

Desordem

Miguel Almeida



1 Segunda Lei da Termodinâmica

No último material falamos sobre a entalpia e a importância dela para determinação de efeitos energéticos no sistema reacional e na vizinhança do mesmo. Entretanto a primeira vista os valores de ΔH e ΔU aparentemente não demonstram nenhuma importância para o motivo das reações ocorrerem... É aí que você se engana, meu caro! Precisamos de uma nova ideia para conseguir compor ideias sobre esses motivos, ou melhor, precisamos encontrar uma maneira de determinar a espontaneidade de uma reação ou mesmo de um processo físico. Para isso nos basearemos na segunda lei da termodinâmica. Existem diversos enunciados para a segunda lei da termodinâmica como o de Kelvin-Planck e o de Clausius,

entretanto para nosso objetivo podemos interpretar os diversos enunciados simplesmente da seguinte forma: Em processos espontâneos há uma tendência em haver um aumento da entropia do universo (universo é o conjunto sistema + vizinhança). Entropia é a propriedade de estado que mede a desordem. Podemos interpretar essa lei também da seguinte forma: É mais provável que um lugar esteja desorganizado do que organizado. Pensemos numa situação do cotidiano: Após um dia de aula cansativo você chega em casa e espalha sua farda e seus materiais pela casa. Para organizar isso você precisará realizar um esforço, ou em outras palavras, trabalho, dessa forma isso não seria algo espontâneo pois é um processo onde ocorre organização. A entropia pode ser calculada da seguinte forma:

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

Analisando os efeitos interação sistema-vizinhança percebemos o seguinte:

- O sistema recebe calor da vizinhança: Aumento da entropia no sistema e diminuição na entropia da vizinhança. Se o processo é espontâneo temos que:

$$|\Delta S_{sis}| > |\Delta S_{viz}|$$

- O sistema fornece calor para a vizinhança: Diminuição da entropia no sistema e aumento na entropia da vizinhança. Se o processo é espontâneo temos que:

$$|\Delta S_{sis}| > |\Delta S_{viz}|$$

A partir das inequações acima percebemos a segunda lei da termodinâmica. Um processo espontâneo pode ser caracterizado da seguinte forma

$$\Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} > 0$$

Mas

$$\Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} = \Delta S_{univ}$$

E finalmente podemos enunciar a segunda lei da termodinâmica matematicamente:

$$\Delta S_{univ} > 0$$

Em uma visão mais ampla poderíamos dizer que a entropia do universo está em constante crescimento.

2 Fórmula geral da entropia e particularizações

A partir da equação escrita anteriormente ao derivarmos e definirmos que estamos falando de um sistema com gás ideal podemos extrapolar uma fórmula geral utilizando cálculo diferencial e integral. Veja a seguir a demonstração:

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

Tratemos então para uma situação onde o calor da reação seja reversível:

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

Para variações pequenas temos:

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

Abrindo a expressão:

$$dS = \frac{dU + PdV}{T}$$

Separando em diferentes frações ficamos com a seguinte expressão:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

E logo então temos:

$$dS = \frac{nc_V dT}{T} + \frac{nRdV}{V}$$

Pois:

$$PV = nRT$$

E logo:

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

Voltando a expressão de interesse agora finalmente podemos integrar a mesma com os seguintes intervalos definidos colocando os termos constantes em evidência:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = nc_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

E após a resolução da integral a fórmula geral para entropia de um sistema ideal é dada da seguinte forma:

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

2.1 Isotérmica

$$\frac{T_2}{T_1} = 1$$

E dessa forma:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = 0$$

Logo a fórmula se apresentará da seguinte forma:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Mas como é um caso de isotérmica podemos escrever também da seguinte forma:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

2.2 Isobárica

$$\frac{T_2}{T_1} = V_2V_1$$

E dessa forma:

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Colocando em evidência temos:

$$\Delta S = n(c_v + R) \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Logo a fórmula se apresentará da seguinte forma:

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Mas como é um caso de isotérmica podemos escrever também da seguinte forma:

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} = nc_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

2.3 Isocórica

Mais uma vez temos:

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Todavia em processos isocóricos nós temos que:

$$\frac{V_2}{V_1} = 1$$

Desta forma também podemos escrever a fórmula da seguinte maneira:

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} = nc_v \ln \frac{P_2}{P_1}$$