

3.3 Entropia

Numa máquina térmica reversível de Carnot (figura 3.3), quando o sistema termodinâmico que realiza trabalho é um gás perfeito, tem-se que, $|Q_f|/Q_q = T_f/T_q$. Esta relação pode ser escrita na forma

$$\frac{Q_q}{T_q} - \frac{|Q_f|}{T_f} = 0, \quad (3.15)$$

sugerindo que, num ciclo reversível de uma máquina de Carnot, existe uma função de estado que se anula. Esta função de estado, introduzida por Carnot, designa-se por entropia.¹²

Entropia: Num sistema termodinâmico, a variação da entropia entre dois estados é igual à variação do calor a dividir pela temperatura absoluta do sistema:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (3.16)$$

Ao longo de um caminho num diagrama de estados, a variação da entropia é

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T}, \quad (3.17)$$

em que i e f representam, respectivamente, os estados inicial e final do processo termodinâmico. Nos processos termodinâmicos reversíveis,¹³ quando o sistema regressa ao estado inicial, tem-se que

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0.$$

A entropia é uma variável extensiva e, no sistema internacional de unidades, mede-se em J/K.

Veja-se como calcular a variação de entropia de um gás ideal, sujeito a várias transformações termodinâmicas. Considerando que o sistema termodinâmico é fechado, pelo primeiro princípio da termodinâmica e por (2.14), tem-se que

$$dQ = dU + PdV = nc_VdT + PdV.$$

¹²A palavra “entropia” deriva do grego e significa transformação.

¹³Todo o processo cíclico que obedece ao primeiro princípio da termodinâmica é um processo reversível. A definição de processo quase estático, introduzida no capítulo 2, tem como objectivo especificar o modo como se consegue obter na prática um processo reversível.

Da equação de estado dos gases ideais, vem ainda que

$$\frac{dQ}{T} = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V},$$

ou seja, por (3.17),

$$\Delta S = S - S_0 = \int_i^f \frac{dQ}{T} = nc_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}. \quad (3.18)$$

Assim, se um gás ideal recebe calor, a variação de entropia é positiva.

De (3.18), resulta que numa expansão isotérmica, a variação de entropia é positiva, $\Delta S > 0$, e numa compressão isotérmica, a variação de entropia é negativa, $\Delta S < 0$. Nos processos adiabáticos, $\Delta Q = 0$ e portanto os processos adiabáticos são isentrópicos, $\Delta S = 0$. Estas propriedades da entropia nos processos adiabáticos e isotérmicos permitem representar, de um modo simples, o ciclo de Carnot num diagrama (S, T) . Usando a mesma notação da figura 3.2, o ciclo de Carnot num diagrama (S, T) tem a forma de um retângulo, como representado na figura 3.13a). De igual modo, o ciclo de Otto de sentido inverso da figura 3.12 também pode ser representado num diagrama (S, T) (figura 3.13b)).

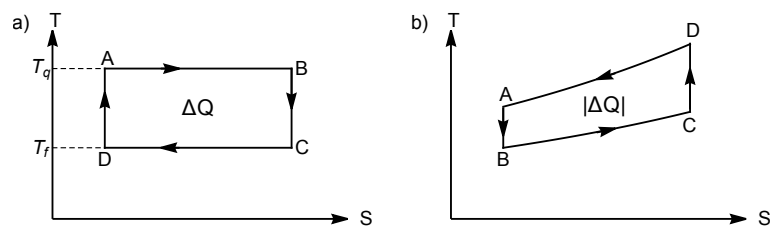


Figura 3.13: a) Ciclo de Carnot num diagrama (S, T) , a comparar com o ciclo da figura 3.2. Como $\Delta Q = \oint T dS$, a área no interior do circuito fechado é igual ao calor trocado entre o sistema termodinâmico e os reservatórios de temperatura ao longo do ciclo, e $\Delta Q > 0$. b) Ciclo de Otto de sentido inverso num diagrama (S, T) , a comparar com o ciclo da figura 3.12. Neste caso, devido ao sentido em que o ciclo é percorrido, $\Delta Q < 0$.

Como se viu em (3.18), para um gás ideal, a entropia está definida a menos de uma constante aditiva que, em princípio, pode ser determinada no limite em que $T \rightarrow 0$ K. No entanto, a teoria macroscópica falha quando estamos muito

próximo de $T = 0 \text{ K}$ ($T < 1 \text{ K}$). Isto significa que, a muito baixas temperaturas, uma eventual extracção de calor não é acompanhada por uma redução proporcional de temperatura, existindo assim a impossibilidade prática de atingir $T = 0 \text{ K}$. Por exemplo, num frigorífico, para atingir a temperatura $T_f = 0 \text{ K}$, é necessário fornecer ao sistema trabalho infinito. Nernst introduziu este facto na termodinâmica, na forma de um princípio.¹⁴

Terceiro princípio da termodinâmica ou lei de Nernst: O zero absoluto é inatingível. Ou ainda, o estado de ordem absoluta só é alcançado para $T = 0 \text{ K}$. Neste caso, $S = 0$.

