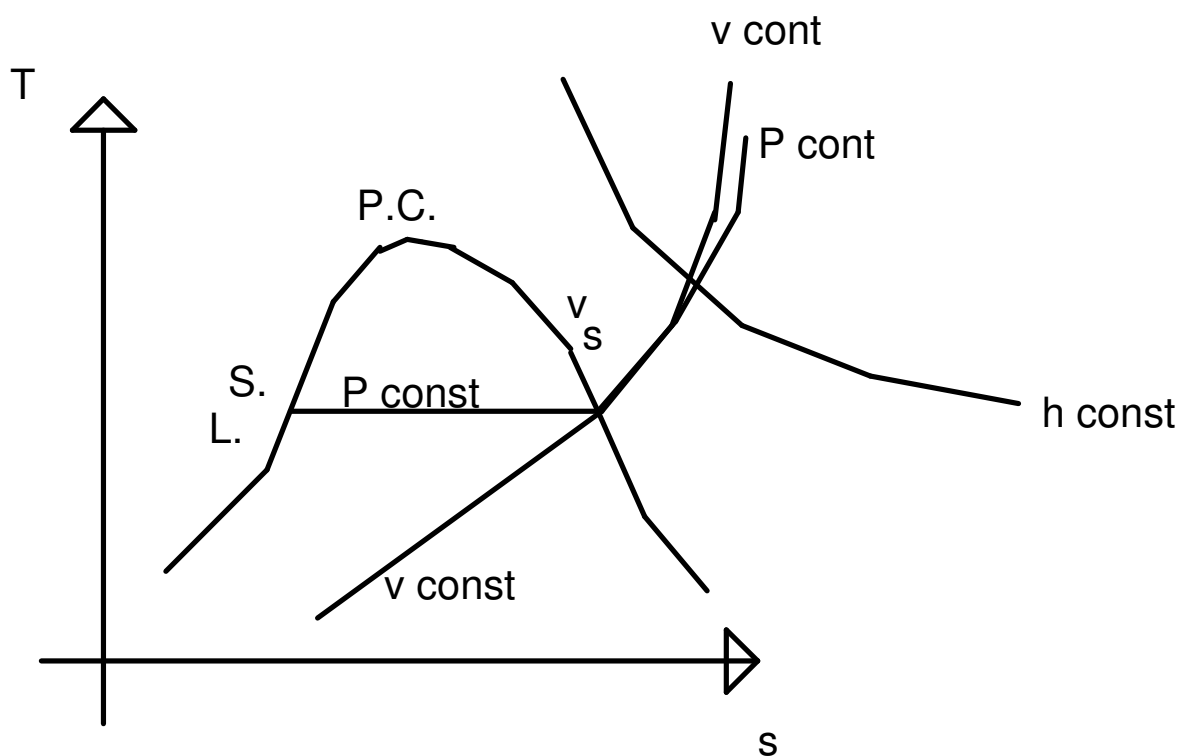
A utilização dos valores de Entropia relativos a um estado de referência arbitrário para cálculo de variações de Entropia é satisfatória porque o valor de referência desaparece.

Nas tabelas de vapor de água é considerado com referencia a entropia do liquido saturado a 0°.

Obs : A terceira lei da termodinâmica diz que um cristal perfeito a zero absoluto possui entropia igual a 0.

