

6. Segunda Lei da Termodinâmica

A segunda lei da termodinâmica trata dos conceitos de "**ordem**" e "**desordem**" da matéria, estabelecendo de forma precisa como a energia térmica e a transferência de calor estão relacionadas com estes conceitos. A formulação desta Lei além de fornecer um critério para a "direção" com que é feita a transferência de calor entre dois corpos, estabelece a diferença entre **processos Reversíveis e Irreversíveis** e define o que se entende por **Equilíbrio Termodinâmico**. Para a formulação desta Lei é necessário introduzir uma nova função termodinâmica denominada **Entropia**. Esta função é uma quantidade extensiva que exprime quantitativamente a "desordem" de um sistema.

Como para a primeira lei existe uma forma simplificada de enunciar esta lei para um sistema completamente isolado: **"Todo sistema isolado tende a máxima desordem possível, isto é, a máxima Entropia compatível com seu estado termodinâmico, o estado final de máxima desordem corresponde ao Equilíbrio Termodinâmico"**. Este enunciado tem consequências drásticas se considerarmos o Universo como sendo um sistema limitado e portanto isolado, a desordem no universo, considerado como um todo, tenderia sempre a aumentar, chegando-se a um caos insuportável! (Claro, dentro de bilhões e bilhões de anos, considerando-se as dimensões já conhecidas do Universo). Apesar deste inconveniente, o conceito de **Entropia** tem se mostrado extremamente útil desde sua introdução no final do século passado, tendo sido utilizado para explicar várias propriedades dos sistemas inertes. Atualmente este conceito tem se mostrado também extremamente útil no estudo das **formas de organização estrutural, a periodicidade e evolução dos sistemas biológicos**.

A idéia de se introduzir um **conceito de ordem** na Termodinâmica nasceu de fatos muito práticos relacionados com o funcionamento dos engenhos mecânicos, que estavam em pleno desenvolvimento no século passado. Constatava-se que por mais perfeita que fosse a máquina construída havia sempre uma perda de energia na **"forma degradada de calor"**. Apesar do avanço tecnológico, a dissipação de calor continua a ser um desafio, por exemplo, a perfeição dos aparelhos mecânicos está relacionada com as soluções encontradas para se evitar o **atrito**, uma das formas mais evidentes de produção de calor.

O fato do calor poder influenciar a ordem molecular pode ser deduzido de fatos cotidianos, como por exemplo, o aquecimento de uma pedra de gelo levando a sua transformação em água e finalmente em vapor de água. Quando se **transmite calor** a um **sólido**, que possui quase sempre uma forma mais ou menos ordenada em uma estrutura cristalina, esta ordem é desfeita através da aceleração dos movimentos moleculares, transformando-se em um **líquido**, ou, se o aquecimento continuar, na forma ainda **mais desorganizada do estado gasoso**.

A origem molecular da Entropia

A função **Entropia**, que mede a desordem de um sistema molecular, pode ser interpretada como **uma média probabilística**. Em um sistema fechado existem inúmeras possibilidades de movimentos moleculares que correspondem exatamente ao mesmo valor da Energia Interna. Por exemplo, em um gás poderíamos imaginar que todas as moléculas se deslocassem em uma mesma direção com uma velocidade $\bar{v}$, a

contribuição do movimento cinético à energia interna deste sistema seria $E_c = N\left(\frac{1}{2}mv^2\right)$, se as moléculas se deslocassem todas exatamente na direção oposta $-\vec{v}$, a contribuição continuaria sendo a mesma. É claro que estas duas situações são muito pouco prováveis, mas existiriam milhares de outras situações que resultariam numericamente na mesma contribuição E_c . Isto significa que existem inúmeras possibilidades ao nível molecular (estados microscópicos) que correspondem a um único estado macroscópico termodinâmico, caracterizado por sua energia interna.

