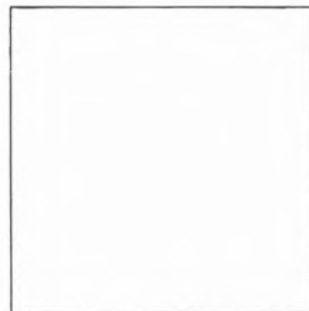


ENERGIA, ENTROPIA E EQUILÍBRIO

I Reacções Espontâneas. Conceito de Entropia*



Fernando M.S.S. Fernandes
Laboratório de Química
Faculdade de Ciências de Lisboa
Rua da Escola Politécnica
1294 LISBOA CODEX

1. Introdução

O objectivo da Química é, em última instância, o estudo e a compreensão das reacções químicas. Compreender as reacções químicas é imprescindível para responder a questões tão importantes como as seguintes:

— Porque razão a mistura de algumas substâncias dá origem a reacções espontâneas e a mistura de outras permanece inalterável a menos que haja interferência exterior como, por exemplo, fornecimento de calor, radiações electromagnéticas e energia eléctrica?

— Dada uma reacção química qual a quantidade de calor ou trabalho que é possível obter dessa reacção?

— Quais as condições óptimas de pressão e temperatura para obter a quantidade máxima de produtos numa síntese química?

— Qual o mecanismo pelo qual a partir das moléculas dos reagentes se obtêm as moléculas dos produtos de uma reacção?

Questões como estas têm a ver directamente com a satisfação intelectual do Homem, com as suas comodidades, com a economia e com a saúde das sociedades animais e vegetais.

As respostas às questões anteriores são dadas pela Termoquímica e Cinética Química as quais, no entanto,

têm de ser complementadas com uma série de outros conhecimentos. Assim, é necessário saber identificar as substâncias envolvidas nas reacções, determinar a estequiometria e a estrutura das suas moléculas, sistematizar e dar nomes às diferentes substâncias e esclarecer, tanto quanto possível, a relação entre as propriedades macroscópicas e microscópicas. Tudo isto está mais ou menos englobado nas matérias que constituem os vários currículos de Química e que, tradicionalmente, são designados como Química Analítica, Química inorgânica, Química Orgânica, Química Física, Termodinâmica Estatística, Química Quântica, etc.

A quantidade de conhecimentos que a compreensão profunda das reacções químicas exige é brutal e cresce rapidamente de dia para dia. Daqui que se torne muito difícil estabelecer currículos que forneçam os conhecimentos e a experiência, dum modo gradual e estimulante, sem perder o objectivo último da Química. Daqui que, muitas vezes, se sobrevalorizem matérias em detrimento de outras tão ou mais importantes. Daqui que se verifique, por exemplo, que os alunos sejam obrigados a saber a sua estrutura molecular do amoníaco embora a maioria não reconheça a sua fórmula molecular, não saiba a que tipo de compostos pertence e qual a sua importância. Além disto, a grande parte dos alunos nunca teve contacto com o amoníaco no laboratório.

Desde o 8.º ano de escolaridade que se fala de estrutura atómica e molecular. Contudo, os alunos

* Lição proferida no Laboratório de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa, em Novembro de 1980, durante a Acção de Formação para Professor de Química do 12.º ano.

chegam actualmente à Universidade sem conhecerem as substâncias mais importantes, a sua sistematização e nomenclatura e, na maioria dos casos, sem prática de laboratório.

A teoria quântica nasceu da necessidade de explicar a radiação do corpo negro, o fenómeno fotoeléctrico e o espectro de hidrogénio. Hoje, há a tendência de ensinar os princípios da teoria quântica sem a maioria dos alunos saber a importância daqueles fenómenos nem nunca os ter experimentado.

O ensino da Química, como o de qualquer outra Ciência, deve ser gradual e sempre estimulante. Para isso, no entanto, parece-nos que é fundamental nunca teorizar sem primeiro dar a conhecer, sempre que possível com experiência directa, os factos que se pretendem explicar. E dar a conhecer esses factos integrados numa perspectiva em que as pessoas entendam a sua importância e a necessidade de os compreender cada vez melhor. A fase da teorização deve ser feita com extremo cuidado. De início, devem utilizar-se modelos muito simples que respondam satisfatoriamente aos aspectos qualitativos e que não tenham a preocupação de grande correcção. Isto é, deve partir-se do imperfeito para o perfeito pois é este o caminho natural da Ciência e o único que, em nossa opinião, pode conduzir à redescoberta.

Relativamente ao tema da nossa lição, vamos desenvolvê-lo de modo a começar a responder às questões postas anteriormente. Tentaremos introduzir os conceitos básicos recorrendo o mais possível à intuição e a factos bem conhecidos. É evidente que se trata dum tema muito vasto sendo impossível tratá-lo integralmente com a atenção que merece. Por tal motivo, esta será a primeira de uma série de lições onde nos propomos esclarecer conceitos fundamentais da Termodinâmica, bem como, as aplicações a problemas da Química.

OBTENHA UM DOUTORAMENTO NOS E.U.A.

A Temple University de Filadélfia (berço da liberdade americana) oferece cursos e facilidades de investigação conduzindo a Ph.D. em Química Analítica, Biológica, Orgânica, Inorgânica e Física:

- as áreas de especialização incluem produtos naturais, síntese orgânica e organometálica, espectroscopia molecular, estado sólido, termodinâmica e ressonância magnética.
- as bolsas para alunos graduados vão até US. \$6000/ano, com supervisão grátis.
- a Faculdade tem 18 docentes incluindo os Profs. A.M. Ponte Gonçalves (Eng., I.S.T.) e S.S. Washburne (bolseiro da Comissão Luso-Americana).

INTERESSADO(A)? Escreva em Português ou Inglês para:

**Director of Graduate Admissions
Department of Chemistry
TEMPLE UNIVERSITY
Philadelphia, PA 19122
E.U.A.**

SÓCIOS CUJAS MORADAS SE ENCONTRAM DESACTUALIZADAS:

Pede-se o favor de contactarem a sede da S.P.Q. em Lisboa URGENTEMENTE.