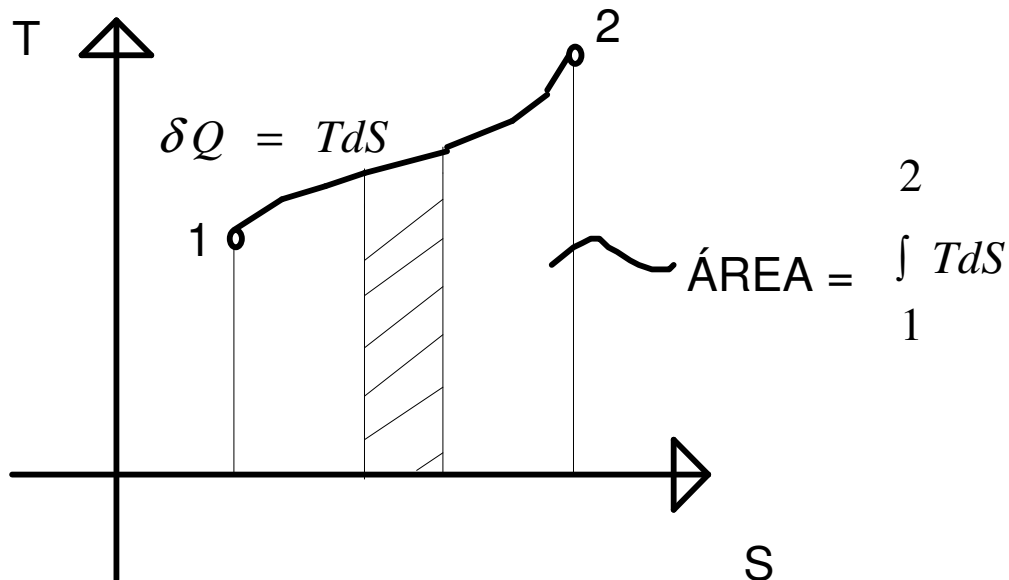
Gráficos TxS

São úteis para a solução de problemas e são apresentados com a Entropia na abscissa e temperatura na ordenada.(T-s).



$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{int.rev.} \Rightarrow$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow dS \cdot T = \delta Q \Rightarrow \int_1^2 dS \cdot T = \int_1^2 \delta Q$$



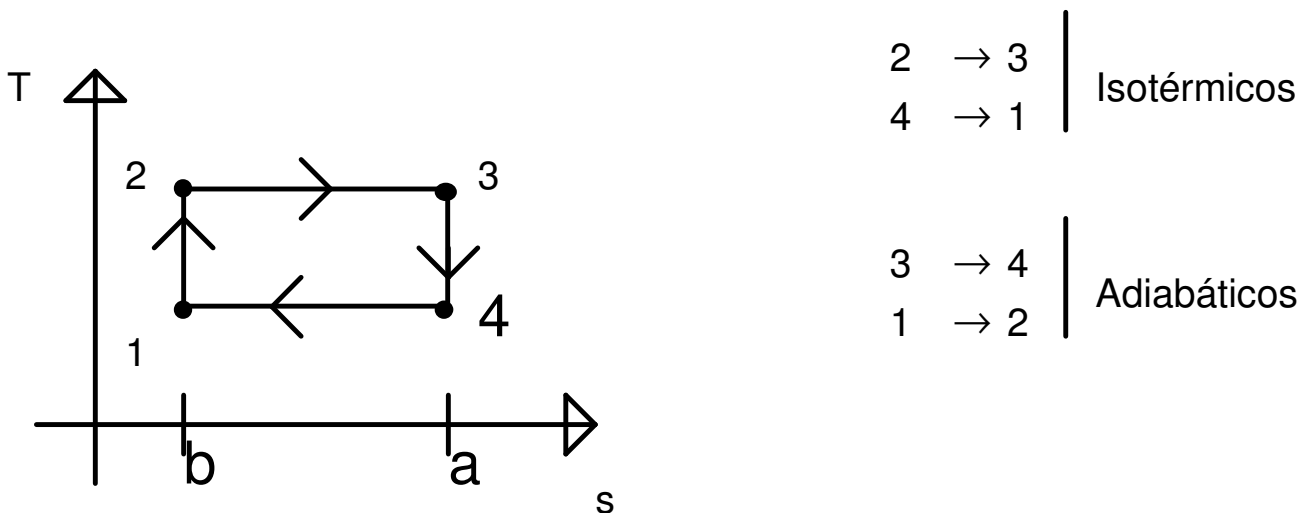
$$Q_{INT}^{REV} = \int_1^2 T dS$$

Em um diagrama T x S o calor transferido será a Área sob a curva. Notar que isso é válido **SOMENTE PARA PROCESSOS REVERSÍVEIS**

A importância das relações TdS é entretanto maior que a simples determinação dos valores de Entropia, elas são o ponto de partida para a derivação de importantes propriedades para substâncias puras, compressíveis simples, incluindo meios para a obtenção das tabelas que fornecem u, h e s.

