

## ENTROPIA

Até aqui o estudo da segunda lei da termodinâmica esteve afeto aos ciclos termodinâmicos.

Mas estamos mais interessados na análise de processos.

No estudo da primeira lei, estabelecemos, inicialmente, esta lei para ciclos e depois definimos a propriedade energia interna, que possibilitou usar quantitativamente primeira lei em processos.

Analogamente, estabelecemos a segunda lei para um ciclo e agora verificaremos que a segunda lei conduz a uma outra propriedade, a entropia, que nos possibilita aplicar quantitativamente a segunda lei em processos.

***A termodinâmica pode ser definida como a ciência da energia e da entropia.***

---

## DESIGUALDADE DE CLAUSIUS

O primeiro passo do estudo que leva a formulação da propriedade termodinâmica entropia é o estabelecimento da desigualdade de Clausius:

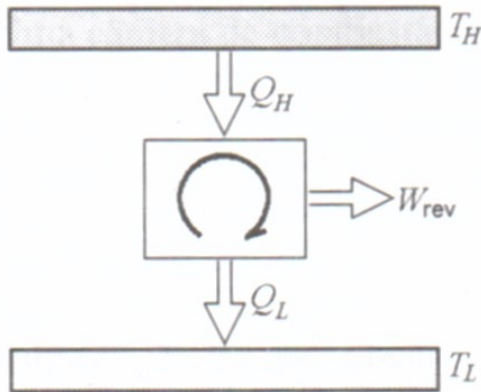
A desigualdade de Clausius é um  $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$  Corolário ou uma consequência da segunda lei da termodinâmica.

O que é **corolário**: proposição resultante de uma verdade; consequência direta de uma proposição demonstrada

A sua validade será demonstrada para todos os ciclos possíveis. Isso inclui os motores térmicos e os refrigeradores reversíveis e irreversíveis.

No caso dos ciclos reversíveis, é preciso considerar apenas um ciclo de Carnot porque qualquer ciclo reversível pode ser representado por uma série de ciclos de Carnot.

# MÁQUINAS TÉRMICAS



Consideremos, inicialmente, o ciclo reversível (Carnot) de um motor térmico que opera entre os reservatórios térmicos que apresentam temperaturas iguais a  $T_H$  e  $T_L$ .

Para este ciclo, a integral cíclica do calor trocado é maior do que zero.

$$\oint \delta Q = Q_H - Q_L > 0$$

Como  $T_H$  e  $T_L$  são constantes, utilizando a definição da escala de temperatura absoluta e do fato de que este é um ciclo reversível, concluímos que

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} = 0$$

## MEC 011

# MÁQUINAS TÉRMICAS

Consideremos, agora, um ciclo motor térmico irreversível que opera entre as mesmas temperaturas  $T_H$  e  $T_L$  do motor reversível e recebendo a mesma quantidade de calor  $Q_H$ .

Comparando o ciclo irreversível com o reversível, concluímos, pela segunda lei, que:

$$W_{\text{irr}} < W_{\text{rev}}$$

Como  $Q_H - Q_L = W$  para os ciclos, reversíveis ou irreversíveis, concluímos que

$$Q_H - Q_{L\text{irr}} < Q_H - Q_{L\text{rev}}$$

e portanto

$$Q_{L\text{irr}} > Q_{L\text{rev}}$$

Conseqüentemente, para o motor cíclico irreversível,

$$\oint \delta Q = Q_H - Q_{L\text{irr}} > 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_{L\text{irr}}}{T_L} < 0$$

# MEC 011

## MÁQUINAS TÉRMICAS

---

Demonstração similar pode ser feita para os ciclos de refrigeração.

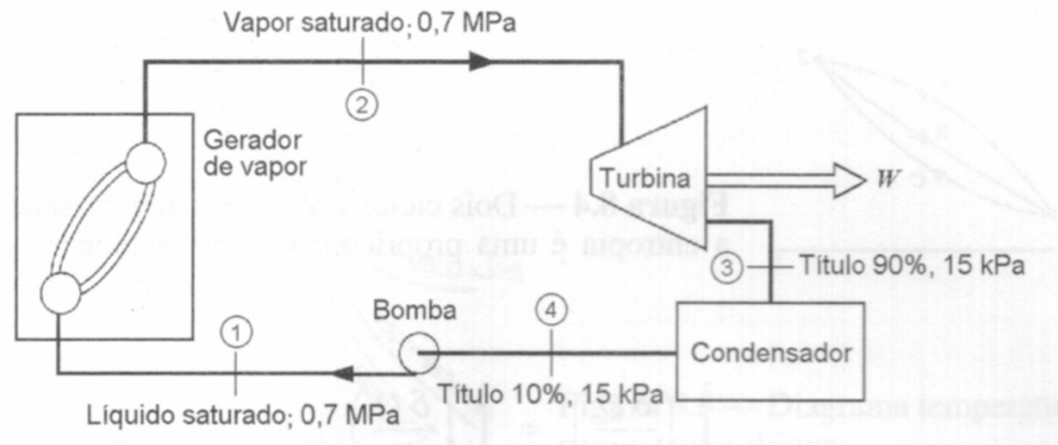
Assim podemos escrever, para todos os ciclos, a desigualdade de Clausius:

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

A igualdade é válida para os ciclos reversíveis e a desigualdade para os ciclos irreversíveis.

No exemplo a seguir o ciclo satisfaz a desigualdade de Clausius?

Se satisfaz, o ciclo não viola a segunda lei da termodinâmica.



Calor é transferido em dois locais, na caldeira e no condensador.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{caldeira}} + \int \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{condensador}}$$

Como a temperatura permanece constante, tanto na caldeira como no condensador:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_1} \int_1^2 \delta Q + \frac{1}{T_3} \int_3^4 \delta Q = \frac{Q_{12}}{T_1} + \frac{Q_{34}}{T_3}$$

Considerando um quilograma de fluido de trabalho, temos

$${}_1q_2 = h_2 - h_1 = 2066,3 \text{ kJ/kg}; T_1 = 164,97^\circ\text{C}$$

$${}_3q_4 = h_4 - h_3 = 463,4 - 2361,8 = -1898,4 \text{ kJ / kg}; T_3 = 53,97^\circ\text{C}$$

Portanto 
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{2066,3}{164,97 + 273,15} - \frac{1898,4}{53,97 + 273,15} = -1,087 \text{ kJ / kgK}$$

Ciclo satisfaz a desigualdade de Clausius  $\rightarrow$  não viola a segunda lei da termodinâmica.

