

CAPÍTULO IV

ENTROPIA E 2ª LEI DA TERMODINÂMICA

Entropia e 2ª Lei da Termodinâmica

A primeira lei da termodinâmica diz-nos quais são as transformações permitidas, ou seja, aquelas em que há conservação da energia interna do Universo. No entanto não nos diz nada acerca da direcção das **transformações espontâneas**.

Por analogia com os sistemas mecânicos poderíamos pensar que os sistemas tendem para estados de energia mínima. Com efeito, se largarmos uma bola num fosso, ela vai rolar até atingir a posição de energia potencial mínima.

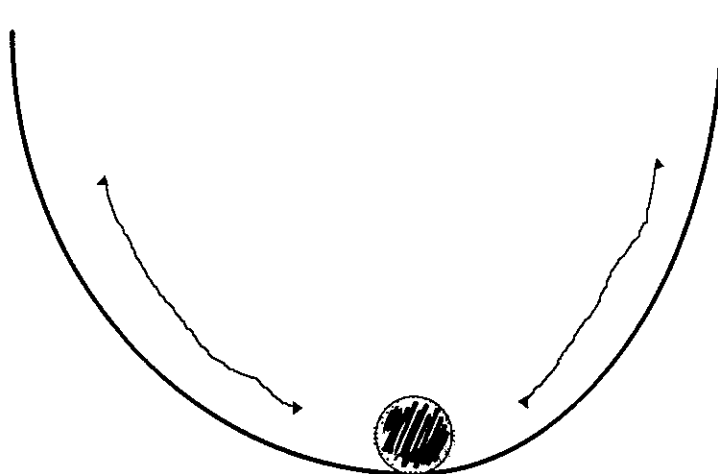


Figura 4.1. Sistema mecânico: a bola vai atingir a sua energia potencial mínima.

Contudo, existem transformações química e físicas espontâneas, com ΔU ou $\Delta H > 0$.

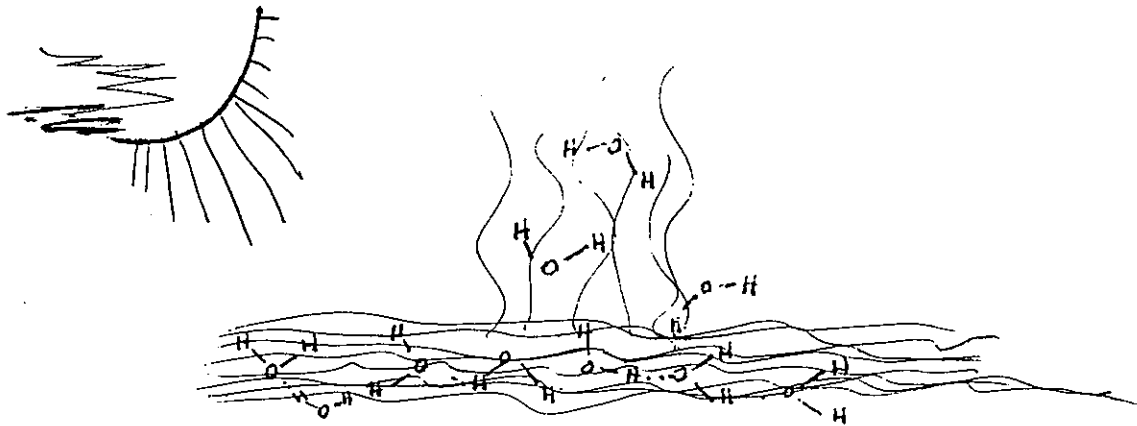


Figura 4.2. A vaporização da água é um processo espontâneo com $\Delta H_{\text{vap}} = 44 \text{ kJmol}^{-1}$

Por outro lado, se no sistema a energia decrescer uma dada quantidade, ela vai aumentar da mesma quantidade no exterior (pela 1ª Lei da Termodinâmica, a energia do universo é uma constante). No entanto isso é espontâneo. Assim, devem existir outros factores para além da energia interna ou da entalpia, que determinam a espontaneidade de uma transformação!

