

# Entropia

Michael Fowler

## Introdução

A palavra “entropia” é usualmente utilizada no quotidiano como sinónimo de caos, por exemplo: a entropia no meu quarto aumento ao longo do semestre. Mas também tem sido utilizada como uma aproximação ao estado final do Universo quando tudo o que existe atinge a mesma temperatura: supõe-se que a entropia aumenta até atingir um máximo, e a partir de então nada acontecerá, nunca mais. Esta foi chamada a a Morte por Calor do Universo, e ainda pode ser aquilo em que se acredita, excepto de que agora se sabe que todas as coisas se estarão a afastar cada vez mais.

Portanto o que é, exactamente, a entropia, e de onde é que veio esta palavra? De facto, o termo foi cunhado por Rudolph Clausius em 1865, alguns anos depois de ele ter estabelecido as leis da termodinâmica introduzidas na aula anterior. *O seu objectivo era exprimir ambas as leis de modo quantitativo.*

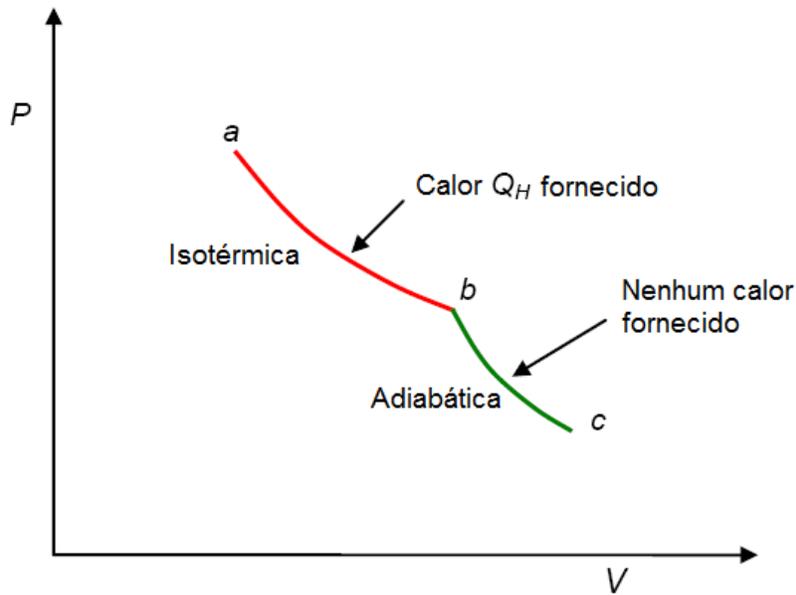
Claro que a primeira lei – a conservação da energia total incluindo o calor – é fácil de exprimir quantitativamente: basta encontrar o factor de equivalência entre unidades de calor e unidades de energia, calorias para joules, uma vez que todos os tipos de energia (cinética, potencial, eléctrica etc) já estão em joules, e somar tudo para obter um valor que permanecerá constante. (Quando Clausius fez este trabalho, a unidade não se chamava Joule, e os diferentes tipos de energia tinham outros nomes, mas isso era apenas uma questão de notação.)

A segunda lei, que diz que o calor flui de um corpo quente para um corpo frio, tem de facto consequências quantitativas: o rendimento de qualquer motor reversível tem de ser igual à do ciclo de Carnot, e qualquer motor irreversível tem um rendimento inferior. Mas como é que se mede esse “grau de irreversibilidade”? Corresponderá a algum parâmetro termodinâmico? A resposta é *sim*: há um parâmetro a que Clausius chamou entropia que não se altera durante um processo reversível, mas aumenta sempre durante um processo irreversível.

