



Termodinâmica e Estrutura da Matéria

Aula 9 – A entropia em sistemas termodinâmicos

Carlos A. Santos Silva

Professor Associado Convidado

Cátedra WS – Energia

Departamento de Física

carlos.santos.silva@tecnico.ulisboa.pt



Sumário

- Princípio do aumento da entropia
 - Balanço de entropia em sistemas fechados
 - Balanço de entropia em sistemas isolados
- Entropia em gases perfeitos, sólidos e líquidos
- Balanço de entropia em sistemas abertos

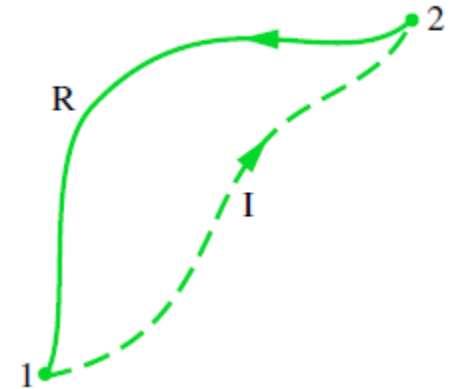
PRINCÍPIO DO AUMENTO DE ENTROPIA

Balanço de entropia em sistemas fechados (1)

- Considere um ciclo num sistema

fechado com dois processos:

- 1→2: irreversível
- 2→1: reversível



$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \Leftrightarrow \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{int rev} \leq 0 \Leftrightarrow \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1 - S_2 \leq 0$$

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad 2^a \text{ lei da termodinâmica para sistemas fechados}$$

A variação de entropia num sistema fechado durante um processo irreversível é maior do que a variação de entropia num processo reversível

Balanço de entropia em sistemas fechados (2)

- ΔS é a variação de entropia no sistema
 - Num sistema reversível é igual a $\oint_1^2 \frac{\delta Q}{T}$
 - A variação de entropia de um processo reversível num sistema fechado é igual à transferência de entropia
 - A variação de entropia de um processo irreversível é a soma entre a transferência de entropia e a entropia produzida

$$\Delta S = \oint_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{gen}$$

Comparação entre 1ª e 2ª lei

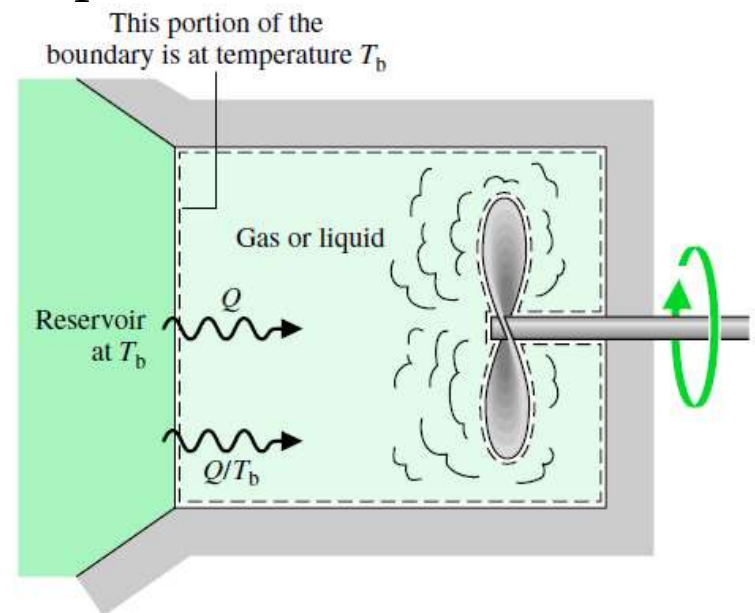
- A variação de energia num sistema fechado é igual à transferência de energia de qualquer processo
 - A variação de entropia num sistema fechado é igual à transferência de entropia apenas em processos reversíveis
- Energia é transferida sob a forma de calor e trabalho
 - A entropia só é transferida sob a forma de calor
 - O sinal da entropia é igual ao do calor

Geração de entropia num processo

- A geração de entropia no sistema é sempre ≥ 0

$$S_{gen} = \Delta S + \oint_1^2 \frac{\delta Q}{T} = m(s_2 - s_1) + \oint_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

- E.g. por aplicação de trabalho



Formas alternativas do balanço de entropia

- Se considerarmos que a transferência de calor é feita em vários locais a uma temperatura constante T_k

$$\Delta S = \sum \frac{Q_k}{T_k} + S_{gen}$$

- Também podemos representar como uma taxa

$$\frac{dS}{dt} = \sum \frac{Q_k}{T_k} + S_{gen}$$

Balanço de entropia em sistemas isolado

- Em sistemas isolados (ou num sistema fechado adiabático)

$$\Delta S \geq 0$$

- Num sistema isolado a entropia nunca pode diminuir
- Um sistema qualquer e o seu exterior podem ser considerados um sistema isolado

$$S_{gen} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{exterior} \geq 0$$

