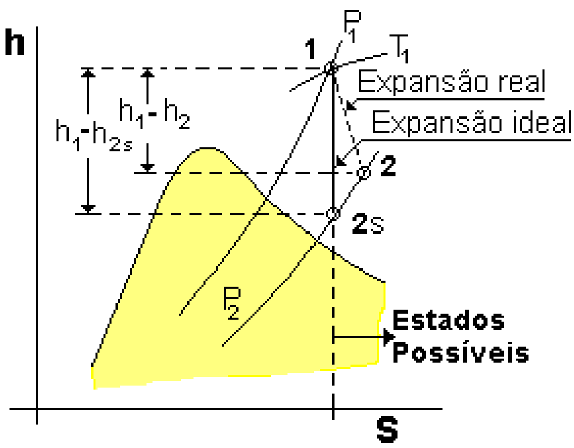
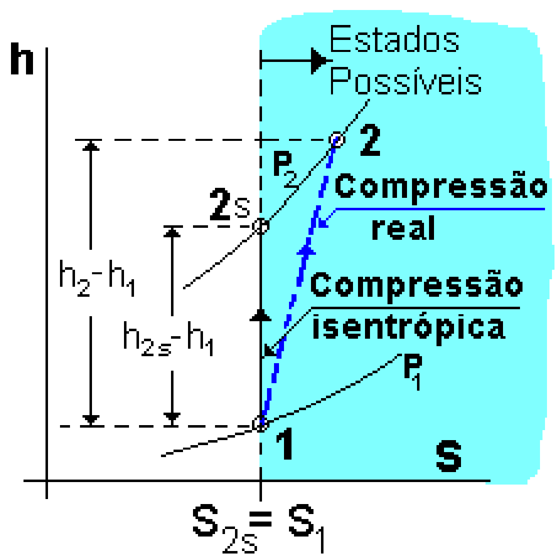
Capítulo - 6

ENTROPIA





6- ENTROPIA, UMA PROPRIEDADE DO SISTEMA

Em nossa análise da 1ª lei da termodinâmica, inicialmente, a estabelecemos para um ciclo, e a seguir definimos uma propriedade, A ENERGIA INTERNA, e com esta nova propriedade do sistema pudemos utilizar a 1ª lei da termodinâmica quantitativamente para um processo qualquer.

De modo semelhante estabelecemos a segunda lei para um ciclo (os dois enunciados, Kelvin - Planck e Clausius como vimos se referem a um sistema operando em um ciclo termodinâmico) e vamos agora verificar que ela conduz a uma outra propriedade que chamaremos ENTROPIA e será representada pela letra "**S**".

Energia e **Entropia** são conceitos abstratos idealizados para auxiliar na análise de sistemas térmicos.

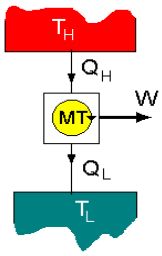
A TERMODINÂMICA PODE SER DEFINIDA COMO A CIÊNCIA DA ENERGIA E DA ENTROPIA

6-1 A Desigualdade de Clausius

A desigualdade de Clausius nada mais é que uma conseqüência (corolário) da segunda lei da termodinâmica

A desigualdade de Clausius pode ser mostrada através da análise de transferência de calor em um motor térmico e em um refrigerador.

6.1a) - Consideremos inicialmente um *motor térmico reversível* operando entre dois reservatórios térmicos a T_H e T_L com $T_H > T_L$, como mostrado na Fig. abaixo.



para este motor podemos escrever:

$$\oint dQ = Q_H - Q_L > 0 \qquad \text{(a1)}$$

como todos os processos são reversíveis, a transferência de calor também o é, e portanto, da definição de temperatura absoluta, temos

$$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L} \qquad \text{(a2)}$$

Assim, para o ciclo reversível do motor térmico, podemos escrever que:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} = 0 \quad > 0, < 0 \quad \text{ou} \quad = 0 \;? \qquad \text{(a3)}$$

Analisando-se a Eq. a1) vemos que se T_H tender para T_L o trabalho tende para zero, isto é, $\oint dQ$ tende para zero, enquanto que $\oint \frac{dQ}{T}$ continua zero.

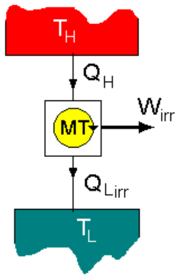
Resumidamente, para uma motor térmico reversível, podemos escrever:

$$\oint dQ \geq 0 \qquad (6.1\text{-}1)$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \qquad (6.1\text{-}2)$$

6.1b) Consideremos, agora, um motor térmico irreversível (não reversível) operando entre os mesmos reservatórios térmicos a T_H e T_L e recebendo a mesma quantidade de calor, Q_H, que recebia o motor térmico reversível, da fonte de calor a T_H.

Para este motor podemos escrever:



$$\oint d\,Q = Q_H - Q_L > 0 \qquad (b1)$$

ou, à medida que T_H tende para T_L esta integral tende também para zero como no caso do motor reversível.

Ainda, para este ciclo podemos, também, escrever:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_{L\,irr}}{T_L} \qquad (b2)$$

Aqui, como no motor reversível, o trabalho da máquina é dado pela expressão, com base na 1ª lei.

$$Q_H - Q_L = W \qquad (b3)$$

portanto, para o motor irreversível, temos:

$$Q_H - Q_{L\,irr} = W_{irr} \qquad (b4)$$

Como sabemos, da 2ª lei da termodinâmica, o trabalho da máquina irreversível, trabalhando entre as mesmas temperaturas da máquina reversível produz um trabalho menor. Assim podemos escrever:

$$[(Q_H - Q_L)]_{rev} > [(Q_H - Q_{L\,irr})]_{irr} \qquad (b5)$$

Portanto,

$$Q_{L\,irr} > Q_L \qquad (b6)$$

Logo, do resultado da Eq. b6) comparando a integral $\oint \frac{dQ}{T}$, da máquina térmica reversível com a da máquina térmica irreversível vemos que o valor da integral da Eq. b2) é menor que zero ou seja:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_{L\,irr}}{T_L} < 0 \qquad (b7)$$

Quanto mais irreversível for a máquina mais negativo será o resultado da integral.

Resumidamente, podemos escrever, para um motor térmico irreversível que:

$$\circ \quad Q \geq 0 \qquad (6.1\text{-}3)$$

$$\circ \frac{d}{} < 0 \qquad (6.1\text{-}$$

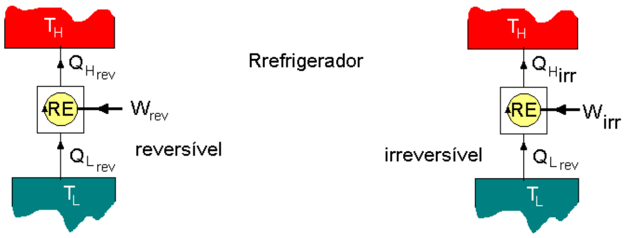
Logo para um motor qualquer, reversível ou irreversível, teremos:

motor térmico qualquer

$$\oint dQ \geq 0 \qquad \text{-}5)$$

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \qquad \text{-}6)$$

Para c
máqui
ainda, o que ocorre com um re



Podemos mostrar, de modo similar ao motor térmico, que para um refrigerador, qualquer:

refrigerador qualquer

$$\oint dQ \leq 0 \qquad (6.1\text{-}7)$$

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \qquad (6.1\text{-}8)$$

Assim, analisado as expressões 6.1-5, 6.1-6, 6.1-7 e 6.1-8, concluímos que a integral cíclica do calor, $\oint dQ$, pode ser maior, menor ou igual a zero.

Entretanto, a integral cíclica do calor divido pela temperatura absoluta só pode resultar negativo ou nulo, isto é;

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \qquad (6.1\text{-}9)$$

Onde a expressão (6.1-9) é a desigualdade de Clausius válida para qualquer máquina térmica que opere segundo um ciclo termodinâmico.

Uma forma alternativa, e interessante, para escrever a desigualdade de Clausius é eliminar o sinal de menor ou igual, (≤), introduzindo o conceito de **produção de entropia** interna de um sistema, isto é:

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{FRONTEIRA} = -\sigma_{ciclo} \qquad (6.1\text{-}10)$$

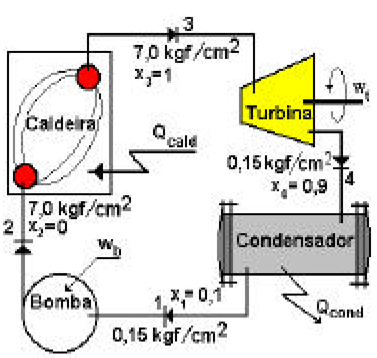
onde s_{ciclo}, a **entropia produzida**, é a medida do "**tamanho** "do efeito da irreversibilidade presente dentro do sistema operando sob um ciclo termodinâmico.

Os valores possíveis para s_{ciclo}, são;

s_{ciclo} = 0 para um ciclo reversível
s_{ciclo} > 0 existem irreversibilidades internas ao ciclo (processo não reversível)
s_{ciclo} < 0 impossível (violaria a segunda lei da termodinâmica)

Exemplo 6.1-1

Considere o ciclo simples de potência a vapor, como mostrado na figura ao lado. Esse ciclo é ligeiramente diferente do ciclo normal das instalações a vapor, porque a bomba opera com uma mistura de líquido e vapor em tal proporção que líquido saturado (X=0) sai da bomba e entra na caldeira. Admitamos que a pressão e o título nos vários pontos do ciclo sejam os valores dados na figura. Pergunta-se: Essa máquina operando nesse ciclo satisfaz a desigualdade de Clausius ?