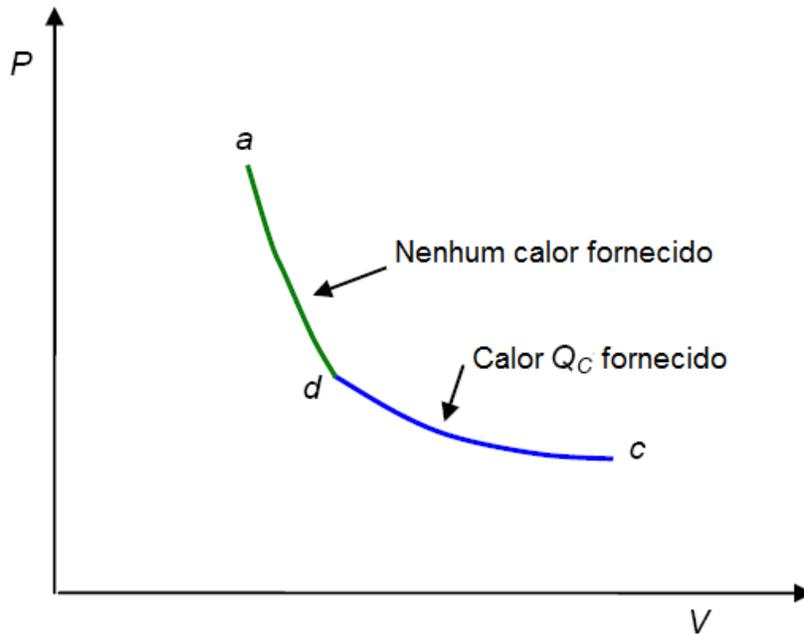
## As trocas de Calor em trajectos diferentes entre $a$ e $c$ são diferentes!

Para termos uma ideia daquilo que se mantém constante durante um ciclo reversível, vamos rever uma vez mais o ciclo de Carnot. Sabemos uma coisa que não muda: a energia interna do gás é a mesma no início e no fim do ciclo, mas isso é apenas uma consequência da primeira lei. O próprio Carnot achava que havia algo mais que se conservava para além da energia total: o calor, ou fluido calórico, como lhe chamava. Mas nós sabemos mais: num ciclo de Carnot, o calor que o gás perde no ciclo de retorno é *menor* do que o recebido inicialmente, sendo a diferença igual ao trabalho realizado. Por outras palavras, a quantidade total de “calor” no gás *não é* conservada, portanto não faz sentido falar na quantidade de calor que há no gás.

Para tornar isto explícito, em vez de um ciclo consideremos um caminho entre dois pontos no plano  $(P, V)$ , e comecemos por ligá-los pela primeira metade de um ciclo de Carnot, entre  $a$  e  $c$ :



Evidentemente, uma quantidade  $Q_H$  de calor foi fornecida ao gás – mas isso não quer dizer que possamos afirmar que o gás em  $(P_c, V_c)$  tem mais  $Q_H$  calor do que o gás em  $(P_a, V_a)$ . Porquê? Porque poderíamos perfeitamente ter ido de  $a$  para  $c$  por um caminho que fosse a segunda metade do ciclo de Carnot (em sentido contrário):



Este é um caminho reversível bem definido, com o mesmo estado final, mas com uma *quantidade de calor fornecida muito diferente!* Portanto não podemos dizer que um gás a dados  $(P, V)$  contém uma dada quantidade de calor. Tem, isso sim, uma dada energia interna, a qual pode aumentar devido ao fornecimento de calor e trabalho. Os dois caminhos entre  $a$  e  $c$  fornecem a mesma energia interna total ao gás, mas com mais calor e menos trabalho no caminho de cima.

