

A definição termodinâmica de entropia

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

S – Propriedade extensiva do sistema
dS – diferencial exata

Transformação finita:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T}$$

$$U(S) = J.mol^{-1}.K^{-1}$$

A entropia como função de estado

$$\oint \frac{dq}{T} = 0$$

Variações de entropia em transformações isotérmicas

Usada para calcular a variação de entropia associada com mudança de estado de agregação na temperatura de equilíbrio.

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

ex. líquido $\rightleftharpoons$ vapor; $p = 1 \text{ atm}$; $Q_p = Q_{rev} = \Delta H_{\text{vapor.}}$; $T = T_{\text{ebul}}$

$$\Delta S_{\text{vapor.}} = \frac{\Delta H_{\text{vapor.}}}{T_{\text{ebul.}}}$$

ex. sólido $\rightleftharpoons$ líquido; $p = 1 \text{ atm}$; $Q_p = Q_{rev} = \Delta H_{\text{fusão}}$; $T = T_{\text{fusão}}$

$$\Delta S_{\text{fusão}} = \frac{\Delta H_{\text{fusão.}}}{T_{\text{fusão}}}$$

TABELA 4.1* Entropias padrões (e temperaturas) de transições de fase, $\Delta_{\text{trs}}S^\ominus/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$

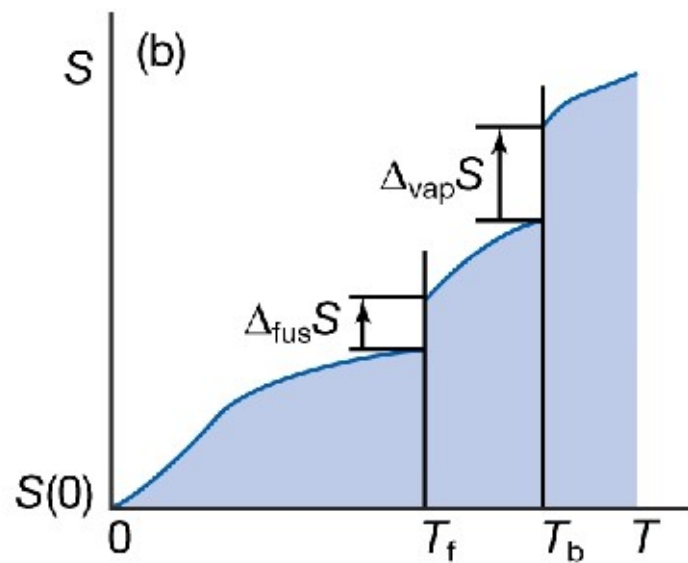
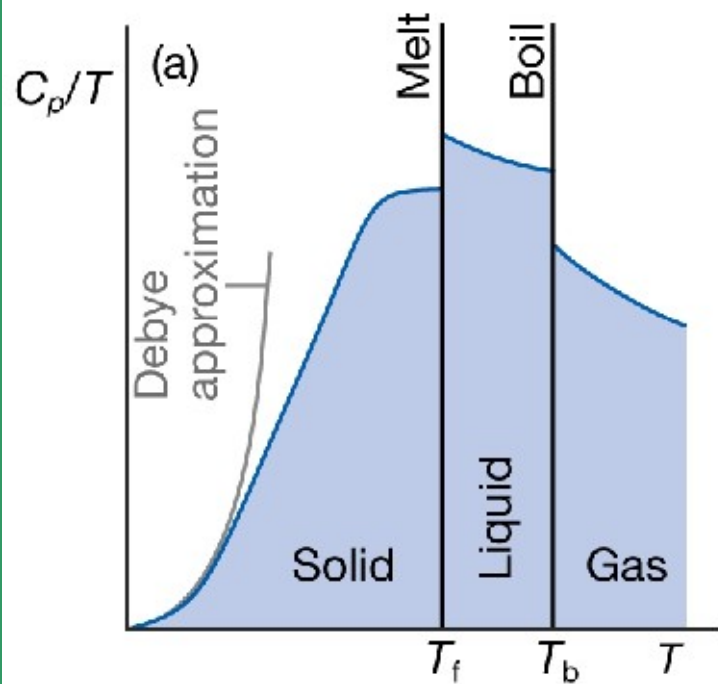
	Fusão (a T_f)	Vaporização (a T_{eb})
Argônio, Ar	14,17 (a 83,8 K)	74,53 (a 87,3 K)
Benzeno, C_6H_6	38,00 (a 279 K)	87,19 (a 353 K)
Água, H_2O	22,00 (a 273,15 K)	109,0 (373,15 K)
Hélio, He	4,8 (a 1,8 e 30 bar)	19,9 (a 4,22 K)

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados* no final deste livro.

TABELA 4.2* Entropias padrões de vaporização de líquidos

	$\Delta_{\text{vap}}H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\theta_{\text{eb}}/^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{vap}}S^\ominus/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
Água	+40,7	100,0	+109,1
Benzeno	+30,8	80,1	+87,2
Cicloexano	+30,1	80,7	+85,1
Metano	+8,18	-161,5	+73,2
Sulfeto de hidrogênio	+18,7	-60,4	+87,9
Tetracloreto de carbono	+30,00	76,7	+85,8

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados* no final deste livro.



Relação entre as variações de entropia e as variações de outras variáveis de estado.

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

$$p_{op} = p \quad dQ_{rev} = dU + pdV$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \quad S = S(U, V)$$

$$\frac{p}{T} + \frac{1}{T} +$$

$$dU = 0 \Rightarrow dV > 0 \Rightarrow dS > 0$$

$$dV = 0 \Rightarrow dU > 0 \Rightarrow dS > 0$$

Conclusões: a volume constante a entropia cresce com a energia;
a energia constante a entropia cresce com o volume.

$$S = S(T, V)$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{1}{T} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}$$

V constante $\Rightarrow T \uparrow \Rightarrow S \uparrow$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]$$

Complicada !!

