

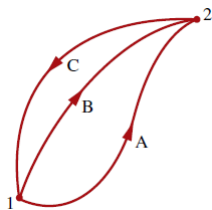
# Termodinâmica e Transferência de Calor 2022/2023

## Aula n°6: Entropia

José M. Castanheira  
Departamento de Física, Universidade de Aveiro

8 de novembro de 2022

► Variação de entropia

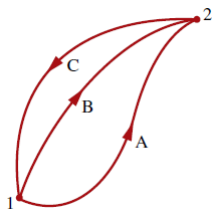


A figura ao lado representa dois ciclos reversíveis. Tratando-se de processos reversíveis, e atendendo à desigualdade de Clausius, poderemos escrever

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

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

► Variação de entropia



A figura ao lado representa dois ciclos reversíveis. Tratando-se de processos reversíveis, e atendendo à desigualdade de Clausius, poderemos escrever

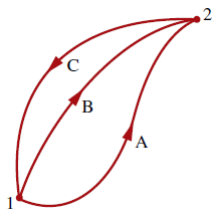
$$\left( \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_A + \left( \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \right)_C = 0 \quad (1)$$

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

Subtraindo as equações (2) de (1), obtém-se

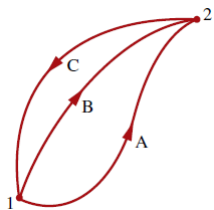
$$\left( \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_A = \left( \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_B \quad (3)$$

- Como A e B são dois percursos reversíveis quaisquer, conclui-se que o integral de  $\delta Q/T$  num processo reversível apenas depende dos estados inicial e final. Assim, o representa a variação de uma propriedade do sistema. Designamos essa propriedade por **entropia** e utilizaremos a letra  $S$  para a representar



$$S_2 - S_1 = \left( \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_R \quad (4)$$

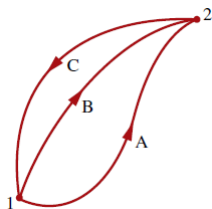
- Como A e B são dois percursos reversíveis quaisquer, conclui-se que o integral de  $\delta Q/T$  num processo reversível apenas depende dos estados inicial e final. Assim, o representa a variação de uma propriedade do sistema. Designamos essa propriedade por **entropia** e utilizaremos a letra  $S$  para a representar



$$S_2 - S_1 = \left( \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_R \quad (4)$$

A letra  $R$  é para lembrar que a integração é feita num processo reversível.

- Como A e B são dois percursos reversíveis quaisquer, conclui-se que o integral de  $\delta Q/T$  num processo reversível apenas depende dos estados inicial e final. Assim, o representa a variação de uma propriedade do sistema. Designamos essa propriedade por **entropia** e utilizaremos a letra  $S$  para a representar



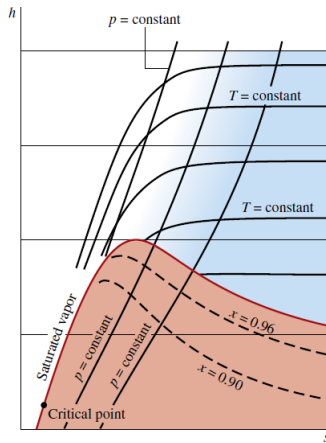
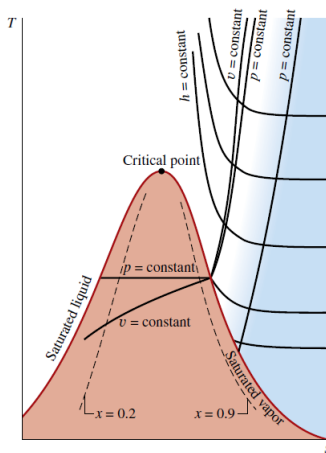
$$S_2 - S_1 = \left( \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_R \quad (4)$$

A letra  $R$  é para lembrar que a integração é feita num processo reversível.

A variação de entropia num processo variação infinitesimal (processo elementar) do estado do sistema é dada por

$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_R \quad (5)$$

A figura em baixo mostra dois diagramas  $T - S$  e  $h - s$  para uma substância pura.



Equações  $T - dS$ :

Considerando processos reversíveis num sistema simples compressível, a primeira lei da termodinâmica

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



Equações  $T - dS$ :

Considerando processos reversíveis num sistema simples compressível, a primeira lei da termodinâmica

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

pode escrever-se na seguinte forma

$$T dS = dU + p dV. \tag{6}$$

Equações  $T - dS$ :

Considerando processos reversíveis num sistema simples compressível, a primeira lei da termodinâmica

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

pode escrever-se na seguinte forma

$$T dS = dU + p dV. \quad (6)$$

Esta equação só envolve variáveis de estado e será válida para sempre que dois estados de equilíbrio difiram de quantidades infinitesimais.

Equações  $T - dS$ :

Considerando processos reversíveis num sistema simples compressível, a primeira lei da termodinâmica

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

pode escrever-se na seguinte forma

$$T dS = dU + p dV. \quad (6)$$

Esta equação só envolve variáveis de estado e será válida para sempre que dois estados de equilíbrio difiram de quantidades infinitesimais.