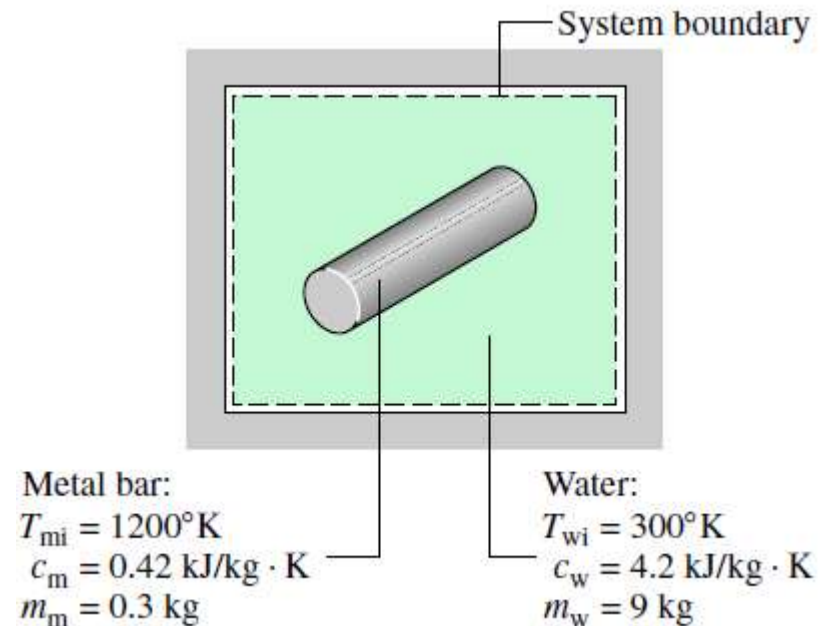
Princípio de aumento de entropia

$$S_{gen} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{exterior} \geq 0$$

- A variação total de entropia associada a qualquer processo é sempre maior ou igual a zero
 - A entropia do universo está sempre a aumentar
- Isto não quer dizer que a entropia de um processo não pode diminuir
 - A entropia de um processo num sistema pode ser negativa, mas isso implica que a entropia do exterior é positiva e maior em módulo

Exemplo

- Uma barra de metal de 300g a 1200°K é introduzida num tanque de água à temperatura ambiente de 9 kg isolado
 - a) Qual a temperatura final de equilíbrio?
 - b) Qual a entropia gerada?



Exemplo

- O sistema é isolado, logo $Q=0$, $W=0$
- Não há variação de energia cinética nem potencial

a) Solução:

$$\Delta KE + \Delta PE + \Delta U = Q - W \Leftrightarrow \Delta U = 0$$

$$\Delta U_{metal} + \Delta U_{\acute{a}gua} = 0$$

$$m_{metal} C_{metal} (T_f - 1200) + m_{\acute{a}gua} C_{\acute{a}gua} (T_f - 300) = 0$$

$$T_f = 303 \text{ K}$$

Exemplo

- O sistema é isolado, logo $\Delta S \geq 0$
- Metal e água são incompressíveis

b) Solução:

$$S_{gen} = \Delta S_{metal} + \Delta S_{\acute{a}gua}$$

$$\Delta S_{\acute{a}gua} =? \quad \Delta S_{metal} =?$$

ENTROPIA EM SÓLIDOS, LÍQUIDOS E GASES PERFEITOS

Sólidos e líquidos

- Substâncias no estado sólido e líquido podem ser consideradas incompressíveis
 - O seu volume permanece constante em qualquer processo

$$dv = 0$$

- Pela relação $TdS = du + Pdv$ temos que

$$dS = \frac{du}{T} + \frac{Pdv}{T} \xleftrightarrow{dv=0} dS = \frac{du}{T} \xleftrightarrow{c_v=c_p=c} dS = \frac{CdT}{T}$$

$$\Delta s = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \text{ [kJ/(kg K)]}$$

Assumindo que C não varia dentro de uma gama de temperaturas

Gases ideais

- Pela relação $TdS = du + Pdv$ temos que

$$dS = \frac{du}{T} + \frac{Pdv}{T} \xleftrightarrow{P=RT/v} dS = \frac{C_v dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

$$\Delta s = \int_1^2 C_v(T) \frac{dT}{T} + R \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right) \text{ [kJ/(kg K)]}$$

- Pela relação $TdS = dh - vdP$ temos que

$$\Delta s = \int_1^2 C_p(T) \frac{dT}{T} - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \text{ [kJ/(kg K)]}$$

Para gases ideais, quer o C_v quer o C_p dependem da temperatura do gás

Gases ideais

- Considerando que C_v e C_p constantes

$$\Delta s = \bar{C}_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \text{ [kJ/(kg K)]}$$

$$\Delta s = \bar{C}_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \text{ [kJ/(kg K)]}$$

- Para C_v e C_p reais

$$\Delta s = \dot{s}_2 - \dot{s}_1 - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \text{ [kJ/(kg K)]}$$

Utilizando valores tabelados

Exemplo

- O sistema é isolado, logo $\Delta S \geq 0$
- Metal e água são incompressíveis

b) Solução:

$$S_{gen} = \Delta S_{metal} + \Delta S_{\acute{a}gua}$$

$$\Delta S = m_{metal} C_{metal} \ln\left(\frac{303}{1200}\right) + m_{\acute{a}gua} C_{\acute{a}gua} \ln\left(\frac{303}{300}\right)$$

$$\Delta S = 0,3 \times 0,42 \times -1,376 + 9 \times 4,2 \times 0,0099$$

$$\Delta S = 0,2027 \text{ kJ/K}$$

A entropia da barra de metal diminuiu

A entropia da água aumentou

A entropia do sistema aumentou

BALANÇO DE ENTROPIA EM SISTEMAS ABERTOS

Sistemas abertos

- Como a entropia é uma propriedade extensiva, pode ser transferida para o sistema através da massa

$$\frac{dS}{dt} = \sum \frac{\dot{Q}_k}{T_k} + \sum \dot{m}_{in} s_{in} - \sum \dot{m}_{out} s_{out} + \dot{s}_{gen}$$

↓
Transferência
por calor

↓
Transferência
por massa

↓
Taxa de geração de entropia

Em regime estacionário:

$$0 = \sum \frac{\dot{Q}_k}{T_k} + \sum \dot{m}_{in} s_{in} - \sum \dot{m}_{out} s_{out} + \dot{s}_{gen}$$