Devido aos inúmeros e incessantes choques moleculares, na realidade, o sistema não se mantém em um único **estado microscópico**, mudando continuamente em pequenos intervalos de tempo de um estado a outro. Entretanto as **medidas macroscópicas** que permitem determinar as variáveis termodinâmicas são realizadas em tempos extremamente longos, quando comparados ao intervalo de tempo dos choques moleculares, e são, na realidade, médias tomadas sobre todas as possibilidades de movimentos moleculares. Neste sentido **a Entropia pode ser definida como a soma das possibilidades de realização dos estados microscópicos compatíveis com o estado Termodinâmico do sistema**. Quanto menor o número de possibilidades maior será a ordem do sistema, maiores possibilidades levam a uma maior desordem. Matematicamente a Entropia é definida pela seguinte expressão:

$$S = k_b \ln(W)$$

onde $k_b = (R/N_A)$ é a constante Boltzmann e W representa o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema, restritos a uma dada condição termodinâmica, em um sistema isolado W é proporcional ao número de formas diferentes que se pode repartir a energia interna entre as moléculas. Um exemplo simples sobre o significado de W é apresentado no Apendice.

Como W depende das condições termodinâmicas do sistema podemos deduzir que, tal como a Energia Interna, a Entropia é uma função das variáveis Termodinâmicas:

$$S = S(T, P, V, \{N_\alpha\}, N)$$

Em termos da função Entropia a Segunda Lei da Termodinâmica pode ser formulada com o seguinte enunciado: **"Em um sistema isolado a variação de Entropia é sempre positiva ou igual a zero, sendo que no estado de equilíbrio termodinâmico a função atinge seu valor máximo"**. Em termos matemáticos temos que :

$$dS > 0$$

O estado de equilíbrio, sendo um máximo, deve satisfazer as seguintes condições: a derivada primeira deve ser nula e a derivada segunda negativa:

$$dS = 0 \text{ e } d^2S < 0$$

Sendo que as diferenciais dS e d^2S podem ser calculadas conhecendo-se a dependência de S nas variáveis termodinâmicas. Entretanto antes de abordar este procedimento

vamos analisar a troca de calor entre dois corpos, o que nos fornece uma forma alternativa de entender a segunda lei.

As trocas térmicas entre dois corpos

Embora a Primeira Lei da Termodinâmica estabele a que as trocas de energia entre os sistemas termodinâmicos devam obedecer exatamente o princípio de conservação de energia, ela não define em que sentido estas trocas devem ser realizadas. Sabemos, por exemplo, que o calor flui sempre do corpo mais quente para o corpo mais frio, o processo inverso não é proibido pela primeira lei, desde de que a conservação de energia se realize, entretanto sabemos que não é possível de realiza-lo espontaneamente, somente com o emprego da segunda Lei é que poderemos formalizar esta proibição.

A segunda Lei pode então será formulada para os sistemas abertos com o seguinte enunciado: **"É impossível transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente, a menos que se converta uma quantidade de trabalho em calor"**. Este é o princípio geral em que está baseado o funcionamento do refrigerador. Outro ponto importante nesta forma de enunciar a segunda Lei é o reconhecimento de que o processo "natural" de escoamento do calor é do corpo mais quente para o corpo mais frio, e o contrário só é possível se algum trabalho for realizado sobre o sistema.

Devemos notar a equivalência entre esta forma de enunciar a segunda lei e a forma anterior, em ambos os casos se define uma **tendência natural dos sistemas termodinâmicos de evoluir no sentido do equilíbrio**, ou atingindo a mesma temperatura, quando se considera as transferências de calor entre dois corpos, ou atingindo a máxima desordem para os sistemas isolados. De fato os dois enunciados são equivalentes, pois o equilíbrio de temperatura entre dois corpos corresponde exatamente ao estado de máxima entropia do sistema constituído pelos dois corpos.

Reversibilidade e Irreversibilidade

No estudo da Entropia de um sistema aberto, pode-se separar as contribuições a variação total da entropia de um sistema (dS), em um termo devido as mudanças internas ao sistema (dS_i) e um termo devido as trocas efetuadas com o mundo externo (dS_e):

$$dS = dS_i + dS_e$$

Notamos que embora S seja uma função de estado, como concluímos da análise de sua origem molecular, as contribuições dS_i e dS_e não satisfazem necessariamente esta condição.

Através da definição acima podemos finalmente adotar uma formulação geral e precisa para a **Segunda Lei da Termodinâmica**: Em todos os processos termodinâmicos

$$dS_i \geq 0$$

Nos processos espontâneos, **irreversíveis**, que ocorre no interior do sistema $dS_i > 0$, definindo uma direção precisa que devem ocorrer estes processos. Existe uma transformação particular, dita **reversível**, em que $dS_i = 0$, em que os processos podem ocorrer tanto em um sentido como no outro, sem modificar as probabilidades dos estados microscópicos do sistema. As transformações realizadas desta forma são ditas **transformações de equilíbrio**.