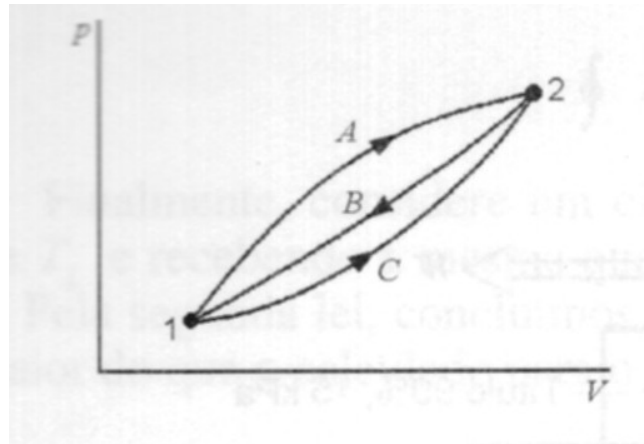
## ENTROPIA

### UMA PROPRIEDADE TERMODINÂMICA

A segunda lei da termodinâmica conduz a propriedade termodinâmica denominada entropia.

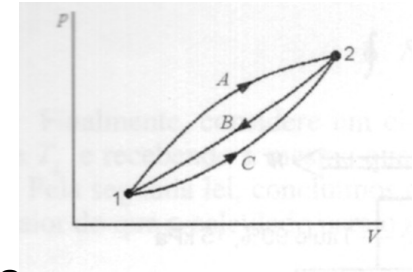
Um sistema percorre um processo reversível do estado 1 ao estado 2, representado pelo caminho A.

O ciclo é completado através de um processo reversível, representado pelo caminho B.



Como esse ciclo é reversível, podemos escrever

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



Outro ciclo reversível tem o processo inicial alterado para o representado pelo caminho C e completado através do mesmo processo reversível representado pelo caminho B.

Para esse ciclo:

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

Subtraindo a segunda equação da primeira, temos

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



# MEC 011

## MÁQUINAS TÉRMICAS

---

Como  $\int \delta Q/T$  é constante para todos os caminhos reversíveis entre os estados 1 e 2, conclui-se que essa quantidade é independente do caminho e é uma função apenas dos estados inicial e final; portanto, ela é uma propriedade.

Esta **propriedade é denominada entropia e é designada por S.**

Concluimos que a propriedade termodinâmica entropia pode ser definida por:

$$dS \equiv \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

## MÁQUINAS TÉRMICAS

---

A entropia é uma propriedade extensiva, e a entropia por unidade de massa é indicada por **s**.

É importante observar que a entropia é definida em função de um processo reversível.

A variação de entropia de um sistema numa mudança de estado, pode ser obtida pela integração:

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

Para efetuar essa integração, a relação entre  $T$  e  $Q$  deve ser conhecida

## ENTROPIA

*substantivo feminino*

1. *fís* num sistema termodinâmico bem definido e reversível, função de estado cuja variação infinitesimal é igual à razão entre o calor infinitesimal trocado com meio externo e a temperatura absoluta do sistema [símb.:  $S$ ].
2. *fís* num sistema físico, a medida da energia não disponível para a realização de trabalho.

Em termodinâmica, **entropia** é a medida de desordem das partículas em um sistema físico.

Boltzmann diz que a entropia mede o grau de *desordem*, mas existem certos fenômenos simples que parecem desafiar essa lei.

“paradoxo do ovo cozido”: ao ferver um ovo, o acréscimo de temperatura aumenta a entropia, no entanto o ovo fica duro, o que parece corresponder a um estado mais ordenado.

# MEC 011

## MÁQUINAS TÉRMICAS

---

Observação: como a entropia é uma propriedade, a variação de entropia de uma substância, ao ir de um estado a outro, é a mesma para todos os processos, tanto reversíveis como irreversíveis, entre estes dois estados.

A equação permite obter a variação de entropia somente através de um caminho reversível. Entretanto, uma vez determinado, esse será o valor da variação de entropia para todos os processos entre esses dois estados.

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

## MÁQUINAS TÉRMICAS

---

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

A equação permite calcular variações de entropia, porém não informa nada a respeito dos valores absolutos da entropia.

Pela terceira lei da termodinâmica pode-se atribuir o valor zero para a entropia de todas substâncias puras na temperatura zero absoluto. Disto resultam valores absolutos de entropia que são necessários para que se possa fazer a análise de reações químicas.

A **terceira lei da termodinâmica** foi desenvolvida por Walther Nernst entre 1906 e 1912, e diz que, quando um sistema se aproxima da temperatura do zero absoluto, todos os processos cessam, e a entropia tem como um valor mínimo.

A lei fornece um ponto de referência para a determinação do valor da entropia.

## MÁQUINAS TÉRMICAS

---

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

Quando não está envolvida nenhuma mudança de composição, é adequado atribuir valores de entropia em relação a um estado de referência arbitrário. Este é o método utilizado na maioria das tabelas de propriedades termodinâmicas.

Comentário relativo ao papel de  $T$  como fator integrante:  $Q$  é uma função de linha, e portanto  $\delta Q$  é uma diferencial inexata. Como  $(\delta Q/T)_{rev}$  é uma propriedade termodinâmica, ela é uma diferencial exata.

Do ponto de vista matemático, uma diferencial inexata pode ser transformada numa exata pela introdução de um fator integrante. Portanto, num processo reversível,  $1/T$  funciona como o fator integrante na transformação da diferencial inexata  $\delta Q$  para diferencial exata  $\delta Q/T$ .