Comportamento da variação de entropia em um Ciclo de CARNOT

O ciclo de CARNOT é composto por 4 processos , sendo 2 ISOTÉRMICOS e 2 ADIABÁTICOS.



$$2Q_3 = \int_2^3 T dS = TH(s_3 - s_2)$$

$$4Q_1 = \int_4^1 T dS = Tc(s_1 - s_4)$$

$$\eta_c = \frac{Q_H - Q_c}{Q_H} = \frac{2Q_3 - 4Q_1}{2Q_3} = \frac{\text{Área } 2-3-4-1-2}{\text{Área } 2-3-a-b-2}$$

$$\left. \begin{aligned} 2Q3 &= T_H (s_3 - s_s) \\ 4Q1 &= T_c (s_1 - s_4) \end{aligned} \right\}$$

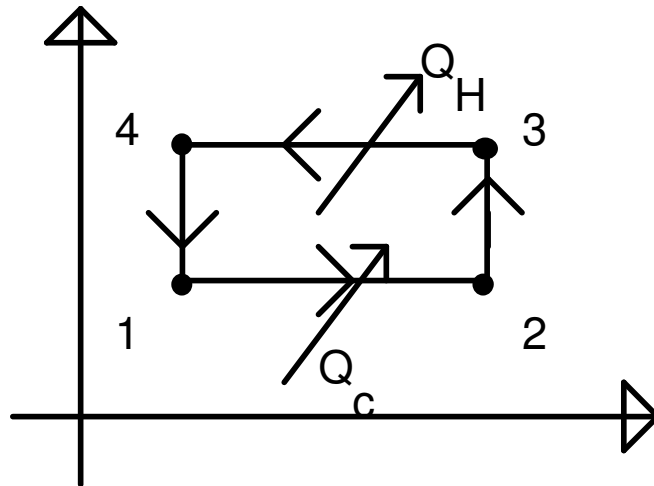
$$s_3 = s_4$$

$$s_2 = s_1$$

$$2Q3 - 4Q1 = (T_H - T_c)(s_3 - s_2)$$

$$\eta_c = \frac{(T_H - T_c)(s_3 - s_2)}{T_H (s_3 - s_2)} = 1 - \frac{T_c}{T_H}$$

Considerando o ciclo de refrigeração teremos



Ou seja, se o sistema recebe calor sua Entropia aumenta, se perde calor, sua Entropia diminui. Se o processo é adiabático (e internamente reversível), não ocorrerá variação na Entropia do sistema.

Transferência de calor \longrightarrow Transferência de Entropia
possuem a mesma direção e sentido

Processo adiabático \longrightarrow Calor transferido = 0, Entropia transferida = 0