- | | | |
|--|---|---|
| — Arminda A. Mariano Simões
R. Dr. António José de Almeida, 2-3.º, Esq.º
2830 BARREIRO | — Belmiro Santos Pereira
R. das Forças Armadas, 2-r/c., Dt.º
7800 BEJA | — Carlos A.C. Gonçalves
Av.ª Patrão Joaquim Lopes
n.º 12, r/c., Dt.º
1200 LISBOA |
| — Prazeres C.C. Osório de Sá
Rua da Estrema, 18-3.º D
8600 LAGOS | — M.ª Amélia Duarte de Almeida
Av.ª Bons Amigos, Lote 12, 7.º-Porta 6
LISBOA | — M.ª da Graça Machado S. Pereira
R. 25 de Abril, 6 c/v., Dt.º
7800 BEJA |
| — M.ª Margarida C.P. de Araújo
R. Coelho da Rocha, 211-2.º Dt.º
3000 COIMBRA | — M.ª Josefina Calapez
Av.ª Manuel da Maia, 22-4.º Dt.º
1000 LISBOA | — M.ª da Glória Giestas
R. Alexandre Herculano, 510
3500 VISEU |
| — M.ª do Carmo O.S. Silva Paliteiro
R. da Tapada, 47-2.º Esq.º
6200 COVILHÃ | — Ângela M.ª F. Fernandes
Rua Diogo Macedo, 3
1600 LISBOA | — Teresa Maria Carvalho
Escola Industrial e Comercial
2500 CALDAS DA RAINHA |
| — Carlos A. Silva Paliteiro
R. da Tapada, 47-2.º Esq.º
6200 COVILHÃ | — António M. Bastos Baptista
R. Afonso Henriques, 4029
Águas de Santa Maia
4470 MAIA | |

Para a compreensão desta lição supomos o conhecimento prévio de noções de calor e trabalho, funções de estado, energia interna, entalpia, princípio de conservação de energia, elementos de cálculo diferencial e integral e de probabilidades. Durante a lição, no entanto, abordaremos algumas dessas noções com o intuito de as esclarecer melhor.

2. Reacções Espontâneas

Um conceito muito importante é o de reacção espontânea. Alguma literatura química usa, incorrectamente, a palavra **espontânea** somente para reacções que se realizam, imediata e rapidamente, após o contacto dos reagentes. De acordo com essa ideia, uma substância é dita ser inflamável espontaneamente se se envolver em chamas logo que seja exposta ao ar. Embora tal reacção seja um exemplo espectacular de espontaneidade ela representa, somente, uma pequena proporção das reacções que são verdadeiramente espontâneas. Assim, parece-nos que o significado mais correcto do termo **espontâneo** é «ter o potencial para ocorrer sem a interferência de um agente exterior». Note-se que nesta definição nada está implícito sobre a velocidade do processo. Isto significa que é possível uma reacção ser espontânea e realizar-se a uma velocidade tão pequena que pareça não haver qualquer reacção. A combinação do oxigénio e do hidrogénio é um exemplo típico. Se estes gases forem misturados à temperatura ambiente, teremos de esperar muitos e muitos anos até que a reacção seja apreciável. Apesar disto, a reacção começa a dar-se logo após a mistura embora a uma velocidade extremamente pequena. A velocidade da reacção pode ser aumentada pela adição de platina finamente dividida e, neste caso, a reacção torna-se explosiva. Este facto, no entanto, não altera a afirmação de que se trata de uma reacção espontânea com ou sem catalisador.

Todos sabemos que o rio corre pela montanha abaixo e que a água dum copo começa a derramar-se logo que o inclinemos. Tratam-se evidentemente de processos espontâneos dado que não necessitem de qualquer interferência externa para se realizarem. É importante notar que a velocidade com que a água corre é determinada somente pela inclinação da encosta ou do copo, mas isso não afecta a natureza espontânea do processo. De facto, a água correrá de qualquer maneira, sendo irrelevante se a encosta é mais ou menos íngreme ou se o copo está mais ou menos inclinado. Estes exemplos documentam que o termo espontâneo, quando aplicado a reacções químicas e a outros processos em geral, nada tem a ver com a velocidade.

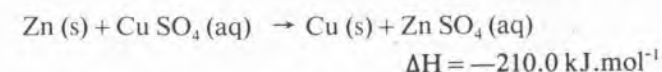
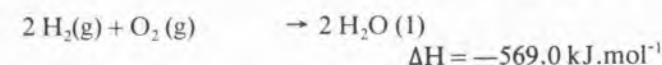
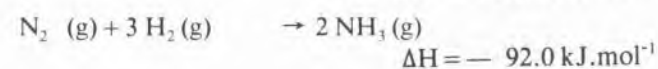
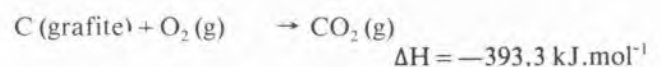
Sabemos também que um corpo aquecido arrefece até atingir a mesma temperatura que os arredores, que um gás se expande até ocupar todo o volume disponível, que uma borracha esticada se contrai e que os diamantes quando são queimados produzem CO_2 quente. Todos estes processos são exemplos de transformações espontâneas pois realizam-se sem interferências exteriores e numa única direcção. A unicidade de direcção dos processos espontâneos é de realçar também. Na realidade, o rio por si só não sobe a montanha, um corpo não se torna espontaneamente mais quente do que os seus arredores, um gás não se contrai de repente ocupando um volume menor, uma borracha não se distende espontaneamente, H_2O não produz por si só H_2 e O_2 e, CO_2 aquecido, não se transforma em diamantes. Em

resumo, os processos espontâneos realizam-se numa direcção única, isto é, são irreversíveis.

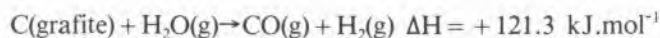
Mais uma vez temos de ser cuidadosos. Ser irreversível significa que não pode, por si só, inverter a direcção do processo. Mas a direcção pode ser invertida se actuarmos sobre o sistema. Assim, a água pode ser elevada para o cimo da montanha, um gás pode ser comprimido, um corpo quente pode ser mantido a uma temperatura mais baixa que a dos seus arredores, H_2O pode produzir H_2 e O_2 , etc. Para isso, no entanto, é necessário fornecer trabalho do exterior e, deste modo, esses processos não são espontâneos.

A questão que nos propomos esclarecer é, precisamente, o que determina a direcção única dos processos espontâneos nomeadamente das reacções químicas. Por outras palavras, pretendemos encontrar um critério que nos indique se um dado processo é ou não espontâneo e qual a sua direcção.