## MÁQUINAS TÉRMICAS

---

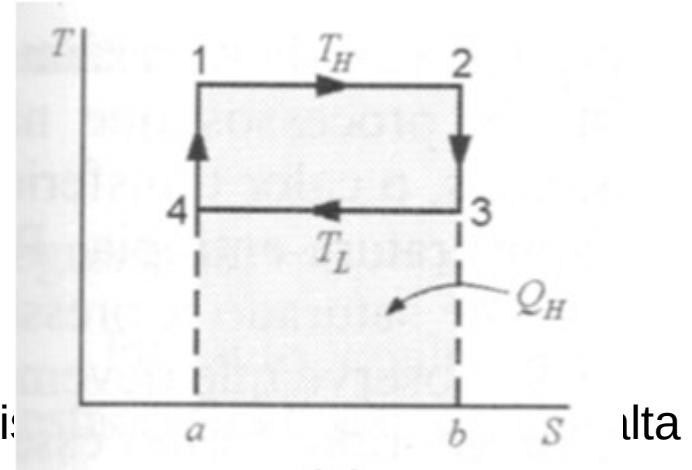
$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

Comentário relativo ao papel de  $T$  como fator integrante:  $Q$  é uma função de linha, e portanto  $\delta Q$  é uma diferencial inexata. Como  $(\delta Q/T)_{rev}$  é uma propriedade termodinâmica, ela é uma diferencial exata.

Do ponto de vista matemático, uma diferencial inexata pode ser transformada numa exata pela introdução de um fator integrante. Portanto, num processo reversível,  $1/T$  funciona como o fator integrante na transformação da diferencial inexata  $\delta Q$  para diferencial exata  $\delta Q/T$ .

## VARIAÇÃO DE ENTROPIA EM PROCESSOS REVERSÍVEIS

Motor térmico que opera segundo o ciclo de Carnot:



Primeiro processo – transferência de calor isoterma para o fluido de trabalho.

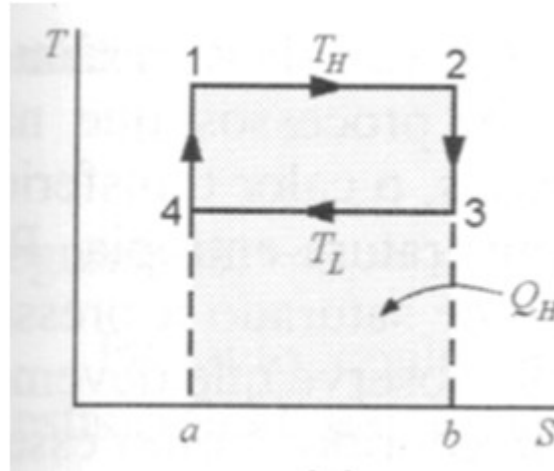
Processo isotérmico:

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

Processo representado pela área abaixo da linha 1-2, área 1-2-b-a-1, que representa o calor transferido ao fluido de trabalho durante o processo.



# MÁQUINAS TÉRMICAS



O segundo processo de um ciclo de Carnot é adiabático reversível.

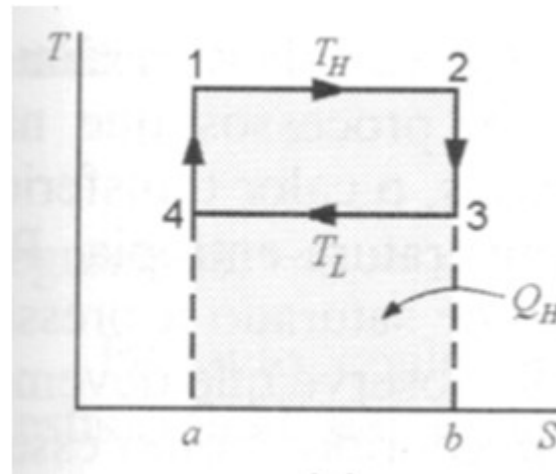
Da definição de entropia:

$$dS \equiv \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

A entropia permanece constante num processo adiabático reversível.

Um processo entropia constante é chamado de processo isoentrópico.

A linha 2-3 representa esse processo que termina no estado 3 (onde a temperatura do fluido de trabalho atinge o valor  $T_L$ ).



O terceiro processo é isotérmico reversível, no qual o calor é transferido do fluido de trabalho reservatório térmico a baixa temperatura.

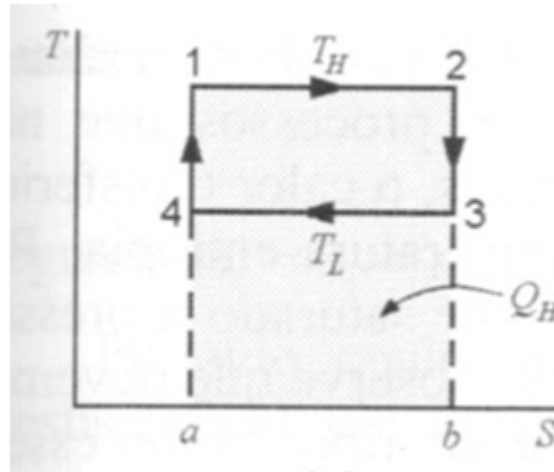
Para esse processo:

$$S_4 - S_3 = \int_3^4 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = \frac{1}{T_L} \int_3^4 \delta Q = \frac{Q_4}{T_L}$$

Durante esse processo, o calor transferido é negativo (em relação ao fluido de trabalho) e a entropia do fluido decresce.

A área abaixo da linha 3-4, área 3-4-a-b-3, representa o calor transferido do fluido de trabalho ao reservatório a baixa temperatura.

# MÁQUINAS TÉRMICAS



O processo final, 4-1, é um processo adiabático reversível (e portanto isoentrópico).

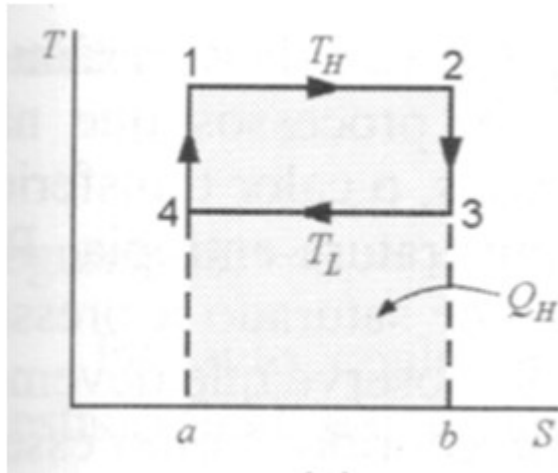
A diminuição de entropia no processo 3-4 é exatamente igual ao aumento de entropia no processo 1-2.

Como o trabalho líquido do ciclo é igual à transferência líquida de calor, a área 1-2-3-4-1 representa o trabalho líquido do ciclo.