Solução

Calculando-se o somatório do calor dividido pela respectiva temperatura termodinâmica, temos:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{cald.} + \int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{cond.}$$

como $\mathbf{T_{CALD.}}$ e $\mathbf{T_{COND}}$ são constantes, teremos

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_{cald}} \int \delta Q_{cald} + \frac{1}{T_{cond}} \int \delta Q_{cond} = \frac{Q_{cald}}{T_{cald}} + \frac{Q_{cond}}{T_{cond}}$$

das tabelas de vapor, obtemos

$$\mathbf{q_{cald}} = \mathbf{h_3} - \mathbf{h_2} = 493{,}9 \ \mathbf{kcal/kg}, \quad \mathbf{e} \quad \mathbf{T_3} = \mathbf{T_2} = 164{,}2 \ ^{o}\mathbf{C}$$

$$\mathbf{q_{cond}} = \mathbf{h_1} - \mathbf{h_4} = 110{,}2 - 563{,}7 = -453{,}5 \ \mathbf{kcal/kg}, \quad \rightarrow \quad \mathbf{T_4} = \mathbf{T_1} = 53{,}6 \ ^{o}\mathbf{C}$$

portanto;

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{493{,}9}{(164{,}24 + 273{,}15)} - \frac{453{,}5}{(53{,}6 + 273{,}15)} = -0{,}258 \ \frac{kcal}{kg.K}$$

Assim este ciclo satisfaz a desigualdade de Clausius, significando que não viola a 2ª lei da termodinâmica.

6.2 - Definição de Entropia, (S)

Como já vimos anteriormente, uma dada quantidade é uma propriedade se, e somente se, sua variação entre dois estados for independente do processo para ir de um para o outro estado.

Por definição, entropia é

$$\mathbf{ds} \equiv \left(\frac{\delta \mathbf{Q}}{\mathbf{T}}\right)_{\mathbf{INT.REV.}} \qquad (6.2\text{-}1)$$

ou de forma integrada

$$\mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta \mathbf{Q}}{\mathbf{T}}\right)_{\mathbf{INT.\,REV.}} \qquad (6.2\text{-}2)$$

Nas Eqs. 6.2-1 e 6.2-2 o índice **INT. REV** significa que a definição de variação de entropia é para um processo internamente reversível.

O ponto a ser observado aqui é que, 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 Eq. 6.2-2 permite obter a variação de entropia somente através de um caminho reversíveis. Entretanto, uma vez determinada, essa variação será a mesma para qualquer processo entre esses estados.

Embora a Eq. 6.2-2 nos permita determinar a variação de entropia, ela não nos informa nada a respeito dos valores absolutos de entropia. Entretanto, pela terceira lei da termodinâmica, que será discutida no curso de termodinâmica 2, conclui-se que a entropia de um cristal perfeito à temperatura de zero absoluto tem entropia zero.

Da terceira lei da termodinâmica, resulta valores absolutos de entropia importante quando estão envolvidas reações químicas. Quando não está envolvida nenhuma mudança de composição, é bastante adequado atribuir valores de entropia em relação a uma referência arbitrariamente escolhida como foi feito para a energia interna e para a entalpia.

6.3 - Variação de entropia em processos reversíveis.

Tendo definido a propriedade entropia, S, vamos analisar agora o seu significado em alguns processos reversíveis, principalmente aqueles do ciclo de Carnot. Posteriormente será verificado a variação de entropia para um processo irreversível.

Considere como sistema o fluido de trabalho de um motor térmico que opera segundo o ciclo de Carnot. O primeiro processo é o de transferência isotérmica de calor do reservatório de alta temperatura para o fluido de trabalho. Para esse processo podemos escrever:

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

como este é um processo no qual a temperatura do fluido de trabalho permanece constante, resulta da integração:

$$S_2 - S_1 = \frac{\mathbf{1}}{T_H}\int_1^2 \delta Q = \frac{{}_1Q_2}{T_H}$$

Esse processo é mostrado na figura 6.3-1a e a área abaixo da linha 1-2-b-a-1 representa o calor transferido ao fluido de trabalho durante o processo .

O segundo processo do ciclo de Carnot é adiabático reversível. Da definição de entropia, temos;

$$\mathbf{dS} = \left(\frac{\delta \mathbf{Q}}{\mathbf{T}}\right)_{\mathbf{REV}} = 0$$

é evidente que a entropia permanece constante em um processo adiabático (Q = 0) reversível (sem atrito). O processo a 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 ao reservatório térmico de baixa temperatura. Para este processo podemos escrever:

$$S_4 - S_3 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{REV} = \frac{{}_3Q_4}{T_L}$$

Como durante esse processo o calor trocado é negativo (sai do sistema) a entropia do fluido decresce. Também como o processo final 4-1, que completa o ciclo é um processo adiabático reversível (isoentrópico) é evidente que a diminuição de entropia no processo 3-4 deve ser exatamente igual ao aumento de entropia no processo 1-2. A área abaixo da linha 3-4, área 3-4-a-b-3, representa o calor transferido do fluido de trabalho ao reservatório de baixa temperatura.

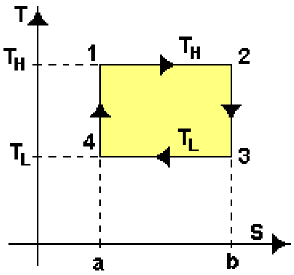


Fig. 6.3-1a - O ciclo Motor de Carnot no diagrama T x S

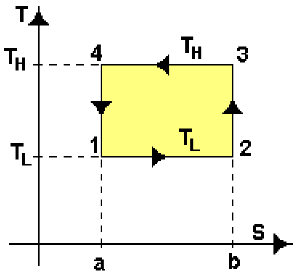


Fig. 6.3-1b - O ciclo do refrigerador de Carnot no diagrama T x S

Como o trabalho líquido do ciclo é igual a troca líquida de calor (1ª lei), é evidente que a área 1-2-3-4-1 representa o trabalho líquido específico do ciclo.

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

$$\eta_T = \frac{\text{área } \mathbf{1-2-3-4-1}}{\text{área } \mathbf{1-2}-\text{b}-\text{a}-\mathbf{1}} \qquad (6.3\text{-}1)$$

algumas afirmações efetuadas anteriormente sobre rendimento térmico podem ser agora compreendidas . Por exemplo, com o aumento de $T_{H,}$ permanecendo T_L constante, há aumento do rendimento térmico. Diminuindo T_L e ficando T_H constante o rendimento térmico também aumenta. É também evidente que o rendimento térmico se aproxima de 100 % quando a temperatura absoluta na qual o calor é rejeitado tende para zero.

Se o ciclo for invertido, temos um refrigerador ou uma bomba de calor ; o ciclo de Carnot para um refrigerador está mostrado na Fig. 6.3-1b. Observe que neste caso a entropia do fluido de trabalho aumenta à temperatura T_L pois o calor é transferido ao fluido de trabalho e a entropia diminui à temperatura T_H devido a transferência de calor do fluido de trabalho.

Consideremos em seguida os processos reversíveis de troca de calor. Na realidade, estamos interessados aqui, nos processos que são internamente reversíveis, isto é, processos que não envolvem irreversibilidades dentro da fronteira do sistema. Para tais processos, o calor transferido para o sistema pode ser indicado como a área no diagrama temperatura-entropia. Por exemplo, consideremos a mudança de estado de liquido saturado para vapor saturado à pressão constante. Isto corresponde ao processo 1-2 no diagrama T x S da Fig. 6.3-2. (observe que a temperatura aqui é a temperatura absoluta), e a área 1-2-b-a-1 representa o calor trocado. Como este é um processo à pressão constante, o calor trocado por unidade de massa, é igual a $h_{lv} = (h_{vs} - h_{ls})$. Assim,

$$S_2 - S_1 = S_{lv} = \frac{1}{m}\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{REV} = \frac{1}{m \cdot T}\int_1^2 \delta Q = \frac{{}_1q_2}{T} = \frac{h_{lv}}{T} \qquad (6.3\text{-}2)$$

Essa relação fornece uma indicação para o cálculo de S_{lv} apresentado nas tabelas de propriedades saturadas. Por exemplo, considere o vapor d'água saturado a 10 MPa. Das tabelas de vapor temos h_{lv} = 1317,1 kJ/kg e temperatura de 311,96 ^oC. Portando o valor de S_{lv} será

$$S_{lv} = \frac{1317{,}1}{(311{,}96 + 273{,}15)} = 2{,}2510 \ \ kJ / kg.K$$

se for transferido calor ao vapor saturado, à pressão constante o vapor é superaquecido ao longo da linha 2-3 para este processo podemos escrever:

$$ {}_2q_3 = \frac{1}{m}\int_2^3 \delta Q = \int_2^3 T ds \qquad (6.3\text{-}3)$$

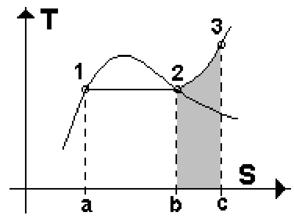


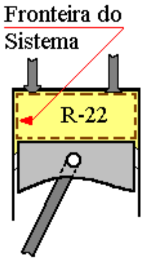
Figura 6.3-2 - O processo no diagrama T x S

Como T não é constante, a expressão acima não pode ser integrada, a menos que se conheça a relação entre temperatura e entropia. Entretanto, verificamos que a área abaixo da linha 2-3, área 2-3-c-b-2 representa $\int_2^3 Tds$, e portanto, representa o calor trocado durante esse processo reversível.

A conclusão importante a ser tirada aqui é que, para processo internamente reversível, a área abaixo da linha que indica o processo no diagrama temperatura - entropia representa a quantidade de calor trocado. Há muitas situações em que ocorrem processos essencialmente adiabáticos. Já observamos que em tais casos, o processo ideal, que é um processo adiabático reversível, é isentrópico. Verificaremos, também nas seções posteriores, que pela comparação do processo real com o processo ideal ou isentrópico, teremos uma base para definir a eficiência de determinada classe de máquinas.

Exemplo 6.3-1

Consideremos um cilindro provido de um êmbolo contendo vapor saturado de freon-22 a -10 °C. O vapor é comprimido segundo um processo adiabático reversível até a pressão de 15,63708 kgf/cm². Determinar o trabalho por kg de vapor, nesse processo.