Diferenciando a  $H = U + pV$  e substituindo na equação (6), obtém-se

$$T dS = dH - V dp. \quad (7)$$

Equações  $T - dS$ :

Considerando processos reversíveis num sistema simples compressível, a primeira lei da termodinâmica

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

pode escrever-se na seguinte forma

$$T dS = dU + p dV. \quad (6)$$

Esta equação só envolve variáveis de estado e será válida para sempre que dois estados de equilíbrio difiram de quantidades infinitesimais.

Diferenciando a  $H = U + pV$  e substituindo na equação (6), obtém-se

$$T dS = dH - V dp. \quad (7)$$

Demonstre a equação (7).

As equações (6) e (7) podem reescrever-se usando as respectivas grandezas específicas:

$$T \, ds = du + p \, dv \quad \Leftrightarrow \quad ds = \frac{du}{T} + p \frac{dv}{T}; \quad (8)$$

$$T \, ds = dh - v \, dp \quad \Leftrightarrow \quad ds = \frac{dh}{T} - v \frac{dp}{T}. \quad (9)$$

As equações (6) e (7) podem reescrever-se usando as respectivas grandezas específicas:

$$T \, ds = du + p \, dv \quad \Leftrightarrow \quad ds = \frac{du}{T} + p \frac{dv}{T}; \quad (8)$$

$$T \, ds = dh - v \, dp \quad \Leftrightarrow \quad ds = \frac{dh}{T} - v \frac{dp}{T}. \quad (9)$$

### Varição de entropia de uma substância incompressível

Se uma substância puder ser modelada como incompressível, a variação de energia interna será apenas função da temperatura,  $du = c(T)dT$  e a equação (8) reduz-se a

$$ds = \frac{c(T)dT}{T} + \cancel{p \frac{dv}{T}}^0 = \frac{c(T)dT}{T} \quad (10)$$

$$\therefore \quad s(T_2) - s(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c(T)}{T} dT. \quad (11)$$

TABLE A-2 Properties of Saturated Water (Liquid-Vapor): Temperature Table

Pressure Conversions: 1 bar = 0.1 MPa = 10 <sup>2</sup> kPa		Specific Volume m <sup>3</sup> /kg		Internal Energy kJ/kg		Enthalpy kJ/kg			Entropy kJ/kg · K		
Temp. °C	Press. bar	Sat. Liquid <i>v<sub>f</sub></i> × 10 <sup>3</sup>	Sat. Vapor <i>v<sub>g</sub></i>	Sat. Liquid <i>u<sub>f</sub></i>	Sat. Vapor <i>u<sub>g</sub></i>	Sat. Liquid <i>h<sub>f</sub></i>	Evap. <i>h<sub>fg</sub></i>	Sat. Vapor <i>h<sub>g</sub></i>	Sat. Liquid <i>s<sub>f</sub></i>	Sat. Vapor <i>s<sub>g</sub></i>	Temp. °C
.01	0.00611	1.0002	206.136	0.00	2375.3	0.01	2501.3	2501.4	0.0000	9.1562	.01
4	0.00813	1.0001	157.232	16.77	2380.9	16.78	2491.9	2508.7	0.0610	9.0514	4
5	0.00872	1.0001	147.120	20.97	2382.3	20.98	2489.6	2510.6	0.0761	9.0257	5
6	0.00935	1.0001	137.734	25.19	2383.6	25.20	2487.2	2512.4	0.0912	9.0003	6
8	0.01072	1.0002	120.917	33.59	2386.4	33.60	2482.5	2516.1	0.1212	8.9501	8
10	0.01228	1.0004	106.379	42.00	2389.2	42.01	2477.7	2519.8	0.1510	8.9008	10