Consideremos o seguinte sistema:

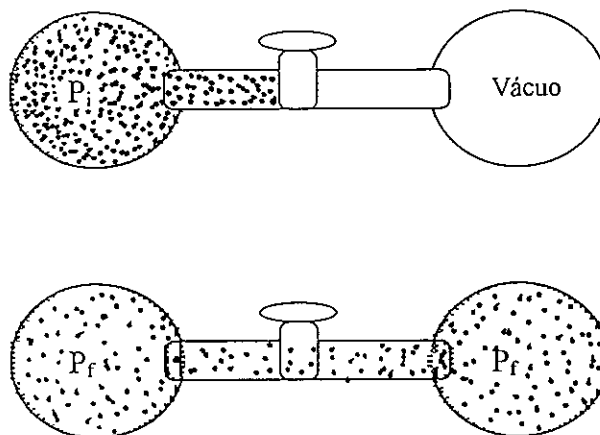


Figura 4.3. Expansão espontânea de um gás

Se o gás for perfeito, e a expansão isotérmica, $\Delta U = 0$. No entanto existiu uma “força” que levou o gás a distribuir-se uniformemente nos dois balões.

Assim, existe um factor que determina porque um gás se expande espontâneamente, porque o calor flui sempre de corpos quentes para frios, ou porque em certas transformações $\Delta H > 0$! A 2ª Lei da Termodinâmica vai-nos dizer quais são as transformações espontâneas, e pode ser enunciado da seguinte forma:

2ª Lei da Termodinâmica: Transformações espontâneas são aquelas que podem ser levadas a produzir trabalho. Quando executadas reversivelmente produzem um máximo de trabalho. Em processos naturais nunca se obtém o trabalho máximo.

Define-se então uma função de estado, a entropia, S , tal que:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Integrando para uma transformação isotérmica, obtemos:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Como $\Delta U = Q_{rev} + W_{rev}$, então:

$$W_{rev} = \Delta U - T\Delta S$$

Trabalho = “energia disponível” - “energia não disponível”

A entropia é pois uma “medida” da degradação de trabalho em processos naturais. Discutiremos melhor este assunto mais adiante.

Vimos anteriormente pela primeira Lei que:

$$W_{\text{rev}} \leq W_{\text{irrev}} \text{ (i.é. mais negativo!)}$$

Isto implica que:

$$Q_{\text{rev}} \geq Q_{\text{irrev}}$$

Então, em processos naturais, $Q_{\text{irrev}} \leq Q_{\text{rev}}$, e como a entropia é uma função de estado, pode ser sempre calculada a partir de um “caminho” reversível, logo:

$$\Delta S \geq \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

Podemo daqui extrair um dos mais importantes resultados da termodinâmica química: para qualquer transformação num sistema isolado, em que $Q = 0$, temos:

$$\Delta S \geq 0$$

Se a transformação for reversível, então $\Delta S = 0$. Se a transformação for irreversível, então $\Delta S > 0$. Podemos pois enunciar a 2ª Lei da Termodinâmica de um forma mais simples:

Qualquer transformação espontânea tenderá a produzir estados de entropia mais elevada no Universo.

$$\Delta S_{\text{Univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$$

Demonstração de que a entropia é uma função de estado

A introdução do conceito de entropia é uma das tarefas mais difíceis no ensino da termodinâmica. Podemos simplesmente postular que a equação $dS = dq_{rev}/T$ é uma função de estado. Ou podemos demonstrar isto através do ciclo de Carnot, o que obriga a falar de máquinas térmicas, etc.

Vamos aqui demonstrar que a entropia é uma função de estado seguindo a dedução de G.K. Vemulapalli, da Universidade do Arizona.