Solução

Sistema Freon - 22
Estado inicial: T_1, vapor saturado - estado determinado
Estado final: P_2 e processo adiabático reversível - estado conhecido
Modelo - tabelas ou diagrama de propriedades
Análise: 1ª lei para sistema fechado

$$_1Q_2 = (E_2 - E_1) + {_1W_2}$$

Hipóteses: Volume de controle estacionário, então, EP = EC = 0, assim, a 1ª lei para massa unitária fica

$$_1q_2 = u_2 - u_1 + {_1w_2}, \quad \text{mas,} \quad {_1q_2} = 0 \quad \text{(processo adiabático)}$$

$$_1w_2 = u_1 - u_2$$

e pela segunda lei - processo adiabático reversível $S_2 = S_1$

portanto conhecemos a entropia e a pressão no estado final o que é suficiente para determinar o estado 2.

das tabelas de freon-22, temos;

estado 1 - vapor saturado a $-10\ ^oC$ ® $P1 = 3{,}6127\ kgf/cm^2$

$h_1 = 148{,}173\ kcal/kg$, $v_1 = 0{,}0653\ m^3/kg$, $S_1 = 1{,}18335\ kcal/kg\ K$

estado 2 $P_2 = 15{,}63708\ kgf/cm^2$, $S_2 = S_1 = 1{,}18335\ kcal/kg\ K$

interpolando na tabela de vapor superaquecido, temos:

$T_2 = 64{,}3\ ^oC$, $v_2 = 0{,}0177\ m^3/kg$, $h_2 = 157{,}020\ kcal/kg$

$u_1 = h_1 - P_1v_1 = 148{,}173\ (4{,}1868) - [\ (3{,}6127 \times 9{,}81 \times 10^4) \times 0.0653] \times 10^{-3}$
$u_1 = 620{,}37 - 23{,}14 = 597{,}23\ kJ/kg$

$u_2 = h_2 - P_2v_2 = 157{,}020(4{,}1868) - [\ 15{,}63708 \times 9{,}81 \times 10^4) \times 0{,}0177] \times 10^{-3}$
$u_2 = 657{,}41 - 27{,}15 = 630{,}26\ kJ/kg$

$$_1w_2 = 597{,}23 - 630{,}26 = -33{,}03\ kJ/kg$$

6.4 - Duas Relações Termodinâmicas Importantes

Considere uma substância pura simples compressível, como sistema, sofrendo um processo internamente reversível. Na ausência de outros efeitos de movimento e gravidade o balanço da 1ª lei da termodinâmica, na forma diferencial, resulta:

$$(\delta Q)_{INT.\ REV} = dU + (\delta W)_{INT.\,REV} \qquad (6.4\text{-}1)$$

por definição de entropia

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{INT.\,REV} \quad \Rightarrow \quad (\delta Q)_{INT.\,REV} = TdS$$

o trabalho de uma substância simples compressível é dado por

$$(\delta W)_{INT.\,REV} = PdV$$

substituindo estes dois valores na equação 6.4-1 obtemos a 1ª relação procurada, chamada de equação "**TdS** "

$$TdS = dU + PdV \quad \text{ou} \quad Tds = du + Pd\nu \qquad (6.4\text{-}2)$$

utilizando, agora, a definição da propriedade entalpia, onde

$$H = U + PV$$

e diferenciando, obtemos:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

substituindo o valor de **dU** dado pela Eq. 6.4-2, obtemos

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

e, portanto

$$TdS = dH - VdP \quad \text{ou} \quad Tds = dh - \nu dP \qquad (6.4\text{-}3)$$

Que é a segunda relação procura. As equações **TdS**, embora, obtidas a partir do processo reversível são válidas para qualquer processo, uma vez que todos os termos da equação são compostos de propriedades termodinâmicas e portanto, não depende do caminho, e sim, somente dos estados inicial e final.

Exemplo 6.4-1

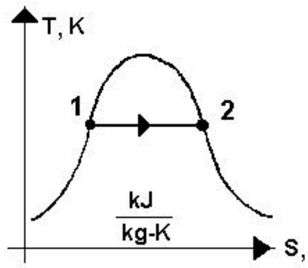
Um exercício ilustrativo do uso das equações TdS, pode ser mostrado considerando a mudança de estado de liquido saturado para vapor saturado a pressão constante

Solução:

sendo a pressão constante, da segunda equação TdS temos:

$$ds = \frac{dh}{T} \qquad \textit{ou integrando},$$

$$(s_2 - s_1) = \frac{h_2 - h_1}{T}$$



6.5- Variação de entropia de um sistema durante um processo irreversível

Considere um sistema que percorra os ciclos mostrados na Fig. 6.5-1. O ciclo constituído pelos processos A e B é reversível. Portanto, para um ciclo reversível podemos escrever:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_A + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_B = 0 \qquad (6.5\text{-}1)$$

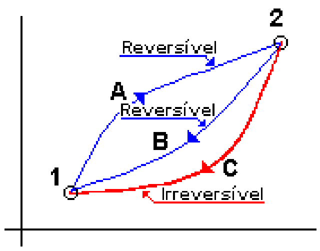


Figura 6.5-1 Variação de entropia durante um processo irreversível

O ciclo constituído pelo processos reversível **A** e do processo irreversível **C** é um ciclo irreversível. Portanto, a desigualdade de Clausius pode ser aplicada para este ciclo, resultando

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right) = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_A + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_C < 0 \qquad (6.5\text{-}2)$$

Subtraindo a segunda equação da primeira e rearranjando temos (a $1^{\underline{a}}$ Eq. é igual a zero e a $2^{\underline{a}}$ é menor que zero, portanto a $1^{\underline{a}}$ é maior que a segunda !)

$$\int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_B > \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_C \qquad (6.5\text{-}3)$$

Como o caminho B é reversível, e como a entropia é uma propriedade do sistema, então;

$$\int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_B = \int_2^1 dS_B = \int_2^1 dS_C \qquad (6.5\text{-}4)$$

portanto,

$$\int_2^1 \mathbf{d\,S_C} > \int_2^1 \left(\frac{\delta \mathbf{Q}}{\mathbf{T}}\right)_C \qquad (6.5\text{-}5)$$

para o caso geral podemos, então escrever:

$$\mathbf{dS} \geq \frac{\delta \mathbf{Q}}{\mathbf{T}} \qquad (6.5\text{-}6)$$

ou

$$\mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta \mathbf{Q}}{\mathbf{T}} \qquad (6.5\text{-}7)$$

Nessas equações a igualdade vale para processo reversível e a desigualdade para processo irreversível.

Essa é uma das mais importantes equações da termodinâmica e é usada para desenvolver vários conceitos e definições. Essencialmente, essa equação estabelece a influência da irreversibilidade sobre a entropia de um sistema. Assim se uma quantidade de calor **δQ** é transferida para o sistema à temperatura **T** segundo um processo reversível a variação de entropia será menor que se a mesma quantidade de calor, **δQ,** for transferido através de um processo irreversível.

A Eq. 6.5-7 é válida quando **$\delta Q = 0$,** ou quando **$\delta Q < 0$**, ou mesmo quando **$\delta Q > 0$**. Se **δQ** for negativo a entropia tenderá a decrescer devido à troca de calor. Entretanto, a influência das irreversibilidades é ainda no sentido de aumentar a entropia do sistema, e, do ponto de vista numérico, absoluto, podemos ainda escrever para **$\delta Q < 0$,** que

$$\mathbf{dS} \geq \frac{\delta \mathbf{Q}}{\mathbf{T}}$$

6.6 - Variação de Entropia de um Sólido ou Líquido

Já verificamos a variação de energia interna e de entalpia para sólidos e líquidas em seções anteriores, e verificamos que, em geral, é possível expressar ambas as propriedades de maneira simples, em termos de calor específico.

Como sabemos o volume específico para um sólido ou líquido varia muito pouco, ou quase nada, com a variação de pressão. Assim, da equação **Tds,** Eq. 6.4-2, podemos escrever para um sólido ou líquido

$$\mathbf{ds} \approx \frac{\mathbf{du}}{\mathbf{T}} \approx \frac{\mathbf{C}}{\mathbf{T}}\mathbf{d\,T} \qquad (6.6\text{-}1)$$

Ainda, como foi dito anteriormente, para muitos processos que envolvem um sólido ou líquido podemos admitir que o calor específico se mantém constante, e neste caso, a Eq. 6.6-1, pode ser integrada, obtendo-se:

$$\mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_1 \approx \mathbf{C} \ln \frac{\mathbf{T}_2}{\mathbf{T}_1} \qquad (6.6\text{-}2)$$

Se o calor específico não for constante, mas função da temperatura, T, a equação 6.6-1 pode ser integrada para determinar o valor da variação de entropia.

Exemplo 6.6-1

Um quilograma de água líquida é aquecida de 20 a 90 ^oC. Calcular a variação de entropia admitindo-se calor específico constante e comparar com o resultado obtido usando as tabelas de vapor.

Solução:

Da tabela 4.3-3 seção 4.3 o calor específico para a água a 25 ^oC é 4,184 kJ/kg K

Assim da equação 6.6-2 temos

$$\mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_1 = 4{,}184 \ln \frac{(90 + 273{,}15)}{(20 + 273{,}15)} = 0{,}8959\, \mathbf{kJ} / \mathbf{kg.K}$$

da tabela de liquido saturado a 20 ^oC, S_1 = 0,2966 kJ/kg.k
para a temperatura de 90 ^oC, S_2 = 1,1925 kJ/kg.K

logo $S_2 - S_1$ = 1,1925 - 0,2966 = 0,8959 kJ/kg.k

essencialmente o mesmo.

Exercícios

6-1)- Considere um motor térmico de Carnot que opera entre os reservatórios térmicos a 1000 ^oC e a 0 ^oC e recebe 1 000 KJ de calor do reservatório térmico de alta temperatura.

a) Considerando o fluido de trabalho como sistema, mostrar o ciclo no diagrama T x S

b) Calcular o trabalho líquido e o rendimento térmico do ciclo

c) Calcular a variação de entropia do reservatório de alta e baixa temperatura.