O rendimento térmico do ciclo pode ser expresso em função de áreas:

$$\eta_{\text{térmico}} = \frac{W_{\text{liq}}}{Q_H} = \frac{\text{área } 1-2-3-4-1}{\text{área } 1-2-b-a-1}$$

# MÁQUINAS TÉRMICAS



$$\eta_{\text{térmico}} = \frac{W_{\text{liq}}}{Q_H} = \frac{\text{área } 1-2-3-4-1}{\text{área } 1-2-b-a-1}$$

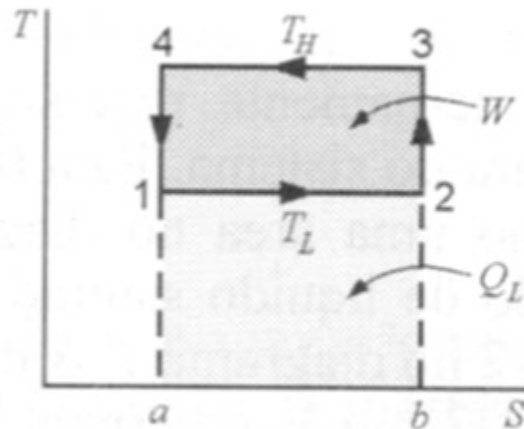
Visualizações gráficas:

O aumento de  $T_H$ , enquanto  $T_L$  permanece constante, aumenta o rendimento térmico e aumenta o trabalho líquido.

A diminuição de  $T_L$ , enquanto  $T_H$  permanece constante, aumenta o rendimento térmico e aumenta o trabalho líquido.

O rendimento térmico se aproxima de 100 %, quando a temperatura absoluta, na qual o calor é rejeitado, tende a zero.

# MÁQUINAS TÉRMICAS

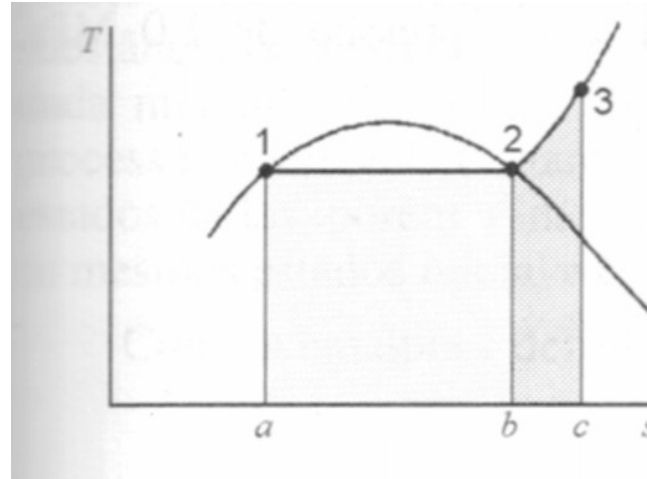


Se o ciclo for invertido, teremos um refrigerador ou uma bomba de calor. A entropia do fluido de trabalho aumenta à temperatura  $T_L$ , pois o calor é transferido ao fluido de trabalho.

A entropia decresce à temperatura  $T_H$  devido à transferência de calor do fluido de trabalho.

Qual o comportamento dos coeficientes de desempenho do refrigerador e da bomba de calor com a variação das temperaturas?

# MÁQUINAS TÉRMICAS

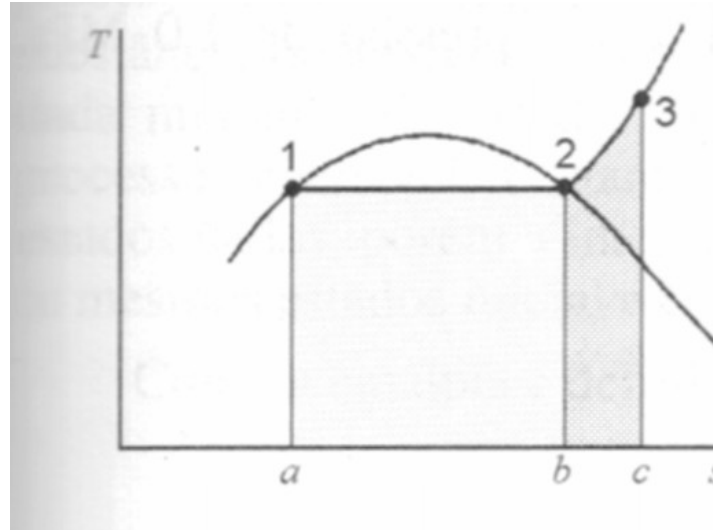


$$dS \equiv \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

Processos que são internamente reversíveis, isto é, processos que não envolvem irreversibilidades dentro da fronteira do sistema.

Para tais processos, o calor transferido para ou do sistema pode ser indicado como uma área no diagrama temperatura-entropia.

Mudança de estado de líquido saturado para vapor saturado a pressão constante – processo 1-2 no diagrama T-s (operar com temperaturas absolutas). A área 1-2-b-a-1 representa o calor transferido.

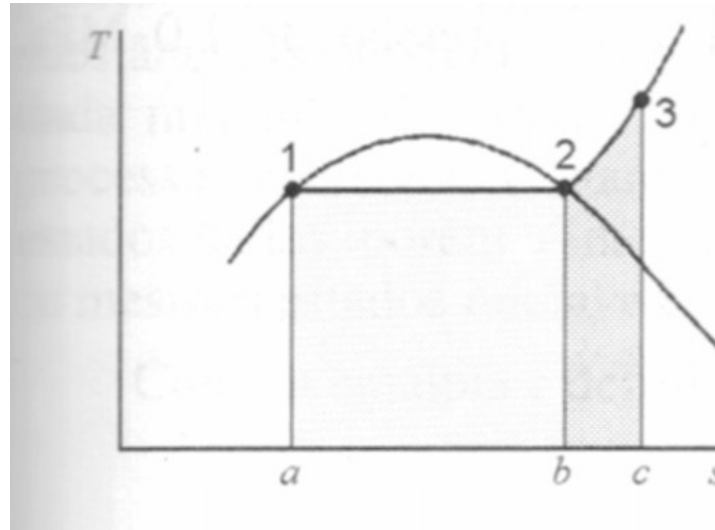


Vapor d'água a 10 MPa  $\rightarrow h_{lv} = 1317,1 \text{ kJ 1kg}$  ;  $T=311,06+273,15=584,21 \text{ K}$

Portanto:

$$s_{lv} = \frac{h_{lv}}{T} = \frac{1317,1}{584,21} = 2,2544 \text{ kJ / kg K}$$

Esse é o valor de  $s_{lv}$  apresentado nas tabelas de vapor d'água.