De acordo com a 1ª Lei da Termodinâmica temos:

$$dU = dq - pdV$$

Como a energia interna é uma função de estado, temos:

$$\oint dU = 0$$

No entanto,

$$\oint dq \neq 0$$

ou seja, q não é uma função de estado, como já tínhamos visto anteriormente.

Dividindo a equação da primeira lei por T , obtemos:

$$\frac{dU}{T} = \left(\frac{dq}{T}\right) - \left(\frac{p}{T}\right)dV$$

Para uma transformação reversível, e substituindo (p/T) por (R/V) , obtemos:

$$\frac{dU}{T} = \left(\frac{dq_{rev}}{T}\right) - \left(\frac{R}{V}\right)dV$$

Como para um gás perfeito U é apenas função de T , então:

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

Alem disso, podemos ainda escrever:

$$\oint \left(\frac{R}{V} \right) dV = \oint R d \ln V = 0$$

Das equações anteriores facilmente se conclui que necessariamente:

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0$$

e que a entropia é uma função de estado, pois:

$$\Delta S = \int \frac{dq_{rev}}{T}$$

Isto equivale a dizer que o integral anterior não depende do caminho, como no caso do calor ou trabalho.

O conceito de entropia

A compreensão do conceito de entropia pode adquirido através da análise das suas propriedades. Num sistema isolado, todas as transformações que nele ocorrem implicam que $\Delta S \geq 0$. A variação é nula caso seja reversível, ou é positiva. Assim, *a entropia é uma medida do grau de irreversibilidade de um processo físico ou químico.*

Num sistema aberto, a variação de entropia que resulta de um fluxo de ou para o sistema, de calor ou massa, pode ser positiva, nula ou negativa. No entanto o conjunto sistema/externo tem de adquirir entropia. *A entropia é a direcção de um acontecimento.*

Tendo em conta que o Univero cosmológico forma um sistema isolado, a sua entropia está a caminhar para um máximo, que quando atingido não permitirá jamais qualquer transformação. É a chamada morte térmica do Universo. *A entropia é a indicação de que o próprio Universo tem uma limitação no tempo.*

Qualquer transformação real é acompanhada da passagem de uma dada quantidade de energia de uma forma utilizável para um estado em que não mais pode ser utilizada para realizar trabalho útil. *A entropia é uma medida do desperdício de energia utilizável.*

O mundo só tem um sentido de marcha, o futuro, tal como o mundo termodinâmico só tem um sentido, o do aumento de entropia. Assim, *a entropia pode constituir a base física do tempo, ou a seta do tempo.*

Observe-se por fim, o que acontece quando um gás é libertado algures num ponto de uma sala. Rapidamente se difunde até ficar intimamente misturado com os outros componentes do ar. A mistura acontece porque é acompanhada de um aumento de entropia, que corresponde à passagem para um estado de maior desordem. *Entropia é uma manifestação de desordem.*

Podemos assim afirmar que a entropia é uma medida da “desorganização” dos sistemas. Este facto pode ser observado na figura 4.4. onde se mostra a variação de entropia com a temperatura, para os vários estados de agregação da matéria.

Esta tendência natural para a desordem está em contradição com a organização de um ser vivo, a partir de um embrião? Não, pois as grandes quantidades de matéria, como H₂O, CO₂, etc., e que estão envolvidas nos processos metabólicos compensam essa organização. Por outro lado, um ser vivo é um sistema aberto, e não isolado!!

