

SEGUNDA E TERCEIRA LEIS DA TERMODINÂMICA

METAS

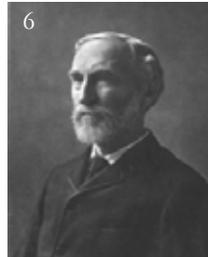
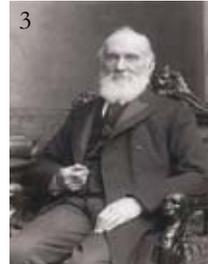
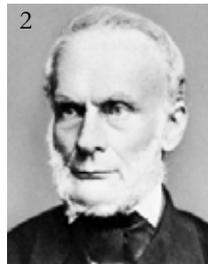
Apresentar os conceitos relacionados à segunda e terceira leis;
explicitar a origem de todas as mudanças químicas;
explicitar as bases da termodinâmica para a discussão de equilíbrio químico.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
compreender os conceitos relacionados com a segunda e terceira leis;
compreender como o conceito de entropia está relacionado com a espontaneidade;
saber prever os efeitos de mudanças na temperatura e na pressão sobre processos físicos e químicos.

PRÉ-REQUISITOS

Compreender os conceitos relacionados com a Primeira Lei da Termodinâmica.



1 - Marcellin Pierre Eugène Berthelot (1827-1907), 2 - Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822-1888), 3 - William Thomson (Lord Kelvin) (1824-1907), 4 - James Clerk Maxwell (1831-1879), 5 - Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906), Josiah Willard Gibbs (1839-1903), cientistas que contribuíram decisivamente para o aparecimento da Segunda Lei da Termodinâmica. (Fontes: 1, 3, 4, 5 e 6 - <http://pt.wikipedia.org>; 2 - <http://media-2.web.britannica.com>)

INTRODUÇÃO

Algumas coisas ocorrem naturalmente, outras não. Um gás, por exemplo, se expande até ocupar todo o volume finito que lhe é oferecido. Um corpo quente se esfria até atingir a temperatura ambiente e uma reação química avança num sentido e não no sentido inverso. Alguma característica do mundo natural determina o sentido da transformação espontânea.

Embora os instrumentos matemáticos e conceituais fornecidos pelas leis zero e primeira da termodinâmica sejam muito úteis, precisamos de outros. Há uma questão importante que essas leis não podem responder: um dado processo poderá ocorrer espontaneamente? Nas aulas anteriores não foi mencionado nada sobre a espontaneidade de processos; para isso, necessitamos de mais instrumentos que a termodinâmica pode fornecer sobre a espontaneidade. Esses instrumentos são chamados de segunda e terceira leis da termodinâmica.



Walter Hermann Nernst (1864-1941) e Max Karl Ludwig Planck (1858-1947), cientistas que contribuíram para o aparecimento da Terceira Lei da Termodinâmica.
(Fonte: <http://pt.wikipedia.org>)

A termodinâmica é organizada em torno de três fundamentos, que podem ser experimentalmente obtidos da observação da natureza. Nesta aula, vamos detalhar o segundo fundamento da termodinâmica ou segunda lei da termodinâmica para entender que processos levam um sistema químico ou físico a sistemas mais desordenados, vistos que estes ocorrem mais facilmente do que os que levam a sistemas mais organizados.

Por mais útil que seja a primeira lei da termodinâmica, veremos que ela é limitada. Existem algumas questões a que ela não pode responder. Primeiro, consideramos algumas limitações da primeira lei. Depois, introduziremos o conceito de eficiência e veremos como se aplica a dispositivos que convertem calor em trabalho (motores). A segunda lei da termodinâmica, que pode ser expressa em termos de eficiência, será introduzida neste ponto.

Nossa abordagem dos motores vai sugerir uma nova função de estado (chamada de entropia). Usando sua definição inicial como ponto de partida, deduziremos algumas equações que nos permitirão calcular as variações de entropia para vários processos. Depois de considerar uma maneira diferente de definir entropia, apresentaremos a terceira lei da termodinâmica, que torna a entropia uma função de estado na termodinâmica com características únicas. Finalmente, consideraremos as variações de entropia para reações químicas.

OS LIMITES DA PRIMEIRA LEI

Um processo químico ou físico ocorrerá espontaneamente? Um processo ocorrendo dentro de um sistema é espontâneo se a vizinhança não precisa realizar trabalho sobre o sistema para o processo ocorrer.

Por exemplo, se você derruba uma pedra da altura da cintura, a pedra cairá espontaneamente. Quando o êmbolo da válvula de uma lata de fixador de cabelo é pressionado, o gás sai espontaneamente. Quando o sódio metálico é colocado num recipiente cheio de cloro gasoso, uma reação química ocorre espontaneamente, resultando no produto cloreto de sódio.

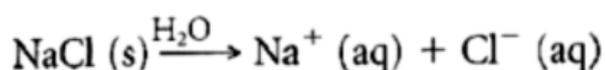
Porém, uma pedra no chão não pula até a cintura espontaneamente. O fixador de cabelo não volta espontaneamente para dentro da lata sob alta pressão, e o cloreto de sódio não volta a ser espontaneamente sódio metálico e cloro gasoso diatômico. Esses são exemplos de mudanças não espontâneas. Essas mudanças podem ser levadas a ocorrer, mediante a realização de algum tipo de trabalho. Por exemplo, o cloreto de sódio pode ser fundido e atravessado por uma corrente elétrica, gerando sódio e cloro; neste caso, estamos forçando a ocorrência de um processo não espontâneo. O processo não ocorre por si mesmo.

Como um exemplo final, considere a livre expansão adiabática, isotérmica, de um gás ideal. O processo é espontâneo, mas ocorre sem variação na energia do gás no sistema.

Como podemos prever quais processos são espontâneos? Considere os três casos citados anteriormente. Quando uma pedra cai, ela vai para uma energia potencial gravitacional mais baixa.

Quando um gás sob alta pressão vai para uma pressão mais baixa, isso ocorre com uma diminuição na energia. Quando o sódio e o cloro reagem, a reação exotérmica significa que energia está sendo liberada e todo sistema vai para uma energia mais baixa. Portanto, sugerimos o seguinte: processos espontâneos ocorrem se a energia do sistema diminui. Esta afirmação geral é universalmente aplicável a todos os processos espontâneos?

Considere o seguinte processo que é a demonstração da dissolução de cloreto de sódio em água:



A variação de entalpia para este processo é um exemplo de calor de dissolução, H_{sol} . Este processo em particular, que ocorre espontaneamente (já que a maioria dos sais de sódio são solúveis em água), tem um H_{sol} (250 C) de +3,88 kJ/mol. É um processo endotérmico, mas ocorre espontaneamente.

Considere a reação usada em uma demonstração química de laboratório:

Esta reação absorve tanta energia da vizinhança (isto é, é tão endotérmica), que pode congelar a água, formando gelo, que é o principal objetivo da demonstração. O sistema (isto é, a reação química) está aumentando sua energia, mas também é espontâneo.

A conclusão é que uma diminuição na energia de um sistema não é suficiente para prever se um processo nesse sistema será espontâneo. A maioria das mudanças espontâneas, mas não todas, são acompanhadas por uma diminuição na energia. Portanto, uma diminuição de energia em uma mudança não é suficiente para determinar se a mudança é ou não espontânea.

Infelizmente, a primeira lei da termodinâmica trata apenas de variações de energia. Mas vimos que considerar somente variações de energia é insuficiente para determinar se as mudanças no sistema são espontâneas ou não. Isso significa que a primeira lei da termodinâmica está errada? Não! Significa apenas que a primeira lei sozinha não pode tratar desta questão específica.