Na transferência de calor ao vapor saturado, à pressão constante, o vapor é superaquecido longo da linha 2-3.

Para o processo:

$${}_2q_3 = \frac{1}{m} \int_2^3 \delta Q = \int_2^3 T ds$$

A área abaixo da linha 2-3, a área 2-3-c-b-2, representa a integral de  $Tds$  entre os estados 2 e 3. Portanto, esta representa o calor transferido durante o processo de transferência de calor reversível mencionado.



Uma conclusão importante é que, para processos internamente reversíveis, a área abaixo da linha que representa o processo no diagrama temperatura-entropia é igual a quantidade de calor transferida.

Isso não é verdade para processos irreversíveis.

## MÁQUINAS TÉRMICAS

Um cilindro provido de êmbolo que contém vapor saturado de R-134a a  $-5^{\circ}\text{C}$ . O vapor é comprimido, segundo um processo adiabático reversível, até a pressão de 1,0 MPa. Determine o trabalho específico neste processo.

Primeira lei :

$${}_1q_2 = u_2 - u_1 + {}_1w_2 = 0 \therefore {}_1w_2 = u_2 - u_1$$

Segunda lei :

$$s_2 = s_1$$

## DUAS RELAÇÕES TERMODINAMICAS IMPORTANTES

Primeira lei da termodinâmica:

$$\delta Q = dU + \delta W$$

Processo reversível:

$$\delta Q = TdS$$

Trabalho dado por:

$$\delta W = pdV$$

Resulta:

Equação que só envolve propriedades termodinâmicas.

Equação pode ser usada em um ponto.

A integração da equação só pode ser realizada ao longo de um processo reversível.

## MÁQUINAS TÉRMICAS

---

### DUAS RELAÇÕES TERMODINAMICAS IMPORTANTES

Entalpia:

$$H = U + pV$$

Derivando:

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Substituindo:

$$\|Tds = dH - Vdp\|$$

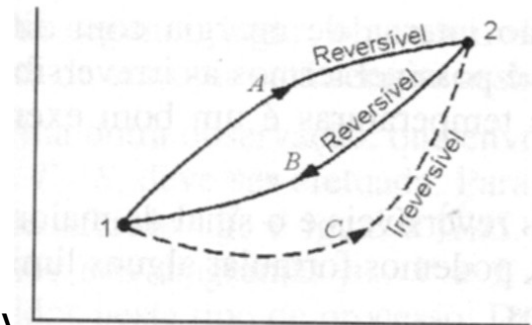
**Equações de Gibbs.**

Por unidade de massa:

$$\left\| \begin{array}{l} Tds = du + pdv \\ Tds = dh - vdp \end{array} \right\|$$

# MÁQUINAS TÉRMICAS

## VARIAÇÃO DE ENTROPIA DO SISTEMA DURANTE UM PROCESSO IRREVERSÍVEL



O ciclo dos processos reversíveis é reversível:

O ciclo do processo irreversível C e do processo reversível B é irreversível. Da desigualdade de Clausius:

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

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

A entropia é uma propriedade:

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

Portanto:

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

Como C é arbitrário, pode-se generalizar.

Uma das equações mais importantes da termodinâmica –

$$\left\| dS \geq \frac{\delta Q}{T} \right\|$$

Igualdade, processo reversível; Desigualdade, processo irreversível

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

# MÁQUINAS TÉRMICAS

## GERAÇÃO DE ENTROPIA

$$\text{ou } dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{ger}$$

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

$$\delta S_{ger} \geq 0$$

$\delta S_{ger}$  – geração de entropia no processo devido à irreversibilidades internas (atrito, expansão não assistida, etc.) e externas (transcal com diferença de temperatura finita, por ex.)

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{ger} \rightarrow \delta Q_{irr} = TdS - T\delta S_{ger}$$

$$1^a \text{ Lei} \rightarrow \delta Q_{irr} = dU + \delta W_{irr}$$

$$\text{Relação entre propriedades} \rightarrow TdS = dU + pdV$$

$$\text{Conclui-se: } \delta W_{irr} = pdV - T\delta S_{ger}$$

O trabalho realizado no processo irreversível é menor que o trabalho realizado no processo reversível e a diferença é proporcional a  $\delta S_{ger}$ .

$\delta S_{ger}$  é chamado “trabalho perdido” – na verdade uma oportunidade perdida de realização de trabalho.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{ger}$$

integrando :

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

Expressão para a variação de entropia para um processo irreversível que envolve uma igualdade e não uma desigualdade.



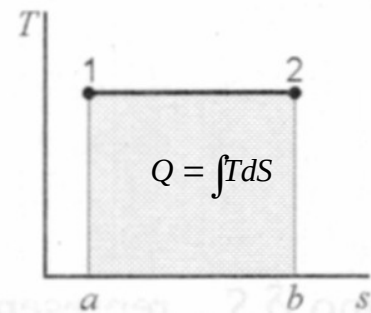
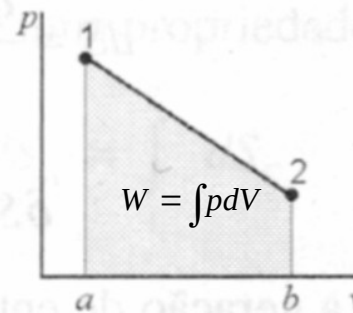
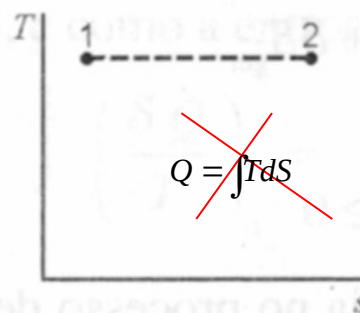
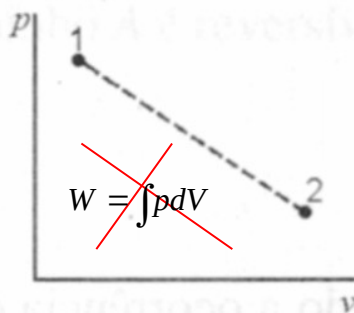
# MÁQUINAS TÉRMICAS