11	0.01312	1.0004	99.857	46.20	2390.5	46.20	2475.4	2521.6	0.1658	8.8765	11
12	0.01402	1.0005	93.784	50.41	2391.9	50.41	2473.0	2523.4	0.1806	8.8524	12
13	0.01497	1.0007	88.124	54.60	2393.3	54.60	2470.7	2525.3	0.1953	8.8285	13
14	0.01598	1.0008	82.848	58.79	2394.7	58.80	2468.3	2527.1	0.2099	8.8048	14
15	0.01705	1.0009	77.926	62.99	2396.1	62.99	2465.9	2528.9	0.2245	8.7814	15
16	0.01818	1.0011	73.333	67.18	2397.4	67.19	2463.6	2530.8	0.2390	8.7582	16
17	0.01938	1.0012	69.044	71.38	2398.8	71.38	2461.2	2532.6	0.2535	8.7351	17
18	0.02064	1.0014	65.038	75.57	2400.2	75.58	2458.8	2534.4	0.2679	8.7123	18
19	0.02198	1.0016	61.293	79.76	2401.6	79.77	2456.5	2536.2	0.2823	8.6897	19
20	0.02339	1.0018	57.791	83.95	2402.9	83.96	2454.1	2538.1	0.2966	8.6672	20
21	0.02487	1.0020	54.514	88.14	2404.3	88.14	2451.8	2539.9	0.3109	8.6450	21
22	0.02645	1.0022	51.447	92.32	2405.7	92.33	2449.4	2541.7	0.3251	8.6229	22
23	0.02810	1.0024	48.574	96.51	2407.0	96.52	2447.0	2543.5	0.3393	8.6011	23
24	0.02985	1.0027	45.883	100.70	2408.4	100.70	2444.7	2545.4	0.3534	8.5794	24
25	0.03169	1.0029	43.360	104.88	2409.8	104.89	2442.3	2547.2	0.3674	8.5580	25
26	0.03363	1.0032	40.994	109.06	2411.1	109.07	2439.9	2549.0	0.3814	8.5367	26
27	0.03567	1.0035	38.774	113.25	2412.5	113.25	2437.6	2550.8	0.3954	8.5156	27
28	0.03782	1.0037	36.690	117.42	2413.9	117.43	2435.2	2552.6	0.4093	8.4946	28
29	0.04008	1.0040	34.733	121.60	2415.2	121.61	2432.8	2554.5	0.4231	8.4739	29
30	0.04246	1.0043	32.894	125.78	2416.6	125.79	2430.5	2556.3	0.4369	8.4533	30
31	0.04496	1.0046	31.165	129.96	2418.0	129.97	2428.1	2558.1	0.4507	8.4329	31
32	0.04759	1.0050	29.540	134.14	2419.3	134.15	2425.7	2559.9	0.4644	8.4127	32
33	0.05034	1.0053	28.011	138.32	2420.7	138.33	2423.4	2561.7	0.4781	8.3927	33
34	0.05324	1.0056	26.571	142.50	2422.0	142.50	2421.0	2563.5	0.4917	8.3728	34
35	0.05628	1.0060	25.216	146.67	2423.4	146.68	2418.6	2565.3	0.5053	8.3531	35
36	0.05947	1.0063	23.940	150.85	2424.7	150.86	2416.2	2567.1	0.5188	8.3336	36
38	0.06632	1.0071	21.602	159.20	2427.4	159.21	2411.5	2570.7	0.5458	8.2950	38
40	0.07384	1.0078	19.523	167.56	2430.1	167.57	2406.7	2574.3	0.5725	8.2570	40
45	0.09593	1.0099	15.258	188.44	2436.8	188.45	2394.8	2583.2	0.6387	8.1648	45
50	.1235	1.0121	12.032	209.32	2443.5	209.33	2382.7	2592.1	.7038	8.0763	50
55	.1576	1.0146	9.568	230.21	2450.1	230.23	2370.7	2600.9	.7679	7.9913	55
60	.1994	1.0172	7.671	251.11	2456.6	251.13	2358.5	2609.6	.8312	7.9096	60
65	.2503	1.0199	6.197	272.02	2463.1	272.06	2346.2	2618.3	.8935	7.8310	65
70	.3119	1.0228	5.042	292.95	2469.6	292.98	2333.8	2626.8	.9549	7.7553	70