A termodinâmica fornece outros instrumentos com os quais se pode estudar processos em geral. A utilização desses instrumentos não apenas aumenta a aplicabilidade da termodinâmica, como também avança muito para responder à questão: esse processo é espontâneo?

O SENTIDO DA MUDANÇA ESPONTÂNEA

O que determina o sentido da mudança espontânea? Não é a energia total do sistema isolado. A primeira lei da termodinâmica afirma que a energia se conserva em qualquer processo e não podemos esquecer desta lei e afirmar que os sistemas tendem para um estado de energia mínima – na realidade a energia de um sistema isolado é constante.

Seria, talvez, a energia do próprio sistema que tende para um mínimo? Dois exemplos mostram que não deve ser esta razão da evolução. Um gás perfeito se expande espontaneamente no vácuo e nesta expansão a sua energia interna se mantém constante. Depois, se a energia de um sistema diminui, por hipótese, numa mudança espontânea, a energia das vizinhanças do sistema aumenta da mesma grandeza (pela primeira lei da termodinâmica). Então, o aumento da energia das vizinhanças é tão espontâneo quanto a diminuição da energia do sistema.

Quando ocorrem mudanças, a energia total de um sistema isolado se mantém constante, mas se redistribui de diferentes maneiras. Estará o sentido das mudanças relacionado com esta redistribuição de energia? Veremos que esta ideia é a chave do problema e que as mudanças espontâneas são sempre acompanhadas pela dispersão mais desordenada da energia.

a) A dispersão de energia

O papel da distribuição de energia pode ser ilustrado pelo fenômeno de uma bola (o sistema) que toca sobre uma superfície (as vizinhanças). Em cada pulo, a bola não sobe tão alto quanto no anterior, pois há perdas inelásticas na colisão entre a bola e a superfície (isto é, parte da energia cinética do movimento da bola se converte em energia de agitação térmica dos átomos materiais da bola e da superfície). O sentido geral da mudança espontânea leva a bola ao estado de repouso com toda a energia cinética inicial degradada no movimento térmico dos átomos da superfície (Figura 1).

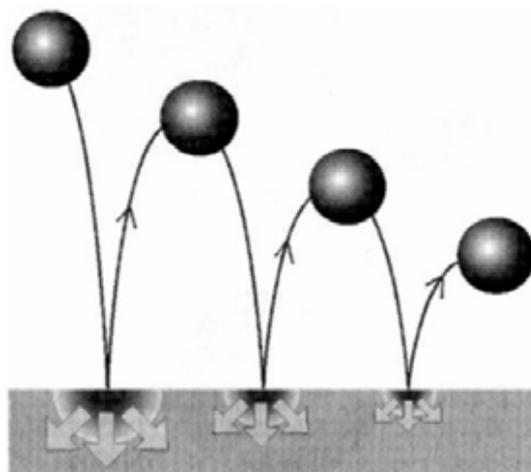


Figura 1. Ilustração do sentido para uma mudança espontânea para uma bola que toca sobre uma superfície (Fonte: Atkins, 1999).

Uma bola em repouso sobre uma superfície quente jamais principia, espontaneamente, a pular sobre ela. Para isto ocorrer seria necessária uma sequência muito especial de fenômenos. Em primeiro lugar, parte do movimento térmico dos átomos da superfície teria que se acumular num único corpo, pequeno, a bola. Este acúmulo exigiria a localização espontânea da energia de vibração de milhares de átomos ou partículas da superfície nas vibrações dos átomos, em número muito menor, que constituem a bola. Além disso, em contraste com o movimento térmico, que é desordenado, os átomos da bola teriam que se deslocarem todos na mesma direção e no mesmo sentido para que a bola pudesse subir no ar. A localização de movimentos caóticos num único movimento ordenado é tão improvável que podemos afastá-lo como praticamente impossível.

Aparentemente achamos a sinalização do sentido da mudança espontânea: é a mudança que leva a uma dispersão caótica maior da energia total do sistema isolado. É este o sentido da mudança na bola que quica sobre uma superfície, pois a energia cinética se dissipa como movimento térmico dos átomos da superfície. O processo inverso não é espontâneo, pois é muito improvável que a distribuição caótica da energia se organize na energia localizada de um movimento. Um gás não se contrai espontaneamente, se não o movimento caótico da suas moléculas teria que levá-las todas para a mesma região do vaso; a mudança oposta, a expansão espontânea, é uma consequência natural do aumento da desordem. Um corpo não fica espontaneamente mais quente do que as suas vizinhanças, pois é muito pouco provável que a interação dos átomos que vibram nas vizinhanças do corpo leve a um acúmulo de excesso de movimento térmico caótico nos átomos do corpo. A mudança oposta, a dispersão da energia do corpo nas vizinhanças como movimento térmico, é consequência natural do caos.

Pode parecer estranho que a passagem para a desordem possa explicar a formação de substâncias muito ordenadas como os cristais ou as proteínas. Veremos, porém, que as estruturas organizadas só podem se formar quando a energia e a matéria se dispersam. Veremos, na realidade, que é a passagem para os estados mais desordenados que explica as mudanças em todas as suas formas.

ENTROPIA E A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

A primeira lei da termodinâmica levou à introdução da função energia interna, U . A energia interna é uma função de estado que nos permite afirmar se uma certa transformação é ou não possível: somente as transformações que mantêm constante a energia interna de um sistema isolado são transformações possíveis. A lei que identifica o sentido da mudança espontânea, a segunda lei da termodinâmica, também se exprime em termos de uma

função de estado, a entropia, S . Veremos que a entropia (que definiremos daqui a pouco, mas que é uma medida da desordem molecular de um sistema) nos permite dizer se um certo estado é acessível a partir de outro por meio de uma transformação espontânea. A primeira lei aproveita-se da energia para identificar as mudanças permitidas; a segunda lei usa a entropia para identificar as mudanças espontâneas entre as mudanças permitidas.

A segunda lei da termodinâmica pode enunciar-se em termos da entropia:

A entropia de um sistema isolado aumenta numa mudança espontânea:

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0 \quad (1)$$

onde S_{tot} é a entropia do sistema e das suas vizinhanças. Os processos termodinamicamente irreversíveis (como o resfriamento de um corpo até a temperatura ambiente ou a expansão livre de um gás) são processos espontâneos e são acompanhados por um aumento da entropia.

a) A Definição Termodinâmica da Entropia

A definição termodinâmica da entropia centraliza-se na variação de entropia dS que ocorre em consequência de uma mudança física ou química (em geral, como o resultado de um “processo”). A definição é provocada pela ideia de que a modificação da dispersão da energia, da sua distribuição em maneira desordenada, depende da quantidade de calor envolvida no processo. Como vimos, o calor proporciona aumento do movimento caótico das partículas das vizinhanças do sistema. O trabalho, que propicia o movimento ordenado dos átomos das vizinhanças, não altera o grau de desordem e não contribui para alterar a entropia.

Definimos entropia, S , como uma nova função de estado termodinâmica. A mudança infinitesimal na entropia, dS , é definida como:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (2)$$

Onde “rev” na mudança infinitesimal do calor, dq , indica que deve ser o valor envolvido em um processo reversível. A temperatura, T , deve ser em kelvins. Integrando a equação acima (2), obtemos:

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (3)$$

Onde S é a variação de entropia para um dado processo. Para um processo isotérmico, reversível, a temperatura pode ser colocada fora da integral, e esta pode ser facilmente avaliada:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int dq_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (4)$$

A equação 4 demonstra que a entropia tem unidades de J/K. Estas podem parecer pouco comuns, mas são as corretas. Também é preciso ter em mente que a quantidade de calor para um processo depende de quantidade

de matéria, em gramas ou mols. Assim, às vezes, a unidade de entropia se torna J/mol K. O exemplo 1 mostra como incluir a quantidade na unidade.

