



# Termodinâmica e Estrutura da Matéria

## Aula 8 – Entropia

**Carlos A. Santos Silva**

Professor Associado Convidado

Cátedra WS – Energia

Departamento de Física

[carlos.santos.silva@tecnico.ulisboa.pt](mailto:carlos.santos.silva@tecnico.ulisboa.pt)



# Sumário

- Corolários de Carnot da 2ª lei da termodinâmica
- Escala de temperatura
- Entropia
- Relações Tds

# **COROLÁRIOS DE CARNOT PARA A 2ª LEI DA TERMODINÂMICA**

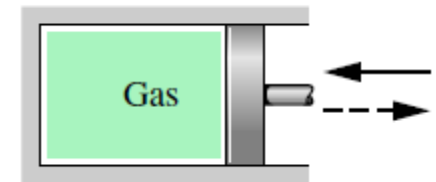
# A 2ª lei da termodinâmica em ciclos

- Se aplicarmos a 2ª lei da termodinâmica (Kelvin-Planck) aos ciclos podemos observar que:
  - Independentemente da substância do sistema
  - Independentemente dos processos do ciclo
  - Independentemente dos processos serem ideias ou não

$$\eta = \frac{W_{\text{ciclo}}}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} \iff \eta < 100\%$$

# Ciclos reversíveis e irreversíveis

- Um ciclo diz-se reversível se não ocorrem irreversibilidades no sistema e se as trocas de calor entre o sistema e o exterior forem reversíveis
  - A ocorrência de uma irreversibilidade implica uma perda do sistema



# Processos internos reversíveis

- Um processo diz-se reversível se
  - Não há irreversibilidades internas
  - Não há irreversibilidades externas
- Um processo diz-se reversível internamente se
  - Não houver irreversibilidades internas
    - Uma sucessão de estados de equilíbrio

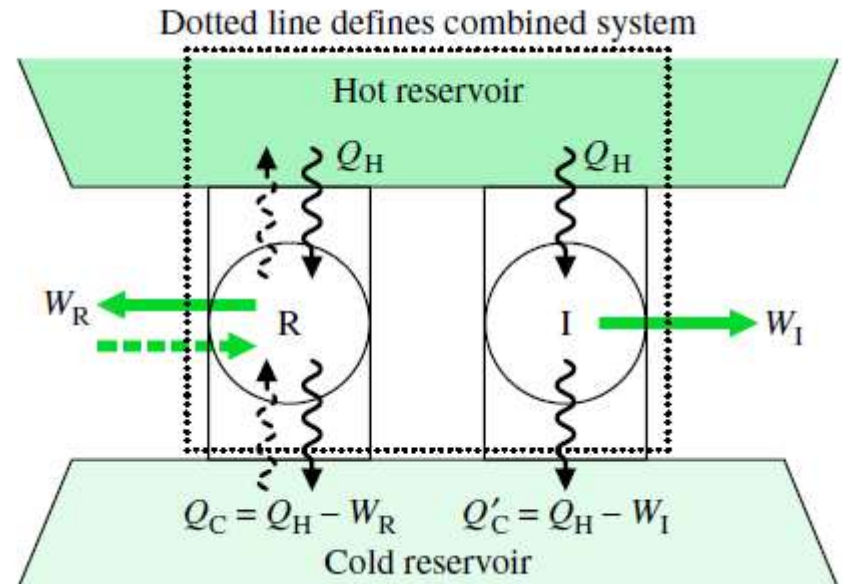
# Corolários de Carnot

- A eficiência de uma máquina térmica/bomba de calor irreversível é sempre inferior à eficiência de uma máquina térmica reversível, quando ambas as máquinas estão a operar entre os mesmos reservatórios térmicos
- Todos os ciclos reversíveis a operar entre os mesmos reservatórios térmicos têm a mesma eficiência

# Demonstração

(utilizando o postulado de Kelvin-Planck)