6-2)- Uma bomba de calor de Carnot utiliza freon -12 como fluido de trabalho. Calor é transferido do fluido de trabalho a 40 ^oC e durante este processo o freon -12 muda de vapor saturado para líquido saturado. A transferência de calor para o freon -12 ocorre a 0 ^oC .

a) Mostrar este ciclo no diagrama T x S e P x h

b) Calcular o título no começo e fim dos processos isotérmicos

c) Determine o coeficiente de desempenho, COP, do ciclo

6-3)- Um cilindro provido de um pistão sem atrito contém vapor de água a 300 ^oC e 2 MPa. Nesse estado o volume do cilindro é de 100 litros. O vapor se expande realizando trabalho contra o pistão até que a pressão final seja de 300 kPa. Qual é o trabalho realizado pelo vapor durante o processo, admitindo-se que seja adiabático ?.

6-4)- Água inicialmente como líquido saturado a 100 ^oC está contido dentro de um conjunto cilindro pistão. A água sofre um processo isobárico passando a vapor saturado, durante o qual o pistão se move livremente sem atrito dentro do cilindro. Se a mudança de estado causada pelo fornecimento de calor à água for internamente reversível, determine o trabalho e o calor transferido por unidade de massa, em kJ / kg.

6-5)- Refrigerante 134a é comprimido adiabaticamente em um compressor desde vapor saturado a 0 ^oC até a pressão final de 0,425 MPa. Determine o mínimo trabalho teórico requerido por unidade de massa de refrigerante 134a, em kJ/kg

Resposta ${}_1W_{2\,min}$ = -16,34 kJ/kg

6.7 - Princípio do Aumento de Entropia

Nesta seção examinaremos a variação total de entropia de um sistema e de seu meio, quando o sistema sofre uma mudança de estado. Este estudo conduz ao princípio do aumento de entropia.

Consideremos o processo mostrado na Fig. 6.7-1 no qual uma quantidade de Calor δ**Q** é transferida do meio à temperatura $\mathbf{T_O}$ para o sistema à temperatura **T;** seja δ**W** o trabalho realizado pelo sistema durante esse processo. Para esse processo podemos aplicar a Eq. 6.5-6 ao sistema e escrever

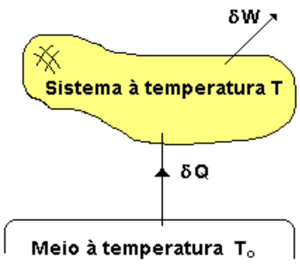


Fig. 6.7-1 - variação de entropia do sistema mais meio

$$dS_{Sistema} \geq \frac{\delta Q}{T}$$

para o meio a quantidade de calor, δ**Q** é negativa e podemos escrever

$$dS_{meio} = \frac{-\delta Q}{T_0}$$

A variação líquida total de entropia é, portanto

$$dS_{Liquido} = dS_{Sistema} + dS_{Meio} \geq \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q}{T_O} \geq \delta Q\left(\frac{\mathbf{1}}{T} - \frac{\mathbf{1}}{T_O}\right)$$

Como a temperatura do meio, $\mathbf{T_O}$ é maior que a temperatura do sistema, **T**, a quantidade (**1/T - 1/**$\mathbf{T_O}$) é positiva e concluímos que:

$$dS_{LIQ.} = dS_{Sistema} + dS_{Meio} \geq \mathbf{0} \qquad (6.7\text{-}1)$$

Se **T >** $\mathbf{T_O}$, o calor é transferido do sistema para o meio e tanto δ**Q** como a quantidade (**1/T - 1/**$\mathbf{T_O}$) são negativas, levando assim ao mesmo resultado.

Assim, concluímos que, para todos os processos possíveis de um sistema em um determinado meio que podem percorrer

$$dS_{LIQ.} = dS_{Sistema} + dS_{Meio} \geq \mathbf{0} \qquad (6.7\text{-}2)$$

onde a igualdade vale para processo reversível e a desigualdade para processo irreversível. Essa é uma equação muito importante, não somente para a termodinâmica, mas também para o 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 de entropia, do sistema mais seu meio, aumenta (ou, no limite, permanece constante). O processo inverso, no qual tanto o sistema como o meio são trazidos de volta a seus estados originais, não pode ocorrer. Em outras palavras, a Eq. 6.7-1 impõe o sentido único em que qualquer processo pode ocorrer. 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 aplica-se à queima de combustíveis nos motores de nossos automóveis, ao resfriamento do nosso café e aos processos que ocorre no nosso corpo.

Às vezes, esse princípio do aumento de entropia é enunciado em termos de um sistema isolado, no qual não há interação entre sistema e o meio. Nesse caso, não há variação de entropia do meio e conclui-se que

$$dS_{\text{Sistema Isolado}} \geq \mathbf{0} \qquad (6.7\text{-}3)$$

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

Exemplo 6.7-1

Admitamos que 1,0 kg d'água a 100 °C seja condensado, obtendo-se líquido saturado a 100 °C, num processo à pressão constante, através da transferência de calor para o ar do ambiente que está a 25 °C. Qual é o aumento líquido de entropia do sistema mais a do meio ?

Solução

O sistema é a água: - para o sistema, das tabelas de vapor saturado da água obtemos:

$$DS_{\ sistema} = -\ S_{lv} = -\ 1 \times 6{,}0480 = -\ 6{,}0480\ kJ/K$$

Considerando o meio

$$Q_{\ para\ o\ meio} = m \times h_{\ LV} = 1 \times 2257{,}0 = 2557{,}0\ kJ$$

$$\Delta S_{meio} = \frac{Q}{T_O} = \frac{\mathbf{2257}}{(\mathbf{25} + \mathbf{273{,}15})} = \mathbf{7{,}5700}\ \text{kJ / K}$$

Assim a variação líquida do sistema mais meio será

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

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.

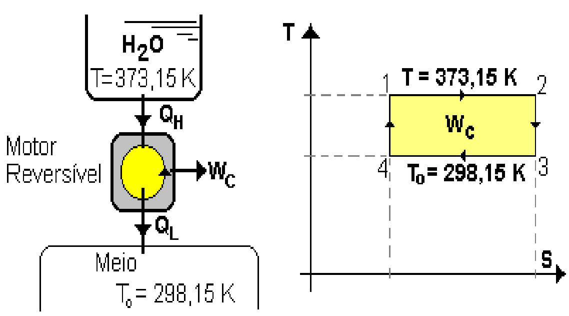
É interessante observar como essa transferência de calor da água para o meio poderia acontecer reversivelmente (se existisse um motor reversível). Admitamos que um motor térmico que opere segundo um ciclo de Carnot, receba calor da água e rejeite calor para o meio, conforme mostrado no esquema da figura. Neste caso, como o motor é reversível, a diminuição da entropia da água é igual ao aumento de entropia do meio. Isto é,

$$\Delta S_{Sistema} = -\mathbf{6{,}0480}\text{kJ / K} \qquad \Delta S_{Meio} = \mathbf{6{,}0480}\text{kJ / K}$$

Como a transferência de calor para o meio é reversível, então

$$Q_{para\ o\ meio} = T_O \Delta S = (\mathbf{25} + \mathbf{273{,}15})x\mathbf{6{,}0480} = \mathbf{1803{,}2}\text{kJ}$$

trabalho de tal motor pode ser calculado e vale (Q



Como esse ciclo é reversível o motor pode ser invertido e operar como bomba de calor, para a bomba de calor o trabalho será igual ao trabalho do motor, isto é, 453,8 kJ.

6.8 - Variação de Entropia para um Gás Ideal.

Para um gás ideal, como vimos anteriormente tanto o calor específico a pressão constante como a volume constante são funções somente da temperatura.

$$C_P = \frac{dh}{dT} \qquad \text{e} \qquad C_V = \frac{du}{dT},$$

ou

$$dh = C_P dT \qquad \text{e} \qquad du = C_V dT$$

Da primeira equação **TdS**, temos

$$Tds = du + Pdv$$

ou

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T}dv$$

e da equação de estado para o gás ideal vem:

$$Pv = RT \quad \Rightarrow \quad \frac{P}{T} = \frac{R}{v}$$

substituindo, e considerando o calor específico de um gás ideal, $\mathbf{C_{vo}}$, temos;

$$ds = C_{vo}\frac{dT}{T} + \frac{R\,dv}{v}$$

integrando desde o estado 1 até o estado 2 vem

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 C_{vo}\frac{dT}{T} + R\ \ln\frac{v_2}{v_1} \qquad (6.8\text{-}1)$$

de modo semelhante, considerando-se a segunda equação **TdS**

$$Tds = dh - vdP$$

substituindo a definição de calor específico a pressão constante $\mathbf{C_{PO}}$ e a equação de estado para o gás ideal na forma:

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{P}$$

resulta;

$$ds = C_{po}\frac{dT}{T} - R\frac{dP}{P},$$

que integrando resulta:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 C_{po} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \tag{6.8-2}$$

para integrar a equação 6.8-1 e 6.8-2 precisamos conhecer a relação entre calor específico e a temperatura. A primeira possibilidade é admitir **C_{po}** e **C_{vo}** constantes, a variação de entropia pode então ser calculada como:

$$s_2 - s_1 = C_{po} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \tag{6.8-3}$$

$$s_2 - s_1 = C_{vo} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \tag{6.8-4}$$

A segunda possibilidade relativa ao calor específico é utilizar uma equação analítica para o calor específico **C_{po}** função somente da temperatura como aquelas dadas na seção 4, Eq.4.4-14. A terceira possibilidade é integrar os resultados dos cálculos da termodinâmica estatística, desde a temperatura de referência, ***To*** até qualquer outra temperatura ***T***, e definir uma função do tipo

$$\mathbf{S_T^O = \int_{To}^{T} \frac{C_{PO}}{T} dT} \tag{6.8-5}$$

Esta função, que é função somente da temperatura, pode ser apresentada numa tabela de gás ideal de única entrada (temperatura) como a tabela 6.8-1 para o caso do ar, ou tabela de outros gases. Na tabela 6.8-1, **P_r** é a Pressão reduzida, **P_r** = **P/P_C** e **V_r** o volume reduzido, **$V_r = V/V_c$** onde **P** e **V** são pressão e volume específico, respectivamente do gás e **P_c** e **V_c** são a pressão e volume específico do ponto crítico do gás. Os dados da tabela 6.8-1 foram obtidos para o seguinte estado de referência: Temperatura de **0 K** e pressão de **1,0** atmosfera.