As moléculas num sistema em temperatura elevada estão muito desorganizadas, seja em termos das localizações espaciais, seja em termos da ocupação dos estados permitidos de energia de translação, de rotação ou de vibração. Uma pequena transferência adicional de calor provocará desordem adicional relativamente pequena, como um espirro numa rua movimentada, praticamente imperceptível. Em contraste, as moléculas num sistema a baixa temperatura têm acesso a estados de energia muito menos numerosos (em $T = 0$ somente o estado fundamental, de energia mais baixa de todos, é acessível) e a mesma quantidade de calor terá efeito marcante sobre a desordem, como um espirro numa biblioteca silenciosa, marcadamente escandaloso. Então, a variação de entropia quando uma certa quantidade de calor é transferida para um corpo será maior se o corpo estiver frio e menor se estiver quente. Estas considerações sugerem que a variação de entropia seja inversamente proporcional à temperatura em que a transferência de calor ocorre, como diz a equação 2.

Exemplo 1: Qual a variação de entropia quando 1,00 g de benzeno ferve reversivelmente no seu ponto de ebulição a 80,10C e uma pressão constante de 1,00 atm? O calor de vaporização do benzeno é 395 J/g.

Resposta: Uma vez que o processo ocorre a pressão constante, ΔH_{vap} é igual ao calor, q , para o processo.

Já que a vaporização é um processo endotérmico (isto é, a energia é absorvida), o valor para o calor é positivo. Finalmente, 80,10C é igual a 353,2K. Usando a equação 4 temos:

$$\Delta S = \frac{+395 J}{353,2 K} = +1,12 J / K$$

Para 1g de benzeno. Para que isso represente a variação de entropia para 1 g de benzeno, podemos também escrever este ΔS como +1,12 J/gK. A entropia do sistema (o benzeno) neste exemplo está aumentando.

A definição da equação 2 pode ser aproveitada para a formulação da expressão da variação de entropia das vizinhanças, S_{viz} . Imaginemos uma transferência infinitesimal de calor para as vizinhanças, ΔQ_{viz} . Pode-se imaginar que as vizinhanças sejam um reservatório de volume constante, de modo que o calor trocado pode igualar-se à variação de energia interna, ΔU_{viz} . A energia interna é uma função de estado e ΔU_{viz} é uma diferencial exata. Como vimos, isto quer dizer que dU_{viz} é independente da forma pela qual se modifica a energia interna e, em especial, é independente de o processo ser ou não reversível.

As mesmas observações se fazem, portanto, sobre dq_{viz} que é igual a ΔU_{viz} . Assim, podemos modificar a definição de variação da equação 2 e escrever:

$$dS_{viz} = \frac{dq_{viz,rev}}{T_{viz}} = \frac{dq_{viz}}{T_{viz}} \quad (5)$$

Além disso, como a temperatura das vizinhanças é constante, qualquer que seja o processo, teremos para uma mudança finita:

$$\Delta S_{viz} = \frac{q_{viz}}{T} \quad (6)$$

Isto é, independentemente da mudança provocada no sistema, a variação de entropia das vizinhanças pode ser calculada pelo quociente entre a quantidade de calor trocada e a temperatura em que se realiza esta troca.

A equação 6 mostra que é bastante simples calcular a variação da entropia das vizinhanças em qualquer processo. Por exemplo, para uma transformação adiabática, $Q_{viz} = 0$ de modo que

$$\Delta S_{viz} = 0 \quad (7)$$

Esta expressão está correta qualquer que seja a mudança ocorrida, reversível ou irreversível, desde que não se formem pontos quentes nas vizinhanças; isto é, desde que as vizinhanças permaneçam internamente em equilíbrio. Se forem formados pontos quentes, a energia localizada pode se dispersar espontaneamente e gerar mais entropia.

Exemplo 2: Para calcular a variação de entropia das vizinhanças quando se formam 1,00 mol de H₂O(l) a partir dos seus elementos, nas condições-padrão, a 298 K, aproveitamos a informação da tabela 2.6, $H_o = -286$ kJ. O calor libertado passa para as vizinhanças que, se estivessem a pressão constante nos permitiam escrever $q_{viz} = +286$ kJ e então

$$\Delta S_{viz} = \frac{2,86 \times 10^5 J}{298 K} = +959 J K^{-1}$$

A reação, muito exotérmica, provoca elevação da entropia das vizinhanças do sistema reacional graças a calor libertado.

b) Ciclo de Carnot e Eficiência

Em 1824, um engenheiro militar francês chamado Nicolas Leonard Sadi Carnot publicou um artigo que acabou tendo um papel importante (embora indiretamente) no desenvolvimento da termodinâmica, embora tenha sido ignorado na época. A primeira lei da termodinâmica ainda não havia sido estabelecida, e o calor ainda era pensado como “calórico”. Somente em 1848 Lord Kelvin chamou a atenção do mundo científico para o trabalho de Carnot (16 anos após a sua morte prematura aos 36 anos).

Porém, o artigo introduziu um conceito duradouro, a definição do ciclo de Carnot.

Carnot estava interessado em compreender a capacidade das máquinas a vapor de realizar trabalho (já conhecidas naquela época há quase um século). Aparentemente, ele foi o primeiro a compreender que há uma relação entre a eficiência de uma máquina a vapor e as temperaturas envolvidas no processo. A Figura 2 mostra um diagrama moderno de como Carnot definiu uma máquina térmica. Carnot imaginou cada máquina térmica como um dispositivo que recebe calor, q_{entra} , de um reservatório, a temperatura elevada. O dispositivo realiza um trabalho, w , sobre a vizinhança, deposita o calor restante em um reservatório a temperatura mais baixa. A máquina, portanto, está emitindo calor, q_{sai} , para um reservatório de baixa temperatura. Apesar das máquinas ou motores de hoje serem muito diferentes daquelas do tempo de Carnot, todo dispositivo que temos para realizar trabalho pode ser descrito segundo esse modelo.

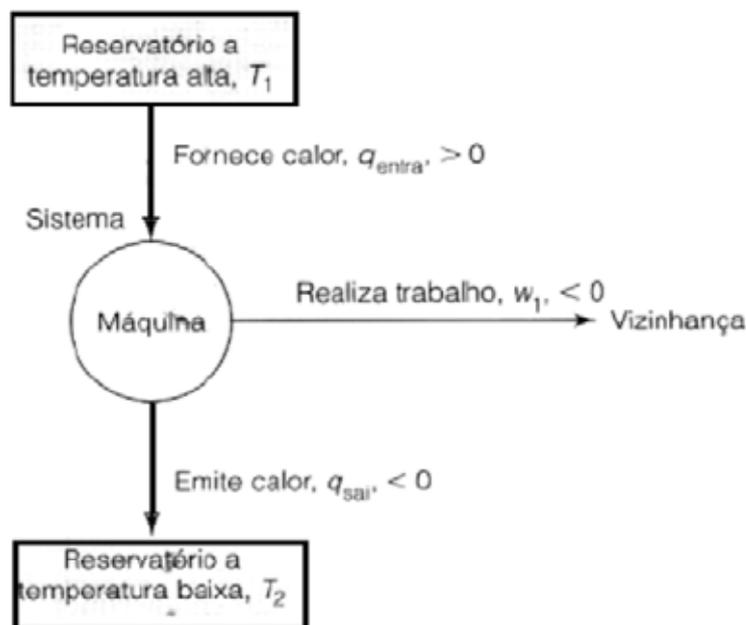


Figura 2. Ilustração de um diagrama do tipo de máquina de Carnot (Fonte: Ball, 2005).