- Ciclo R- reversível
  - O ciclo inverso pode operar como bomba de calor
- Ciclo I – Irreversível
- No ciclo combinado R+I:
  - O reservatório frio tem trocas de calor
  - $W_I - W_R < 0 \Leftrightarrow \eta_I < \eta_R$





# ESCALA DE TEMPERATURA

# Escala de temperatura termodinâmica

- A escala de temperatura termodinâmica é uma escala em que a temperatura é independente das propriedades da substância
  - A escala de Kelvin é uma escala absoluta
    - Se os 100°C fossem definidos pela temperatura de evaporação da água, o seu valor era relativo à pressão

# Corolário de Carnot e escala de temperatura

- Um dos corolários de Carnot diz que dois ciclos reversíveis entre os mesmos reservatórios térmicos têm a mesma eficiência

$$\eta_1 = f(T_H, T_C) = \eta_2$$

- Num ciclo reversível temos que

$$\eta = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} \Rightarrow \eta = g(Q_H, Q_C)$$

- Então conclui-se que

$$\left(\frac{Q_C}{Q_H}\right)_{rev} = \frac{\varphi(T_C)}{\varphi(T_H)}$$

# Escala de Kelvin

- A escala de kelvin satisfaz o requisito

$$\left(\frac{Q_C}{Q_H}\right)_{rev} = \frac{T_C}{T_H}, T(K)$$

- Daqui se pode concluir que para ciclos reversíveis

- Máquina térmica  $\eta_{max} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$