Em alguns casos anteriores, por exemplo, na queda da água e na contracção de uma borracha, há um abaixamento da energia potencial do sistema. Noutros processos espontâneos, do âmbito da Mecânica, o mesmo se verifica. Por exemplo, a queda de uma pedra e o desenrolar de uma mola de relógio são acompanhados de um abaixamento da energia potencial. Estas observações levaram a que, numa primeira fase, se admitisse que a variação da energia num processo fosse o critério de espontaneidade. Pensava-se, então, que um processo seria espontâneo se fosse acompanhado de uma diminuição de energia. No caso particular de uma reacção química, se houver uma diminuição de energia quando se passa dos reagentes aos produtos, essa energia será cedida pelo sistema nalguma forma, presumivelmente na forma de calor. Daqui que, no fim do século XIX, Berthelot sugerisse que a variação de energia medida pelo calor libertado numa reacção fosse o critério de espontaneidade ou, em palavras mais sugestivas, a «força orientadora» de reacção química. Em suporte desta hipótese apresentou uma série de reacções em que é libertado calor, isto é, **reacções exotérmicas**. Como sabemos, quando uma reacção se realiza a pressão constante, e na ausência de outro trabalho que não seja o trabalho de expansão, o calor envolvido numa reacção é medido pela variação de entalpia ΔH . Convencionalmente, atribui-se-lhe o sinal — para reacções exotérmicas e o sinal + para reacções endotérmicas. Assim, exemplos típicos de reacções exotérmicas são os seguintes:



A hipótese de que só as reacções exotérmicas seriam espontâneas teve de ser posta de lado, pois que a experiência mostrou uma série de reacções espontâneas em que há absorção de calor, isto é, **reacções endotérmicas**. Por exemplo:



Aliás, aceitar a diminuição de energia de um sistema como critério de espontaneidade da transformação desse sistema tem, desde logo, uma inconsistência lógica que é interessante referir. Assim, o 1.º princípio da Termodinâmica afirma que a energia do Universo se mantém invariante. Ora se um sistema sofre uma transformação espontânea como libertação de energia é óbvio que o sistema-arredores, ou sistema-vizinhança, sofre também uma transformação espontânea, mas esta com absorção de energia. Existem portanto dois sistemas, complementares um do outro no universo físico, a sofrerem transformações espontâneas: um com libertação de energia e outro com absorção de energia!

Do que acabámos de dizer pode afirmar-se que a diminuição de energia poderá ser um factor contribuinte para a força orientadora de uma reacção química, mas não é certamente o factor determinante, em particular nas reacções endotérmicas. É necessário, então, continuar a investigar o verdadeiro critério de espontaneidade. Antes disso, porém, parece-nos importante dedicar alguma atenção à interpretação de calor e trabalho.

3. Interpretação Molecular de Calor e Trabalho

A energia interna de um sistema é identificada com a energia das suas moléculas a qual se encontra armazenada, em parte, nas ligações químicas e nas translações, rotações e vibrações moleculares. Quando se fornece calor a um corpo a sua energia interna aumenta, ou seja, o calor estimula os movimentos moleculares. Estes movimentos ocorrem, em geral, em direcções aleatórias. Quando se aquece um gás as moléculas mover-se-ão mais rapidamente em todas as direcções ao acaso. As moléculas de um sólido vibram mais rapidamente em todas as direcções ao acaso. As moléculas de um sólido vibram rapidamente em torno dos pontos da rede cristalina quando se lhe fornece calor. Podemos dizer, então, que o calor está relacionado com movimentos aleatórios sendo, em última análise, um processo de estimular movimentos moleculares ao acaso. A energia correspondente a esses movimentos chama-se **energia térmica**. A energia térmica corresponde, assim, a movimentos desordenados ou caóticos.

O trabalho, por outro lado, pressupõe movimentos orientados à escala molecular. De facto, quando se comprime um gás com um êmbolo, as moléculas do gás adquirem movimentos adicionais na direcção do movimento do êmbolo. Se empurrarmos um corpo ou comprimirmos uma mola, as moléculas são aceleradas na direcção do movimento do corpo ou da compressão da mola. Podemos afirmar, então, que o trabalho é um processo de estimular movimentos ordenados.

Vejamos o que se passa à escala molecular em dois processos tradicionais no estudo da Termodinâmica: as compressões isotérmica e adiabática de um gás. Quando se comprime um gás isotermicamente, a temperatura é mantida constante porque há transferência de calor para o exterior. As paredes do recipiente onde o gás é comprimido têm de ser diatérmicas, isto é, condutoras do calor. As moléculas do gás, aceleradas na direcção do movimento do êmbolo, colidem com as paredes do recipiente e parte da sua energia cinética é transformada em

energia de vibração das moléculas das paredes. Este movimento vibratório, por sua vez, transmite-se às moléculas do meio exterior. O movimento orientado das moléculas do gás foi, por este processo, transformado no movimentos desordenados das moléculas das paredes e do exterior. Isto é, o trabalho de compressão foi degradado em energia térmica do exterior.

Quando a compressão é adiabática as paredes são isoladoras e, por tal motivo, não pode haver trocas de energia com o exterior. Neste caso, as moléculas do gás aceleradas na direcção do movimento do êmbolo, ao chocarem umas com as outras e com as paredes, transformam os movimentos orientados provocados pelo êmbolo em movimentos desordenados das moléculas do gás. Consequentemente, haverá um aumento da energia interna do gás, o qual se manifesta por um aumento de temperatura pois o trabalho de compressão foi transformado em energia térmica do gás.

Estas interpretações tornam claro que ao afirmar-se que o trabalho se degrada em calor, quer-se dizer que movimentos moleculares orientados em direcções bem definidas, se transformam em movimentos desordenados sem direcções definidas, isto é, movimentos ao acaso.

4. O 2.º Princípio da Termodinâmica. Conceito de Entropia

Voltemos ao nosso problema, ou seja, a procura dum critério de espontaneidade. Quando uma transformação se realiza, a energia total do universo mantém-se constante em conformidade com o 1.º princípio. É conveniente recordar que o universo é o conjunto do sistema em estudo e dos seus arredores. Será que a direcção dum processo espontâneo estará relacionada com a distribuição da energia do universo?