Carnot continuou definindo as etapas de operação de uma máquina de modo que ela pudesse atingir a máxima eficiência. O conjunto dessas etapas, chamado de ciclo de Carnot, representa o modo mais eficiente conhecido de se obter trabalho a partir do calor, à medida que a energia vai de um reservatório de alta temperatura para um reservatório de baixa temperatura. A máquina em si é definida como o sistema, e um esquema do ciclo é mostrado na Figura 3. As etapas de um ciclo de Carnot, para um sistema gasoso ideal, são:

1. Expansão isotérmica reversível. Para isso ocorrer, calor deve ser absorvido do reservatório a alta temperatura. Definiremos esta quantidade de calor como q_1 (chamada de q_{entra} na Figura 2), e a quantidade de trabalho realizado pelo sistema como w_1 .

2. Expansão adiabática reversível. Nesta etapa, $q = 0$, mas como é uma expansão, a máquina realiza trabalho. Este trabalho é definido como w_2 .
3. Compreensão isotérmica reversível. Para que esta etapa seja isotérmica, calor deve sair do sistema, indo para o reservatório de baixa temperatura. Será chamado de q_3 (que é q_{sai} na Figura 2) A quantidade de trabalho nesta etapa2 será chamada de w_3 .
4. Compreensão adiabática reversível. O sistema (isto é, a máquina) volta às suas condições originais.

Nesta etapa, q é novamente 0, e o trabalho é feito sobre o sistema. Esta quantidade de trabalho é feita sobre o sistema. Esta quantidade de trabalho é chamada de w_4 .

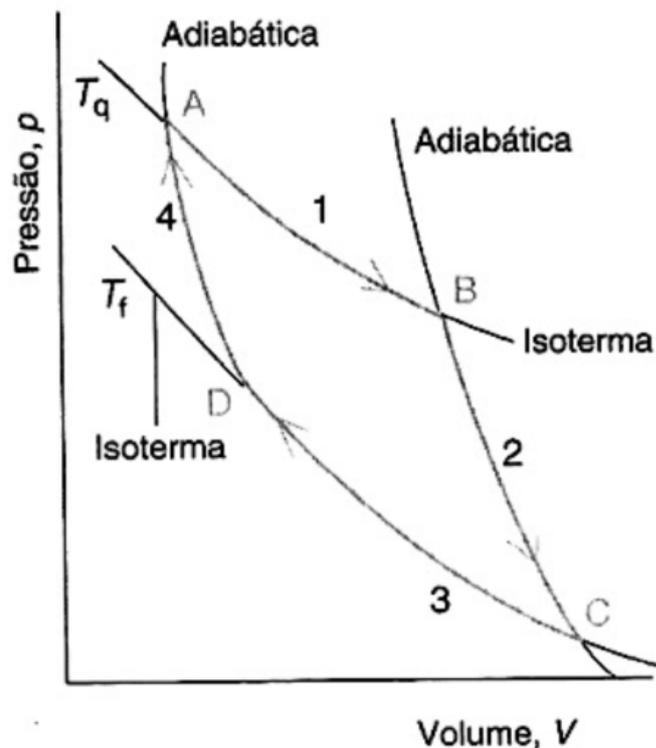


Figura 3. Uma representação do ciclo de Carnot (Fonte: Atkins, 1999).

Como o sistema voltou às condições originais, pela definição de função de estado, $\Delta U = 0$ para todo o processo. Pela primeira lei da termodinâmica,

$$\Delta U = 0 = q_1 + w_1 + w_2 + q_3 + w_3 + w_4 \quad (8)$$

Uma outra maneira de escrever isto é considerando todo o trabalho resultante do ciclo, bem como todo o fluxo de calor no ciclo:

$$w_{\text{ciclo}} = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$$

$$q_{\text{ciclo}} = q_1 + q_3$$

(9 e 10)

Definimos agora eficiência, e , como o valor negativo da relação entre o trabalho resultante do ciclo e o calor que vem do reservatório de alta temperatura:

$$e = -\frac{w_{\text{ciclo}}}{q_1} \quad (12)$$

Eficiência é, então, uma medida de quanto do calor absorvido pela máquina está sendo convertido em trabalho. O sinal negativo torna a eficiência positiva, porque o trabalho realizado pelo sistema tem um valor negativo, mas o calor que entra tem um valor positivo. Podemos eliminar o sinal negativo substituindo w_{ciclo} por q_{ciclo} (a partir da Equação 13):

$$e = \frac{q_{\text{ciclo}}}{q_1} = \frac{q_1 + q_3}{q_1} = 1 + \frac{q_3}{q_1} \quad (13)$$

Uma vez que q_1 é o calor entrando no sistema, ele é positivo. E se q_3 é o calor saindo do sistema (para o reservatório de baixa temperatura na Figura 1), ele é negativo. Portanto, a fração q_3/q_1 será negativa. Além disso, pode-se argumentar que o calor que sai da máquina nunca será maior do que o calor que entra na máquina. Isso violaria a primeira lei da termodinâmica, que afirma que energia não pode ser criada. Portanto, a grandeza $|q_3/q_1|$ nunca será maior do que 1, mas sempre menor ou (se nenhum trabalho é realizado) igual a 1. Combinando todas essas afirmações, concluímos que:

A eficiência de uma máquina estará sempre entre 0 e 1.

Há um outro modo de definir eficiência em termos das temperaturas dos reservatórios de alta e baixa temperatura. Para as etapas 1 e 3, isotérmicas, a variação de energia interna é zero, porque $(\partial U/\partial V)_T = 0$. Portanto, $q = -w$ para as etapas 1 e 3. A partir da equação para um gás ideal,

$$w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (14)$$

Para um processo isotérmico, reversível, os calores nas etapas 1 e 3 são:

$$q_1 = -w_1 = nRT_{\text{alta}} \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (15)$$

$$q_3 = -w_3 = nRT_{\text{baixa}} \ln \frac{V_D}{V_C} \quad (16)$$

As designações A, B, C e D para volume representam os pontos iniciais e finais de cada etapa, como mostra a Figura 2. T_{alta} e T_{baixa} são as temperaturas dos reservatórios de alta e baixa temperaturas, respectivamente. Para as etapas adiabáticas 2 e 4, podemos obter:

$$\left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{2/3} = \frac{T_{\text{baixa}}}{T_{\text{alta}}}$$

$$\left(\frac{V_A}{V_D}\right)^{2/3} = \frac{T_{\text{baixa}}}{T_{\text{alta}}} \quad (17 \text{ e } 18)$$

Igualando as duas relações de volume, pois ambas são iguais a $T_{\text{alta}}/T_{\text{baixa}}$:

$$\left(\frac{V_A}{V_D}\right)^{2/3} = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{2/3} \quad (19)$$

Elevando os dois lados à potência 3/2 e rearranjando, temos

$$\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = \left(\frac{V_D}{V_C}\right) \quad (20)$$

Substituindo V_D/V_C na Equação 16, obtemos uma expressão para q_3 em termos dos volumes V_A e V_B :

$$q_3 = nRT_{\text{baixa}} \ln \frac{V_A}{V_B} = -nRT_{\text{baixa}} \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (21)$$

Podemos dividir a Equação 21 pela 15 para obter uma nova expressão para a relação q_3/q_1 :

$$\frac{q_3}{q_1} = \frac{nRT_{\text{baixa}} \ln \frac{V_B}{V_A}}{-nRT_{\text{alta}} \ln \frac{V_B}{V_A}} = -\frac{T_{\text{baixa}}}{T_{\text{alta}}} \quad (22)$$

Substituindo na Equação 13, obtemos uma equação para a eficiência em termos das temperaturas:

$$e = 1 - \frac{T_{\text{baixa}}}{T_{\text{alta}}} \quad (23)$$

A Equação 23 tem algumas interpretações interessantes. Primeiro, a eficiência de uma máquina está simplesmente ligada à relação entre os reservatórios de baixa e alta temperatura. Quanto menor essa relação, mais eficiente é a máquina. Assim, altas eficiências são favorecidas para valores de T_{alta} grandes e de T_{baixa} pequenos. Segundo, a Equação 23 nos permite descrever uma escala termodinâmica de temperatura. É uma

escala para a qual $T = 0$ quando a eficiência do ciclo de Carnot é igual a 1, e não no comportamento dos gases ideais.