- Bomba de calor  $COP_{BC_{max}} = \frac{T_H}{T_H - T_C}$

- Frigorífico  $COP_{F_{max}} = \frac{T_C}{T_H - T_C}$

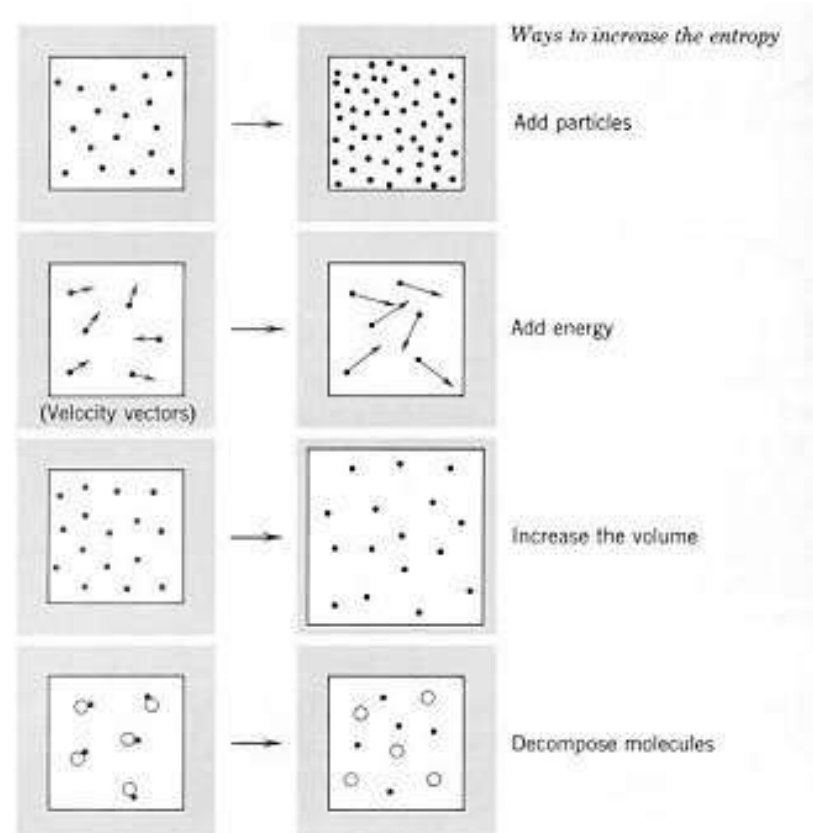
# ENTROPIA

# O que é a entropia?

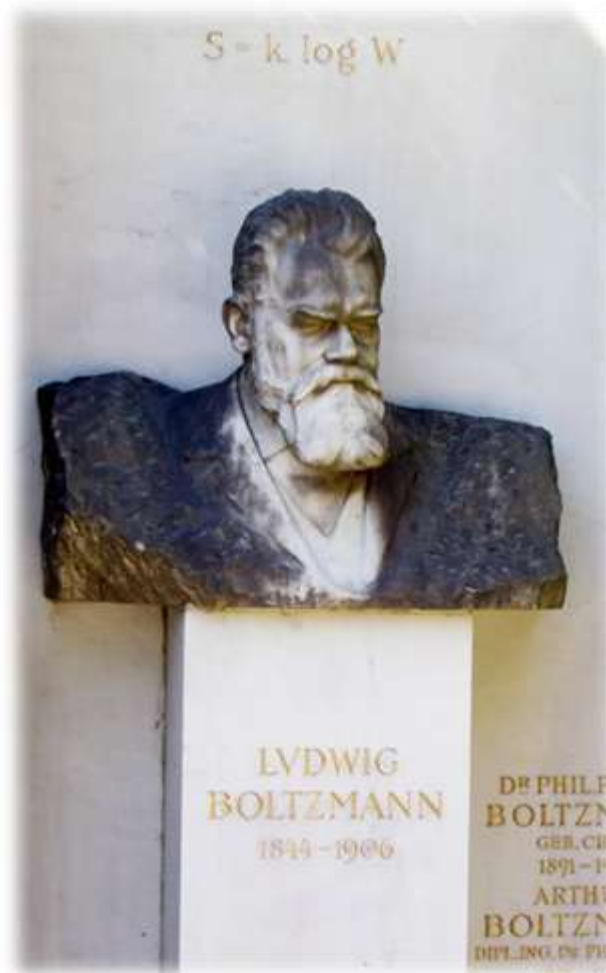
- É uma medida da ordem/desordem molecular
  - Com o aumento da entropia, a posição das partículas torna-se menos previsível
  - Equação Boltzmann

$$S = k \log W$$

*W número de estados possíveis*



# Lápide de Boltzmann



# A desigualdade de Clausius (1)

- Clausius observou que para um ciclo reversível

- 2ª lei da termodinâmica

$$\left(\frac{\delta Q'}{\delta Q}\right)_{rev} = \frac{T_{RES}}{T} \Leftrightarrow \delta Q' = T_{RES} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)$$

- 1ª lei da termodinâmica

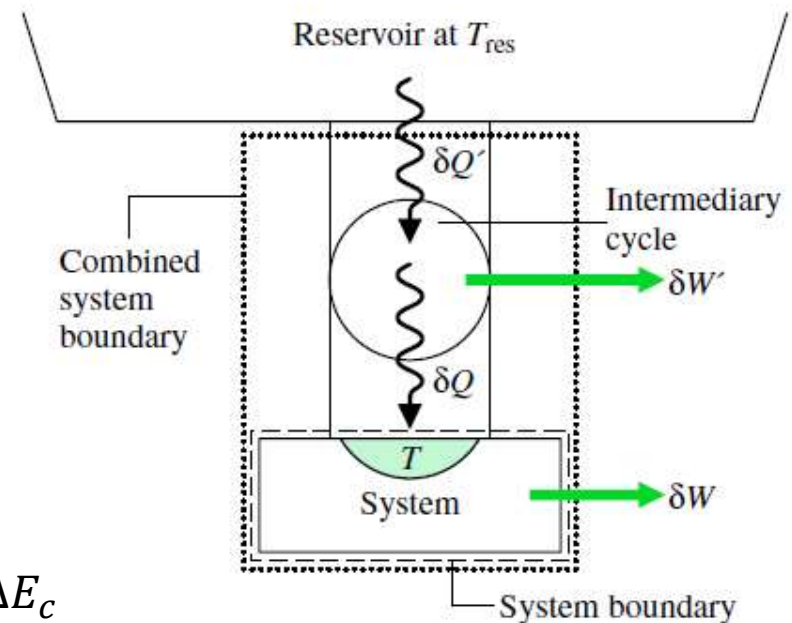
$$\Delta E_c = \delta Q' - \delta W' - \delta W = \delta Q' - \delta W_{ciclo}$$