Assumindo que para $T = 0 \text{ K}$, $S = 0$, para os gases ideais e de acordo com (3.18), a função de estado entropia é então

$$S = nc_V \ln T + nR \ln V. \quad (3.19)$$

Note-se que a fórmula (3.19) não está bem definida para valores muito pequenos de T e V . Por isto, encara-se a relação (3.19) como uma aproximação à entropia, à temperatura ambiente. As aproximações que levaram à relação (3.19) têm a mesma natureza que as aproximações introduzidas na lei dos gases ideais, expressas na figura 1.12.

Por (3.16), a variação de energia interna de um sistema termodinâmico fechado é

$$dU = dQ - PdV = TdS - PdV. \quad (3.20)$$

Para um gás ideal, por (3.19), pode-se escolher $S = S(T, V)$ e

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}. \quad (3.21)$$

Introduzindo (3.21) em (3.20), vem que

$$dU = TdS - PdV = nc_V dT,$$

como seria de esperar. Assim, por (3.21), as capacidades caloríficas molares podem ser calculadas através da entropia por

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \\ c_P &= \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P. \end{aligned} \quad (3.22)$$

¹⁴Walther Nernst (1864-1941), químico-físico alemão, desenvolveu trabalhos sobre química-física e electroquímica.

Exemplo 3.5 Duas substâncias isoladas do exterior poderão estar em contacto térmico através de uma parede comum que pode ser adiabática ou diatérmica. Nestas condições, diz-se que existe um constrangimento no sistema termodinâmico. Os calores específicos a volume constante das substâncias são c_1 e c_2 e as temperaturas das substâncias são T_1 e T_2 , respectivamente, com $T_2 > T_1$. Ao mudar o constrangimento interno de adiabático para diatérmico, pelo segundo princípio da termodinâmica, estabelece-se um fluxo de calor da substância 2 para a substância 1. Como o sistema está isolado do exterior, tem-se que

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0,$$

ou seja,

$$M_1 c_1 (T_f - T_1) + M_2 c_2 (T_f - T_2) = 0.$$

Resolvendo esta igualdade em ordem a T_f , a temperatura de equilíbrio é

$$T_f = \frac{M_1 c_1 T_1 + M_2 c_2 T_2}{M_1 c_1 + M_2 c_2}, \quad (3.23)$$

em que $T_1 < T_f < T_2$. Como o sistema está isolado do exterior, tem-se ainda que $dU = 0$. No entanto, no interior do sistema, ocorre um processo espontâneo de fluxo de calor.

Calcule-se a variação de entropia entre o estado inicial e final do sistema isolado, constituído pelas duas substâncias. Como a entropia é uma função de estado aditiva,

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int \frac{dQ_1}{T} + \int \frac{dQ_2}{T} = M_1 c_1 \int_1^f \frac{dT}{T} + M_2 c_2 \int_2^f \frac{dT}{T} \\ &= M_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + M_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Assim, a variação da entropia do sistema termodinâmico isolado é a soma de uma contribuição positiva com uma contribuição negativa. Veja-se que a contribuição positiva para a entropia é dominante. Introduza-se a função auxiliar

$$\begin{aligned} g(\Delta S) &= \frac{\Delta S}{M_1 c_1 + M_2 c_2} = \alpha_1 \ln T_f + \alpha_2 \ln T_f - \alpha_1 \ln T_1 - \alpha_2 \ln T_2 \\ &= \ln T_f - \alpha_1 \ln T_1 - \alpha_2 \ln T_2, \end{aligned}$$

em que $\alpha_1 = M_1 c_1 / (M_1 c_1 + M_2 c_2)$, $\alpha_2 = M_2 c_2 / (M_1 c_1 + M_2 c_2)$ e $T_f = \alpha_1 T_1 + (1 - \alpha_1) T_2$, pois $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$. Como para $\alpha_1 = 0$ e $\alpha_1 = 1$,

$$\left. \frac{\Delta S}{M_1 c_1 + M_2 c_2} \right|_{\alpha_1=0} = \left. \frac{\Delta S}{M_1 c_1 + M_2 c_2} \right|_{\alpha_1=1} = 0$$