Consideremos os exemplos representados nas figuras 4.1 e 4.2. A energia cinética e potencial dos dois sistemas degrada-se em calor o qual é armazenado na forma de energia térmica do solo e do próprio sistema. Para que os processos inversos fossem espontâneos, seria necessário que os movimentos desordenados das moléculas do solo se tornassem espontaneamente orientados, na vizinhança da bola e da pedra, de modo a comunicarlhes impulsos de baixo para cima. É óbvio que tal situação é extremamente improvável, tão improvável que poderemos considerá-la praticamente impossível. Estas considerações dão-nos uma pista para a resolução do nosso problema. Reparemos que a direcção dos processos espontâneos dos exemplos que acabámos de referir conduz a um aumento da dispersão da energia total (energia do sistema mais energia dos arredores) a qual, no entanto, se mantém constante em conformidade com o 1.º princípio. De facto, no final dos processos, a energia térmica é maior, o que significa que a energia total, embora seja constante, está numa forma mais desordenada e dispersa do que no início do processo.

Vejamos se o mesmo se verifica para outros exemplos referidos atrás. Quando um gás se expande passa, espontaneamente, a ocupar um volume maior o que implica que as moléculas têm maior liberdade de movimento e, por esse motivo, têm acesso a um maior número de arranjos espaciais diferentes. A energia aumenta deste modo a sua dispersão. O processo espontâneo inverso implicava que, por si só, as moléculas do gás orientassem os seus movimentos de modo a deslocarem-se de uma parte do recipiente e a

concentrarem-se no outro lado. Isto é, movimentos desordenados transformar-se-iam espontaneamente em movimentos com uma direcção bem definida, o que é tão improvável que podemos considerar o processo praticamente impossível. E reparamos que no estado final desse processo hipotético a energia estaria menos dispersa.

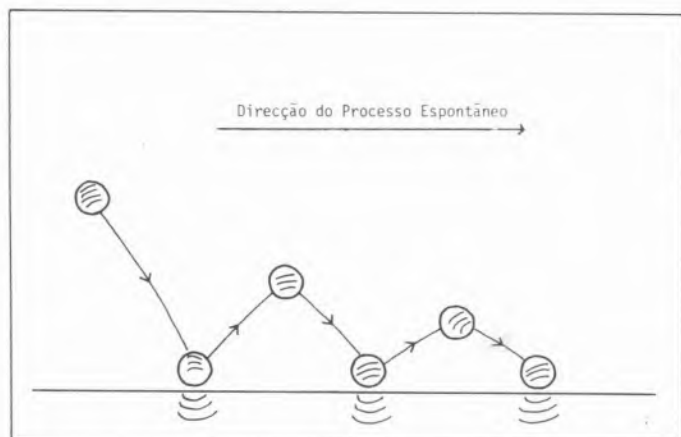


Figura 4.1 Uma bola a saltar. A energia cinética da bola transforma-se sucessivamente em energia térmica da bola e do solo.

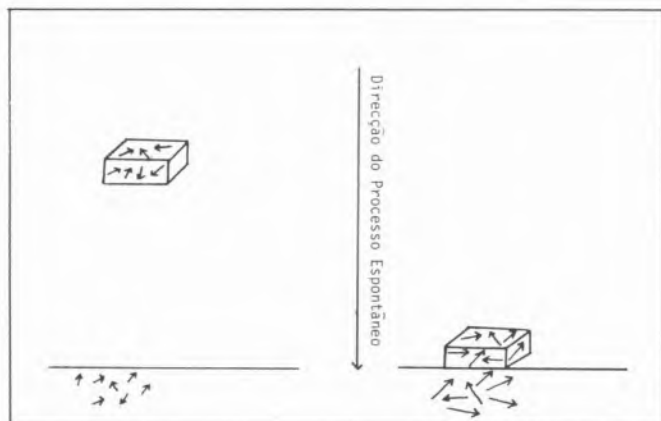


Figura 4.2 A queda dum grave. A energia cinética do grave transforma-se instantaneamente em energia térmica do grave e do solo.

Se um corpo se tornasse espontaneamente mais frio numa extremidade do que na outra, isso implicaria que as vibrações moleculares diminuiriam espontaneamente de intensidade num lado e aumentariam de intensidade no outro lado. Neste processo haveria, também, uma diminuição da dispersão de energia. Trata-se obviamente de uma situação que ninguém admite como possível.

Quando se queimam diamantes produz-se dióxido de carbono porque a energia, armazenada nas ligações localizadas dos diamantes, se dispersa nas moléculas gasosas de CO_2 e se dissipa nos arredores logo que as moléculas de CO_2 colidam com outras partes mais frias. O processo espontâneo inverso obrigaria a que, espontaneamente, moléculas de CO_2 colidissem com suficiente energia de modo a cindir as ligações $\text{C}=\text{O}$ e que os átomos de carbono voltassem a ocupar as suas posições na rede cristalina. Mais uma vez, então, diminuiria a dispersão de energia e ninguém admite como provável a existência dum fenómeno tão atraente!

Aos exemplos que acabámos de mencionar, os quais constituem fenómenos bem conhecidos, poderíamos juntar uma infinidade de outras experiências chegando sempre à conclusão de que, a direcção dos processos espontâneos, é a que conduz a um aumento da dispersão da energia total do universo ou, como se diz sugestivamente, a um aumento do caos ou desordem universal. Dado que esta conclusão, além de possuir um amplo suporte experimental, não tem qualquer inconsistência lógica aparente considerá-la-emos como critério de espontaneidade. Resta porém quantificá-la, isto é, definir uma medida da dispersão da energia quando um sistema realiza uma transformação.

A quantificação da dispersão da energia, ou do caos, ou da desordem dum sistema, é feita por meio de uma função termodinâmica chamada **entropia** e designada por S . A entropia é uma função de estado pois o modo como a energia está distribuída depende, evidentemente, do estado actual do sistema e nada tem a ver com o processo pelo qual o sistema atingiu esse estado.

Introduziremos a função entropia por dois métodos. Primeiramente seguiremos uma via estatística em que a dispersão da energia pelas moléculas é calculada directamente. Em segundo lugar seguiremos uma via puramente termodinâmica, relacionando a dispersão da energia com a quantidade de calor envolvida no processo.

4.1 Definição Estatística de Entropia

Para quantificar estatisticamente a dispersão da energia dum sistema vamos considerar um gás ideal monoatômico. Trata-se dum caso muito particular, mas a intenção é simplificar o problema o mais possível. Num gás ideal monoatômico só é necessário considerar a energia cinética translacional pois não existem forças intermoleculares nem graus de liberdade rotacionais e vibracionais. É claro que onde um átomo se encontre existirá energia cinética e, neste caso, pensar em dispersão de energia é completamente equivalente a pensar na distribuição de átomos gasosos pelo volume a eles acessível.