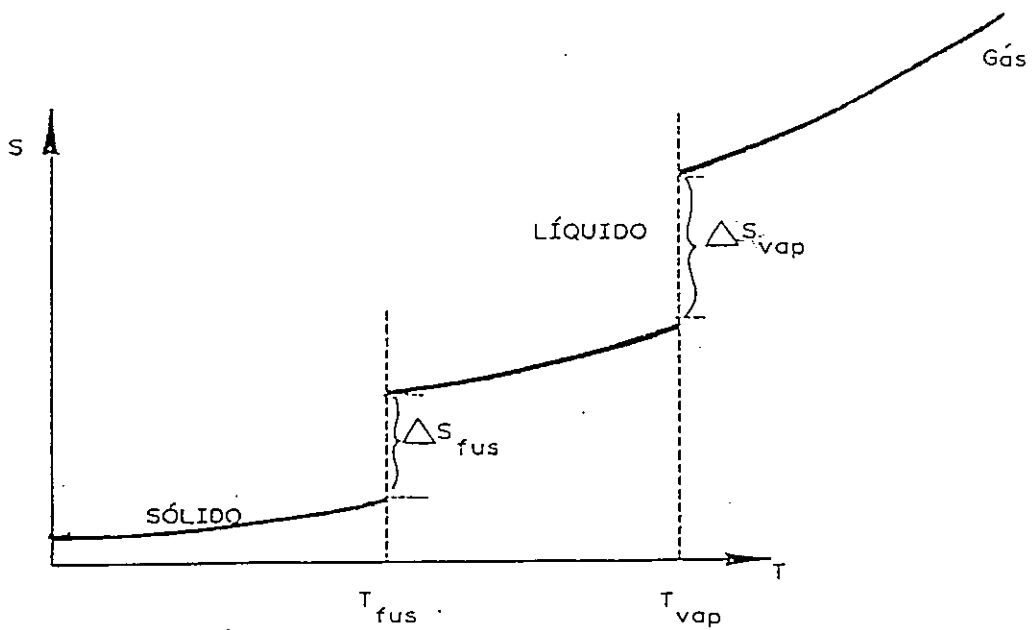
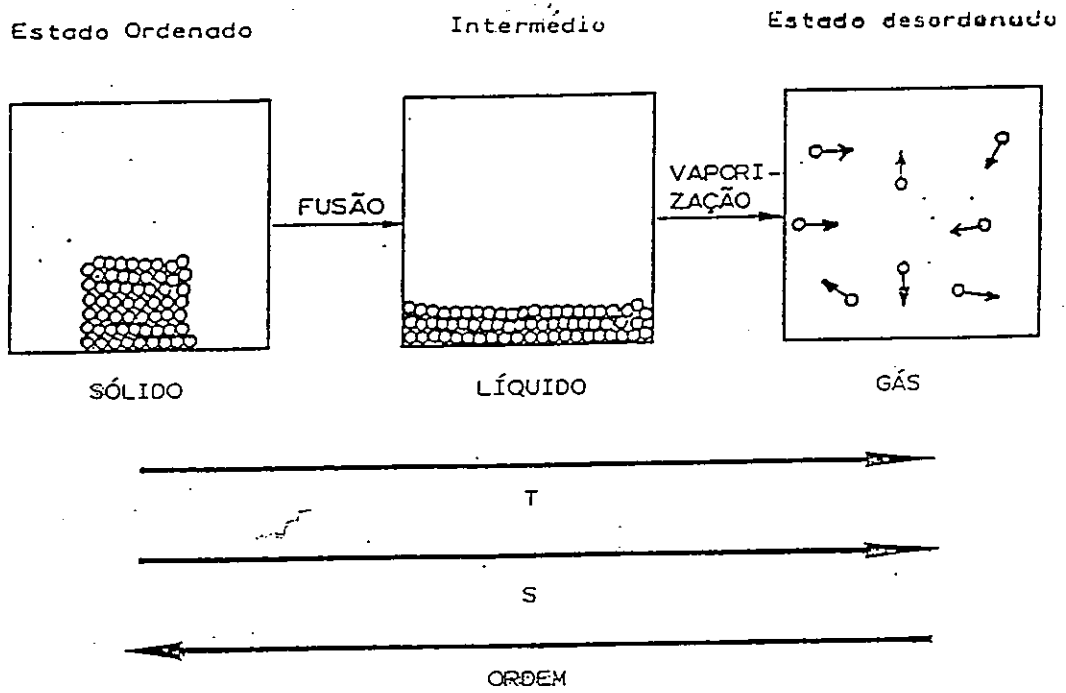