Uma transformação termodinâmica totalmente reversível é impossível de ser realizada na prática, existirá sempre uma degradação da energia na forma de calor, a não ser que se proceda através de um processo infinitamente lento (processos quasi-estacionários) de forma a manter a todo o momento o equilíbrio do sistema. Entretanto os processos reversíveis, ou transformações de equilíbrio, tem um sentido prático extremamente importante. Sendo os estados termodinâmicos caracterizados por funções de estado, que não dependem do caminho realizado, todas as transformações termodinâmicas podem ser calculadas usando-se o caminho idealizado dos processos reversíveis, independentemente do caminho de fato realizado.

Equilíbrio Termodinâmico

Em um sistema fechado, considerando-se a situação idealizada em que os processos realizados dentro de um sistema são completamente reversíveis, isto é $dS_i = 0$, e que as trocas de calor com o exterior são realizadas por processos reversíveis quasi-estáticos em equilíbrio térmico com o sistema, a variação infinitesimal da Entropia do sistema será dada por:

$$dS = dQ/T$$

onde dQ é a quantidade de calor recebida do exterior e T a temperatura em que foi realizada esta troca.

Esta equação pode ser considerada como a própria definição do Equilíbrio Termodinâmico. Todos os processos de transformação que obedecem esta Lei são denominados processos de equilíbrio, e podem ser adotados para descrever qualquer transformação termodinâmica que resulte em um estado final de equilíbrio, mesmo quando o caminho realizado envolveu etapas dissipativas irreversíveis.

Combinando esta expressão com a Primeira Lei temos uma descrição completa das transformações de Equilíbrio. No caso de um sistema fechado, teremos:

$$dE = TdS - PdV$$

onde todas as variáveis envolvidas são **Funções de Estado**, que podem ser determinadas matematicamente através das operações adequadas.

7. Potencias Termodinâmicos

Como vimos anteriormente a Energia Interna é a função de estado que surge naturalmente na formulação da primeira Lei da Termodinâmica, assim como a Entropia é a função de estado utilizada na formulação da segunda Lei. Estas duas leis combinadas resultam na seguinte expressão válida para os processos reversíveis:

$$dE = TdS - PdV$$

Embora estas duas funções tenham papel preponderante na formulação Termodinâmica é possível introduzir outras funções de estado que sejam úteis em situações específicas. Por exemplo E pode ser substituída pela função Entalpia (H) definida da seguinte forma:

$$H = E + PV$$

As variações de Entalpia são dadas pela seguinte expressão:

$$dH = dE + PdV + VdP = TdS + VdP$$

Comparando as duas expressões notamos que a volume constante ($dV=0$) as variações de Energia Interna só dependem das trocas de calor,

$$dE = TdS \quad (dV=0)$$

Enquanto que para processos a pressão constante ($dP=0$) é a Entalpia que depende sómente da energia térmica,

$$dH = TdS \quad (dP=0)$$

A função Entalpia está então relacionada diretamente com as trocas caloríficas em sistemas mantidos a pressão constante. Na prática muitos processos termodinâmicos, especialmente aqueles que ocorrem em líquidos e soluções líquidas, contidas em um recipiente aberto a pressão atmosférica, são realizados em condições de pressão constante e não a volume constante. Nestas situações o calor transferido ou recebido por um corpo corresponde exatamente as variações de Entalpia deste corpo.

Outro Potencial Termodinâmico que pode ser útil em situações práticas é a função **Energia Livre**, definida da seguinte forma:

$$F = E - TS$$

As variações de Energia Livre são dadas por:

$$dF = dE - TdS - SdT = -SdT - PdV$$

Nos processos a temperatura constante as variações de F só dependem do trabalho mecânico realizado ou sofrido pelo sistema:

$$dF = -PdV \quad (dT = 0)$$

Neste sentido a Energia Livre representa, em um sistema mantido a Temperatura constante, a parte da energia disponível para realização de trabalho mecânico.