A variação de entropia entre dois estados quaisquer 1 e 2 pode ser determinada da seguinte forma;

$$S_2 - S_1 = (S_{T2}^O - S_{T1}^O) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \tag{6.8-5}$$

Devemos lembrar novamente que todos esses resultados são parte do modelo de gás ideal, que pode, ou não, ser adequados para um dado problema específico.

Tabela 6.8-1 - Integrais de Gás Ideal para o Ar

T [K]	h [kJ/kg]	P_r	u [kJ/kg]	v_r	s^o [kJ/kg-K]
200	199,97	0,3363	142,56	1707,0	1,29559
220	219,97	0,4690	156,82	1346,0	1,39105
240	240,02	0,6355	171,13	1084,0	1,47824
260	260,09	0,8405	185,45	887,8	1,55848
280	280,13	1,0889	199,75	738,0	1,63279
300	300,19	1,3860	214,07	621,2	1,70203
320	320,29	1,7375	228,42	528,6	1,76690
340	340,42	2,149	242,82	454,1	1,82790
360	360,58	2,626	257,54	393,4	1,88543
380	380,77	3,176	271,69	343,4	1,94001
400	400,98	3,806	286,16	301,6	1,99194
420	421,26	4,522	300,69	266,6	2,04142
440	441,61	5,332	315,30	236,8	2,08870
460	462,02	6,245	329,97	211,4	2,13407
480	482,49	7,268	344,70	189,5	2,17760
500	503,02	8,411	359,49	170,6	2,21952
520	523,63	9,684	374,36	154,1	2,25997
540	544,35	11,10	389,34	139,7	2,29906
560	565,17	12,66	404,42	127,0	2,33685
580	586,04	14,38	419,55	115,7	2,37348
600	607,02	16,28	434,78	105,8	2,40902
620	628,07	18,36	450,09	96,92	2,44356
640	649,22	20,64	465,50	88,99	2,47716
660	670,47	23,13	481,01	81,89	2,50985
680	691,82	25,85	496,62	75,50	2,54175
700	713,27	28,80	512,33	69,76	2,57277
720	734,82	32,02	528,14	64,53	2,60319
740	756,44	35,50	544,02	59,82	2,63280
760	778,18	39,27	560,01	55,54	2,66176
780	800,03	43,35	576,12	51,64	2,69013
800	821,95	47,75	592,30	48,08	2,71787
820	843,98	52,59	608,59	44,84	2,74504
840	866,08	57,60	624,95	41,85	2,77170
860	888,27	63,09	641,40	39,12	2,79783
880	910,56	68,98	657,95	36,61	2,82344
900	932,93	75,25	674,58	34,31	2,84856
920	955,38	82,05	691,28	32,18	2,87324
940	977,92	89,28	708,08	30,22	2,89748
960	1000,55	97.00	725,02	28,40	2,92128
980	1023,25	105,2	741,98	26,73	2,94468
1000	1046,04	114,0	758,94	25,17	2,96770
1100	1161,07	167,1	845,33	18,896	3,07732
1200	1277,79	238,0	933,33	14,470	3,17888
1300	1395,97	330,9	1022,82	11,275	3,27345
1400	1515,42	450,5	1113,52	8,919	3,36200
1500	1635,97	601,9	1205,41	7,152	3,44516
1600	1757,57	791,2	1298,30	5,804	3,52364
1700	1880,1	1025	1392,7	4,761	3,5979
1800	2003,3	1310	1487,2	3,944	3,6684
1900	2127,4	1655	1582,6	3,295	3,7354
2000	2252,1	2068	1678,7	2,776	3,7994
2100	2377,4	2559	1775,3	2,356	3,8605
2200	2503,2	3138	1872,4	2,012	3,9191

Source: Adapted from K. Wark, Thermodynamics, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1983, as base on J. H. Keenan and J. Kaye "Gas Tables ", Wiley, New York, 1945

6.9 - Balanço de Entropia para um Sistema

A Figura 6.9-1 representa um ciclo executado por um sistema fechado. O ciclo consiste do processo 1, durante o qual irreversibilidades internas podem ocorrer, e é completado pelo processo reversível 2. Para este ciclo a Eq. 6.1-2 toma a forma

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{FRONTEIRA}} + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{INT. REV}} = -\sigma \qquad (6.9\text{-}1))$$

Onde, o índice da primeira integral, **FRONTEIRA**, foi colocado para lembrar que a integral é sobre a fronteira do sistema. Na segunda integral não há necessidade por se tratar de um processo de transferência reversível de calor. Como no processo 2 não existe irreversibilidades associadas, o termo σ_{ciclo} da Eq. 6.1-2 refere-se, aqui, somente ao processo irreversível 1 e desta forma é escrito como σ.

Aplicando-se a definição de variação de entropia podemos escrever a segunda integral como:

$$S_1 - S_2 = \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{INT. REV.}}$$

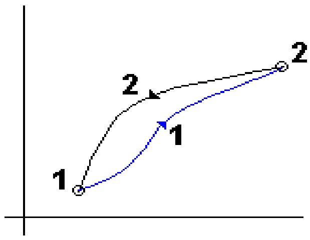


Figura 6.9-1 - Ciclo usado para desenvolver o balanço de entropia para um sistema fechado

Portanto a Eq. 6.9-1 pode ser escrita como

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

Finalmente rearranjando esta equação o balanço de entropia para um sistema fechado resulta

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{FRONTEIRA}} + \sigma \qquad (6.9\text{-}2)$$

onde:

$(S_2 - S_1) =$ variação de entropia interna ao sistema

$\int \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{FRONTEIRA}} =$ entropia transferida com a transferência de calor

$\sigma =$ produção de entropia interna ao sistema

Se os estados inicial e final são conhecidos a variação de entropia do lado esquerdo da Eq. 6.9-2 pode ser determinado independentemente dos detalhes do processo. Entretanto, os dois termos do lado direito depende explicitamente da natureza do processo e não podem ser determinados somente com o conhecimento dos dois estados, inicial e final. O primeiro termo do lado direito da Eq. 6.9-2 está associado à transferência de calor do ou para o sistema durante o processo. Este termo pode ser interpretado como "***a transferência de entropia que acompanha a transferencia de calor "***. A direção da transferência de entropia é a mesma da transferência de calor e a mesma regra de sinal da transferência de calor é aplicada àentropia. Quando não há transferência de calor não há variação de entropia.

A variação de entropia de um sistema não é somente causada pela transferência de entropia mas é em parte devido ao segundo termo do lado direito, representado por σ, que como vimos é a entropia produzida dentro do sistema devido às irreversibilidades internas ao sistema. Como σ é a medida do efeito da irreversibilidade presente dentro do sistema durante o processo, seu valor depende da natureza do processo e não somente dos estados inicial e final, Assim, σ não é uma propriedade do sistema.

O balanço de entropia pode ser expresso em várias formas, duas outras formas de escrever a Eq. 6.9-2 são:

$$\mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_1 = \sum_j \frac{\mathbf{Q}_j}{\mathbf{T}_j} + \sigma \qquad (6.9\text{-}3)$$

onde $\mathbf{Q_j / T_j}$ é a quantidade de entropia transferida através da porção da fronteira à temperatura $\mathbf{T_j}$

A outra forma de balanço de entropia de interesse é na forma de taxa, como

$$\frac{\mathbf{dS}}{\mathbf{dt}} = \sum_j \frac{\delta \dot{\mathbf{Q}}_j}{\mathbf{T}_j} + \dot{\sigma} \qquad (6.9\text{-}4)$$

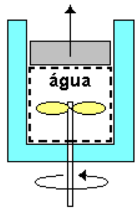
ou

$$\boxed{\sum_j \frac{\delta \dot{\mathbf{Q}}_j}{\mathbf{T}_j} = \frac{\mathbf{dS}}{\mathbf{dt}} - \dot{\sigma}} \qquad (6.9\text{-}5)$$

Onde **ds/dt** é a taxa de variação de entropia do sistema. O termo $\dot{\mathbf{Q}}_j / \mathbf{T}_j$ representa a taxa de transferência de entropia através da porção da fronteira cuja temperatura instantânea é $\mathbf{T_j}$. O termo $\dot{\sigma}$, é a taxa de produção de entropia interna ao sistema devido às irreversibilidades.

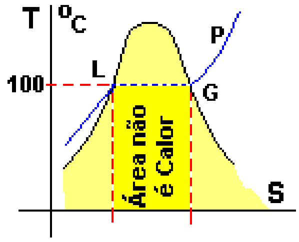
Exemplo 6.9-1

Água inicialmente líquido saturado a 100 °C está contida em um conjunto êmbolo - cilindro. A água sofre um processo passando a vapor saturado, durante o qual o êmbolo move-se livremente no cilindro. Se a mudança de estado é obtida pela ação de uma hélice, como mostra a figura, determine o trabalho por unidade de massa, em kJ/kg, e a quantidade de entropia produzida por unidade de massa, em kJ/kg-K

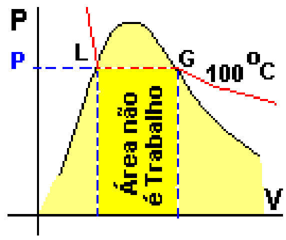


Solução - Hipóteses

1- a água dentro do conjunto êmbolo - cilindro é um sistema fechado
2 - Não há transferência de Calor para o meio
3 - O sistema está em equilíbrio nos estados inicial e final



Como o volume do sistema aumenta durante o processo há transferência de energia da hélice para o sistema durante a expansão. O trabalho líquido pode ser avaliado através da 1ª lei da termodinâmica, que com as hipóteses 2 e 3 fica



$$Q = \Delta U + \overset{=0}{\cancel{\Delta Ec}} + \overset{=0}{\cancel{\Delta Ep}} + \overset{=0}{\cancel{W}}$$

que por unidade de massa se reduz a

$$\frac{W}{m} = -(u_g - u_l)$$

da tabela de saturação para a água a 100 °C, obtemos, ($u_g - u_l$) = 2087,56 kJ/kg

logo
$$\frac{W}{m} = -\,2087{,}56\ \mathbf{kJ/kg}$$

O sinal negativo significa que o trabalho introduzido no sistema pelo eixo com a hélice é maior, em magnitude, que o trabalho realizado pela água na sua expansão.