## Entropia: uma quantidade conservada relacionada com o Calor

Contudo, repara que há uma coisa (para além da energia interna) que é a mesma em ambos os caminhos nos diagramas anteriores:

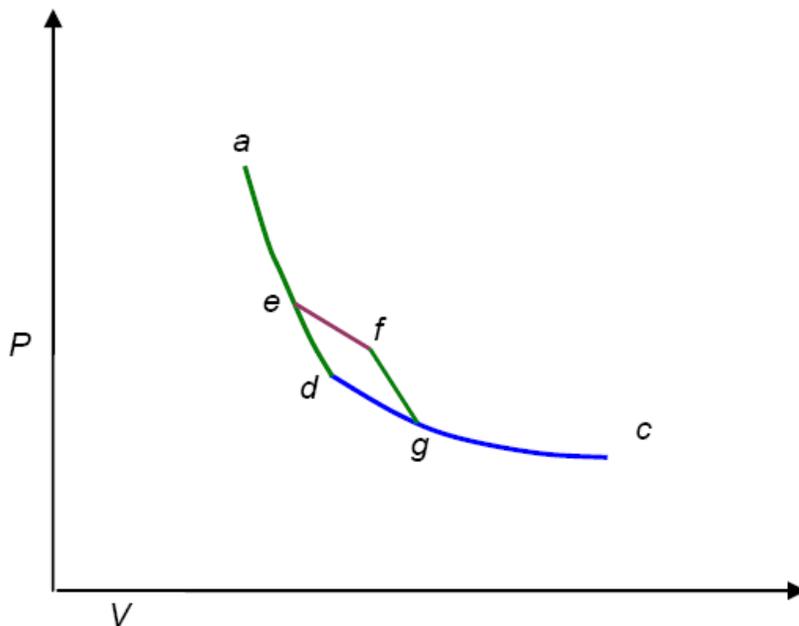
*A razão entre o calor fornecido e a temperatura à qual se deu essa transferência:*

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_C}{T_C}$$

(Esta equação foi deduzida na aula anterior.)

Claro que nós escolhemos dois caminhos particulares entre  $a$  e  $c$ : ambos são parte isotérmico e parte adiabático. E se fosse um caminho mais complicado?

Comecemos por cortar um vértice no caminho anterior:



Supõe que seguimos o caminho  $aefgc$  em vez de  $adc$ , onde  $ef$  é uma isotérmica e  $fg$  uma adiabática. Repara que  $efgd$  é um pequeno ciclo de Carnot. É evidente que:

$$\frac{Q_{ef}}{T_{ef}} = \frac{Q_{dg}}{T_c}$$

E

$$Q_c = Q_{dg} + Q_{gc}$$

Vindo

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_{ef}}{T_{ef}} + \frac{Q_{gc}}{T_c}$$

Mas agora podemos cortar esses outros vértices: qualquer caminho em ziguezague entre  $a$  e  $c$ , sendo os

zigues isotérmicas e os zagues adiabáticas (por outras palavras, caminhos irreversíveis), pode ser construído adicionando pequenos ciclos de Carnot ao caminho original. *De facto, qualquer caminho que possas desenhar entre a e c pode ser aproximado com precisão arbitrária por um caminho irreversível feito de pequenas isotérmicas e adiabáticas.*

Podemos aplicar o mesmo argumento uma e outra vez, para achar que  $\sum_a^c \frac{Q_i}{T_i} = \int_a^c dQ/T$  é o *mesmo* para todos os caminhos irreversíveis, onde  $i$  identifica as isotérmicas intermédias.

Podemos então definir uma *nova variável de estado*,  $S$ , chamada **entropia**, tal que

$$S(P_2, V_2) = S(P_1, V_1) + \int_{(P_1, V_1)}^{(P_2, V_2)} \frac{dQ}{T}$$

onde o integral é ao longo de *qualquer* caminho reversível (dão todos o mesmo resultado). Portanto, sabendo  $S(P_1, V_1)$  num dado ponto do plano, podemos calcular o seu valor em qualquer ponto, isto é, para qualquer estado de equilíbrio.