Tabelas de Entropia

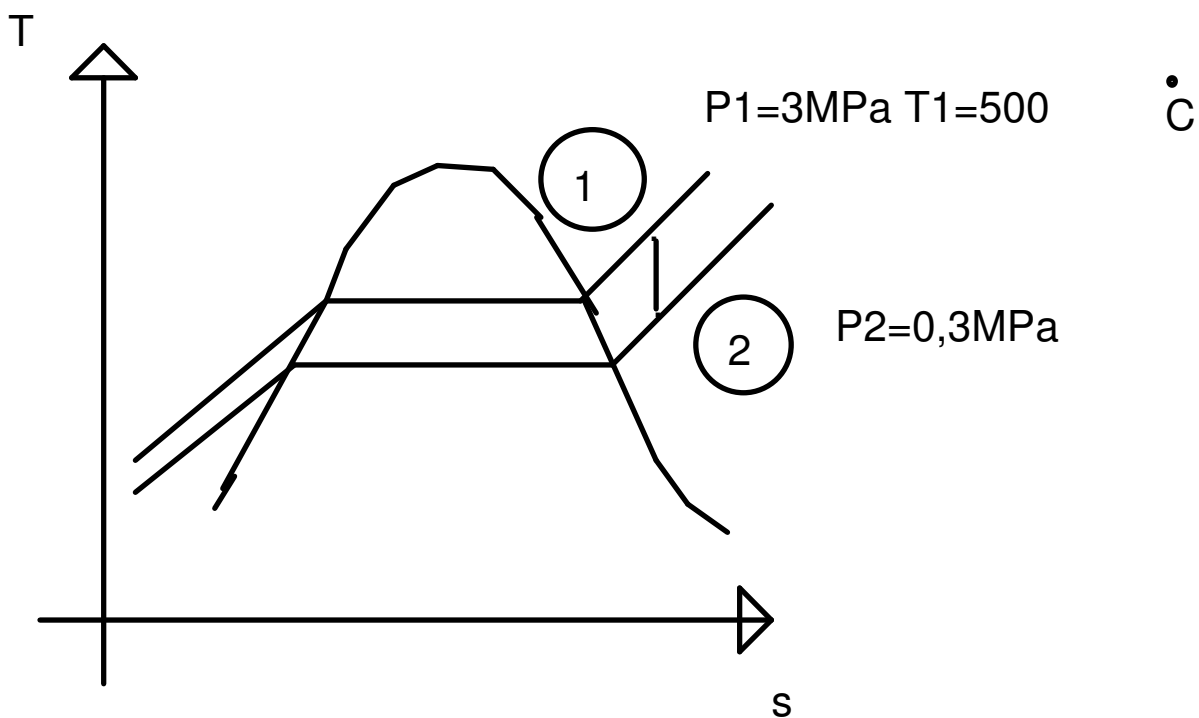
As tabelas de Entropia são similares às de h , u , v e os valores de Entropia são listados nas mesmas tabelas.

Os procedimentos para determinação dos valores da Entropia são os mesmos empregados para determinação das outras propriedades.

EXEMPLOS

1) Considere água em 2 estados, mostrados na Figura

Determinar T_2



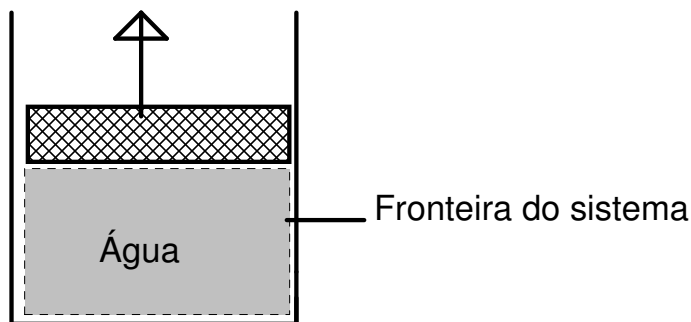
$$1) P_1 = 3 \text{ MPa} \rightarrow T_{ab} \rightarrow s_1 = 7,2338 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

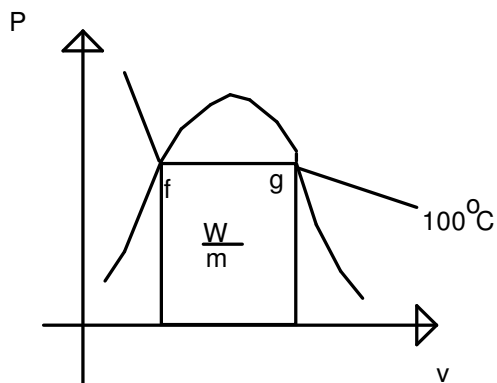
$$2) P_2 = 0,3 \text{ MPa}$$

$$s_2 = s_1 = 7,2338 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \rightarrow T_2 = 183^\circ \text{C}$$