Finalmente, a menos que a temperatura do reservatório a baixa temperatura seja zero absoluto, a eficiência de uma máquina nunca será 1; será sempre menor do que 1. Uma vez que se pode demonstrar que o zero absoluto é fisicamente inalcançável para um objeto macroscópico, temos mais uma afirmação:

Nenhuma máquina pode ser 100% eficiente.

Quando se generaliza, considerando cada processo como algum tipo de máquina ou motor, a afirmação se torna

Nenhum processo é 100% eficiente.

São fatos como esse que impedem a existência de máquinas ou motores de modo perpétuo, que seriam dispositivos criados com o propósito de se ter uma eficiência maior do que 1 (isto é, $>100\%$), produzindo mais trabalho para fora do que recebendo energia. Os estudos de Carnot sobre as máquinas a vapor ajudaram a estabelecer tais afirmações.

As duas definições de eficiência podem ser combinadas:

$$\begin{aligned}
 1 + \frac{q_3}{q_1} &= 1 - \frac{T_{\text{baixa}}}{T_{\text{alta}}} \\
 \frac{q_3}{q_1} &= - \frac{T_{\text{baixa}}}{T_{\text{alta}}} \\
 \frac{q_3}{q_1} + \frac{T_{\text{baixa}}}{T_{\text{alta}}} &= 0 \\
 \frac{q_3}{T_{\text{baixa}}} + \frac{q_1}{T_{\text{alta}}} &= 0
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

Observe que q_3 é o calor que vai para o reservatório a baixa temperatura, enquanto q_1 é calor que vem do reservatório a alta temperatura. Cada fração contém, portanto, calores e temperaturas de partes do universo em considerações. Note que a Equação 24 inclui todos os calores do ciclo de Carnot. É interessante o fato de que estes calores, divididos pelas temperaturas absolutas dos reservatórios envolvidos, somam exatamente zero. Lembre-se de que o ciclo começa e acaba com o sistema nas mesmas condições. Mas mudanças nas funções de estado são ditadas somente pelas condições do sistema, não pelo caminho que levou o sistema até essas condições. Se um sistema começa e para nas mesmas condições, as mudanças totais nas funções de estado são

exatamente zero. A Equação 24 sugere que para mudanças reversíveis qualquer relação entre calor e temperatura absoluta é uma função de estado.

Pode-se definir outros processos cíclicos, com diferentes etapas ou condições. Sabe-se, porém, que nenhum processo conhecido é mais eficiente do que um ciclo de Carnot, que é definido em termos de etapas reversíveis. Isso significa que qualquer transformação irreversível é uma conversão menos eficiente de calor em trabalho do que uma transformação reversível. Assim, para qualquer processo arbitrário:

$$e_{\text{arb}} \leq e_{\text{Carnot}}$$

Onde e_{arb} é a eficiência de um ciclo arbitrário e e_{Carnot} é a eficiência de um ciclo de Carnot. Se o processo arbitrário é um ciclo do tipo de Carnot, então a parte “igual” do sinal se aplica. Se o ciclo é irreversível, a parte “menor que” do sinal se aplica. Substituindo a eficiência, de acordo com a Equação 13:

$$1 + \frac{q_{\text{sai, arb}}}{q_{\text{entra, arb}}} \leq 1 + \frac{q_{3, \text{Carnot}}}{q_{1, \text{Carnot}}}$$

$$\frac{q_{\text{sai, arb}}}{q_{\text{entra, arb}}} \leq \frac{q_{3, \text{Carnot}}}{q_{1, \text{Carnot}}}$$

onde os 1s foram cancelados. A fração no lado direito é igual a $-T_{\text{baixa}}/T_{\text{alta}}$ como foi demonstrado anteriormente. Substituindo:

$$\frac{q_{\text{sai, arb}}}{q_{\text{entra, arb}}} \leq - \frac{T_{\text{baixa}}}{T_{\text{alta}}}$$

e rearranjando:

$$\frac{q_{\text{sai, arb}}}{q_{\text{entra, arb}}} + \frac{T_{\text{baixa}}}{T_{\text{alta}}} \leq 0$$

Esta equação pode ser rearranjada para reunir as variáveis calor e temperatura que estão associadas aos dois reservatórios nas mesmas frações (isto é, q_{entra} com T_{alta} e q_{sai} com T_{baixa}). Também é conveniente rotular de novo as temperaturas e/ou os calores para enfatizar quais as etapas do ciclo de Carnot que estão envolvidas. Finalmente, abandonaremos a designação “arb”. A expressão acima é, então, simplificada para

$$\frac{q_3}{T_3} + \frac{q_1}{T_1} \leq 0$$

Para um ciclo completo de muitas etapas, podemos escrever a seguinte somatória:

$$\sum_{\text{todas etapas}} \frac{q_{\text{etapa}}}{T_{\text{etapa}}} \leq 0$$

À medida que cada etapa fica cada vez menor, o sinal da somatória pode ser substituído por um sinal de integral, e a expressão acima fica

$$\int \frac{dq}{T} \leq 0 \quad (25)$$

para qualquer ciclo completo. A Equação 25 é uma maneira de enunciar o chamado teorema de Clausius, (em homenagem ao físico Rudolf Emmanuel Clausius, que primeiro demonstrou esta relação, em 1865).

Considere, agora, o processo em duas etapas em que uma etapa irreversível leva o sistema do conjunto de condições 1 para o conjunto de condições 2 e, em seguida, uma etapa reversível o leva de novo às condições iniciais. Como função de estado, a soma das etapas é igual à mudança total para todo o processo. Mas de acordo com a Equação 25, o valor da integral total deve ser menor do que zero.

Separando a integral em duas partes:

$$\int_1^2 \frac{dq_{\text{irrev}}}{T} + \int_2^1 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} < 0$$

A expressão dentro da segunda integral é, pela definição na Equação 2, dS . Se invertermos os limites na segunda integral (de modo que os dois termos se refiram ao mesmo processo indo na mesma direção, e não na oposta), ela se torna $-dS$. Portanto, temos:

$$\int_1^2 \frac{dq_{\text{irrev}}}{T} + \int_1^2 (-dS) < 0$$

$$\int_1^2 \frac{dq_{\text{irrev}}}{T} - \int_1^2 dS < 0$$

A integral de dS é S , então para esta etapa temos

$$\int_1^2 \frac{dq_{\text{irrev}}}{T} - \Delta S < 0$$

$$\int_1^2 \frac{dq_{\text{irrev}}}{T} < \Delta S$$

Invertendo e generalizando para todas as etapas, simplesmente removemos os limites específicos:

$$\Delta S > \int \frac{dq_{\text{irrev}}}{T} \quad (26)$$

Se quisermos manter em termos de mudanças infinitesimais (isto é, sem os sinais de integral), bem como incluir a definição original de dS da Equação 2, teremos:

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad (27)$$

onde novamente a igualdade se aplica aos processos reversíveis, e a desigualdade se aplica aos processos irreversíveis.

Mas considere que um processo espontâneo é um processo irreversível. Processos espontâneos ocorrerão se puderem. Com isto em mente, temos as seguintes generalizações:

$$dS > \frac{dq}{T} \quad \text{para processos irreversíveis, espontâneos}$$

$$dS = \frac{dq}{T} \quad \text{para processos reversíveis}$$

A Equação 27 também implica que

$$dS < \frac{dq}{T} \quad \text{não é permitido}$$

Esta última afirmação é particularmente importante: a variação infinitesimal de S não será menor do que dq/T . Pode ser igual ou maior do que dq/T , mas não será menor.