A quantidade de entropia produzida é avaliada através do balanço de entropia. Como não há transferência de calor do sistema para o meio, o termo correspondente à transferência de energia na fronteira se anula, e o balanço de entropia resulta

$$\Delta S = \overset{0}{\cancel{\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{FRONTEIRA}}} + \sigma$$

por unidade de massa, obtemos

$$\frac{\sigma}{m} = S_g - S_l = S_{gl}$$

da mesma tabela de propriedades saturadas, para T= 100 °C o valor de S_{gl} = 6,048 kJ/kg-k

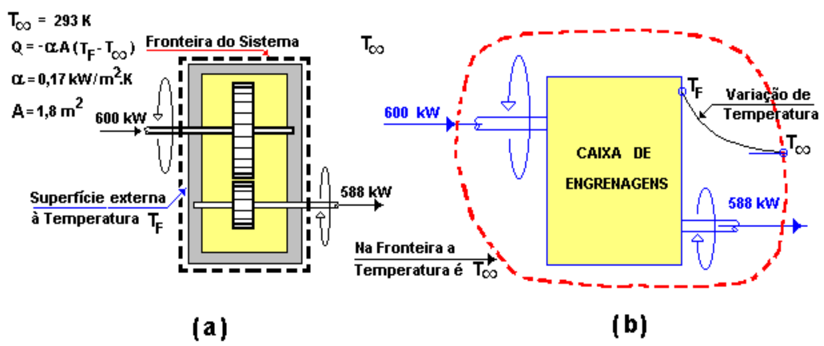
assim
$$\frac{\sigma}{m} = 6{,}048\,\frac{kJ}{kg.K}$$

Cada estado final e inicial estão em equilíbrio na mesma pressão e temperatura, mas não necessariamente através dos estados intermediários. Isto é afirmado pela indicação dos processos no diagrama P-v e T-s através de linhas descontinuas. As linhas descontinuas indicam que ocorre o processo mas que as área não estão associadas ao trabalho ou calor. Em particular o processo é adiabático, e portanto a área sob a linha no diagrama TxS não pode representar calor !!! . O mesmo para o diagrama P x v.

Exemplo 6.9-2

Durante a operação, em regime permanente, de uma caixa de engrenagens paralela que recebe 600 kW através de seu eixo de alta rotação. Devido ao seu próprio atrito e outras irreversibilidades, transmite para o eixo de baixa rotação somente 588 kW. A caixa de engrenagens tem sua superfície externa resfriada de acordo com a seguinte relação $\dot{Q} = -\alpha A(T_F - T_\infty)$, onde α é o coeficiente de transferência de calor, A é a área externa da caixa, T_F é a temperatura uniforme externa da caixa de engrenagens, e T_∞, a temperatura do meio ambiente a uma distância suficiente da caixa de engrenagens para não ser por esta afetada. Seja α = 0,17 kW/m^2.K, A = 1,8 m^2 e T_∞ = 293 K. Avaliar a taxa de geração de entropia, $\dot{\sigma}$, em kJ/kg-K para

a) A caixa de engrenagens é o sistema fechado
b) Um sistema envolvendo a caixa de engrenagens e uma quantidade suficiente do meio ambiente de forma que a transferência de calor para o meio ambiente ocorra à temperatura T_∞



Solução a)

Para se obter uma expressão para a taxa de produção de entropia comecemos com um balaço de entropia para um sistema na forma de taxa

$$\frac{\dot{Q}}{T_F} = \cancel{\frac{dS}{dt}} - \dot{\sigma}$$

como o sistema opera em regime permanente,

ds / dt = 0 ,logo,

$$\dot{\sigma} = -\frac{\dot{Q}}{T_F} \qquad (1)$$

Para calcular $\dot{\sigma}$, precisamos conhecer o calor perdido pela caixa, $\dot{Q}$ e a temperatura da superfície externa da caixa de engrenagens, T_F

Aplicando-se o balanço de energia ao sistema determinamos o calor perdido, para regime permanente e sistema estacionário temos = 0

$$\dot{Q} = \cancel{\frac{dE}{dt}} + \dot{W}, \quad \textit{logo} \qquad \dot{Q} = \dot{W}$$

dos dados do problema $\dot{Q} = (588\ \mathbf{kW}) + (-600\ \mathbf{kW}) = -12\ \mathbf{kW}$

A temperatura da superfície pode ser obtida da equação de transferência de calor dada no problema, isto é

$$T_F = \frac{-\dot{Q}}{\alpha A} + T_\infty \quad = \quad \frac{-(-12\mathbf{kW})}{(0{,}17\,\mathbf{kW/m^2.K})(1{,}8\mathbf{m}^2)} + 293\,\mathbf{K} \quad = \quad 332\ \mathbf{K}$$

Finalmente substituindo os valores de calor e temperatura na expressão (1), temos

$$\dot{\sigma} = -\frac{(-12\,\mathbf{kW})}{(332\,\mathbf{K})} = 0{,}0361\,\mathbf{kW/K}$$

Solução b) - Para o sistema b) que inclui parte do meio ambiente, para que a transferência de calor possa ser considerado ocorrer à temperatura do meio, isto é, T¥ = 293 K, temos

$$\dot{\sigma} = -\frac{(-12\ \mathbf{kW})}{(293\ \mathbf{K})} = 0{,}0410\ \mathbf{kW/K}$$

Comentários - O valor da taxa de entropia do item a) inclui somente as irreversibilidades internas enquanto o item b) inclui também as irreversibilidades externas à caixa de engrenagem, por esse motivo maior que o do item a)

Exercícios

6 -6)- Uma barra de metal cuja massa é de 0,30 kg é removida de um forno à temperatura inicial de 927 ^{O}C e imersa em um tanque contendo uma massa de 9,0 kg de água com temperatura de 27 ^{O}C. Cada substância pode ser modelada como incompressível. Um valor apropriado para o calor específico da água é 4,184 kJ/kg.K e do metal é 0,42 kJ/kg.K. O calor transferido do tanque para o meio externo pode ser desprezado. Determinar a temperatura final de equilíbrio do sistema e quantidade de entropia produzida no processo.

6 -7)- Um sistema executa um ciclo de potência enquanto recebe 2 000 kJ de calor à temperatura de 1 000 K de um reservatório térmico a 1 000 K e rejeita energia à temperatura de 500 K para um outro reservatório térmico a 500 K. Não existem outras transferências de calor. Determinar a geração de entropia se:

a) O ciclo for reversível

b) Se o rendimento térmico for de 25%

6 -8)- Empregando o modelo de gás ideal determine a variação de entropia entre os estados indicados, em kJ/Kmol.K. Resolva de dois modos

a) Usando a tabela 6.8-1 à página 124

b) Usando o calor específico a pressão constante para o ar a 300 K, que é igual a 1,005 kJ/kg.K

1) Ar, P_1 = 100kPa, T_1 = 20 ^{o}C, P_2 = 100 kPa, T_2 = 100 ^{o}C

2) Ar, P_1 = 1 bar , T_1 = 27 ^{o}C, P_2 = 3 bar, T_2 = 370 ^{o}C

6 -9)- Dois tanques bem isolados estão conectados por uma válvula. Um dos tanques contém inicialmente 0,5 kg de ar a 80 ^{o}C e 1,0 bar, o outro contém 1,0 kg de ar a 50 ^{o}C e 2 bar. A válvula é aberta e permanece aberta até que a mistura entre em equilíbrio. Empregando o modelo de gás ideal, determine

a) A temperatura final, em ^{O}C

b) A pressão final em bar

c) A quantidade de entropia produzida

6 -10)- Uma caixa de engrenagens, operando em regime permanente recebe 0,1 kW de potência no eixo de entrada e libera 0,095 kW no eixo de saída. A temperatura externa da caixa é de 50 ^{o}C. Para a caixa de engrenagens determinar:

a) A taxa de calor transferida ao meio ambiente, em kW

b) A taxa de entropia produzida, em kW/K

6.10 - Taxa de Variação de Entropia para um Volume de Controle

Até aqui a discussão do conceito de balanço de entropia estava restrito ao caso do sistema fechado. Agora vamos analisar o caso do volume de controle.

Iniciamos pela observação de que o balanço da taxa de entropia pode ser obtido da mesma forma como foi feito para o balanço de energia e de massa no volume de controle a partir do balanço do sistema fechado. O presente desenvolvimento será menos formal que no caso da energia e iniciaremos argüindo que, como a massa e a energia, a entropia é uma propriedade extensiva e também pode ser transferida para ou do volume de controle através de uma corrente de matéria. Como esta é a principal diferença entre o sistema fechado e o volume de controle o balanço da taxa de entropia para o volume de controle pode ser obtido pela modificação da Eq. 6.9-4 ou 6.9-5 para considerar esta transferência de entropia devido aos fluxos mássicos. O resultado é

$$\frac{dS_{V.C}}{dt} = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \sum_e \dot{m}_e S_e - \sum_s \dot{m}_s S_s + \dot{\sigma}_{v.c} \qquad (6.10\text{-}1)$$

ou rearranjado para ficar em uma forma mnemônica com o balanço de energia

$$\boxed{\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \sum_e \dot{m}_e S_e = \frac{dS_{V.C}}{dt} + \sum_s \dot{m}_s S_s - \dot{\sigma}_{v.c}} \qquad (6.10\text{-}2)$$

onde:

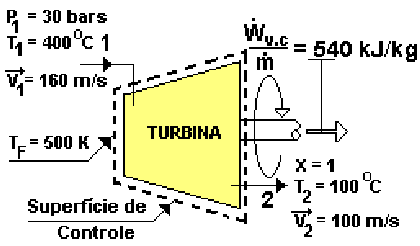
$\frac{dS_{v.c}}{dt}$ = representa a taxa de variação de entropia dentro do volume de controle

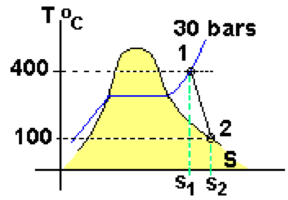
$\dot{m}_e S_e$ e $\dot{m}_s S_s$ considera, respectivamente a taxa de entropia transferida do ou para o volume de controle que acompanha o fluxo de massa.