► Se  $c$  for constante

$$s(T_2) - s(T_1) = c \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right).$$

TABLE A-2 Properties of Saturated Water (Liquid-Vapor): Temperature Table

Pressure Conversions: 1 bar = 0.1 MPa = 10 <sup>2</sup> kPa		Specific Volume m <sup>3</sup> /kg		Internal Energy kJ/kg		Enthalpy kJ/kg			Entropy kJ/kg · K		
Temp. °C	Press. bar	Sat. Liquid <i>v<sub>f</sub></i> × 10 <sup>3</sup>	Sat. Vapor <i>v<sub>g</sub></i>	Sat. Liquid <i>u<sub>f</sub></i>	Sat. Vapor <i>u<sub>g</sub></i>	Sat. Liquid <i>h<sub>f</sub></i>	Evap. <i>h<sub>fg</sub></i>	Sat. Vapor <i>h<sub>g</sub></i>	Sat. Liquid <i>s<sub>f</sub></i>	Sat. Vapor <i>s<sub>g</sub></i>	Temp. °C
.01	0.00611	1.0002	206.136	0.00	2375.3	0.01	2501.3	2501.4	0.0000	9.1562	.01
4	0.00813	1.0001	157.232	16.77	2380.9	16.78	2491.9	2508.7	0.0610	9.0514	4
5	0.00872	1.0001	147.120	20.97	2382.3	20.98	2489.6	2510.6	0.0761	9.0257	5
6	0.00935	1.0001	137.734	25.19	2383.6	25.20	2487.2	2512.4	0.0912	9.0003	6
8	0.01072	1.0002	120.917	33.59	2386.4	33.60	2482.5	2516.1	0.1212	8.9501	8
10	0.01228	1.0004	106.379	42.00	2389.2	42.01	2477.7	2519.8	0.1510	8.9008	10
11	0.01312	1.0004	99.857	46.20	2390.5	46.20	2475.4	2521.6	0.1658	8.8765	11
12	0.01402	1.0005	93.784	50.41	2391.9	50.41	2473.0	2523.4	0.1806	8.8524	12
13	0.01497	1.0007	88.124	54.60	2393.3	54.60	2470.7	2525.3	0.1953	8.8285	13
14	0.01598	1.0008	82.848	58.79	2394.7	58.80	2468.3	2527.1	0.2099	8.8048	14
15	0.01705	1.0009	77.926	62.99	2396.1	62.99	2465.9	2528.9	0.2245	8.7814	15
16	0.01818	1.0011	73.333	67.18	2397.4	67.19	2463.6	2530.8	0.2390	8.7582	16
17	0.01938	1.0012	69.044	71.38	2398.8	71.38	2461.2	2532.6	0.2535	8.7351	17
18	0.02064	1.0014	65.038	75.57	2400.2	75.58	2458.8	2534.4	0.2679	8.7123	18
19	0.02198	1.0016	61.293	79.76	2401.6	79.77	2456.5	2536.2	0.2823	8.6897	19
20	0.02339	1.0018	57.791	83.95	2402.9	83.96	2454.1	2538.1	0.2966	8.6672	20
21	0.02487	1.0020	54.514	88.14	2404.3	88.14	2451.8	2539.9	0.3109	8.6450	21
22	0.02645	1.0022	51.447	92.32	2405.7	92.33	2449.4	2541.7	0.3251	8.6229	22
23	0.02810	1.0024	48.574	96.51	2407.0	96.52	2447.0	2543.5	0.3393	8.6011	23
24	0.02985	1.0027	45.883	100.70	2408.4	100.70	2444.7	2545.4	0.3534	8.5794	24
25	0.03169	1.0029	43.360	104.88	2409.8	104.89	2442.3	2547.2	0.3674	8.5580	25
26	0.03363	1.0032	40.994	109.06	2411.1	109.07	2439.9	2549.0	0.3814	8.5367	26
27	0.03567	1.0035	38.774	113.25	2412.5	113.25	2437.6	2550.8	0.3954	8.5156	27
28	0.03782	1.0037	36.690	117.42	2413.9	117.43	2435.2	2552.6	0.4093	8.4946	28
29	0.04008	1.0040	34.733	121.60	2415.2	121.61	2432.8	2554.5	0.4231	8.4739	29
30	0.04246	1.0043	32.894	125.78	2416.6	125.79	2430.5	2556.3	0.4369	8.4533	30
31	0.04496	1.0046	31.165	129.96	2418.0	129.97	2428.1	2558.1	0.4507	8.4329	31
32	0.04759	1.0050	29.540	134.14	2419.3	134.15	2425.7	2559.9	0.4644	8.4127	32
33	0.05034	1.0053	28.011	138.32	2420.7	138.33	2423.4	2561.7	0.4781	8.3927	33
34	0.05324	1.0056	26.571	142.50	2422.0	142.50	2421.0	2563.5	0.4917	8.3728	34
35	0.05628	1.0060	25.216	146.67	2423.4	146.68	2418.6	2565.3	0.5053	8.3531	35
36	0.05947	1.0063	23.940	150.85	2424.7	150.86	2416.2	2567.1	0.5188	8.3336	36
38	0.06632	1.0071	21.602	159.20	2427.4	159.21	2411.5	2570.7	0.5458	8.2950	38
40	0.07384	1.0078	19.523	167.56	2430.1	167.57	2406.7	2574.3	0.5725	8.2570	40
45	0.09593	1.0099	15.258	188.44	2436.8	188.45	2394.8	2583.2	0.6387	8.1648	45
50	.1235	1.0121	12.032	209.32	2443.5	209.33	2382.7	2592.1	.7038	8.0763	50
55	.1576	1.0146	9.568	230.21	2450.1	230.23	2370.7	2600.9	.7679	7.9913	55
60	.1994	1.0172	7.671	251.11	2456.6	251.13	2358.5	2609.6	.8312	7.9096	60
65	.2503	1.0199	6.197	272.02	2463.1	272.06	2346.2	2618.3	.8935	7.8310	65
70	.3119	1.0228	5.042	292.95	2469.6	292.98	2333.8	2626.8	.9549	7.7553	70

► Se  $c$  for constante

$$s(T_2) - s(T_1) = c \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right).$$

## Exercício 1.

Considere uma massa de água líquida inicialmente à temperatura de 300 K e pressão de 2 bar. A água é aquecida até à temperatura de 323 K e a pressão é baixada para 1 bar. Determine a variação de entropia específica da água em kJ/(K · kg). O calor específico da água pode considerar-se constante e igual a  $c = 4.18$  kJ/(K · kg).