Conclusões importantes:

1. Existem dois modos de aumentar a entropia de um sistema — pela transferência de calor ao sistema ou fazendo-o percorrer um processo irreversível.
2. Como a geração de entropia não pode ser negativa, há somente um único modo pelo qual a entropia de um sistema pode ser diminuída: transferindo-se calor do sistema.
3. Em um processo adiabático o aumento de entropia está associado com as irreversibilidades.
4. Representação de processos irreversíveis nos diagramas p-V e T-S: as áreas abaixo das curvas não representam, respectivamente, o trabalho e o calor envolvidos nos processos. Como não se conhece os estados intermediários, usa-se linhas pontilhadas na representação.

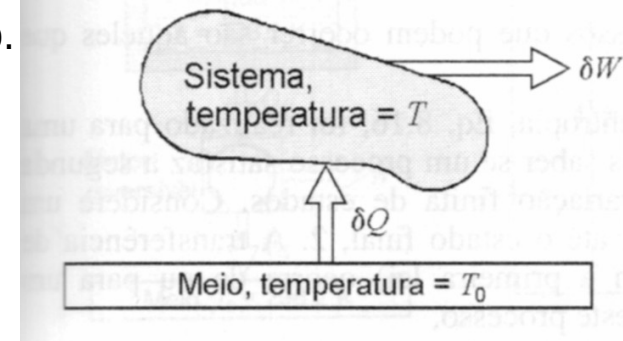
Irreversível

reversível



## PRINCÍPIO DO AUMENTO DE ENTROPIA

Efeito da transferência de calor no sistema e, também, no meio.



Na figura uma quantidade de calor  $\delta Q$  é transferida do meio, a temperatura  $T_0$ , para o sistema que está a temperatura  $T$ .  $\delta W$  o trabalho realizado pelo sistema durante o processo. Tem-se:

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

Para o meio,  $\delta Q$  é negativo:  $dS_{\text{meio}} = \frac{-\delta Q}{T_0}$

A variação líquida total de entropia é:  $dS_{\text{líq}} = dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{meio}} \geq \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q}{T_0} \quad \therefore \quad dS_{\text{líq}} \geq \delta Q \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$

Como  $T_0 > T$  a quantidade  $(1/T - 1/T_0)$  é positiva.

Conclui-se:  $dS_{\text{líq}} = dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{meio}} \geq 0$

Se  $T > T_0$ , o calor é transferido do sistema para o meio. Assim tanto  $\delta Q$  como a quantidade  $(1/T - 1/T_0)$  são negativos e o mesmo resultado continuará válido.

## MÁQUINAS TÉRMICAS

Note que o lado direito de  $dS_{líq} \geq \delta Q \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$  representa uma geração de entropia externa e que é provocada por uma transferência de calor com diferença de temperaturas finita.

Deste modo, a variação líquida de entropia pode ser denominada geração total de entropia, ou seja

$$dS_{líq} = dS_{sistema} + dS_{meio} = \sum \delta S_{ger} \geq 0$$

onde a igualdade vale para processos reversíveis e a desigualdade para processos irreversíveis.

$$dS_{líq} = dS_{sistema} + dS_{meio} = \sum \delta S_{ger} \geq 0$$

Essa é uma equação muito importante, não somente para a termodinâmica, mas também para pensamento filosófico e é denominada de princípio do aumento de entropia. O seu grande significado é que os únicos processos que podem ocorrer são aqueles nos quais a variação líquida entropia, do sistema mais do seu meio, aumenta (ou, no limite, permanece constante). O processo inverso, no qual tanto o sistema como o meio são trazidos de volta aos seus estados originais, não pode ocorrer. Em outras palavras, a equação indica que todos os processos ocorrem num sentido único. Assim, o princípio do aumento de entropia pode ser considerado como um enunciado geral quantitativo da segunda lei da termodinâmica, sob o ponto de vista macroscópico, e se aplica à queima do combustível nos motores dos nossos automóveis, ao resfriamento do nosso café e a processos que ocorrem no nosso corpo.

## MÁQUINAS TÉRMICAS

---

Às vezes, esse princípio do aumento de entropia é enunciado para um sistema isolado, no qual não há interação entre o sistema e o meio. Nesse caso, não há variação de entropia do meio concluí-se que  $dS_{\text{sistema isolado}} = \delta S_{\text{ger}} \geq 0$

Isto é, para um sistema isolado, os únicos processos que podem ocorrer são aqueles que apresentam um aumento de entropia.

## MÁQUINAS TÉRMICAS

O desenvolvimento do princípio do aumento de entropia, foi realizado para uma variação infinitesimal de estados. Quando nós quisermos saber se um processo satisfaz a segunda lei da termodinâmica, será necessário analisar uma variação finita de estados.

Considere sistema que percorre um processo do estado inicial, 1, até o estado final, 2. A transferência de calor no processo,  ${}_1Q_2$  (que pode ser calculada com a primeira lei) ocorre de ou para um reservatório térmico que apresenta temperatura  $T_0$ .

$$\Delta S_{\text{sistema}} = S_2 - S_1 \quad \Delta S_{\text{meio}} = - \frac{{}_1Q_2}{T_0}$$

Para este processo.

$$\Delta S_{\text{liq}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{meio}}$$

A variação líquida de entropia precisa ser maior que zero (processo irreversível) ou, no limite, igual a zero (processo reversível tanto interna quanto externamente).

# MÁQUINAS TÉRMICAS

Exemplo:

Suponha que 1 kg de vapor d'água saturado a 100 °C seja condensado, obtendo-se líquido saturado a 100 °C num processo a pressão constante, através da transferência de calor para o ar ambiente que está a 25 °C. Qual é o aumento líquido de entropia para o conjunto sistema e meio?