Em um sistema puramente mecânico, todo o trabalho realizado sobre o sistema é armazenado na forma de Energia Potencial, da mesma forma em um processo termodinâmico adiabático (sem troca de calor) o trabalho é totalmente transformado em Energia Interna,

$$dE = -PdV \quad (dQ = 0)$$

Comparando a estas duas situações podemos dizer que a Energia Livre representa a energia potencial disponível no sistema para a realização mecânica, quando as transformações termodinâmicas são realizadas a uma temperatura constante.

A expressão $dF = -SdT - PdV$ nos leva ainda a outros resultados interessantes dentro da teoria termodinâmica. Como vimos os sistemas termodinâmicos são descritos pelas variáveis P, V e T , e os potenciais termodinâmicos, incluindo F devem depender igualmente destas variáveis. Por outro lado, como discutimos anteriormente, devido a equação de estado, apenas duas destas variáveis são independentes, escolhidas arbitrariamente. Tomando-se F como função de T e de V , isto é $F = F(T, V)$ temos:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV$$

Comparando esta expressão com $dF = -SdT - PdV$, concluímos que:

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \text{e} \quad P = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

Isto significa que se conhecermos a função $F(T, V)$, podemos calcular exatamente S e P executando as derivações parciais indicadas. Estas relações ilustram como as funções termodinâmicas estão relacionadas, de fato o conhecimento de uma delas é suficiente para determinar as demais através das transformações adequadas.

Finalmente vamos introduzir a função denominada **Entalpia Livre** ou **Energia Livre de Gibbs**, definida da seguinte forma:

$$G = H - TS = E + PV - TS$$

As variações de G são dadas por:

$$dG = dH - TdS - SdT = -SdT + VdP$$

Nos processos a temperatura e pressão constantes, que corresponde a situações usuais em laboratório, temos $dG = 0$. Conforme veremos mais adiante, esta propriedade da energia de Gibbs é de extremamente importante no estudo das transformações químicas, que deverão obedecer os princípios gerais da termodinâmica demonstrados neste capítulo.

Por outro lado considerando G como uma função de T e P , temos

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

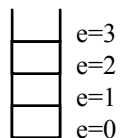
Ou seja:

$$S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad \text{e} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

Através do conhecimento da função de Gibbs podemos calcular S e V .

Apendice

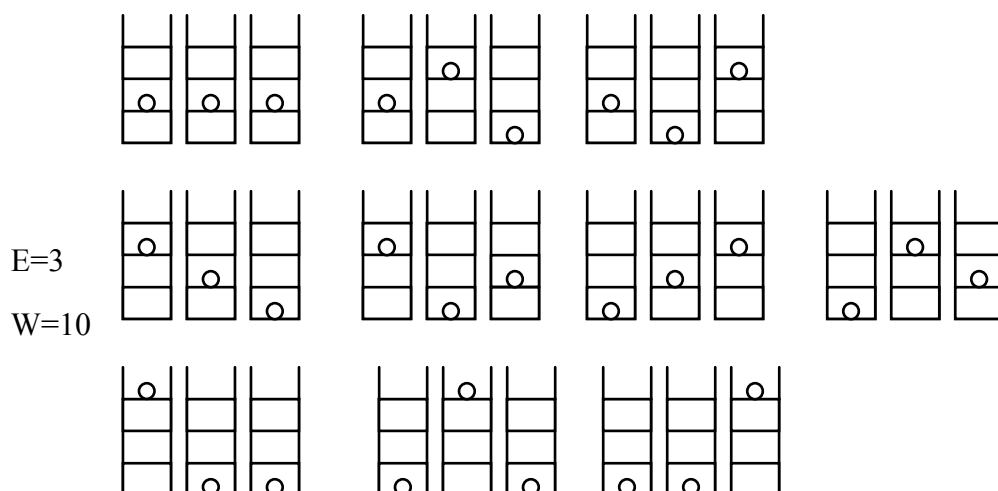
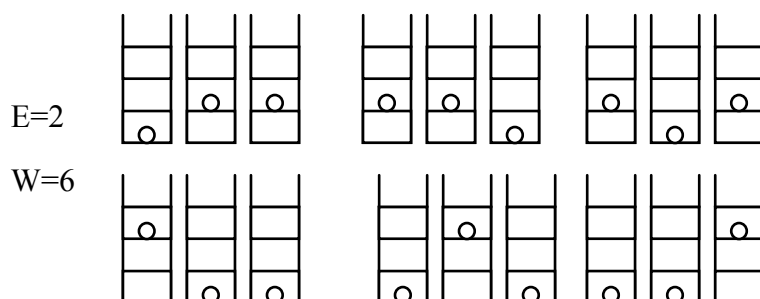
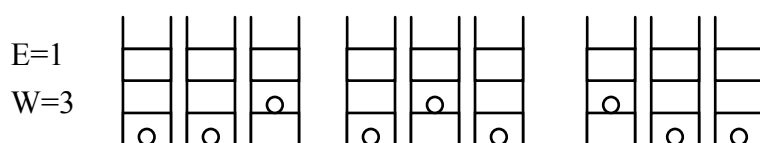
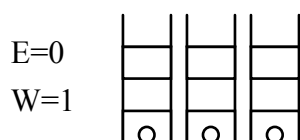
Para entender a probabilidade W vamos discutir um exemplo extremamente simples. vamos considerar um sistema constituído por três moléculas em três caixas diferentes, nas quais as moléculas podem ocupar estados de energia crescentes dentro de cada caixa :