TABLE A-2 Properties of Saturated Water (Liquid-Vapor): Temperature Table

Pressure Conversions: 1 bar = 0.1 MPa = 10 <sup>2</sup> kPa		Specific Volume m <sup>3</sup> /kg		Internal Energy kJ/kg		Enthalpy kJ/kg		Entropy kJ/kg · K			
Temp. °C	Press. bar	Sat. Liquid v <sub>f</sub> × 10 <sup>3</sup>	Sat. Vapor v <sub>g</sub>	Sat. Liquid u <sub>f</sub>	Sat. Vapor u <sub>g</sub>	Sat. Liquid h <sub>f</sub>	Evap. h <sub>fg</sub>	Sat. Vapor h <sub>g</sub>	Sat. Liquid s <sub>f</sub>	Sat. Vapor s <sub>g</sub>	Temp. °C
.01	0.00611	1.0002	206.136	0.00	2375.3	0.01	2501.3	2501.4	0.0000	9.1562	.01
4	0.00813	1.0001	157.232	16.77	2380.9	16.78	2491.9	2508.7	0.0610	9.0514	4
5	0.00872	1.0001	147.120	20.97	2382.3	20.98	2489.6	2510.6	0.0761	9.0257	5
6	0.00935	1.0001	137.734	25.19	2383.6	25.20	2487.2	2512.4	0.0912	9.0003	6
8	0.01072	1.0002	120.917	33.59	2386.4	33.60	2482.5	2516.1	0.1212	8.9501	8
10	0.01228	1.0004	106.379	42.00	2389.2	42.01	2477.7	2519.8	0.1510	8.9008	10
11	0.01312	1.0004	99.857	46.20	2390.5	46.20	2475.4	2521.6	0.1658	8.8765	11
12	0.01402	1.0005	93.784	50.41	2391.9	50.41	2473.0	2523.4	0.1806	8.8524	12
13	0.01497	1.0007	88.124	54.60	2393.3	54.60	2470.7	2525.3	0.1953	8.8285	13
14	0.01598	1.0008	82.848	58.79	2394.7	58.80	2468.3	2527.1	0.2099	8.8048	14
15	0.01705	1.0009	77.926	62.99	2396.1	62.99	2465.9	2528.9	0.2245	8.7814	15
16	0.01818	1.0011	73.333	67.18	2397.4	67.19	2463.6	2530.8	0.2390	8.7582	16
17	0.01938	1.0012	69.044	71.38	2398.8	71.38	2461.2	2532.6	0.2535	8.7351	17
18	0.02064	1.0014	65.038	75.57	2400.2	75.58	2458.8	2534.4	0.2679	8.7123	18
19	0.02198	1.0016	61.293	79.76	2401.6	79.77	2456.5	2536.2	0.2823	8.6897	19
20	0.02339	1.0018	57.791	83.95	2402.9	83.96	2454.1	2538.1	0.2966	8.6672	20
21	0.02487	1.0020	54.514	88.14	2404.3	88.14	2451.8	2539.9	0.3109	8.6450	21
22	0.02645	1.0022	51.447	92.32	2405.7	92.33	2449.4	2541.7	0.3251	8.6229	22
23	0.02810	1.0024	48.574	96.51	2407.0	96.52	2447.0	2543.5	0.3393	8.6011	23
24	0.02985	1.0027	45.883	100.70	2408.4	100.70	2444.7	2545.4	0.3534	8.5794	24
25	0.03169	1.0029	43.360	104.88	2409.8	104.89	2442.3	2547.2	0.3674	8.5580	25
26	0.03363	1.0032	40.994	109.06	2411.1	109.07	2439.9	2549.0	0.3814	8.5367	26
27	0.03567	1.0035	38.774	113.25	2412.5	113.25	2437.6	2550.8	0.3954	8.5156	27
28	0.03782	1.0037	36.690	117.42	2413.9	117.43	2435.2	2552.6	0.4093	8.4946	28
29	0.04008	1.0040	34.733	121.60	2415.2	121.61	2432.8	2554.5	0.4231	8.4739	29
30	0.04246	1.0043	32.894	125.78	2416.6	125.79	2430.5	2556.3	0.4369	8.4533	30
31	0.04496	1.0046	31.165	129.96	2418.0	129.97	2428.1	2558.1	0.4507	8.4329	31
32	0.04759	1.0050	29.540	134.14	2419.3	134.15	2425.7	2559.9	0.4644	8.4127	32
33	0.05034	1.0053	28.011	138.32	2420.7	138.33	2423.4	2561.7	0.4781	8.3927	33
34	0.05324	1.0056	26.571	142.50	2422.0	142.50	2421.0	2563.5	0.4917	8.3728	34
35	0.05628	1.0060	25.216	146.67	2423.4	146.68	2418.6	2565.3	0.5053	8.3531	35
36	0.05947	1.0063	23.940	150.85	2424.7	150.86	2416.2	2567.1	0.5188	8.3336	36
38	0.06632	1.0071	21.602	159.20	2427.4	159.21	2411.5	2570.7	0.5458	8.2950	38
40	0.07384	1.0078	19.523	167.56	2430.1	167.57	2406.7	2574.3	0.5725	8.2570	40
45	0.09593	1.0099	15.258	188.44	2436.8	188.45	2394.8	2583.2	0.6387	8.1648	45
50	.1235	1.0121	12.032	209.32	2443.5	209.33	2382.7	2592.1	.7038	8.0763	50
55	.1576	1.0146	9.568	230.21	2450.1	230.23	2370.7	2600.9	.7679	7.9913	55
60	.1994	1.0172	7.671	251.11	2456.6	251.13	2358.5	2609.6	.8312	7.9096	60
65	.2503	1.0199	6.197	272.02	2463.1	272.06	2346.2	2618.3	.8935	7.8310	65
70	.3119	1.0228	5.042	292.95	2469.6	292.98	2333.8	2626.8	.9549	7.7553	70

► Se  $c$  for constante

$$s(T_2) - s(T_1) = c \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right).$$

### Exercício 1.

Considere uma massa de água líquida inicialmente à temperatura de 300 K e pressão de 2 bar. A água é aquecida até à temperatura de 323 K e a pressão é baixada para 1 bar. Determine a variação de entropia específica da água em kJ/(K · kg). O calor específico da água pode considerar-se constante e igual a  $c = 4.18$  kJ/(K · kg).

Se considerarmos a água incompressível, poderemos fazer a aproximação  $s(T, p) \approx s_f(T)$ . Outra possibilidade é fazer o cálculo pela equação da em cima, considerando  $c$  constante.

## Entropia de um gás ideal

**Exercício 2:** Partindo das equações (6) e (7), derive as expressões da variação de entropia de um gás ideal entre um estado 1 e um estado 2.

## Entropia de um gás ideal

**Exercício 2:** Partindo das equações (6) e (7), derive as expressões da variação de entropia de um gás ideal entre um estado 1 e um estado 2.