Os demais termos tem o mesmo significado descrito anteriormente

Exemplo 6.10-1

Vapor d'água entra na turbina com pressão de 3 MPa, temperatura de 400 ^oC e velocidade de 60m/s. Vapor saturado a 100 ^oC sai da turbina a 100m/s. Em regime permanente a turbina produz 540 kJ por kg de vapor que passa pela turbina. A turbina perde calor para o meio ambiente através de sua carcaça, cuja temperatura média é de 500 K. Determine a taxa de produção de entropia interna à turbina por kg de massa escoando, em kJ/kg.K. Despreze a variação de energia potencial entre entrada e saída da turbina.





Solução

A solução envolve o balanço de massa e o balanço de entropia para um volume de controle

da conservação de massa, para regime permanente , temos $\dot{m}_2 = \dot{m}_1$ **, e do balanço de entropia, resulta**

$$\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \dot{m}_1 S_1 = \underbrace{\cancel{\frac{dS}{dt}}}_{=0} + \dot{m}_2 S_2 - \dot{\sigma}_{v.c}$$

rearrajando, para explicitar a taxa de entropia, e havendo uma temperatura única de superfície, obtemos

$$\frac{\dot{\sigma}}{\dot{m}} = -\frac{\dot{Q}_{v.c}/\dot{m}}{T_F} + (S_2 - S_1) \quad \textbf{(1)}$$

Para determinar a taxa de transferencia de calor, aplicamos o balanço de energia, considerando as hipótese do problema, resultando,

$$\frac{\dot{Q}_{v.c}}{\dot{m}} = \frac{\dot{W}_{v.c}}{\dot{m}} + (h_2 - h_1) + \frac{(V_2^2 - V_1^2)}{2} \quad \textbf{(2)}$$

das tabelas de vapor saturado e vapor superaquecido, obtemos os valores de h_2 e h_1

h_1 = 3 230,9 kJ/kg e h_2 = 2 676,1 kJ/kg

Substituindo os valores na Eq. 2 temos

$$\frac{\dot{Q}_{v.c}}{\dot{m}} = 540\frac{\mathbf{kJ}}{\mathbf{kg}} + (2676{,}1 - 3230{,}9)\left(\frac{\mathbf{kJ}}{\mathbf{kg}}\right) + \left[\frac{(100)^2 - (160)^2}{2}\right]\left(\frac{\mathbf{m}^2}{\mathbf{S}^2}\right)\left(\frac{1\,\mathbf{kJ}}{1000\,\mathbf{J}}\right)$$

$$\frac{\dot{Q}_{v.c}}{\dot{m}} = 540 - 554{,}8 - 7{,}8 = -22{,}6\ \mathbf{kJ/kg}$$

das mesmas tabelas podemos obter o valor da entropia no estado 1 e 2, que valem respectivamente S_1 = 6, 9212 kJ/kg.K e S_2 = 7,3549 kJ/kg.K

Substituindo na Eq. (1) obtemos a taxa de entropia gerada por unidade de fluxo de massa

$$\frac{\dot{\sigma}_{v.c}}{\dot{m}} = -\frac{(-22{,}6\ \mathbf{kJ/kg})}{500\,\mathbf{K}} + (7{,}3549 - 6{,}9212)\frac{\mathbf{kJ}}{\mathbf{kg.K}} \quad \rightarrow \quad \frac{\dot{\sigma}_{v.c}}{\dot{m}} = 0{,}4789\ \mathbf{kJ/kg.K}$$

Comentários - Certamente a taxa de entropia gerada seria maior se incluíssemos uma parte do meio de modo que o calor da turbina para o meio fosse transferido à temperatura do meio, em geral adotada como 25 ^oC. Neste caso a taxa seria de 0,511 kJ/kg.K.

6.11- Eficiência Isentrópica de Turbinas, Bocais, Compressores e Bombas

Engenheiros tem necessidade de conhecer a eficiência dos diversos dispositivos de um sistema. Diferentes definições são empregadas para se estudar a eficiência de um equipamento. Nesta seção a Chamada "**eficiência isoentrópica**" de turbinas, bocais, compressores e bombas será apresentada.

No capítulo 5 vimos que a segunda lei da termodinâmica conduz ao conceito de rendimento de um ciclo térmico ou àeficácia de um refrigerador.

Eficiência isoentrópica envolve a comparação entre a performance real de um equipamento e a performance que poderia ser alcançada sob circunstâncias idealizadas para o mesmo estado de entrada e a mesma pressão de saída. Para considerar isto para uma turbina vamos nos referir à Fig. 6.11-1 que mostra a expansão do vapor em uma turbina no diagrama de Mollier. O estado da matéria entrando na turbina e a pressão de saída são fixados. A transferência de calor entre a turbina e o meio, se houver, são desprezados (processo adiabático) assim como a variação de energia cinética e potencial. Com estas hipóteses, para regime permanente e por unidade de fluxo de massa a potência produzida pela turbina, da primeira lei da termodinâmica, é,

$$\frac{\dot{W}_{v.c}}{\dot{m}} = h_1 - h_2$$

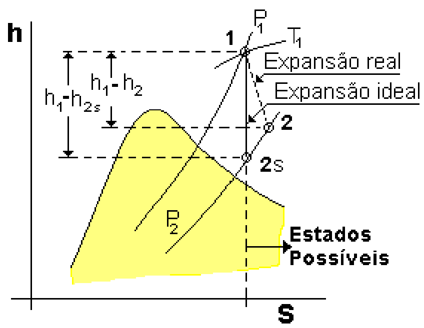


Figura 6.11-1 Comparação do processo de expansão real e ideal em uma turbina

Como o estado 1 está fixado, a entalpia específica h_1 é conhecida. Assim, o valor do trabalho da turbina depende somente da entalpia específica, h_2 e como vemos na figura com o aumento de h_2 o trabalho diminui. O ***máximo*** trabalho da turbina corresponde ao menor valor possível para a entalpia específica saindo da turbina. Isto pode ser examinado usando a segunda lei da termodinâmica. O estado de saída permitido será, da Eq. 6.10-2

$$\frac{\dot{\sigma}_{v.c}}{\dot{m}} = S_2 - S_1 \geq 0$$

Como a taxa de produção de entropia, $\dot{\sigma}_{v.c} / \dot{m}$ não pode ser negativo, um estado com **S_2 < S_1** não é possível em um processo de expansão adiabático. O único estado possível em um processo de expansão real é aquele onde **S_2 >S_1.** O estado marcado como **2s** na figura 6.11-1 poderá ser obtido somente no limite quando as irreversibilidades tenderem para zero. Isto corresponde a um processo de expansão isoentrópico (**adiabático reversível**) através da turbina. Para uma pressão de saída fixada, a entalpia específica, **h_2** diminui com a diminuição da entropia **S_2**. Desta forma, o menor valor permitido para **h_2** corresponde ao estado **2s**, e o **máximo** valor do trabalho da turbina, por unidade de fluxo de massa será;

$$\left(\frac{\dot{\mathbf{W}}_{\mathbf{v.c}}}{\dot{\mathbf{m}}}\right)_{\mathbf{ISO}} = \mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_{2s}$$

Em uma expansão real através da turbina, $\mathbf{h_2 > h_{2s}}$ e assim o trabalho real é menor que o trabalho máximo que poderia ser obtido. Esta diferença pode ser caracterizada pela ***eficiência isoentrópica da turbina*** definida como:

$$\eta_{\mathbf{Iso\,T}} = \frac{\textbf{Trabalho Real}}{\textbf{Trabalho Ideal}}, \qquad \text{ou em termos de propriedades}$$

$$h_{ISO\ T} = \frac{\dot{W}_{v.c}/\dot{m}}{(\dot{W}_{v.c}/\dot{m})_{ISO}} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2S}} \qquad (6.11\text{-}1)$$

O valor típico para a eficiência isoentrópica de uma turbina varia na faixa de 0,7 a 0,9, isto é de 70% a 90 %

De forma similar pode-se definir uma eficiência isoentrópica para um bocal operando em regime permanente. A eficiência isoentrópica para um bocal é definida como a razão entre a energia cinética real do gás deixando o bocal, $\mathbf{V}_2^2/2$, pela energia cinética na saída que poderia ser obtida em uma expansão isoentrópica entre as mesmas condições de entrada e a mesma pressão de saída, isto é

$$\eta_{\mathbf{BOCAL}} = \frac{\mathbf{V}_2^2/2}{(\mathbf{V}_2^2/2)_{\mathbf{ISO}}} \qquad (6.11\text{-}2)$$

Eficiência de bocal de 95 % ou maiores são comuns, indicando que bocais bem projetados são dispositivos com pouca irreversibilidade.