- Concluimos então que

$$\delta W_{ciclo} = \delta Q' - \Delta E_c = T_{RES} \left(\frac{\delta Q}{T}\right) - \Delta E_c$$

- Como num ciclo  $\Delta E = 0$

$$\delta W_{ciclo} = T_{RES} \left(\frac{\delta Q}{T}\right) \Leftrightarrow W_{ciclo} = T_{RES} \oint \frac{dQ}{T}$$





# A desigualdade de Clausius (2)

- Segundo o postulado de Kelvin-Planck, não podemos converter totalmente calor em trabalho, logo:

$$- W_{\text{ciclo}} \leq 0$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Processos reversíveis

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

Processos irreversíveis

*Num ciclo, a variação de calor em função da temperatura na fronteira é sempre igual (em ciclos reversíveis) ou inferior a 0 (ciclos irreversíveis)*

# Entropia

- Entropia é uma medida das irreversibilidades associadas ao ciclo
  - Dá uma medida da quantidade de calor que não pode ser convertida em trabalho
- A geração de entropia nunca pode ser negativa
- A entropia não depende do processo, é uma propriedade extensiva [J/K]

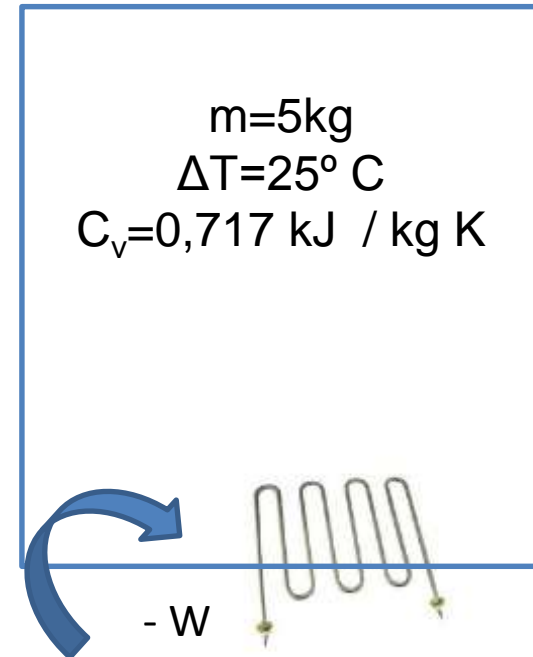
$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{processos reversíveis ou irreversíveis})$$

- A variação de entropia de um sistema durante um processo pode ser determinada pela integração entre o estado final e inicial ***ao longo de um processo internamente reversível (mesmo em processos irreversíveis)***

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

# Exemplo (1)

- Um tanque rígido isolado contem 5kg de ar a 15°C e 100kPa. Uma resistência elétrica é ligada até o ar atingir os 40°C. Calcule a variação de entropia



Apesar de  $dS = \frac{dQ}{T}$ ,  $dQ = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$

# Exemplo

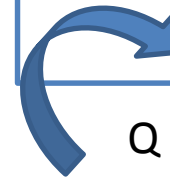
- Temos de imaginar um processo reversível, onde o mesmo efeito era atingido através da absorção de calor

$$\delta Q - \delta W = dU \xrightarrow{\delta W=0} \delta Q = \delta U = mC_v dT$$

$$\Delta S = \int \frac{mC_v dT}{T} = mC_v \int \frac{dT}{T} = mC_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta S = 5 \times 0,717 \ln\left(\frac{313,15}{288,15}\right) = 0,3 \text{ kJ/K}$$