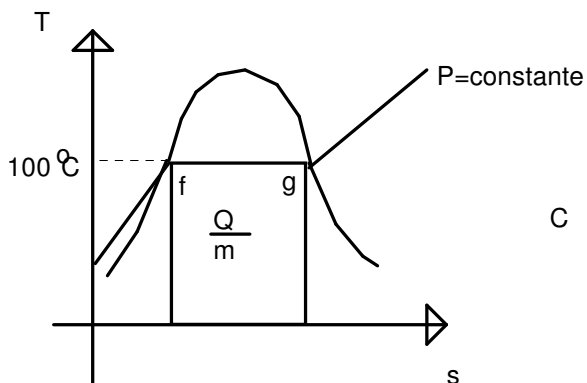
EXEMPLO

PROBLEMA: Água está contida como líquido saturado em um conjunto pistão cilindro a 100°C . A água passa por um processo até ficar no estado de vapor saturado. Durante esse processo o pistão se movimenta livremente no cilindro. Se a mudança de estado acontece por fornecimento de calor a pressão e temperatura constantes, com a água passando por um processo internamente reversível, determine o calor transferido e o trabalho realizado, por unidade de massa, em $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$





$$\frac{W}{m} = \int_f^g P dv$$



$$\frac{Q}{m} = \int_f^g T ds$$

Hipóteses:

- 1 - a água é o sistema fechado
- 2 - o processo é internamente reversível
- 3 - pressão e temperatura são constantes no processo
- 4 - não há variação de energia cinética e potencial.

a) calor transferido por unidade de massa

$$\frac{Q}{m} = \int_f^g T dS = T(s_g - s_f)$$

f) $s_f = 1,3069 \text{ kJ} / \text{kgK}$

$v_f = 1,0435 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{kg}$

$h_f = 419,04 \text{ kJ} / \text{kgK}$

g) $s_g = 7,3549 \text{ kJ} / \text{kgK}$

$v_g = 1,673$

$h_g = 2676,1 \text{ kJ} / \text{kgK}$

$$\frac{Q}{m} = (100 + 273,15) [(7,3549 - 1,3069)] \text{ K} \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

$$\frac{Q}{m} = 2.256,81 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

b) trabalho realizado

$$\frac{W}{m} = \int_f^g P dv = P(v_g - v_f)$$

$$P = 1,014 \text{ bars} = 101,4 \frac{\text{kN}}{\text{m}^2}$$

$$\frac{W}{m} = 101,4 \frac{\text{kN}}{\text{m}^2} \cdot (1,673 - 1,0435 \cdot 10^{-3}) \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$\frac{W}{m} = 169,54 \frac{\text{kN} \cdot \text{m}}{\text{kg}} = 169,54 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Relações Importantes

Considere um sistema constituído por uma substância pura, compressível simples, que passa por um processo internamente reversível. A equação da 1ª lei para esse sistema é

$$dE = \delta Q - \delta W$$

Considerando Energia Cinética e Potencial igual a 0 , $dE = dU$

$$(\delta Q)_{REV}^{INT} = dU + (\delta W)_{REV}^{INT}$$

$$(\delta W)_{REV}^{INT} = pdV$$

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{REV}^{INT} \rightarrow (\delta Q)_{rev}^{int} = TdS$$

Assim

$$TdS = dU + pdV \text{ (análise do processo em função do volume)}$$

$$H = U + pV \rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

$$dU + pdV = dH - VdP$$

$$TdS = dH - VdP \text{ (análise do processo em função da pressão)}$$

Uma vez que a Entropia é uma propriedade, ela depende somente dos estados. Assim, embora essas expressões tenham sido obtidas a partir da hipótese de processo internamente reversível elas podem ser utilizadas para calcular as variações de Entropia entre dois estados, qualquer que tenha sido o processo ligando esses dois estados.