Suponhamos então que um gás ideal monoatômico sofre uma transformação isotérmica espontânea como a representada na figura 4.3. Nessa expansão o gás não realiza trabalho. Como a transformação é isotérmica, a

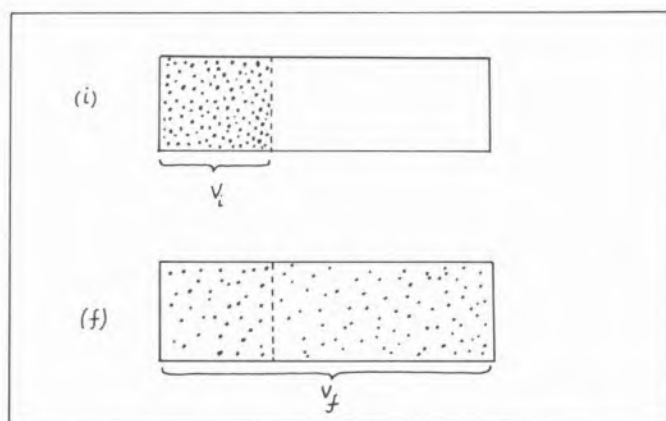


Figura 4.3 Expansão isotérmica dum gás.

energia interna do gás mantém-se constante pois num gás ideal, dado que não existem forças intermoleculares, a energia interna é independente do volume, só variado

com a temperatura. Não existe, assim, qualquer troca de energia com o exterior e o sistema comporta-se como isolado. O gás passa espontaneamente do estado (i) onde existe menor dispersão de energia, ao estado (f) onde existe maior dispersão de energia. Dado que o sistema se comporta como isolado, é evidente que o aumento de dispersão da energia do sistema, nesta transformação, corresponde ao aumento da dispersão da energia total do universo. A transformação inversa espontânea obrigaria à transformação espontânea de movimentos aleatórios em movimentos ordenados o que, como já referimos, é extremamente improvável. Por outras palavras, o estado (f) tem uma maior probabilidade de ocorrência do que o estado (i). Podemos afirmar, então, que de estados com a mesma energia terá maior probabilidade de ocorrência o que for mais caótico ou desordenado. Assim, a medida da dispersão da energia dum sistema, isto é, a sua entropia, está intimamente relacionada com a probabilidade de ocorrência desse estado.

O estado (f) é mais disperso do que o estado (i) porque como no estado (f) o gás ocupa um volume maior, as moléculas têm um número de arranjos espaciais maior do que no estado (i). Os diferentes arranjos espaciais correspondentes a um estado particular designam-se por **microestados** e representaremos o seu número por W . O número de posições possíveis x para uma só molécula do gás é, evidentemente, proporcional ao volume disponível V isto é:

$$x = cV \quad (4.1)$$

onde c é uma constante.

Se tivermos duas moléculas no mesmo volume, para cada posição da molécula 1 a molécula 2 pode encontrar-se em qualquer posição. Ora para a molécula 2 o número de posições possíveis é também cV , portanto, o número de arranjos espaciais possíveis para duas moléculas será:

$$x^2 = c^2 V^2 \quad (4.2)$$

Considerando N moléculas no volume V o número total de arranjos espaciais será:

$$W = x^N = c^N V^N \quad (4.3)$$

À primeira vista, W pode parecer uma boa medida da dispersão da energia levando-nos a identificar S com W , ou seja, $S = W$. Há, no entanto, uma incorrecção nesta identificação. Na verdade, as propriedades termodinâmicas são de dois tipos: propriedades intensivas e propriedades extensivas. As propriedades intensivas são independentes da quantidade de matéria, ao passo que as propriedades extensivas são directamente proporcionais à quantidade de matéria. Portanto, se a quantidade de matéria duplicar as grandezas extensivas deverão duplicar também. Se fizermos $S = W$, ao duplicarmos o número de moléculas do sistema teremos:

$$S^1 + c^{2N} V^{2N} = W^2 = S^2 \quad (4.4)$$

o que mostra que, de acordo com essa definição, a entropia não seria uma verdadeira propriedade extensiva.

Aplicando logaritmos é possível definir a entropia a partir de W de uma forma coerente. De facto, se fizermos

$$S = K \ln W \quad (4.5)$$

ao duplicarmos o número de moléculas do sistema teremos:

$$S^1 = K \ln W^2 = 2 K \ln W = 2S \quad (4.6)$$

Deste modo já a entropia se comporta como uma verdadeira grandeza extensiva. Assumiremos, então, a expressão (4.5) como a definição estatística da entropia do gás ideal em que K é chamada constante de Boltzmann.

A variação de entropia envolvida na transformação do gás ideal do estado (i) para o estado (f) é dada por:

$$\Delta S = S_f - S_i = K \ln c^N V_f^N - K \ln c^N V_i^N = N K \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (4.7)$$

A constante c desapareceu automaticamente e dado que $N = n \cdot A$, em que n é o número de moles e A é o número de Avogadro, e que $A \cdot K$ se demonstra ser igual à constante dos gases R , obteremos:

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (4.8)$$

Como $V_f < V_i$ a variação de entropia no processo espontâneo é positiva, isto é, a entropia aumentou. Note-se, também que como o sistema se comporta como isolado a variação de entropia (4.8) corresponde, neste processo, à variação de entropia do universo. Conseguimos quantificar o critério de espontaneidade assumido anteriormente e podemos afirmar que a direcção do processo espontâneo do gás ideal foi a que levou a um aumento de entropia do universo.

Tanto a expressão (4.5) como a expressão (4.8) foram estabelecidas para um caso muito particular: a expansão isotérmica dum gás ideal. A expressão (4.8) só é válida para um gás ideal supondo a temperatura constante pois o número de microestados é função da temperatura para um processo não isotérmico. Isso torna-se evidente se pensarmos que o número de microestados está relacionado com a desordem do sistema. A expressão (4.5), no entanto, demonstra-se ser absolutamente geral e pode ser tomada como a definição estatística de entropia dum sistema qualquer. O problema reduz-se, então, ao cálculo do número de microestados W correspondentes ao estado dum dado sistema. Esse cálculo complica-se extraordinariamente quando o sistema não é um gás ideal monoatômico pois, além dos outros graus de liberdade das moléculas poliatômicas, tem de considerar-se a energia potencial intermolecular.

Do exposto acima podemos concluir que o resultado obtido para o gás ideal monoatômico pode ser generalizado na seguinte forma:

«Numa transformação espontânea a entropia do universo aumenta».