Figura 4.4 Variação de entropia de uma substância com a temperatura

Vamos agora ver porque é que o calor flui sempre de corpos quentes para corpos frios, e nunca o contrário. Para isso vamos partir da premissa contrária e supor que o calor se transferia espontaneamente de um corpo frio para um corpo quente. Então obtia-se:

$$\Delta S = \frac{-Q}{T_{\text{frio}}} + \frac{Q}{T_{\text{quente}}} < 0$$

O resultado anterior viola a 2ª Lei da Termodinâmica! De facto isto nunca acontece na natureza!! O processo espontaneo é precisamente o inverso.

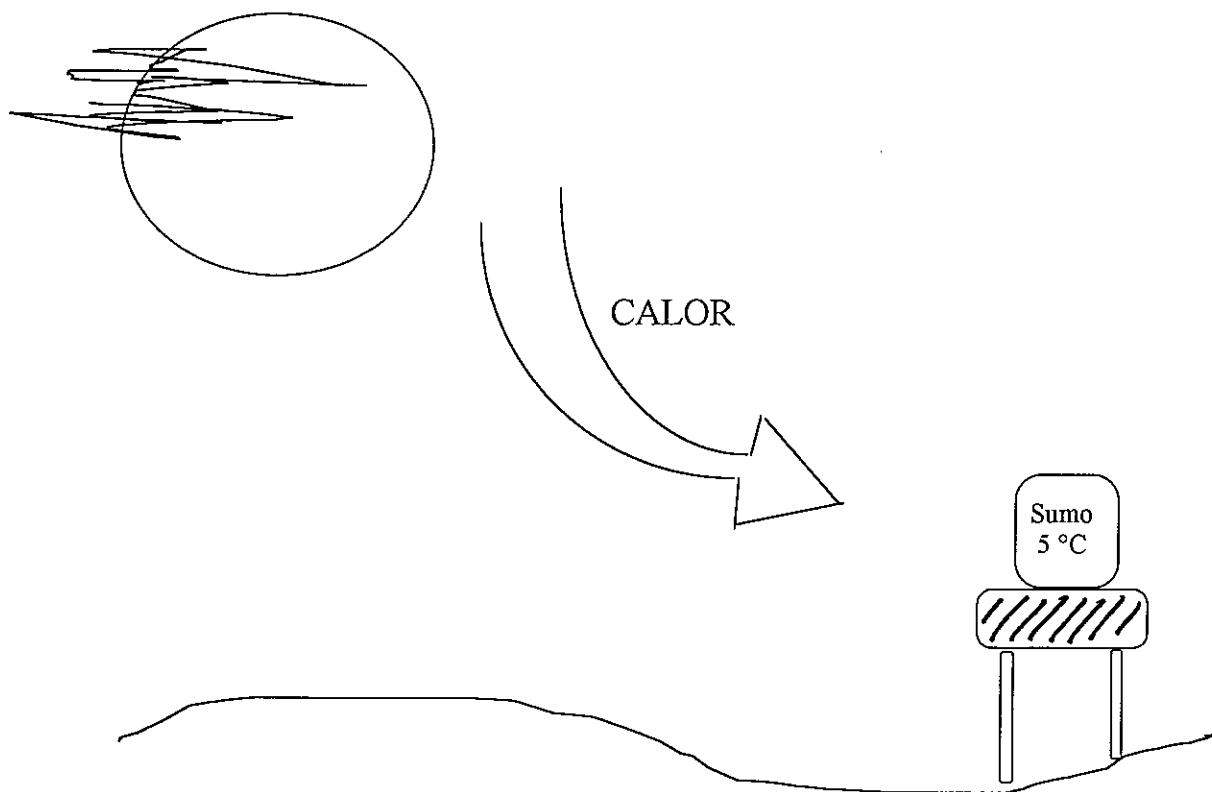


Figura 4.5. O calor flui espontaneamente de corpos quentes para corpos frios.