Isto significa que um gás ideal tem quatro variáveis de estado, ou parâmetros termodinâmicos:  $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $S$ . Quaisquer dois definem um estado (para uma dada massa de gás), mas todos têm papéis úteis na descrição do comportamento do gás. Se o gás *não* for ideal, as coisas complicam-se bastante: pode ter diferentes fases (sólido, líquido, gás) e misturas de gases podem sofrer reacções químicas. A termodinâmica clássica constitui uma ferramenta valiosa para a análise de sistemas mais complicados: foram introduzidas novas variáveis de estado correspondentes às diferentes concentrações de reagentes, etc. Os novos métodos tiveram tanto sucesso que há cem anos atrás cientistas eminentes acreditavam que a termodinâmica era a ciência básica, e as teorias atómicas eram irrelevantes.

### Calculando a diferença de Entropia num Gás Ideal

De facto, para um gás ideal, podemos calcular exactamente a diferença de entropia entre dois estados! Recorda que a energia interna de um gás monoatómico, a energia cinética total das moléculas, é  $\frac{3}{2}nRT$  para  $n$  moles à temperatura  $T$ . Para um gás diatómico como o oxigénio, as moléculas têm também energia rotacional porque estão a girar, e a energia interna total é  $\frac{5}{2}nRT$  (este é um resultado bem confirmado experimentalmente). O modo usual de escrever isto é

$$\text{energia interna total} = C_V T$$

porque se o gás for mantido a volume constante, todo o calor recebido vai para a energia interna. Repara que  $C_V$  é para a quantidade de gás em questão, *não* é o calor específico por mole.

Supõe agora que adicionamos uma quantidade de calor  $dQ$ , mas permitimos uma variação de volume  $dV$  ao mesmo tempo. Então, para  $n$  moles de gás,

$$dQ = C_V dT + PdV$$

$$= C_V dT + \frac{nRdV}{V}$$

portanto

$$\int_{(P_1, V_1)}^{(P_2, V_2)} \frac{dQ}{T} = C_V \int_{(P_1, V_1)}^{(P_2, V_2)} \frac{dT}{T} + nR \int_{(P_1, V_1)}^{(P_2, V_2)} \frac{dV}{V}$$

e calculando os integrais

$$S(P_2, V_2) - S(P_1, V_1) = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

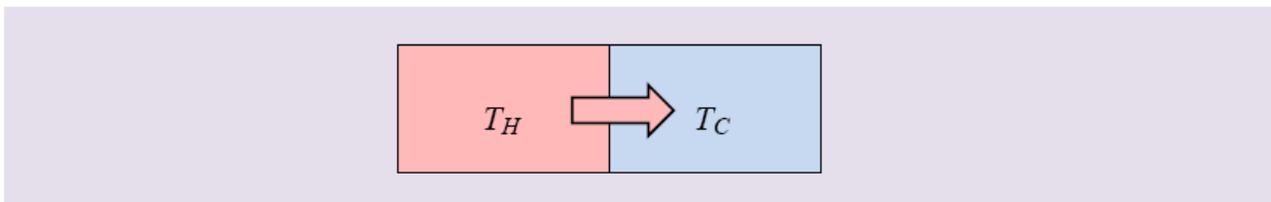
Portanto a diferença de entropia depende apenas da temperatura e volume finais, por outras palavras, da pressão e volume finais, uma vez que temos  $PV = nRT$ . Isto é apenas reformular aquilo que já tínhamos dito:

*S é uma variável de estado.*

O estado (macroscópico) de um gás é totalmente determinado por  $P, V$  (ou  $P, T$ ), bem como a entropia  $S$ .

**Isto significa que podemos ir para o estado final do modo que quisermos, a diferença de entropia é a mesma, não precisamos de ir por um caminho reversível!**

### Entropia em processos irreversíveis: fluxo de Calor sem Trabalho



Processos irreversíveis são fáceis de encontrar – pega em algo quente. Quando o calor  $Q$  flui de um corpo a uma temperatura  $T_H$  para um a uma temperatura  $T_C$ , por simples condução térmica, a diferença de entropia é, por definição:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_C} - \frac{\Delta Q}{T_H} > 0$$

uma vez que as temperaturas têm de ser diferentes para que haja fluxo de calor. *Não há perdas de energia* nesta troca de calor, mas *há uma perda de energia útil*: poderíamos ter introduzido uma pequena máquina térmica entre os dois corpos, e extraído trabalho mecânico do fluxo de calor, mas essa oportunidade perde-se se o calor já fluiu. Isto é muitas vezes chamado uma *diminuição da disponibilidade* da energia. Para obter trabalho dessa energia, agora, teríamos de a fazer fluir para um corpo ainda mais frio através de uma máquina térmica.