Este pode ser um dos enunciados do 2.º princípio da Termodinâmica. É importante notar que a entropia do universo S_U é a soma da entropia do sistema S_s com a entropia dos arredores S_v . Assim, num processo espontâneo, teremos:

$$S_U = \Delta S_s + \Delta S_v > 0 \quad (4.9)$$

No caso particular da expansão isotérmica do gás ideal monoatômico $\Delta S_v = 0$. A expressão (4.9) é extremamente importante pois traduz que é perfeitamente possível um sistema sofrer uma transformação espontânea com diminuição da sua entropia, desde o momento que a variação de entropia dos arredores seja suficientemente positiva para que a entropia do universo aumente.

Para decidir se um processo é ou não espontâneo teremos de calcular, portanto, a soma da variação de entropia do sistema com a variação de entropia dos seus arredores. Este pormenor deve ser bem realçado pois é usual verem-se os estudantes assumir como critério de espontaneidade somente a variação de entropia do sistema o que pode levar, como é óbvio, a grandes confusões.

Referimos anteriormente que o gás ideal passava do estado (i) com pequena probabilidade de ocorrência ao estado (f) com maior probabilidade de ocorrência. Em termos de probabilidade não podemos excluir a hipótese de o estado (i) voltar a ocorrer novamente, ou seja, de o gás se comprimir espontaneamente, o que é um paradoxo em vista do que dissemos anteriormente. Em nome da correcção, no entanto, teremos de entender o 2.º princípio da Termodinâmica em termos de probabilidades. De facto, à escala microscópica, nada há que proíba as moléculas de se orientarem e de ocuparem, espontaneamente, um volume menor. Tudo o que podemos dizer é que se trata dum facto muito improvável, mas não podemos afirmar que é impossível pois não tem probabilidade nula. Daqui que o enunciado anterior do 2.º princípio deva ser entendido como o que se passa **em média**. Um enunciado mais preciso será: «Numa transformação espontânea a entropia do universo tende, em média, a aumentar».

Outros enunciados do 2.º princípio muito frequentes são os seguintes:

«O calor não passa espontaneamente de uma fonte fria para uma fonte quente».

«Não é possível, por meio de uma transformação cíclica, converter integralmente em trabalho uma certa quantidade de calor retirada de uma fonte quente, pois parte desse calor tem de ser transferido para uma fonte fria».

Estes enunciados e muitos outros que poderíamos referir, os quais se demonstra serem perfeitamente equivalentes ao enunciado do aumento de entropia do universo, devem também ser entendidos como o que se passa em média.

A interpretação probabilística do 2.º princípio não deve, contudo, provocar estados de angústia ou esperanças falsas. O facto de não se excluir a hipótese de um gás se comprimir espontaneamente significa, somente, que tal ocorrência não tem probabilidade zero. Isso não significa, porém, que de um momento para o outro, os rios comecem a subir as montanhas, que as pedras se comecem a erguer do solo e que o CO_2 comecem a produzir diamantes pois que tais fenómenos, embora sem probabilidade zero, têm uma probabilidade extremamente pequena de ocorrência quando comparada com a probabilidade de ocorrência dos fenómenos inversos. Para fazer uma ideia do valor dessas probabilidades é curioso citar que Henry A. Bent, um químico da Universidade de Minnesota, calculou que é mais provável uma tribo de macacos selvagens, carregando ao acaso nas teclas dum conjunto de máquinas de escrever, reproduzir os trabalhos completos de Shakespeare quinze quadrilhões de vezes, sucessivamente e sem erro, do que uma caloriza se converter integralmente em trabalho à temperatura ambiente. Este cálculo sugestivo mostra claramente as ordens de grandeza envolvidas, as quais nos levam a excluir, sob o ponto de vista prático, a possibilidade de, por exemplo, o calor passar espontaneamente de uma fonte fria a uma fonte quente ou de uma pedra, por si só, se erguer do solo.

É interessante reconhecermos que, afinal, o nosso dia a dia, as nossas decisões, se baseiam numa comparação inconsciente de probabilidades. Na verdade, consideramos como absolutamente certos, factos que sabemos intuitivamente ter uma grande probabilidade e consideramos como impossíveis factos que, embora não tenham probabilidade zero, sabemos por intuição que praticamente não acontecem. Ora o 2.º princípio da Termodinâmica, enunciado sem recorrer ao conceito de probabilidade, não é mais do que uma tradução fiel do que acabámos de dizer. A sua interpretação probabilística, porém, ajuda-nos a penetrar mais profundamente na natureza dos factos e força-nos a reflectir sobre os nossos actos de pensamento. Suponhamos, por exemplo, que num dia calmo sem perturbações geológicas ou meteorológicas, ao atravessarmos a ponte sobre o Tejo, viamos o rio, de repente, comear a subir a encosta até ao Cristo-Rei. Se nada soubéssemos do 2.º princípio da Termodinâmica haveria razão para nos convencermos que, de facto, o rio tinha comecado a subir a encosta presumivelmente por interferência divina. Sabendo alguma coisa da natureza probabilística do 2.º princípio poderíamos ser levados a pensar que o improvável tinha finalmente sucedido. Mas conhecendo mais profundamente até que ponto a natureza do 2.º princípio é probabilística o facto deveria ser analisado do seguinte modo. Existe uma probabilidade Y de o rio comear a subir a montanha espontaneamente. Por outro lado, existe uma probabilidade X de que tenhamos sido vítimas de uma visão. Dado que X é muito, muitíssimo maior que Y, então, fomos vítimas de uma visão!

A variedade de enunciados do 2.º princípio e a sua natureza probabilística, tem levado a muito cepticismo acerca da sua validade universal e ao consumo de muitas horas de trabalho tentando arranjar exemplos que o contrariem. O facto de o 2.º princípio ser traduzido por tanta variedade de enunciados parece-nos ser, no entanto, uma manifestação da sua universalidade como princípio fundamental da Natureza. É interessante referir as declarações feitas em 1927 por A.S. Eddington, um astrónomo britânico, a respeito do 2.º princípio:

«O princípio de que a entropia do universo aumenta sempre — o 2.º princípio da Termodinâmica — ocupa, em minha opinião, a posição suprema entre as leis da Natureza. Se alguém lhe fizer notar que a sua teoria favorita do Universo está em contradição com as equações de Maxwell, então, tanto pior para as equações de Maxwell! Se a teoria estiver em contradição com resultados experimentais, bem, os experimentalistas muitas vezes confundem as coisas! Mas se a sua teoria estiver em contradição com o 2.º princípio da Termodinâmica eu não posso dar-lhe qualquer esperança; não há nada para a teoria a não ser o colapso em profunda humilhação!»