Como exercício considere a mudança de fase de líquido saturado para vapor saturado, em um processo onde a pressão e temperatura seja constantes

$$Tds = dh - vdp \quad vdp = 0, \quad p \text{ constante}$$

$$ds = \frac{dh}{T} \Rightarrow sg - sl = \frac{hg - hl}{T} \quad (T = \text{constante})$$

considere R_{12} a 0°C

$$\text{Tab. A.7} \rightarrow hv - hl = 151,48 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \Rightarrow$$

$$sv - sl = 0,6965 - 0,1420 = 0,5545 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

$$sv - sl = \frac{151,48}{273,15} = 0,5546 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} = \frac{h_{vl}}{T}$$

Relações de um processo adiabático

Como vimos anteriormente:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)$$

Calor específico a volume constante

Como para gases perfeitos a energia interna é função apenas da temperatura podemos escrever: $dU = mC_{v0}dT$

onde o índice 0 indica calor específico de um gás perfeito.

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)$$

Calor específico a pressão constante

Como para gases perfeitos a entalpia é apenas função da temperatura então podemos escrever: $dH = mC_{p0}dT$

onde o índice 0 indica calor específico de um gás perfeito

Dividindo ambas as equações pela massa temos:

$$du = C_{v0}dT$$

$$dh = C_{p0}dT$$

Sendo

$$h = u + Pv \Leftrightarrow h = u + RT \Leftrightarrow du = du + RdT$$

$$\Leftrightarrow C_{v0}dT = C_{p0}dT + RdT \Leftrightarrow$$

$$(C_{v0} - C_{p0})dT + RdT \Leftrightarrow C_{v0} - C_{p0} = R$$

define-se um k tal que:

$$\frac{C_{v0}}{C_{p0}} = K$$

logo aplicando a relação entre os calores específicos temos:

$$C_{v0} = \frac{R}{k-1}; C_{p0} = \frac{kR}{k-1}$$

Em um processo adiabático reversível $ds=0$, logo,

$$\begin{aligned} dU + pdV = TdS &\Leftrightarrow dU + pdV = 0 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow C_{v0}dT + Pdv &= 0(I) \end{aligned}$$

Da equação de um gás perfeito temos:

$$\begin{aligned} Pv = RT &\Leftrightarrow T = \frac{Pv}{R} \Leftrightarrow dT = \frac{1}{R}d(Pv) \Leftrightarrow \\ dT &= \frac{1}{R}(dPv + Pdv)(II) \end{aligned}$$

fazendo a junção de I com II temos:

$$\frac{C_{v0}}{R}(dPv + Pdv) + Pdv = 0(III)$$

substituindo C_{v0} por $\frac{R}{K-1}$

$$\begin{aligned} \frac{1}{k-1}(dPv + Pdv) + Pdv &= 0 \Leftrightarrow \\ vdP + kPdv &= 0(IV) \end{aligned}$$

multiplicando a equação em ambos os lados por $1/P$ e $1/v$ temos:

$$\frac{dP}{P} + k \frac{dv}{v} = 0 \Leftrightarrow \frac{dP}{P} = -k \frac{dv}{v} \Leftrightarrow$$

$$\int \frac{dP}{P} = \int -k \frac{dv}{v} \Leftrightarrow$$

$$\ln(P) + C1 = -k \ln(v) - kC2 \Leftrightarrow$$

$$\ln(P) + k \ln(v) = -kC2 - C1 \Leftrightarrow$$

$$\ln(P) + \ln(v)^k = -kC2 - C1 \Leftrightarrow$$

$$Pv^k = \text{constante}$$

ou seja um processo adiabático reversível com gases perfeitos obedece um regime politrópico.

Trabalho perdido em um processo irreversível

Da primeira lei temos:

$$Q = U + W \Rightarrow dQ = dU + dW$$

È sabido que:

$$\delta Q = Tds$$

$$\delta W = PdV$$

se o processo é irreversível temos então que: :

$$PdV = \delta W + \delta LW$$

(onde δLW é o trabalho perdido)