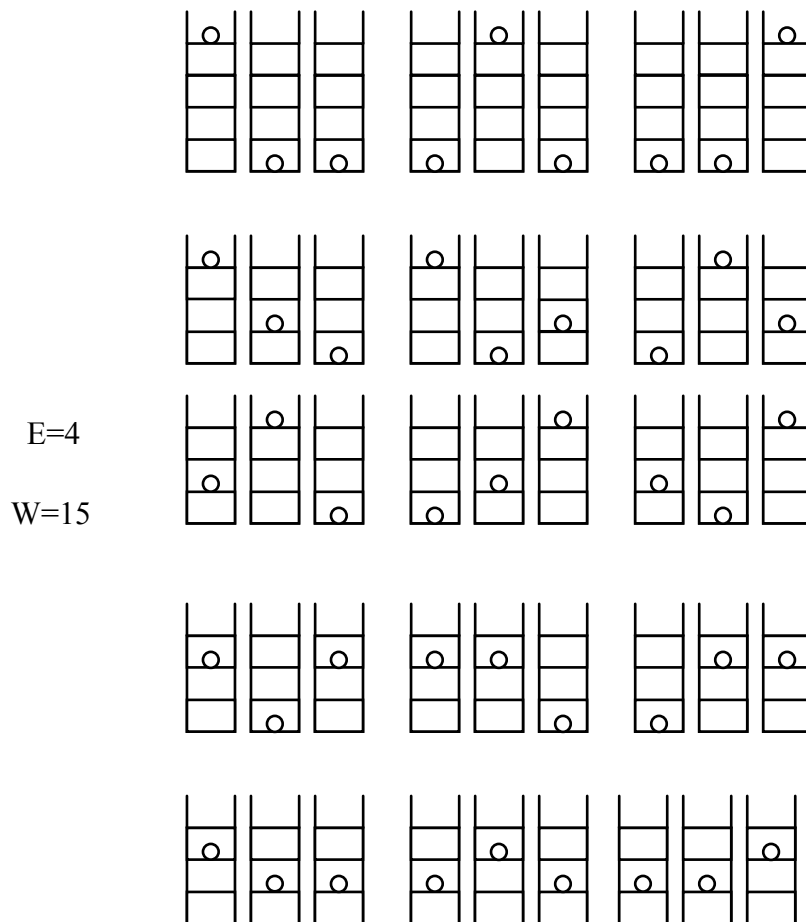


A Energia total do sistema é igual a soma das energias das três caixas:

$$E = e(1) + e(2) + e(3)$$

O número de estados "microscópicos" disponíveis ao sistema depende da condição imposta a energia total E ,





Se o sistema está restrito a uma energia interna total igual a zero, somente um único estado será acessível ao sistema, então neste caso $W = 1$ e $S = 0$, correspondendo a maior ordem possível do sistema

Para uma energia total $E = 1$ o valor de W cresce para 3, para $E = 2$, $W = 6$, e assim por diante, aumentando seu valor a medida que a energia cresce, atingindo estados cada vez mais desorganizados, correspondendo a valores mais elevados da Entropia.