4.2 Definição Termodinâmica de Entropia

Como a entropia é uma função termodinâmica pode ser definida sem se recorrer aos conceitos de átomos e moléculas. Na verdade, a Termodinâmica nasceu muito antes de se conhecer com detalhe a estrutura da matéria, portanto, é possível desenvolver todos os seus conceitos sem se descer à escala molecular.

Recordaremos que identificámos a energia térmica com movimentos aleatórios ou, o que é equivalente, energia térmica significa dispersão ou caos. Ao fornecer-

-se calor a um sistema a sua energia térmica aumenta, donde a entropia do sistema deve aumentar também. Isto é, a variação de entropia dS , verificada na transformação dum sistema, deve ser proporcional à quantidade dS posta em jogo nessa transformação. Poder-se-ia pensar em identificar dS com dQ , ou seja, $dS=dQ$, mas dado que, em geral, o calor não é uma função de estado, essa identificação contrariaria a natureza da entropia que, como sabemos, é uma função de estado. A variação de entropia deve estar relacionada com a temperatura a que se realiza a transformação. De facto, é intuitivo que a mesma quantidade de calor provocará maior desordem num sistema cuja temperatura seja baixa do que num sistema com temperatura elevada. Então, a variação de entropia deverá ser inversamente proporcional à temperatura do sistema e se escrevermos $dS=dQ/T$, obtemos uma concordância qualitativa com o que dissémos. Mas para dQ/T ser uma função de estado demonstra-se que a transformação tem de ser realizada de tal modo que o sistema vá passando, sucessivamente, por estados de equilíbrio termodinâmico com os arredores. Uma tal transformação é designada por **transformação reversível**. Assim, teremos:

$$dS = dQ_{\text{rev}}/T \quad (4.10)$$

onde T é a temperatura absoluta do sistema quando a quantidade infinitesimal de calor dQ_{rev} é posta em jogo numa transformação reversível. Portanto, dS e dQ_{rev} é posta em jogo numa transformação reversível. Portanto, dS e dQ_{rev} , devem ser matematicamente interpretadas como diferenciais.

A definição termodinâmica de entropia (4.10) deverá conduzir às mesmas conclusões que a definição estatística. Em primeiro lugar, mostraremos que aplicando a definição (4.10) à expansão isotérmica dum gás ideal obteremos o mesmo resultado que em (4.8). Em segundo lugar, provaremos que a definição termodinâmica conduz à conclusão de que a entropia do universo aumenta numa transformação espontânea.

O primeiro problema é facilmente resolvido. A variação de entropia quando um gás ideal se expande isotermicamente do volume V_i ao volume V_f é dada por:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f dQ_{\text{rev}}/T = 1/T \int_i^f dQ_{\text{rev}} = q_{\text{rev}}/T \quad (4.11)$$

Tem de calcular-se o calor q_{rev} posto em jogo quando o gás ideal se expande, isotérmica e reversivelmente, do volume V_i ao volume V_f . Para realizar essa transformação reversivelmente é necessário que a pressão dos arredores sobre o sistema P_{ext} , seja inferior à pressão do gás sobre os arredores P_{int} , por uma quantidade infinitamente pequena, isto é:

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} - dP \quad (4.12)$$

Deste modo garante-se que o gás passe sucessivamente por estados de equilíbrio em que a pressão do gás, em cada instante, é dada pela equação dos gases ideais:

$$P_{\text{int}} = nRT/V \quad (4.13)$$

Como a transformação é isotérmica a variação de energia interna do gás ideal ΔU é nula. No entanto, neste caso, o gás realiza trabalho contra a pressão exterior P_{ex} , donde pelo primeiro princípio:

$$\Delta U = q_{\text{rev}} - w_{\text{rev}} = 0 \quad (4.14)$$

em que w_{rev} é o trabalho realizado reversivelmente pelo

gás. Tendo em conta as expressões (4.14) e (4.12) podemos escrever:

$$q_{\text{rev}} = w_{\text{rev}} = \int_i^f P_{\text{ext}} dV = \int_i^f (P_{\text{int}} - dP) dV = \int_i^f P_{\text{int}} dV \quad (4.15)$$

pois o produto de dois infinitésimos é desprezável.

Introduzindo (4.13) em (4.15) e integrando

$$q_{\text{rev}} = \int_i^f (nRT/V) dV = nRT \ln(V_f/V_i) \quad (4.16)$$

Substituindo estes valores em (4.11) obtemos:

$$\Delta S = nR \ln(V_f/V_i) \quad (4.17)$$

que é precisamente a expressão (4.8).

Para resolver o segundo problema vamos supor que um sistema qualquer realiza uma transformação cíclica reversível, isto é, o estado inicial e final são coincidentes. Como a entropia é uma função de estado podemos escrever:

$$\Delta S = \oint_{\text{ciclo}} dQ_{\text{rev}}/T = 0 \quad (4.18)$$

Pelo 1.º princípio sabemos que $dQ_{\text{rev}} = dU + dw_{\text{rev}}$. Substituindo em (4.18)

$$\Delta S = \oint_{\text{ciclo}} (dU + dw_{\text{rev}})/T = \oint_{\text{ciclo}} dw_{\text{rev}}/T = 0 \quad (4.19)$$

pois dU/T é, evidentemente, uma função de estado donde o seu integral cíclico é nulo.

O trabalho que um sistema pode realizar é máximo numa transformação reversível. Os processos reversíveis implicam, como já referimos, que as variáveis de estado do sistema e arredores difiram por uma quantidade infinitamente pequena, ou seja, que assumam valores praticamente iguais. Os processos reversíveis são, por conseguinte, processos virtuais, sem realidade física, pois implicam que o sistema esteja, em cada instante, em equilíbrio termodinâmico com os arredores. Os processos reais, por outro lado, exigem que as variáveis de estado do sistema e arredores difiram por valores finitos sendo, por esse motivo, processos que espontaneamente caminham para o equilíbrio. Por exemplo, é evidente que para um gás se expandir é necessário que $P_{\text{int}} > P_{\text{ext}}$, sempre que isso suceder, é claro que o trabalho realizado pelo gás é inferior ao trabalho reversível o qual exige que $P_{\text{int}} = P_{\text{ext}}$. Podemos afirmar, então, que em geral $dw \leq dw_{\text{rev}}$, o que assumindo (4.19) conduz à expressão:

$$\oint_{\text{ciclo}} dw/T \leq 0 \quad (4.20)$$

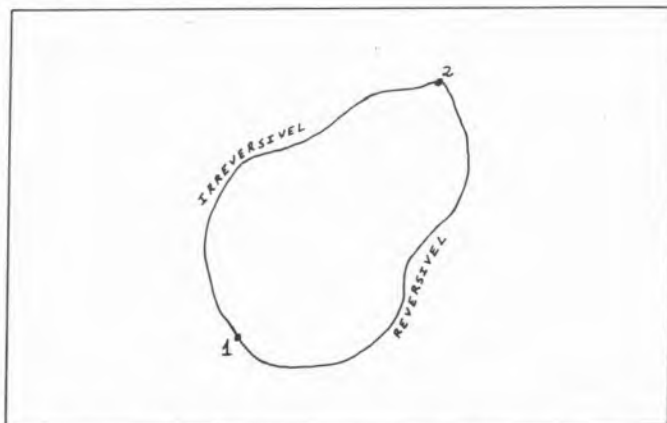


Figura 4.4 Uma transformação do estado 1 ao 2 realizada por dois processos: um irreversível e o outro reversível.

Recorrendo novamente ao 1.º princípio temos que $dw = -dU + dQ$ e substituindo em (4.20) obtemos:

$$\oint_{\text{ciclo}} dQ/T \leq 0 \quad (4.21)$$

onde a igualdade se aplica somente aos processos reversíveis, o que mostra que, só nessas condições, é que dQ/T é uma função de estado. A desigualdade aplica-se, evidentemente, aos processos espontâneos ou irreversíveis.

Consideremos que um sistema qualquer realiza uma transformação do estado 1 ao estado 2 por dois processos: um reversível e outro irreversível como está representado na figura 4.4. A variação de entropia do sistema nessas transformações é dada por:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dQ_{\text{rev}}/T \quad (4.22)$$

Realizando a integração ao longo de todo o ciclo da figura 4.4 obtemos:

$$\oint_{\text{ciclo}} dQ/T = \int_1^2 dQ/T + \int_2^1 dQ_{\text{rev}}/T = \int_1^2 dQ/T - \int_1^2 dQ_{\text{rev}}/T \quad (4.23)$$

Atendendo à expressão (4.22) e à desigualdade (4.21)

$$\int_1^2 dQ/T - \Delta S \leq 0 \quad (4.24)$$

donde, finalmente, obtemos a chamada desigualdade de Clausius:

$$\Delta S \geq \int_1^2 dQ/T \quad (4.25)$$

Consideremos um sistema isolado. Em qualquer transformação desse sistema não há trocas de energia com o exterior donde $dQ = 0$. Portanto, para transformações de sistemas isolados, teremos:

$$\Delta S \geq 0 \quad (4.26)$$

em que a desigualdade diz respeito aos processos espontâneos ou irreversíveis e a igualdade refere-se aos processos reversíveis. O universo termodinâmico, isto é, o conjunto do sistema em estudo e dos seus arredores, constitui um sistema isolado. Então, a expressão (4.26) conduz à conclusão de que, num processo espontâneo, a entropia do universo aumenta. Deste modo chegámos ao mesmo resultado que tínhamos obtido por via estatística o que era, precisamente, o nosso objectivo.

Já referimos que os processos reais são sempre espontâneos conduzindo, portanto, a um aumento de entropia do universo. Logo que as variáveis do estado de sistema e arredores atinjam o mesmo valor o processo espontâneo alcança a seu termo, isto é, atinge-se o equilíbrio termodinâmico e a entropia do universo não aumentará mais. O equilíbrio termodinâmico implica, pois, que $\Delta S_U = 0$. Após o estabelecimento do equilíbrio o sistema não pode, por si só, realizar mais transformações. Isto não significa, no entanto, que não possamos imaginar uma transformação em que o sistema passe em cada instante por estados de equilíbrio, isto é, uma transformação reversível. Embora tal transformação não tenha existência real tem, pelo menos, existência matemática na medida em que podemos realizar cálculos bem definidos baseados nesse conceito. Demos um exemplo quando calculámos o calor posto em jogo na expansão isotérmica reversível dum gás ideal. Uma transformação reversível é, então, um processo conceitual, um limite inatingível dum processo real ou irreversível, ao qual se tem de recorrer sempre que se pretende calcular a variação de entropia dum sistema pela definição (4.10). Como a entropia é uma

função de estado, a sua variação só depende do estado inicial e final e, por tal motivo, o valor calculado imaginando uma transformação reversível será, necessariamente, igual ao valor observado numa transformação real com o mesmo estado inicial e final.

A irreversibilidade dos processos reversíveis e a necessidade da sua utilização para vários cálculos termodinâmicos é uma das causas das dificuldades sentidas no ensino desta matéria. Em lições futuras tentaremos esclarecer com detalhe o conceito de transformação reversível e outros conceitos fundamentais da Termodinâmica, assim como, responder a outras questões postas no início desta lição.

É importante notar que todas as considerações que fizemos relativamente à espontaneidade dos processos e à sua direcção única são de carácter absolutamente geral. Aplicam-se, portanto, a todas as transformações nomeadamente às reacções químicas. Deste modo, estamos habilitados a responder à primeira questão posta no início desta lição. Podemos afirmar que uma mistura A reagirá espontaneamente dando lugar a uma outra mistura B, se e só se, a entropia do universo aumentar nesse processo.

O facto de o critério de espontaneidade ser o aumento da entropia do universo e não, somente, a variação de entropia do sistema, torna o uso deste critério muito incómodo dado que, como já referimos atrás, teremos de calcular a variação de entropia do sistema e a variação de entropia dos arredores. Podem definir-se, no entanto, novas funções termodinâmicas nomeadamente a função de Helmholtz e a função de Gibbs, as quais englobam automaticamente a entropia dos arredores sem ser necessário calculá-la. Essas funções tornam possível que o critério de espontaneidade seja aplicado estudando o sistema somente e não nos preocupando com os seus arredores. Mas isto será tema para outras lições.

BIBLIOGRAFIA

1. Thompson, J.J., **An Introduction to Chemical Energetics**, Longmans, Green and Co Ltd., 1969.
2. Angrist, Stanley W. e Hepler, Loren G., **Order and Chaos**, Pelican Books, 1973.
3. Kauzmann, Walter, **Thermodynamics and Statistics**, W.A. Benjamin, Inc., 1967.
4. Atkins, P.W., **Physical Chemistry**, Oxford University Press, 1978.