Para o sistema, das tabelas de vapor d'água,

$$\Delta S_{\text{sistema}} = -m \cdot s_{lv} = -1 \times 6,0480 = -6,0480 \text{ kJ / K}$$

Considerando o meio

$$Q_{\text{para o meio}} = m h_{lv} = 1 \times 2257,0 = 2257 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{\text{meio}} = \frac{Q}{T_0} = \frac{2257,0}{298,15} = 7,57 \text{ kJ / K}$$

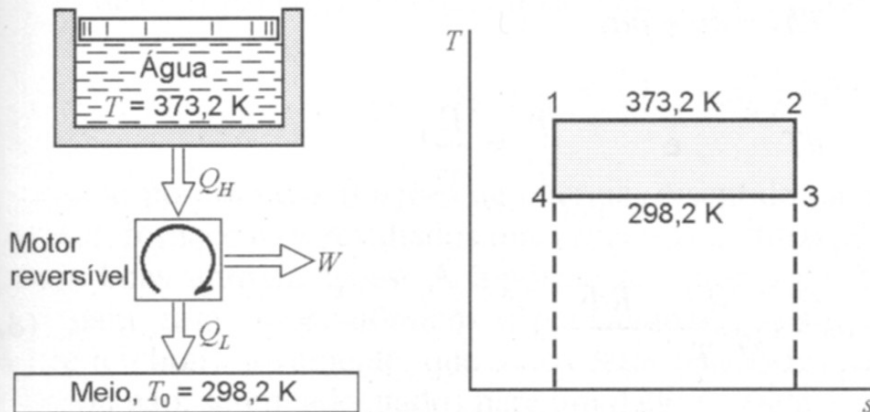
$$\Delta S_{\text{liquido}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{meio}} = -6,0480 + 7,5700 = 1,5220 \text{ kJ / K}$$

Esse aumento de entropia está de acordo com o princípio do aumento de entropia e diz, do mesmo modo que a nossa experiência, que este processo pode ocorrer.

# MÁQUINAS TÉRMICAS

A transferência de calor, da água para o meio, poderia acontecer de maneira reversível.

Seja um motor térmico, operando segundo um ciclo de Carnot, que recebe calor da água e rejeite calor no meio. Neste caso, a diminuição de entropia da água é igual ao aumento de entropia do meio.



$$\Delta S_{\text{sistema}} = -6,0480 \text{ kJ / kg}$$

$$\Delta S_{\text{meio}} = 6,0480 \text{ kJ / kg}$$

$$Q_{\text{para o meio}} = T_0 \Delta S = 298,15 \cdot 6,0489 = 1803,2 \text{ kJ}$$

$$W = Q_H - Q_L = 2257 - 1803,2 = 453,8 \text{ kJ}$$

Como esse ciclo é reversível, o motor pode ser invertido e operar como bomba de calor.

Para se ciclo, o trabalho necessário para a bomba de calor seria 453,8 kJ.



## VARIAÇÃO DE ENTROPIA DE UM SÓLIDO OU LÍQUIDO

$$Tds = dh - vdp = du + pdv \quad \text{com} \quad v \cong 0$$

$$ds \approx \frac{dh}{T} \approx \frac{du}{T}$$

$$dh \approx du \approx cdT$$

$$ds \approx c \frac{dT}{T}$$

$$c - \text{constante} \Rightarrow \left\| s_2 - s_1 = c \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) \right\|$$

Um quilograma da água líquida é aquecido de 20 a 90 °C. Calcule a variação de entropia admitindo calor específico constante e compare o resultado com dados tabelados.

$$s_2 - s_1 = c \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = 4,184 \ln \left( \frac{363,2}{293,2} \right) = 0,8958 \text{ kJ / kgK}$$

Tabelas :  $s_2 - s_1 = 0,8959 \text{ kJ / kgK}$

## VARIAÇÃO DE ENTROPIA PARA UM GÁS PERFEITO

$$Tds = du + pdv$$

$$du = c_{v0}dT \quad e \quad \frac{p}{T} = \frac{R}{v}$$

$$\therefore ds = c_{v0} \frac{dT}{T} + \frac{Rdv}{v} \quad \therefore \quad s_2 - s_1 = \int_1^2 c_{v0} \frac{dT}{T} + R \ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right)$$

$$Tds = dh - vdp$$

$$dh = c_{p0}dT \quad e \quad \frac{v}{T} = \frac{R}{p}$$

$$\therefore ds = c_{p0} \frac{dT}{T} - \frac{Rdp}{p} \quad \therefore \quad s_2 - s_1 = \int_1^2 c_{p0} \frac{dT}{T} - R \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$$

## VARIAÇÃO DE ENTROPIA PARA UM GÁS PERFEITO

$$R = c_{p0} - c_{v0} = \text{cte}$$

$$c_{v0} = \text{cte} \quad e \quad c_{p0} = \text{cte}$$

$$s_2 - s_1 = c_{v0} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right)$$

$$s_2 - s_1 = c_{p0} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$$

Outras possibilidades :

$$c_{p0} = f(T)$$

e

$$s_2 - s_1 = (s_{T_2}^0 - s_{T_1}^0) - R \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) \rightarrow s_{T_2}^0 \text{ e } s_{T_1}^0 \text{ cálculos da termodinâmica estatística e são tabelados.}$$

A precisão dos cálculos aumenta em função do modelo adotado.

## PROCESSO ISENTRÓPICO

### RELAÇÕES IMPORTANTES

Em um processo isentrópico (adiabático reversível) temos:

$$Tds = dh - vdp = 0$$

$$dh = c_{p0} dT = vdp = RT \frac{dp}{p} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{c_{p0}}{R} \frac{dT}{T}$$

Integrando de um estado de referência  $T_0$  e  $p_0$ :

$$\ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = \frac{1}{R} \int_{T_0}^T c_{p0} \frac{dT}{T}$$

$$\ln p_r \equiv \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = \frac{1}{R} \int_{T_0}^T c_{p0} \frac{dT}{T} = \phi(T) = \frac{s_T^0}{R}$$

Relações entre os estados 1 e 2 de um processo isentrópico:

$$\ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) = \ln \left( \frac{p_2}{p_0} \frac{p_0}{p_1} \right) = \ln \left( \frac{p_2}{p_0} \right) - \ln \left( \frac{p_1}{p_0} \right) = \phi(T_2) - \phi(T_1)$$

$$p_2 = p_1 e^{(\phi(T_2) - \phi(T_1))} \quad \text{ou} \quad \phi(T_2) = \phi(T_1) + \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$$