Considere, agora, a seguinte descrição. Um processo ocorre em um sistema isolado. Sob que condições ocorrerá o processo? Se o sistema estiver realmente isolado (não há transferência de energia ou matéria entre o sistema e a vizinhança), o processo é adiabático, uma vez que o isolamento significa que $q = 0$, e por extensão, $dq = 0$. Portanto, podemos mudar as afirmações acima para:

$dS > 0$ se o processo é irreversível e espontâneo

$dS = 0$ se o processo é reversível

$dS < 0$ não é permitido para um processo em um sistema isolado

Reunimos conceitualmente estas três afirmações em uma única, que é a segunda lei da termodinâmica:

A segunda lei da termodinâmica:

se ocorrer uma transformação espontânea em um sistema isolado, ela ocorre com um aumento concomitante da entropia do sistema.

Se ocorrer uma transformação espontânea, a entropia é a única força propulsora dessa mudança, uma vez que q e w são zero (portanto, U é zero) nas condições mencionadas.

c) Um pouco mais sobre Entropia

No Exemplo 1, calculamos a variação de entropia para um processo isotérmico. E se o processo não fosse isotérmico? Para uma dada massa

$$dq = C dT$$

onde C é a capacidade calorífica. Podemos substituir dq para uma variação infinitesimal de entropia:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{C dT}{T}$$

e então integrar:

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{C dT}{T} = C \int \frac{dT}{T} = C \ln T \Big|_{T_i}^{T_f}$$

para uma capacidade calorífica constante. Calculando dentro dos limites de temperatura e usando as propriedades dos logaritmos:

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (28)$$

Para n mols, esta equação se torna $\Delta S = nC \ln (T_f/T_i)$ e C terá unidades de J/mol.K. Uma vez que C tem unidades de J/g.K, necessitamos da massa do sistema. Se a capacidade calorífica não for constante durante a variação de

temperatura especificada, a expressão para C dependente de temperatura deve ser incluída explicitamente dentro da integral, e a função deve ser avaliada termo a termo.

Felizmente, a maioria das expressões para a capacidade calorífica são simples séries de potência em T , cujas integrais são fáceis de avaliar termo a termo.

Não há subscritos V ou p na capacidade calorífica na Equação 28. Ela depende das condições do processo. Se o processo ocorre sob condições de volume constante, deve-se usar C_v . Se o processo ocorre sob condições de pressão constante, deve-se usar C_p . Geralmente, a escolha é determinada pelo processo em particular.

Considere agora processos em fase gasosa. O que aconteceria se a temperatura fosse constante, mas a pressão e volume mudassem? Se o gás é ideal, ΔU para o processo é exatamente zero, assim $dq = -dw = +p dV$. Substituindo, dq , na equação abaixo, temos:

$$dS = \frac{dq}{T} = \frac{p dV}{T}$$

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{p dV}{T}$$

Nesse ponto, podemos substituir p ou dV usando a lei do gás ideal. Se substituirmos p em termos de V (isto é, $p = nRT/V$):

$$\Delta S = \int \frac{nRT dV}{VT} = \int \frac{nR dV}{V} = nR \int \frac{dV}{V} \quad (29)$$

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

Similarmente, para uma mudança na pressão, se obtém:

$$\Delta S = -nR \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (30)$$

Uma vez que a entropia é uma função de estado, a variação de entropia é determinada pelas condições do sistema, não pelo modo como o sistema chegou a essas condições. Portanto, qualquer processo pode geralmente ser dividido em etapas menores, a entropia de cada etapa pode ser avaliada usando o crescente número de expressões para S , e o S para todo o processo é a combinação de todos os S das etapas individuais.

Considere o sistema ilustrado na Figura 3a. Um recipiente é dividido em dois sistemas com volumes V_1 e V_2 , mas com a mesma pressão p e a mesma temperatura absoluta T . Os números de mols dos dois gases ideais, um no lado 1 e outro no lado 2, são n_1 e n_2 , respectivamente. Uma barreira separa os dois lados. Admitiremos que os sistemas estão isolados da vizinhança, de modo que q é zero para a transformação que irá ocorrer (isto é, ela é adiabática).

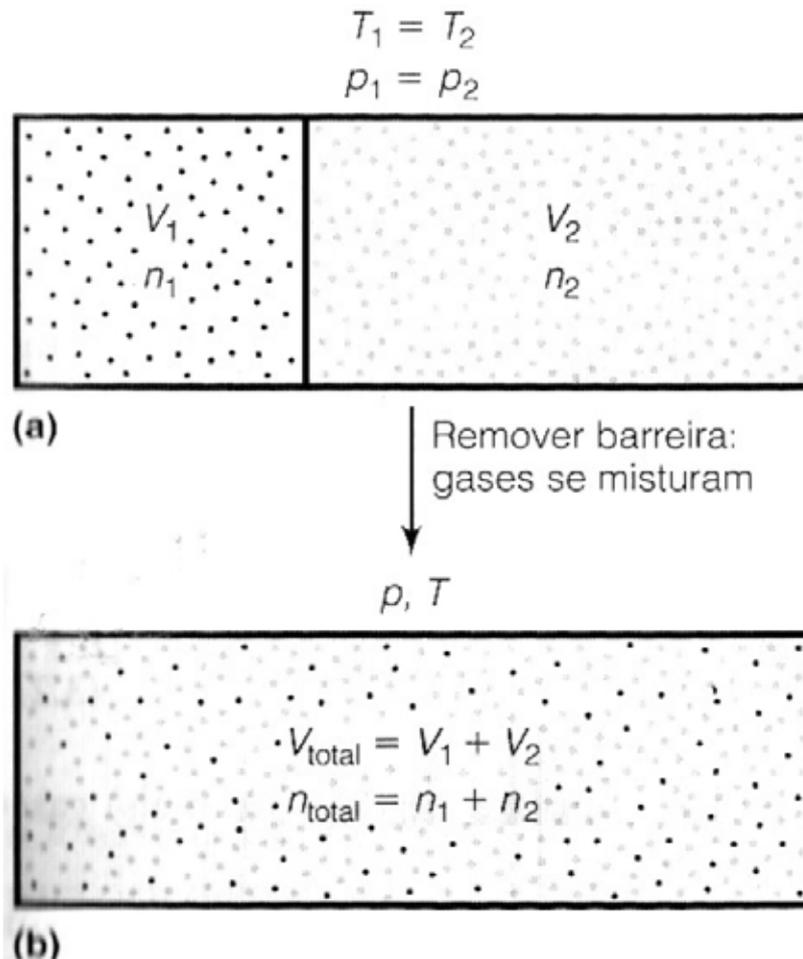


Figura 3. Mistura adiabática de dois gases (Fonte: Ball, 2005).

Em algum momento a barreira é removida, mas mantendo a mesma pressão e temperatura. Uma vez que o processo é adiabático, $q = 0$. Já que a temperatura é constante, $U = 0$. Portanto, $w = 0$. Porém, os dois gases se misturam de modo que nosso sistema final se parece com a Figura 4b: dois gases misturados ocupando o mesmo volume. (Isto está de acordo com nosso conhecimento convencional do comportamento dos gases: eles se expandem para preencher seu recipiente). Já que não há variação de energia para causar a mistura, então deve ser a entropia que está causando o processo.