Repara que esse aumento de entropia é *para os dois corpos considerados como um único sistema*. Claro que o corpo quente perde entropia. Similarmente, quando uma máquina térmica têm um rendimento

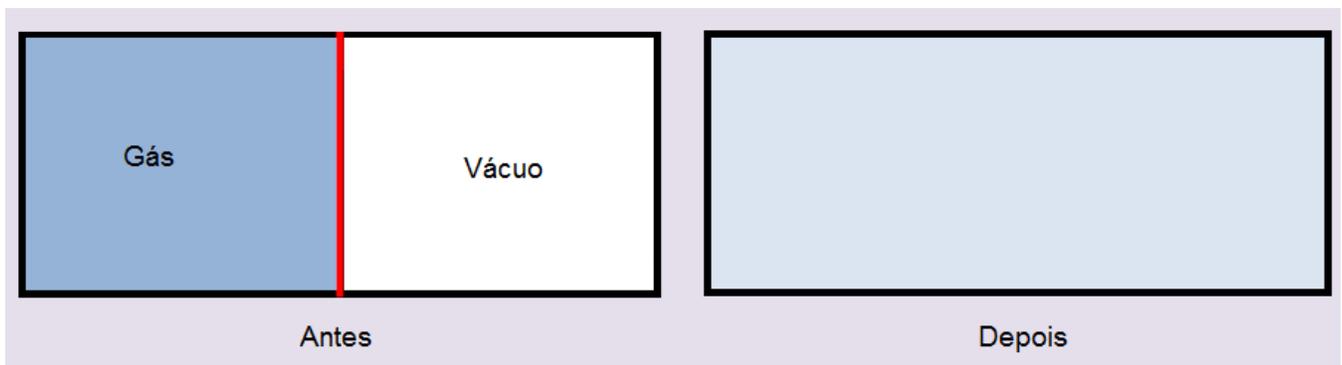
inferior ao do Carnot, porque algum calor se perde para o meio ambiente, há um aumento da entropia total da *máquina mais meio ambiente*. Quando uma máquina realiza um ciclo reversível, a variação total de entropia é zero, tal como discutimos, e variação da entropia do meio ambiente, isto é, os dois reservatórios (quente e frio) juntos *também* é zero: a entropia é simplesmente transferida de um para outro.

A conclusão é que *a variação da entropia é uma medida da reversibilidade*:

- Para um processo reversível, a variação total de entropia (sistema + vizinhança)  $\Delta S = 0$
- Para um processo irreversível, a entropia total aumenta,  $\Delta S > 0$ .

### Varição de Entropia sem Fluxo de Calor: abrindo uma caixa dividida

Considera agora o cenário seguinte: temos uma caixa de volume  $2V$ , constituída por dois cubos de volume  $V$  com uma face comum que é uma fina divisória da caixa.



No início,  $n$  moles de um gás ideal estão na metade esquerda da caixa, e vácuo na outra metade. Repentinamente, a divisória é removida. O que acontece? As moléculas voam para o vácuo, e rapidamente preenchem a caixa. Obviamente, nunca voltarão atrás: isto é irreversível.

**Questão:** o que acontece à temperatura do gás durante a expansão?

**Resposta:** Nada! Não há nenhum mecanismo pelo qual as moléculas percam velocidade ao voarem para o novo espaço. (*Nota:* não precisamos de um modelo molecular para ver isto – um gás ideal expandindo contra nada não realiza trabalho.)