## RAZÃO ENTRE OS CALORES ESPECÍFICOS

A razão entre os calores específicos é definida como a razão entre o calor específico a pressão constante e o calor específico a volume constante:

$$k(\text{ou } \gamma) = \frac{c_{p0}}{c_{v0}}$$

Como :

$$R = c_{p0} - c_{v0} = \text{cte}$$

$$\text{Se } c_{p0} = f(T) \text{ e } c_{v0} = f(T) \Rightarrow k = f(T)$$

$$\text{ou } c_{p0} = \text{cte} \text{ e } c_{v0} = \text{cte} \Rightarrow k = \text{cte}$$

Ainda :

$$c_{v0} = \frac{R}{k - 1} \text{ e } c_{p0} = \frac{kR}{k - 1}$$

# MÁQUINAS TÉRMICAS

Relações úteis para os processos adiabáticos reversíveis

$$k(\text{ou } \gamma) = \frac{c_{p0}}{c_{v0}}$$

$$Tds = du + pdv = c_{v0}dT + pdv = 0$$

Equação estado:

$$dT = \frac{1}{R}(pdv + vdp) \therefore \frac{c_{v0}}{R}(pdv + vdp) + pdv = 0$$

$$\frac{1}{k-1}(pdv + vdp) + pdv = 0$$

$$vdp + kpdv = 0$$

$$\frac{dp}{p} + k \frac{dv}{v} = 0$$

Se  $k = \text{cte}$

$$\ln p + k \ln v = \ln pv^k = \text{cte} \Rightarrow pv^k = \text{cte}$$

Válida para processos isentrópicos, gás perfeito com calores específicos constantes.

# MEC 011

## MÁQUINAS TÉRMICAS

---

Relações úteis para os processos adiabáticos reversíveis

$$pv^k = p_1 v_1^k = p_2 v_2^k = cte$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^k = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^k$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} = \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1}$$

# MÁQUINAS TÉRMICAS

## GÁS PERFEITO

### PROCESSO POLITRÓPICO REVERSÍVEL

Gás perfeito, processo reversível com transferência de calor, frequentemente a curva  $\log P \times \log V$  é uma linha reta. Portanto  $pV^n = cte$ .

Esse processo é chamado **politrópico** e **n é o coeficiente da politrópica**.

Exemplo: expansão dos gases de combustão em um cilindro refrigerado a água.

$$p v^n = p_1 v_1^n = p_2 v_2^n = cte$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^n = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^n$$

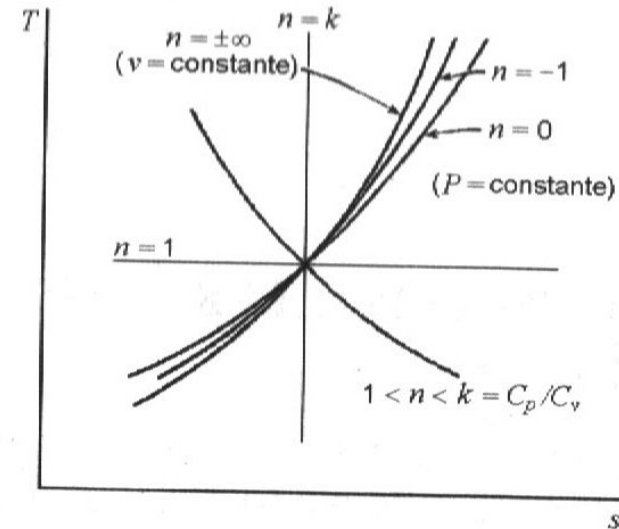
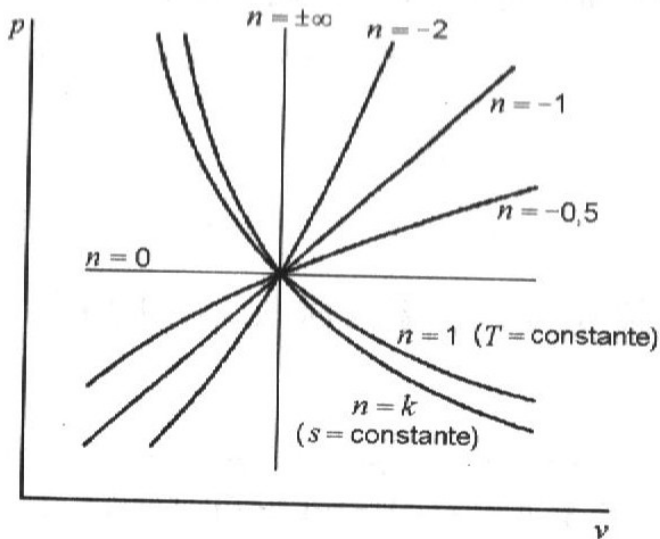
$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} = \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1}$$

$${}_1W_2 = \int_1^2 p dV \quad e \quad p V^n = cte$$

$${}_1W_2 = \int_1^2 p dV = cte \int_1^2 \frac{dV}{V^n}$$

$${}_1W_2 = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1 - n} = \frac{mR}{1 - n} (T_2 - T_1)$$





$n = 0$  processo isobárico ( $p = \text{const}$ )

$n = 1$  processo isotérmico ( $T = \text{const}$ )

$n = k$  processo isoentrópico ( $S = \text{const}$ )

$n = \infty$  processo isocórico ( $V = \text{const}$ )

**Exemplo 8.5**

Calcule a variação de entropia específica para o ar quando este é aquecido de 300 a 600 K e a pressão diminui de 400 para 300 kPa, admitindo:

1. Calor específico constante;
2. Calor específico variável.

Um conjunto cilindro – pistão contém um quilograma de ar. Inicialmente, a pressão e a temperatura são iguais a 400 kPa e 600 K. O ar é então expandido até a pressão de 150 kPa num processo adiabático e reversível. Calcular o trabalho realizado pelo ar.

Sistema: Ar.

Estado inicial:  $p_1, T_1$ ; estado 1 determinado.

Estado final:  $p_2$ .

Processo: Adiabático e reversível.

Modelo: Gás perfeito e Tabela de Ar, Tab. A.7.

**Análise:** Primeira lei da termodinâmica:  $0 = u_2 - u_1 + w$

Segunda lei da termodinâmica:  $s_2 = s_1$