A entropia é uma função de estado, então a variação de entropia é

independente do caminho. Considere que o processo de mistura pode ser dividido em duas etapas individuais, conforme ilustra a Figura 4. Uma etapa consiste na expansão do gás 1 de V_1 para V_{total} , e a outra etapa, na expansão do gás 2 de V_2 para V_{total} . Usando S_1 e S_2 para representar as variações de entropia para as duas etapas, temos

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_{\text{total}}}{V_1}$$

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_{\text{total}}}{V_2}$$

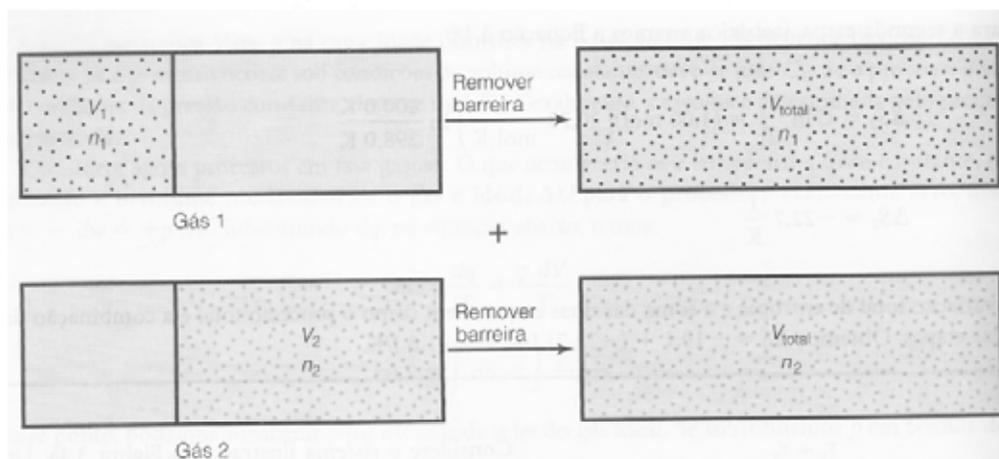


Figura 4. Mistura adiabática de dois gases em etapas (Fonte: Ball, 2005).

Uma vez que V_{total} é maior do que V_1 ou V_2 (porque ambos os gases estão se expandindo), os logaritmos das frações de volume serão sempre positivos. A constante da lei do gás ideal é sempre positiva, e o número de mols de cada gás também é positivo. Conseqüentemente, as variações de entropia para as duas serão positivas, e a combinação dos dois componentes para se obter ΔS para o processo de mistura

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad (31)$$

será sempre positiva. Portanto, pela segunda lei da termodinâmica, a mistura de dois (ou mais) gases, se ocorrer em um sistema isolado, é sempre um processo espontâneo.

Há uma outra maneira de generalizar a Equação 31. Se duas ou mais amostras de gás têm a mesma pressão e a mesma temperatura, então seus volumes são diretamente proporcionais ao número de mols do gás presente.

A fração molar do gás i , x_i , é definida como a relação do número de mols do gás i , n_i , pelo número total de mols dos gases n_{total} :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} \quad (32)$$

Pode-se demonstrar que

$$\frac{V_i}{V_{\text{total}}} = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} = x_i$$

de modo que a expressão para a entropia total pode ser expressa como

$$\Delta S = (-n_1 R \ln x_1) + (-n_2 R \ln x_2)$$

Os sinais negativos são introduzidos porque para substituir a fração molar na expressão, temos que tomar a recíproca da fração de volume. Para um número qualquer de gases que se misturam:

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \cdot \sum_{i=1}^{\text{n}^\circ \text{ de gases}} n_i \ln x_i \quad (33)$$

onde $\Delta_{\text{mix}} S$ se refere à entropia da mistura. Uma vez que x_i é sempre menor do que 1 (para dois ou mais componentes), o seu logaritmo é sempre negativo. Assim, o sinal negativo como parte da Equação 33 significa que a entropia de mistura é sempre uma soma de termos positivos e, portanto, $\Delta_{\text{mix}} S$ é sempre positivo.

TERCEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

A discussão anterior sobre entropia de mistura nos trouxe a ideia geral de ordem, relacionada à entropia. Dois gases puros, um de cada lado de uma barreira, formam um arranjo mais ao acaso e menos ordenado. Assim, esse sistema vai espontaneamente de um sistema mais ordenado para um sistema menos ordenado.

Na última metade dos anos de 1800, o físico austríaco Ludwig Edward Boltzmann começou a aplicar a estatística no estudo do comportamento da matéria, especialmente gases. Assim fazendo, Boltzmann pôde elaborar uma definição diferente de entropia. Considere um sistema formado por moléculas de gás, todas com a mesma identidade química. O sistema pode ser dividido em micro sistemas menores, cujos estados individuais contribuem estatisticamente para o estado global do sistema. Para qualquer

número de microssistemas em particular, existe um certo número de maneiras de distribuir as moléculas pelo microssistemas. Se a distribuição mais provável tem Ω diferentes maneiras de arranjar as partículas, de acordo com Boltzmann, a entropia absoluta S do sistema é proporcional ao logaritmo natural do número de combinações possíveis:

$$S \propto \ln \Omega$$

Para transformar essa proporcionalidade em igualdade, é necessário multiplicá-la por uma constante de proporcionalidade:

$$S = k \ln \Omega \quad (34)$$

onde k é conhecida como constante de Boltzmann.

Há duas consequências importantes da Equação 34. A primeira é que entropia absoluta pode ser calculada. Portanto, entropia é a única entre as funções de estado cujos valores absolutos podem ser determinados. Assim, nas tabelas de funções termodinâmicas aparecem valores de ΔU , ΔH e de S , e não de ΔS . Assim, os valores de entropia que aparecem nas tabelas para os elementos no estado-padrão, são diferentes de zero porque são entropias absolutas, e não entropias de reações de formação com ΔV e ΔS .

As variações de entropia, ΔS , podem ser determinadas a partir de entropias absolutas. Resumindo, a Equação 34, de Boltzmann, indica que podemos determinar valores absolutos para a entropia.

A segunda consequência da Equação 34 é intrigante. Considere um sistema em que todas as espécies componentes (átomos e moléculas) estejam em um único estado. Uma maneira de ilustrar isso é assumindo que o sistema é um cristal perfeito (átomos e moléculas perfeitamente organizados), o que implica ordem perfeita. Nesse caso, Ω (o número possível de combinações de condições para esse arranjo) deve ser 1, o logaritmo de Ω seria zero e, portanto, S seria zero. Parece improvável que essa situação possa ocorrer em condições normais.

Porém, a ciência é capaz de impor as condições desejadas para sistemas em estudo. As propriedades da matéria, a temperaturas extremamente baixas, foram investigadas no fim do século XIX e início do século XX. Como as propriedades termodinâmicas dos materiais começaram a ser medidas a temperaturas cada vez mais próximas do zero absoluto, as entropias totais de materiais cristalinos a baixas temperaturas (que puderam ser determinadas experimentalmente usando Equações como a 28) começaram a se aproximar de zero. Uma vez que a entropia é uma função óbvia de T para todas as substâncias, a seguinte afirmação matemática se torna óbvia:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S(T) = 0 \quad \text{para um material perfeitamente cristalino} \quad (35)$$

Esta é a expressão da terceira lei da termodinâmica, que pode ser escrita da seguinte forma:

Terceira lei da termodinâmica:

A entropia absoluta se aproxima de zero à medida que a temperatura absoluta se aproxima de zero.

Assim, essa afirmação proporciona um mínimo absoluto de entropia igual a zero, estabelecendo a capacidade de determinar entropias absolutas. A Equação 24, que define a origem estatística da entropia, é uma ideia tão fundamental na ciência que está gravada no túmulo de Boltzmann, em Viena.