$m=5\text{kg}$   
 $\Delta T=25^\circ\text{C}$   
 $C_v=0,717\text{ kJ / kg K}$



$$\int \frac{1}{x} dx = \ln|x| + C$$

# DIAGRAMAS

# Diagrama T-s

- A área sob o processo no diagrama T-s representa as trocas de calor internas reversíveis

$$dQ = TdS$$

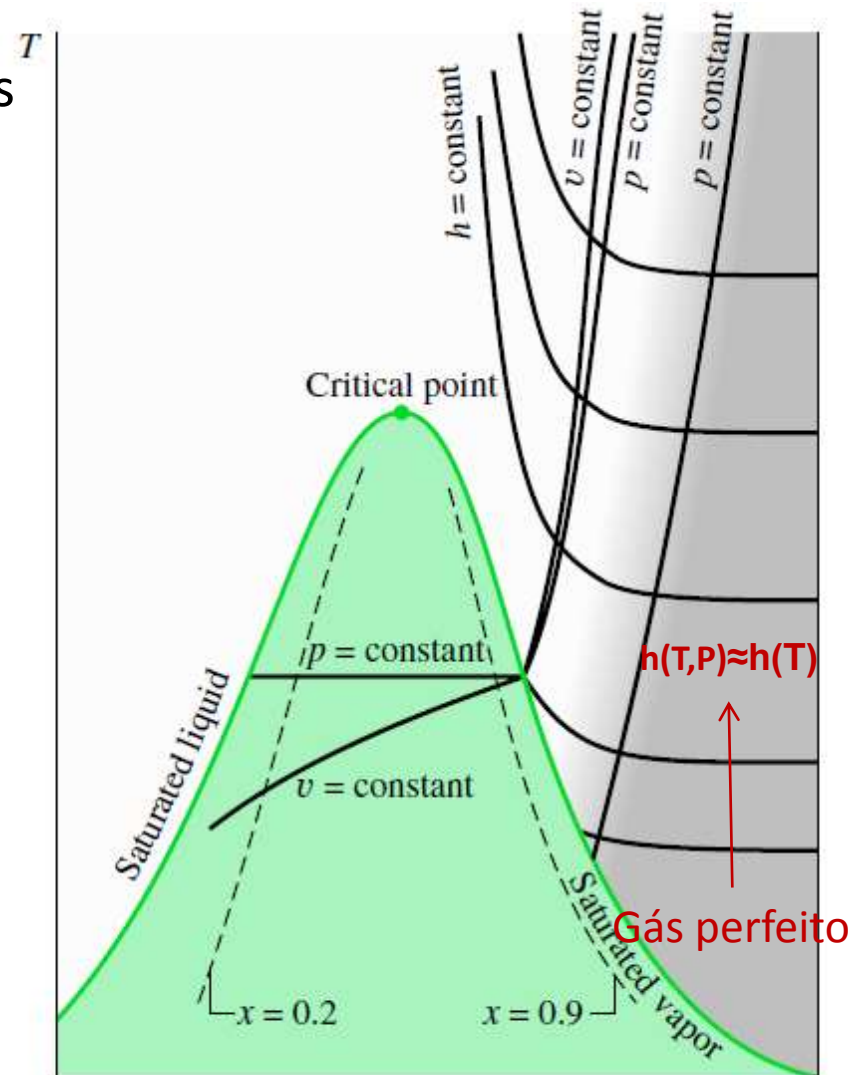
$$Q = \int TdS$$

- No caso das linhas isotérmicas

$$Q = T_0\Delta S$$

$$\Delta S > 0 \Rightarrow Q > 0$$

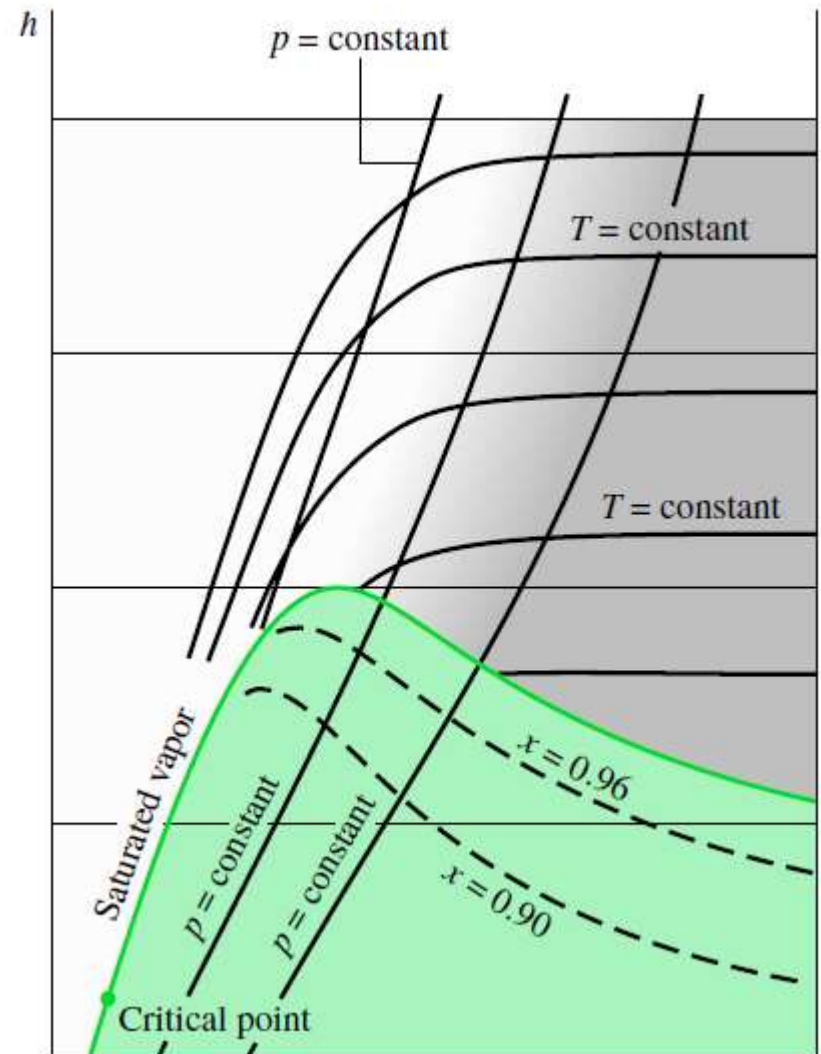
$$\Delta S < 0 \Rightarrow Q < 0$$



# Diagrama h-s

## Diagrama Mollier

- Usado para sistemas abertos com escoamento estacionário
- Também aqui, as linhas isotérmicas são quase constantes na zona de vapor sobreaquecido, sobretudo para pressões baixas
  - Gás perfeito



# RELAÇÕES Tds



# Definição

- As relações Tds permitem calcular variações de entropia através de outras propriedades
  - Facilita o cálculo das variações de entropia
- São desenvolvidas assumindo que uma substância pura está a sofrer um processo internamente reversível

# Lei de balanço de energia (1)

- Num sistema fechado, sem alterações de velocidade nem de gravidade, temos que para um processo interno reversível

$$\delta Q - \delta W = dU$$

$$\delta Q = TdS \quad \delta W = PdV$$

$$TdS = dU + PdV$$

# Lei de balanço de energia (2)

- Num sistema aberto, sem alterações de velocidade nem de gravidade, temos que para um processo interno reversível

$$\delta Q - \delta W = dH$$

$$\delta Q = TdS$$

$$\delta W = PdV$$

$$TdS = dU + PdV$$

$$h = u + Pv$$

$$dh = du + PdV + vdP$$

$$TdS = dh - vdP$$