e

$$\frac{\partial^2}{\partial \alpha_1^2} g(\Delta S) = \frac{\partial^2}{\partial \alpha_1^2} \frac{\Delta S}{M_1 c_1 + M_2 c_2} = -\frac{(T_1 - T_2)^2}{T_f^2} < 0,$$

a função $g(\Delta S)$ tem a concavidade virada para baixo. Portanto, para $\alpha_1 \in (0, 1)$, tanto $g(\Delta S)$ como ΔS são funções estritamente positivas. Conclui-se assim que, em (3.24), a contribuição positiva para a entropia é dominante, e, no processo espontâneo de troca de calor no interior do sistema isolado, a variação da entropia é positiva. Isto é,

$$\Delta S > 0.$$

■

Quando é retirado um constrangimento interno a um sistema termodinâmico isolado, como foi o caso do exemplo 3.5, a variação da energia interna é nula, mas a variação de entropia é sempre não negativa. Para voltar ao estado inicial com a reintrodução do constrangimento (de diatérmico para adiabático), é pois necessário acoplar dois reservatórios de temperatura às regiões 1 e 2 do sistema termodinâmico, de modo que se estabeleçam fluxos de calor para ou das duas regiões. Neste caso, a variação total de entropia do sistema termodinâmico é negativa, compensando o aumento de entropia ao levantar o constrangimento interno. A reintrodução dos dois reservatórios de temperatura e a eliminação do constrangimento interno são processos termodinâmicos inversos, com um balanço energético equivalente. Deste modo, a energia interna mantém-se constante e o sistema isolado volta ao estado inicial. Assim, o processo termodinâmico do exemplo 3.5 é um **processo termodinâmico reversível**.

O ciclo de Carnot representado nas figuras 3.2 e 3.13, assim como qualquer ciclo termodinâmico analisado anteriormente, são, formalmente, processos termodinâmicos reversíveis.

Neste contexto, o segundo princípio da termodinâmica pode ainda ser formulado da seguinte maneira:

Segundo princípio da termodinâmica ou postulado da entropia: A entropia de um sistema termodinâmico isolado não pode decrescer.

Suponha-se que se retira um constrangimento interno de um sistema termodinâmico isolado, resultando numa variação positiva da entropia. Para voltar

ao estado inicial, é necessário repor o constrangimento e efectuar transformações termodinâmicas de modo a retirar entropia ao sistema, mantendo todas as propriedades físicas do sistema inicial. Se para voltar ao estado inicial, para além dos processos termodinâmicos inversos naturais, for necessário fornecer energia ao sistema, então está-se na presença de um **processo termodinâmico irreversível**.

Exemplo 3.6 Um recipiente é constituído por duas câmaras. A primeira câmara, com um volume de 25 l, contém 1 mol de Neon, e a segunda, com um volume de 5 l, contém 0.2 mol de Argon. As câmaras estão isoladas uma da outra e, depois de se atingir o equilíbrio termodinâmico, os dois gases estão à mesma temperatura. O sistema termodinâmico está isolado do exterior. Quando se deixam expandir ambos os gases para as duas câmaras, a temperatura e a energia interna mantêm-se constantes, mas a entropia do sistema termodinâmico varia. Assim, por (3.18),

$$\Delta S = \Delta S_{Ne} + \Delta S_{Ar} = n_{Ne}R \ln \frac{V_{fNe}}{V_{iNe}} + n_{Ar}R \ln \frac{V_{fAr}}{V_{iAr}} = 4.5 \text{ J/K.}$$

Do ponto de vista energético, é muito difícil voltar a separar completamente os gases e como $\Delta S > 0$, o processo termodinâmico de mistura é irreversível.

■

Exemplo 3.7 Num ciclo de Carnot (reversível), por (3.15), tem-se que

$$\Delta S = \frac{Q_q}{T_q} - \frac{|Q_f|}{T_f} = 0.$$

Assumindo que o ciclo é irreversível, tem-se que $\Delta S > 0$. Desta desigualdade, resulta que $-|Q_f|/Q_q > -T_f/T_q$. Assim, o rendimento de uma máquina de Carnot irreversível obedece à desigualdade

$$e_{\text{rev}} = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_q} > 1 - \frac{T_f}{T_q} = e_{\text{irrev}}.$$

Isto é, o rendimento de uma máquina térmica de Carnot irreversível é menor do que o rendimento de uma máquina térmica de Carnot ideal ou reversível. ■

Na prática, os ciclos de todas as máquinas térmicas reais são processos irreversíveis. Este facto só se manifesta ao fim de muitos ciclos, quando a degradação dos materiais dos sistemas começam a alterar a sua eficiência energética.