Termodinâmica em acção: A chuva

Em determinados fenómenos naturais a entropia pode diminuir localmente e durante um determinado intervalo de tempo. Tomemos como exemplo a chuva. A água passa do estado gasoso ao estado líquido, logo a entropia da água diminui! (ver a figura 4.4.). No entanto o processo é espontâneo!

Esta diminuição de entropia é conseguida à custa de um aumento muito maior de entropia no ambiente, de modo que se verifica um aumento global da entropia do sistema e do seu Universo complementar. Vejamos como: o processo é exotérmico, logo “entra” calor no exterior ou seja,

$$\Delta S_{\text{ext}} = Q/T > 0$$

Se a temperatura for suficientemente baixa, a variação de entropia no exterior é elevada. O calor flui da água para as massas de ar frio, e a 2ª Lei não é obviamente violada!!

Cálculo da variação de entropia num processo isotérmico e reversível

Num processo isotérmico, a variação de entropia do sistema é dada por:

$$\Delta S_{\text{sist}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T}$$

Mas, se o sistema absorveu o calor Q , este foi cedido pelo exterior, logo:

$$\Delta S_{\text{ext}} = -\frac{Q}{T}$$

Assim, a variação total de entropia é dada por:

$$\Delta S_{\text{Univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ext}} = 0$$

Vamos supor a expansão isotérmica e reversível de um gás ideal. A variação de energia interna é nula, isto é:

$$\Delta U = 0$$

Isto implica que:

$$Q = -w$$

O trabalho reversível pode agora ser calculado, como anteriormente:

$$w_{rev} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

A variação de entropia vem então dada por:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

No exterior temos:

$$\Delta S_{ext} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

e a variação total de entropia no Universo é:

$$\Delta S_{Univ} = 0$$

Variação de entropia num processo isotérmico e irreversível

Se a expansão for irreversível, por exemplo contra uma pressão externa nula, como a entropia é uma função de estado, temos:

$$\Delta S_{\text{sis}} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Isto quer dizer que a variação de entropia pode ser sempre calculada supondo que o processo é reversível!

Mas, se $\Delta U = 0$ e $w = 0$, então $Q = 0$, e neste caso,

$$\Delta S_{\text{ext}} = 0$$

A variação total de entropia vem então:

$$\Delta S_{\text{Univ}} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0$$

o que está de acordo com a 2ª Lei da Termodinâmica.

Variação de entropia com a variação de temperatura a pressão constante

Neste caso, a variação de entropia do sistema é dada por:

$$\Delta S_{\text{sis}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

Se a capacidade calorífica for constante no intervalo de temperaturas considerado, obtemos:

$$\Delta S_{\text{sis}} = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Analogamente a volume constante teríamos:

$$\Delta S_{sist} = C_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Variação de entropia numa transição de fases

Como exemplo consideremos a vaporização de um líquido. A vaporização ocorre à temperatura de ebulição do líquido, T_{eb} , e a pressão constante. Nessas condições, o líquido está em equilíbrio com o seu vapor (este aspecto será tratado em maior promenor no capítulo VII).

O calor necessário para passar 1 mole de líquido a 1 mole de vapor é a entalpia de vaporização. Então podemos escrever muito simplesmente:

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}}$$

Muitos líquidos apresentam $\Delta S_{vap} \approx 85 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Esta é a chamada **Regra de Trouton**. No entanto líquidos estruturados, com fortes associações moleculares, como a água, desviam-se desta regra empírica, como podemos observar na tabela seguinte:

Tabela 4.1. Entropias de vaporização de alguns líquidos.