Num gás ideal verificam-se as seguintes relações:  $du = c_v(T)dT$ ,  $dh = c_p(T)dT$  e  $pv = RT$ . Substituindo nas equações (8) e (9), obtém-se

$$ds = c_v(T) \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad \text{e} \quad ds = c_p(T) \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}. \quad (12)$$

## Entropia de um gás ideal

**Exercício 2:** Partindo das equações (6) e (7), derive as expressões da variação de entropia de um gás ideal entre um estado 1 e um estado 2.

Num gás ideal verificam-se as seguintes relações:  $du = c_v(T)dT$ ,  $dh = cp(T)dT$  e  $pv = RT$ . Substituindo nas equações (8) e (9), obtém-se

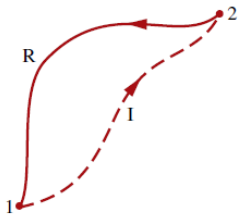
$$ds = c_v(T) \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad \text{e} \quad ds = c_p(T) \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}. \quad (12)$$

Integrando as equações (12), obtêm-se as seguintes equações para a variação da entropia entre dois estados de um gás ideal

$$s(T_2, v_2) - s(T_1, v_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v(T)}{T} dT + R \ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right) \quad (13)$$

$$s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T)}{T} dT - R \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) \quad (14)$$

## ► Balanco de entropia em sistemas fechados

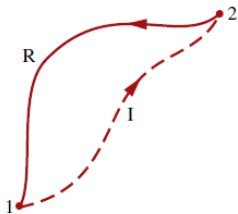


A figura ao lado representa um ciclo composto de um processo irreversível (I) e de um processo reversível. De acordo com a desigualdade de Clausius,

$$\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b + \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_R = -\sigma, \quad (15)$$

onde  $b$  indica que  $T$  representa a temperatura na fronteira do sistema.

## ► Balanço de entropia em sistemas fechados



A figura ao lado representa um ciclo composto de um processo irreversível (I) e de um processo reversível. De acordo com a desigualdade de Clausius,

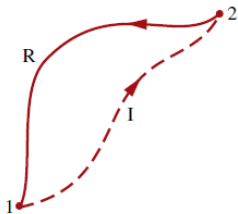
$$\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b + \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_R = -\sigma, \quad (15)$$

onde  $b$  indica que  $T$  representa a temperatura na fronteira do sistema.

Usando a definição de variação de entropia (3), pode-se escrever o 2º integral como

$$\int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_R = S_1 - S_2. \quad (16)$$

## ► Balanço de entropia em sistemas fechados



A figura ao lado representa um ciclo composto de um processo irreversível (I) e de um processo reversível. De acordo com a desigualdade de Clausius,

$$\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b + \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_R = -\sigma, \quad (15)$$

onde  $b$  indica que  $T$  representa a temperatura na fronteira do sistema.

Usando a definição de variação de entropia (3), pode-se escrever o 2º integral como

$$\int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_R = S_1 - S_2. \quad (16)$$

Substituindo esta igualdade na equação (15) e rearranjando os termos, obtém-se a seguinte equação

## de balanço de entropia

$$\underbrace{S_2 - S_1}_{\text{variação de entropia}} = \underbrace{\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b}_{\text{transferência de entropia}} + \underbrace{\sigma}_{\text{geração de entropia}} \quad (17)$$



## de balanço de entropia

$$\underbrace{S_2 - S_1}_{\text{variação de entropia}} = \underbrace{\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b}_{\text{transferência de entropia}} + \underbrace{\sigma}_{\text{geração de entropia}} \quad (17)$$

ou, para variações elementares,

$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b + \delta\sigma. \quad (18)$$

## de balanço de entropia

$$\underbrace{S_2 - S_1}_{\text{variação de entropia}} = \underbrace{\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b}_{\text{transferência de entropia}} + \underbrace{\sigma}_{\text{geração de entropia}} \quad (17)$$

ou, para variações elementares,

$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b + \delta\sigma. \quad (18)$$

Se não ocorrer qualquer irreversibilidade no sistema,  $\delta\sigma$  será nulo.

## de balanço de entropia

$$\underbrace{S_2 - S_1}_{\text{variação de entropia}} = \underbrace{\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b}_{\text{transferência de entropia}} + \underbrace{\sigma}_{\text{geração de entropia}} \quad (17)$$

ou, para variações elementares,

$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b + \delta\sigma. \quad (18)$$

Se não ocorrer qualquer irreversibilidade no sistema,  $\delta\sigma$  será nulo.

Se o **sistema for isolado** não trocará massa nem energia com a vizinhança. Nesse caso

$$\Delta S = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b + \sigma \geq 0. \quad (19)$$

## O Princípio do aumento da entropia

Considere um sistema que interage com a vizinhança. O sistema mais a vizinhança pode considerar-se um sistema composto isolado. De acordo com a equação (19),

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} \geq 0, \quad (20)$$

onde considerámos que a entropia é uma grandeza extensiva, sendo a entropia do sistema composto dada pela soma da entropia do sistema mais a entropia da vizinhança.

## O Princípio do aumento da entropia

Considere um sistema que interage com a vizinhança. O sistema mais a vizinhança pode considerar-se um sistema composto isolado. De acordo com a equação (19),

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} \geq 0, \quad (20)$$

onde considerámos que a entropia é uma grandeza extensiva, sendo a entropia do sistema composto dada pela soma da entropia do sistema mais a entropia da vizinhança.