Para compressores, a eficiência isoentrópica é definida, como para a turbina, para um processo em regime permanente, desprezando-se as variações de energia cinética e potencial como,

$$h_{COMP} = \frac{Trabalho\ Ideal}{Trabalho\ Real} \qquad (6.11\text{-}3)$$

A figura 6.11.-2 mostra o processo real e o processo ideal (isoentrópico) para o compressor. Para as hipóteses citadas acima o trabalho real é obtido de um balanço de energia, como

$$-\frac{\dot{\mathbf{W}}_{\mathbf{v.c}}}{\dot{\mathbf{m}}} = \mathbf{h}_2 - \mathbf{h}_1$$

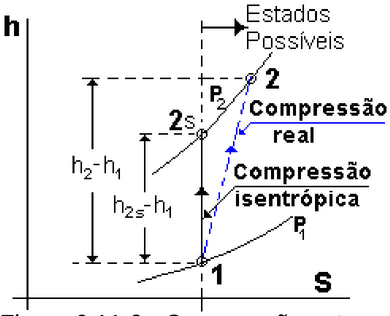


Figura 6.11-2 - Comparação entre a compressão real e isoentrópica

e o trabalho ideal (processo isoentrópico) resulta, também, do balanço de energia

$$\left(\frac{\dot{\mathbf{W}}_{\mathbf{v.c}}}{\dot{\mathbf{m}}} \right)_{\mathbf{ISO}} = \mathbf{h}_{2S} - \mathbf{h}_1$$

Substituindo o trabalho real e o trabalho ideal ma expressão 6.11-3 obtemos para a *eficiência isoentrópica do compressor,*

$$\eta_{\mathbf{COMP}} = \frac{(\dot{\mathbf{W}}_{\mathbf{v.c}} / \dot{\mathbf{m}})_{\mathbf{ISO}}}{\dot{\mathbf{W}}_{\mathbf{v.c}} / \dot{\mathbf{m}}} = \frac{\mathbf{h}_{2S} - \mathbf{h}_1}{\mathbf{h}_2 - \mathbf{h}_1} \qquad (6.11\text{-}4)$$

Valores típicos de eficiência isoentrópica para compressores está na faixa de 75% a 85 %. A eficiência isoentrópica para bombas é definido de maneira similar ao do compressor, tendo a mesma expressão, a Eq. 6.11-4

Alguns comentários gerais referentes à entropia

É bem possível que a esta altura o estudante possa ter uma boa compreensão do material que foi apresentado e que ainda tenha apenas uma vaga noção do significado de entropia. De fato, a pergunta — "O que é entropia ?" é levantada freqüentemente pelo estudante, com a implicação que realmente ninguém conhece a resposta.

Antes de tudo, lembramos que o conceito de energia surge da primeira lei da termodinâmica e o conceito de entropia surge da segunda lei da termodinâmica. É realmente bem difícil responder à pergunta — "Que é energia ? "— como o é responder à pergunta — "O que é entropia ? "— No entanto, como usamos regularmente o termo energia e podemos relacionar este termo a fenômenos que observamos todos os dias, a palavra energia tem um significado definido para nós e serve assim como um veículo efetivo para o pensamento e comunicação. A palavra entropia pode servir para o mesmo fim. Se quando observarmos um processo altamente irreversível (como o resfriamento do café, quando colocamos um cubo de gelo dentro do mesmo), dissermos — "Isto certamente aumenta a entropia "— logo estaremos familiarizados com a palavra ***entropia*** como estamos com a palavra energia.

Uma segunda observação é que na termodinâmica estatística a propriedade entropia é definida em termos de probabilidade. Deste ponto de vista, o aumento líquido de entropia, que ocorre durante um processo irreversível, pode ser associado à mudança de um estado menos provável para outro mais provável.

O comentário final a ser feito é que a segunda lei da termodinâmica e o princípio do aumento de entropia têm implicações filosóficas. Aplica-se a segunda lei da termodinâmica ao universo como um todo? Será que há processos desconhecidos por nós que ocorrem em algum lugar do universo, tais como, "criação contínua", aos quais está associado uma diminuição de entropia e que compensem o aumento contínuo de entropia que está associado aos processos naturais que conhecemos ? Se a segunda lei é válida para o universo, como ele chegou ao estado de entropia baixa? Na outra extremidade da escala, se a todo processo conhecido por nós está associado um aumento de entropia, qual é o futuro do mundo natural como o conhecemos?

Obviamente, é impossível dar respostas conclusivas a essa perguntas com base apenas na segunda lei da termodinâmica. Entretanto, entendemos a segunda lei da termodinâmica como a descrição do trabalho anterior e contínuo de um criador, que também possui a resposta para o destino futuro do homem e do universo.

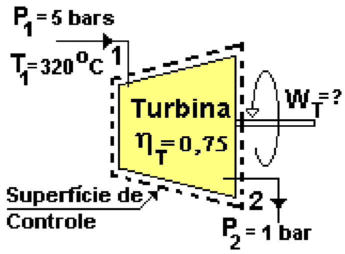
Exemplo 6.11-1

Uma turbina a vapor opera em regime permanente com condições de entrada P_1= 0,5 MPa, T_1 = 320 ^oC. O vapor deixa a turbina à pressão de 0,1 MPa . A perda de calor da turbina para o meio pode ser desprezada, assim como a variação de energia cinética e potencial. Se a eficiência isentrópica da turbina for de 75 % determine o trabalho desenvolvido pela turbina por unidade de massa escoando pela turbina, em kJ/kg.

hipóteses:

1 - O volume de controle envolve a turbina, que está em regime permanente

2 - A expansão na turbina é admitida como adiabática, as variações de energia cinética e potencial são desprezíveis



Solução

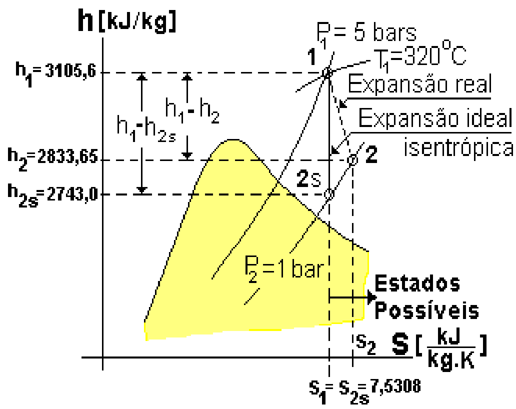
o trabalho da turbina pode ser obtido utilizando-se a Eq. 6.11-1, que define a eficiência isentrópica de uma turbina

$$\frac{\dot{W}_{v.c}}{\dot{m}} = \eta_T \left(\frac{\dot{W}_{v.c}}{\dot{m}} \right)_{ISO}$$

A figura ao lado mostra a solução no diagrama de Mollier

Das tabelas de vapor superaquecido ou do diagrama de Mollier obtemos o estado 1 h_1=3105,6 kJ/kg e S_1=7,5308 kJ/kg.K . Para o processo isoentrópico, requerido na definição da eficiência isoentrópica, temos que S_{2s} = S_1, e com a pressão de 1,0 bar obtemos o valor da entalpia, h_{2s}=2,743,0 kJ/kg

substituindo os valores na equação, obtemos



$$\frac{\dot{W}_{v.c}}{\dot{m}} = 0{,}75(3105{,}6 - 2743{,}0) = 271{,}95\, \mathbf{kJ / kg}$$

Comentários: o efeito das irreversibilidades é uma penalização no trabalho realizado pela turbina. O trabalho é somente 75 % do que poderia ser produzido se o processo fosse isoentrópico. Isto está bem ilustrado em termos de diferença de entalpia no esquema do diagrama de Mollier, h-s.

Exercícios

6-11)- Vapor entra em um bocal que opera em regime permanente com P_1 = 1,0 MPa, T_1 = 320 ^oC. e com velocidade de 30 m/s. A pressão e a temperatura na saída são P_2 = 0,3 MPa e T_2 = 180 ^oC. O processo pode ser admitido como adiabático. A variação de energia potencial entre a entrada e a saída pode ser desprezado. Determinar a eficiência do bocal.

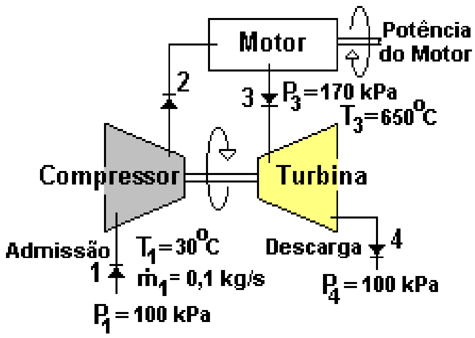
6-12)- Um compressor a ar operando em regime permanente recebe ar com P_1 = 0,95 bar e T_1= 22 ^oC. a razão de pressões entre a saída e a entrada é **6**. A transferência de calor entre o compressor e o meio ambiente é pequena e pode ser desprezada. Sendo a eficiência isoentrópica do compressor de 85% determinar a temperatura do ar na saída do compressor. Use o modelo de gás ideal para o ar.

6-13)- Uma pequena turbina a ar, de alta velocidade, tem uma eficiência isoentrópica de 70 % e deve ser utilizada para produzir um trabalho de 70 kJ/kg. A temperatura do ar na entrada é de 25 ^oC e a exaustão da turbina dá-se para o meio ambiente. Qual é a pressão necessária na entrada e qual é a temperatura de saída.

6-14)- Água líquida entra em uma bomba a 25 ^oC e 100 kPa e sai à pressão de 5 MPa. Se a eficiência isoentrópica da bomba é 75 % determinar a entalpia da água na saída da bomba.

6 -15)- Ar entra num compressor isolado termicamente nas condições ambientes, 100 kPa e 25 ^oC e vazão de 1,0 kg/s e sai a 200 ^oC. a eficiência isoentrópica do compressor é de 70 %. Qual a pressão de saída ? Qual é a potência necessária para acionar o compressor?.

6 -16)- Um turbo - alimentador deve ser utilizado para aumentar a pressão de entrada de ar de um motor de automóvel. Esse dispositivo consiste de uma turbina movida a gás de escape, diretamente acoplada a um compressor de ar, como mostrado na figura. Para uma dada carga do motor, as condições são aquelas mostradas na figura. Admitindo-se que tanto a turbina como o compressor são adiabáticos reversíveis, calcular:



a) A temperatura de saída da turbina e a potência produzida.

b) A pressão e a temperatura na saída do compressor

c) Repetir os itens a) e b) admitindo que a turbina tenha uma eficiência isoentrópica de 85 % e que o compressor tenha 80%.