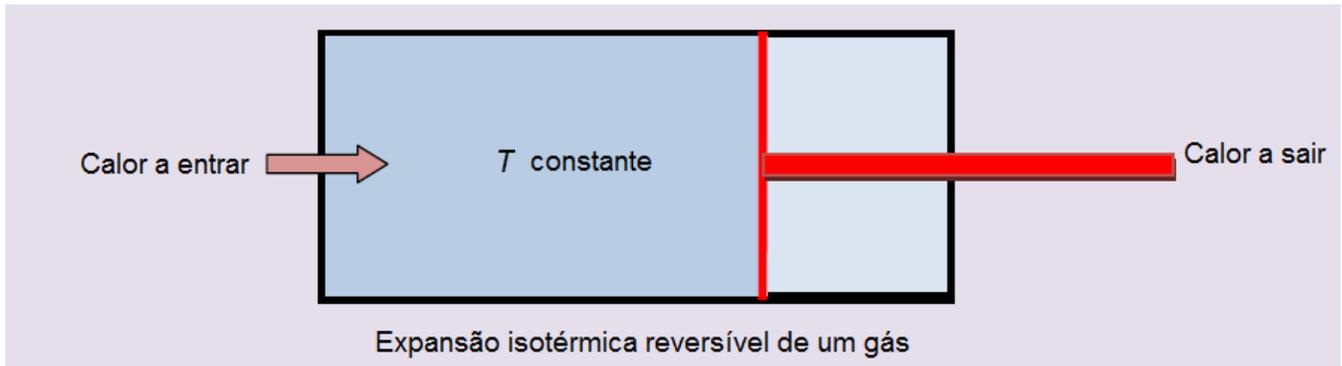
**Questão:** O que acontece à pressão? Consegues explicar isso?

**Questão:** Qual é a variação de entropia? É  $nR \ln 2$ .

Mas não houve fluxo de calor neste processo!

Se tivéssemos permitido um caminho reversível, por exemplo movendo lentamente ao longo de uma isotérmica, deixando a divisória retrair-se para uma das extremidades da caixa como um pistão num

cilindro, teríamos que ter fornecido calor.



Essa energia fornecida poderia ter sido utilizada para empurrar o cilindro, e o gás acabaria no mesmo estado do que removendo a divisória. Mas teríamos um  $\int \frac{dQ}{T}$  não nulo. Ao remover a divisória rapidamente não há transferência de calor, e **esta ação não corresponde a nenhum caminho no plano  $P, V$** , uma vez que cada ponto nesse plano representa um gás em equilíbrio a  $P, V$ . No entanto, os estados inicial e final *estão* bem definidos (assim que, após a remoção da divisão, o gás atinge o equilíbrio, o que acontece rapidamente) e são os mesmos que os estados iniciais e finais numa expansão isotérmica. Portanto, mesmo não havendo transferência de calor durante a expansão no vácuo, *há* um aumento de entropia, e esse aumento é o mesmo que na expansão isotérmica.

Clausius percebeu que a entropia media algo relacionado com o calor, mas também relacionado com o quanto um sistema estava “espalhado”. Isto é claro no gás ideal: a fórmula da variação de entropia tem dois termos, um dependente da diferença de temperatura, e outro dependente da diferença de volume. Voltaremos a este ponto na próxima aula, quando examinarmos a entropia no contexto da teoria cinética.

### A Terceira Lei da Termodinâmica

Repara que o argumento anterior diz-nos a variação de entropia entre dois pontos, um pouco como a energia potencial. Na realidade, no entanto, há um ponto de base: um sistema à temperatura do zero absoluto tem entropia nula. Esta é por vezes chamada Terceira Lei da Termodinâmica, ou o Postulado de Nernst, e só pode ser bem compreendida com mecânica quântica. Não precisas muito dela para o que estamos a fazer aqui, uma vez que só trabalhamos com as diferenças, mas é conveniente porque assim podemos escrever  $S(P, V)$  sem ambiguidade.