A equação (20) pode se escrita na forma

$$\Delta S(\text{universo}) \geq 0, \quad (21)$$

e diz-nos que em qualquer processo natural a entropia aumenta sempre. Note que todos os processos naturais são irreversíveis, apenas processos ideais são reversíveis.

## O Princípio do aumento da entropia

Considere um sistema que interage com a vizinhança. O sistema mais a vizinhança pode considerar-se um sistema composto isolado. De acordo com a equação (19),

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} \geq 0, \quad (20)$$

onde considerámos que a entropia é uma grandeza extensiva, sendo a entropia do sistema composto dada pela soma da entropia do sistema mais a entropia da vizinhança.

A equação (20) pode se escrita na forma

$$\Delta S(\text{universo}) \geq 0, \quad (21)$$

e diz-nos que em qualquer processo natural a entropia aumenta sempre. Note que todos os processos naturais são irreversíveis, apenas processos ideais são reversíveis.

O princípio do aumento da entropia é um enunciado sucinto da segunda lei da termodinâmica.

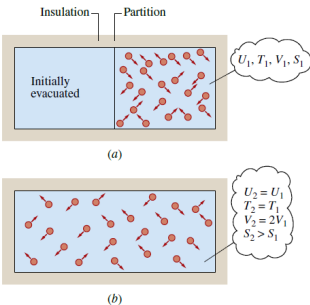
**Exercício 3:** Uma barra de metal, com a massa de 363 gramas e à temperatura  $T = 782\text{ }^{\circ}\text{C}$ , é imersa em 9.1 kg de água à temperatura  $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Supondo que a água e o metal podem ser modelados como substâncias incompressíveis, com capacidade térmicas específicas  $c_w = 4.186\text{ kJ} \cdot \text{kg}$  e  $c_m = 0.4186\text{ kJ} \cdot \text{kg}$ , respectivamente, determine a temperatura final da barra e da água, em  $^{\circ}\text{C}$ , e a variação de entropia em  $\text{kJ/K}$ .

**Exercício 3:** Uma barra de metal, com a massa de 363 gramas e à temperatura  $T = 782^\circ\text{C}$ , é imersa em 9.1 kg de água à temperatura  $T = 21^\circ\text{C}$ . Supondo que a água e o metal podem ser modelados como substâncias incompressíveis, com capacidade térmicas específicas  $c_w = 4.186 \text{ kJ} \cdot \text{kg}$  e  $c_m = 0.4186 \text{ kJ} \cdot \text{kg}$ , respectivamente, determine a temperatura final da barra e da água, em  $^\circ\text{C}$ , e a variação de entropia em  $\text{kJ/K}$ .

► **Interpretação estatística da entropia**

Para ganharmos mais alguma compreensão do significado físico da entropia, a figura ao lado representa uma experiência imaginada.

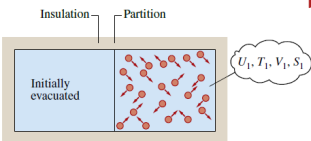
Considera-se um gás ideal monoatômico, inicialmente confinado ao volume  $V_1$ , igual a metade do volume de uma caixa com paredes rígidas e adiabáticas. Retira-se a partição e deixa-se o gás expandir livremente, ocupando todo o volume  $V_2 = 2V_1$ . Como não há transferência de calor nem há realização de trabalho, a energia interna do gás conserva-se:  $U_1 = U_2$ . Como a energia interna de um gás ideal depende apenas da temperatura, então a temperatura também se mantém:  $T_1 = T_2$ .



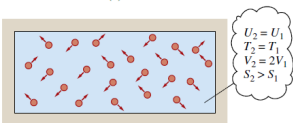


► Interpretação estatística da entropia (continuação)

A expansão é um processo irreversível e, portanto,  
 $S_2 > S_1$ .



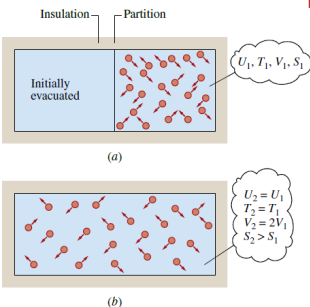
(a)



(b)

## ► Interpretação estatística da entropia (continuação)

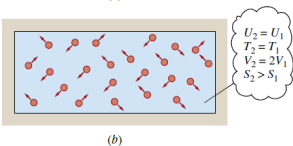
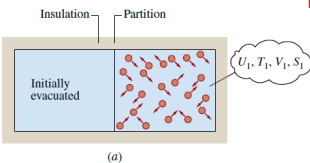
A expansão é um processo irreversível e, portanto,  
 $S_2 > S_1$ .



Se quiséssemos fazer uma descrição microscópica detalhada do sistema em cada instante, poderíamos pensar em indicar a posição e a velocidade de cada partícula. Tal descrição torna-se impossível dado o número elevadíssimo de partículas. Outra possibilidade seria indicar a probabilidade de encontrar moléculas num volume  $dV$  com velocidade  $v \pm dv$ .

## Interpretação estatística da entropia (continuação)

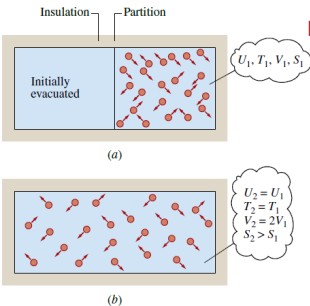
A expansão é um processo irreversível e, portanto,  $S_2 > S_1$ .