logo

$$Tds = du + Pdv \Rightarrow Tds = du + \delta W + \delta LW$$

sendo

$$\delta Q = du + \delta W$$

então

$$Tds = \delta Q + \delta LW$$

$$ds = \frac{\delta Q + \delta LW}{T}$$

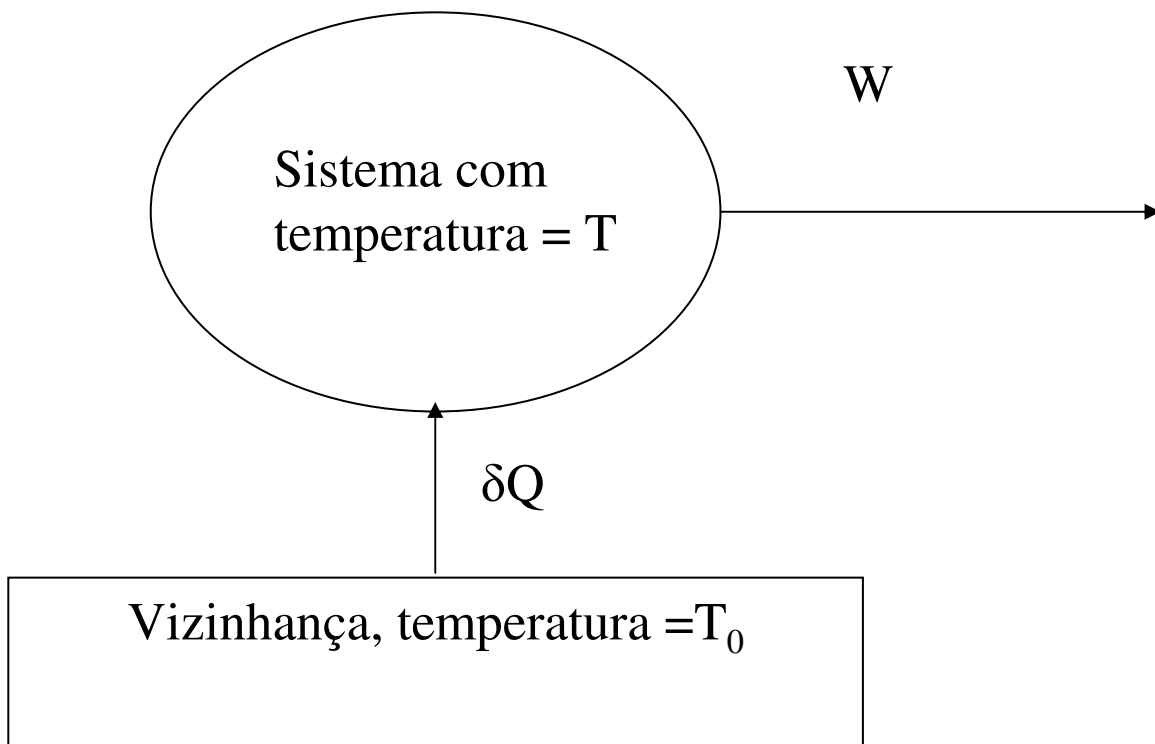
Dessa forma conseguimos construir uma relação entre a variação de entropia de um processo irreversível.

$$S_2 - S_1 = \int \frac{\delta Q}{T} + \int \frac{\delta LW}{T}$$

1-Se o processo é adiabático a variação de entropia se deve apenas ao trabalho perdido

2- A única forma de diminuir a entropia do sistema é extraíndo calor, pois jamais o calor perdido pode ser negativo

Análise da entropia em um sistema e sua vizinhança



Para o sistema temos $dS_{\text{sistema}} \geq \frac{\delta Q}{T}$

Para a vizinhança temos que: $dS_{\text{vizinhança}} = \frac{-\delta Q}{T_0}$

A variação de entropia total da entropia é então:

$$dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{vizinhança}} \geq \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q}{T_0}$$

$$dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{vizinhança}} \geq \delta Q \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

como $T_0 > T$ então $\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} > 0$

Logo

$$dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{vizinhança}} \geq 0$$

Isso implica que em qualquer processo a entropia total sempre aumenta, se a entropia é diretamente proporcional ao número de modos internos de uma substância, a tendência nos processos é que esses modos aumentem desorganizando assim o estado da substância.

Ou seja, a natureza tende a desorganização.