A constante de Boltzmann está relacionada de uma maneira interessante à constante da lei dos gases ideais. Pode-se demonstrar que

$$R = N_A \cdot k \quad (36)$$

onde N_A é o número de Avogadro ($= 6,022 \times 10^{23}$). A constante tem, portanto, o valor de $1,381 \times 10^{-23}$ J/K. Sua magnitude relativa implica um número enorme de combinações possíveis de estados que átomos e moléculas podem adotar.

ENTROPIAS DE REAÇÕES QUÍMICAS

Já aplicamos a ideia de combinar as variações de entropia de várias etapas individuais para determinar a variação de entropia resultante da combinação dessas etapas. Podemos usar a mesma ideia para determinar as variações de entropia que ocorrem em reações químicas. A situação é apenas ligeiramente diferente, uma vez que podemos determinar as entropias absolutas de reagentes e de produtos. A Figura 6 ilustra o uso de entropias absolutas em um processo em que S é negativo, isto é, a entropia diminui. Assim, não precisam recorrer a reações de formação, uma vez que estabelecemos que a variação de entropia para uma reação química é igual à combinação das entropias absolutas dos produtos menos a combinação das entropias absolutas dos reagentes. Assim,

$$\Delta_{\text{reação}} S = \sum_{\text{produtos}} S - \sum_{\text{reagentes}} S \quad (37)$$

Onde S (produtos) e S (reagentes) representam as entropias absolutas das espécies químicas envolvidas no processo. Se forem aplicadas condições-padrão, cada termo de entropia deve ter um símbolo 0:

$$\Delta_{\text{reação}} S^{\circ} = \sum_{\text{produtos}} S^{\circ} - \sum_{\text{reagentes}} S^{\circ}$$

Variações de entropia para transformações químicas podem ser tratadas usando essa abordagem, do tipo da lei de Hess.

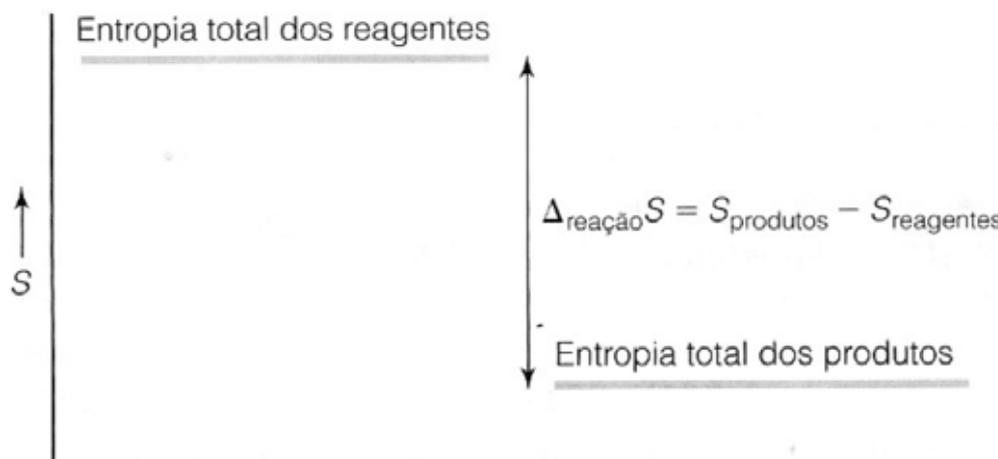


Figura 5. Variação da entropia para uma reação (Fonte: Ball, 2005).

Como no caso de ΔH , muitas vezes, ΔS precisa ser determinado para processos que ocorrem a diferentes temperaturas e pressões. A Equação 28, ou sua forma em termos do número de mols das substâncias, nos fornece um caminho para determinar ΔS para um processo em que a temperatura varia:

$$\Delta S = n\bar{C} \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (38)$$

Do mesmo modo que avaliamos ΔH a diferentes temperaturas, temos um esquema para avaliar ΔS a diferentes temperaturas:

1. Use a Equação 28 para calcular a variação de entropia dos reagentes quando eles vão de temperatura de referência, geralmente 298 K.
2. Use os valores de entropia tabelados para determinar a variação de entropia da reação na temperatura de referência.
3. Use novamente a Equação 28 para calcular a variação de entropia dos produtos quando eles vão da temperatura de referência para a temperatura original.

A variação de entropia em uma determinada temperatura é a soma das três variações descritas anteriormente. Tiramos vantagem do fato de que a entropia é uma função de estado: a variação é determinada pela mudança nas condições, e não pelo modo como o sistema atingiu o estado final.

Portanto, a uma temperatura específica, a variação de entropia para o processo em três etapas, nas quais o processo em uma etapa foi subdividido, é a mesma que para o processo em uma etapa. (O pressuposto é que capacidade calorífica, C , não varia com a temperatura. Na realidade, ele varia, mas para pequenos valores de T , este pressuposto é uma aproximação muito boa).

Processos na fase gasosa, ocorrendo sob pressões diferentes da padrão, são também facilmente calculados em termos das variações de pressão ou de volume do sistema. As duas equações seguintes foram deduzidas anteriormente nesta aula.

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (39)$$

$$\Delta S = -nR \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (40)$$

Estas equações também podem ser usadas etapa por etapa, conforme descrito antes, para temperaturas diferentes da padrão.

CONCLUSÃO

Nesta aula estudamos a segunda e terceira leis da termodinâmica. Vimos que a natureza espontânea dos processos está relacionada com a função de estado termodinâmica, chamada entropia, a qual mede o grau de aleatoriedade ou desordem que o sistema possui. Aprendemos ainda que um processo reversível ocorre sem variação líquida da entropia e que processos espontâneos seguem caminhos irreversíveis, não esquecendo que em processos reversíveis a variação na entropia pode ocorrer por uma variação na temperatura, volume ou pressão do sistema. Esses processos, juntamente com o enunciado da terceira lei, nos ajudam a entender a diferença entre a variação de entropia para uma substância e sua entropia absoluta. Esta última pode ser utilizada para determinar a variação de entropia que ocorre nas reações químicas.

RESUMO



Nesta aula introduzimos mais uma função de estado: entropia. Não é uma forma de energia, como energia interna ou entalpia, mas é um tipo diferente de função de estado. Um modo de pensar nela, como foi introduzido por Boltzmann, é como sendo uma medida do número de estados disponíveis para um sistema.

A definição de entropia nos leva ao que chamamos de segunda lei da termodinâmica: em um sistema isolado, toda variação espontânea ocorre com um aumento de entropia. A definição matemática de entropia, em ter-

mos de variação de calor para um processo reversível, nos permite deduzir muitas expressões matemáticas que possibilitam o cálculo da variação de entropia para processos físicos ou químicos. O conceito de ordem nos leva ao que chamamos de terceira lei da termodinâmica: a entropia absoluta de um cristal perfeito no zero absoluto é exatamente zero. Portanto, podemos falar em entropias absolutas de materiais a temperaturas diferentes de 0 K.

Começamos esta aula com a questão da espontaneidade. Um processo pode ocorrer por si só? Se o sistema é isolado, temos a resposta: ocorrerá se a entropia aumentar. Mas a maioria dos processos não são realmente isolados. Muitos sistemas permitem que a energia seja trocada com o ambiente (isto é são sistemas fechados, mas não isolados). Para se ter um teste de espontaneidade realmente útil, temos que considerar tanto as variações de energia quanto de entropia. Tais considerações serão introduzidas na próxima aula.

PRÓXIMA AULA

Estudaremos energia livre e potencial químico.



REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W. **Físico-Química**. v. 1, 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BALL, D. W. **Físico-Química**. v. 1. São Paulo: Thomson, 2005.
- MACEDO, H. **Físico-Química I**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
- PILLA, L. **Físico-Química**. v. 1. Rio de Janeiro: LTC, 1982.
- SMITH, E. B. **Basic Chemical Thermodynamics**. 4 ed. New York: Oxford, 1990.