	$\Delta S_{vap} (\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$
Benzeno	87.2
CCl_4	85.9
c-hexano	85.1
água	109.1

Entropia absoluta e 3ª Lei da Termodinâmica

A entropia absoluta de uma substância à temperatura T pode ser relacionada com a entropia à temperatura $T = 0$, medindo as capacidades caloríficas das várias fases, e as entalpias de transição de fase:

$$S^\circ(T) = S(0) + \int_0^{T_{fus}} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{eb}} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^T \frac{C_p(g)}{T} dT$$

Todas as propriedades que interveem no cálculo da entropia podem ser medidas calorimetricamente, excepto $S(0)$, a entropia à temperatura $T = 0$ K. Qual é então o valor da entropia no zero absoluto?

Para temperaturas muito próximas de zero, uma boa aproximação é a devida a **Debye**, que considerou C_p directamente proporcional a T^3 . Neste caso podemos extrapolar os valores de C_p medidos a temperaturas suficientemente baixas por:

$$C_p = a \times T^3$$

Na figura seguinte encontra-se a variação de C_p/T com a temperatura.

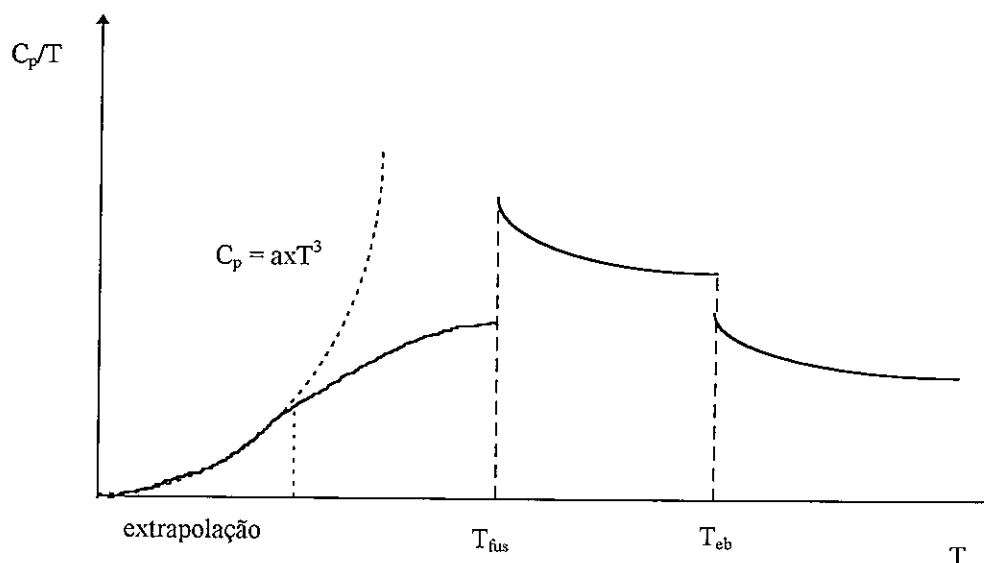


Figura 4.6. Variação da capacidade calorífica com a temperatura.

A questão agora é saber qual o valor de $S(0)$. No caso de um cristal perfeito, isto é, na ausência de qualquer desordem, a entropia deverá ser igual para qualquer substância. Isto é a base da 3ª Lei da Termodinâmica:

3ª Lei da Termodinâmica: Todos os cristais perfeitos têm a mesma entropia no zero absoluto, e o seu valor é nulo, isto é, $S(0) = 0$.

Quando uma substância está à temperatura T a sua entropia absoluta designa-se por $S^\circ(T)$. A variação de entropia padrão de uma reacção pode então escrever-se, tal como para a entalpia:

$$\Delta S^\circ = c \times S^\circ(C) + d \times S^\circ(D) - a \times S^\circ(A) - b \times S^\circ(B)$$

isto para uma reacção genérica, com todas as substâncias no seu estado padrão.