Se quiséssemos fazer uma descrição microscópica detalhada do sistema em cada instante, poderíamos pensar em indicar a posição e a velocidade de cada partícula. Tal descrição torna-se impossível dado o número elevadíssimo de partículas. Outra possibilidade seria indicar a probabilidade de encontrar moléculas num volume  $dV$  com velocidade  $v \pm dv$ .

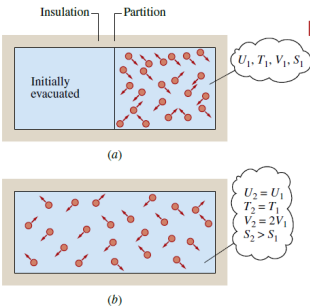
A distribuição de probabilidades depende do número de configurações diferentes (**micro-estados**: posições e velocidades das partículas, compatíveis com a energia total do sistema) que o sistema possa ter.

Considerando que o gás monoatômico pode ser modelado como massas pontuais, a energia do sistema é igual à soma da energia cinética das partículas. Ora como a energia total se conserva, podemos admitir que a distribuição de energia cinética, ou da velocidade, pelas partículas se conserva, ou seja a probabilidade de as moléculas terem velocidades no intervalo  $v \pm dv$  deve manter-se igual ao valor antes da expansão.



### ► Interpretação estatística da entropia (continuação)

Após a expansão, para cada posição que uma partícula podia ocupar no volume  $V_1$  existe uma posição correspondente na metade esquerda do volume  $V_2$ . Assim por cada partícula, o número de estados possíveis duplicou. Se inicialmente no volume  $V_1$  o número de micro-estados era  $\Omega_1$ , então o número de micro-estados no volume  $V_2$  será  $\Omega_2 = 2^N \Omega_1$ , onde  $N$  é o número de partículas.



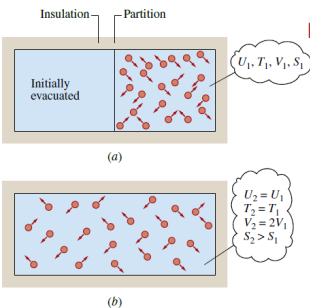
## ► Interpretação estatística da entropia (continuação)

Após a expansão, para cada posição que uma partícula podia ocupar no volume  $V_1$  existe uma posição correspondente na metade esquerda do volume  $V_2$ . Assim por cada partícula, o número de estados possíveis duplicou. Se inicialmente no volume  $V_1$  o número de micro-estados era  $\Omega_1$ , então o número de micro-estados no volume  $V_2$  será  $\Omega_2 = 2^N \Omega_1$ , onde  $N$  é o número de partículas.

Com base em cálculos detalhados da [mecânica estatística](#) pode-se mostrar que a entropia de um sistema é dada pela seguinte expressão

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (22)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann.



## ► Interpretação estatística da entropia (continuação)

Após a expansão, para cada posição que uma partícula podia ocupar no volume  $V_1$  existe uma posição correspondente na metade esquerda do volume  $V_2$ . Assim por cada partícula, o número de estados possíveis duplicou. Se inicialmente no volume  $V_1$  o número de micro-estados era  $\Omega_1$ , então o número de micro-estados no volume  $V_2$  será  $\Omega_2 = 2^N \Omega_1$ , onde  $N$  é o número de partículas.

Com base em cálculos detalhados da [mecânica estatística](#) pode-se mostrar que a entropia de um sistema é dada pela seguinte expressão

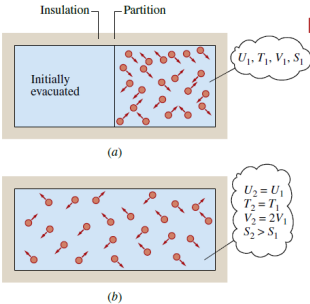
$$S = k_B \ln \Omega, \quad (22)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Assim, a variação de entropia do sistema será dada por

$$S_2 - S_1 = k_B \ln (2^N \Omega_1) - k_B \ln (\Omega_1) = N k_B \ln 2 \quad (23)$$

$$\frac{S_2 - S_1}{n} = N_A k_B \ln 2, \quad (24)$$

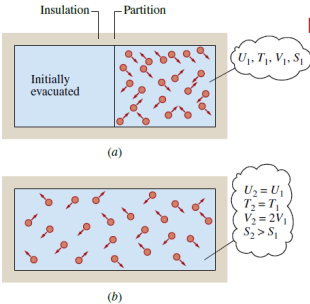


## ► Interpretação estatística da entropia (continuação)

onde  $n$  é o número de moles.

Tratando-se de uma expansão isotérmica e adiabática do gás ideal, a variação de entropia é dada por

$$\frac{S_2 - S_1}{n} = R^* \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = R^* \ln 2. \quad (25)$$



## ► Interpretação estatística da entropia (continuação)

onde  $n$  é o número de moles.

Tratando-se de uma expansão isotérmica e adiabática do gás ideal, a variação de entropia é dada por

$$\frac{S_2 - S_1}{n} = R^* \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = R^* \ln 2. \quad (25)$$

Das equações (24) e (25), conclui-se que

$$k_B N_A = R^* \quad \Leftrightarrow \quad k_B = \frac{R^*}{N_A}. \quad (26)$$