V constante, transformação finita

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$$

T constante, transformação finita

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\kappa} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Sinal da expressão vai depender do sinal de α pois κ é sempre positivo.

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa} dV$$

Aplicada a
qualquer
substância

$$S = S(T, p)$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

$$dU = dH - p dV - V dp$$

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp$$

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad \frac{C_p}{T} + \Rightarrow \text{p constante, } T \uparrow \quad S \uparrow$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] \rightarrow \text{Complicada !!!}$$

Pode ser mostrado que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -V\alpha$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \alpha V dp$$



Aplicada a
qualquer
substância

Variação da Entropia de um Líquido com a Pressão

Sólidos: $\alpha \cong 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; Líquidos: $\alpha \cong 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Exemplo: Considere um mol de um líquido de volume molar $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Qual a variação de entropia deste líquido se a pressão for aumentada de $1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$ a temperatura constante?

$$dT = 0 \qquad dS = -V\alpha dp$$

$$\Delta S = - \int_{p_i}^{p_f} V\alpha dp = -V\alpha \Delta p = -(10^{-4}).(10^{-3}).(10^5)$$

$$\Delta S = -0,01 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

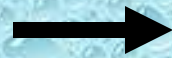
Valor muito pequeno. Na maioria dos casos despreza-se a variação de entropia com a pressão para sólidos e líquidos.

Variações de Entropia : Gás Ideal.

$$S = S(T, V) \qquad dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{nR}{V}$$

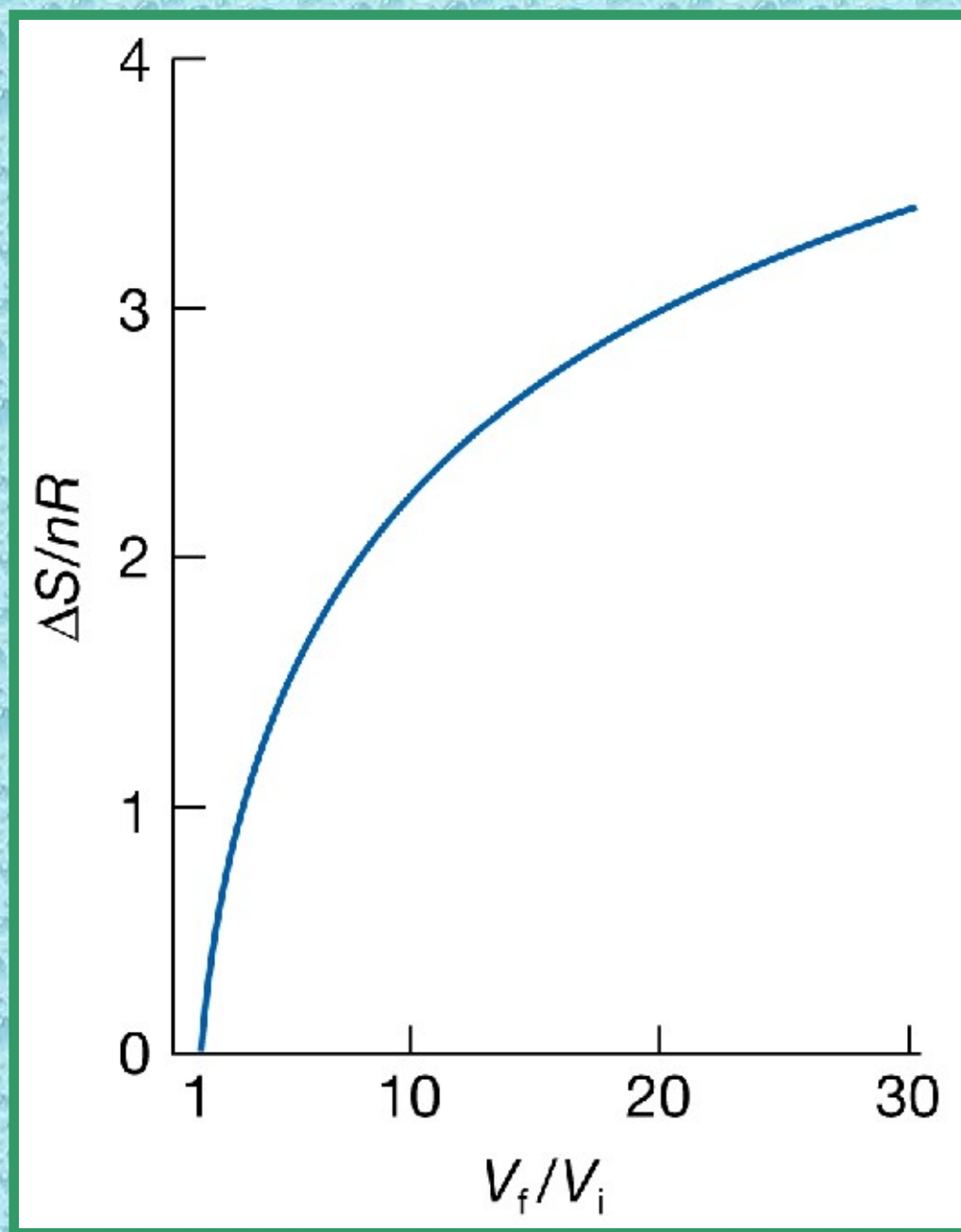
Mudança de
estado
finita:



$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

C_V - constante

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$



Variações de Entropia : Gás Ideal.

$$S = S(T, p)$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{V}{T} dp$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{p} dp$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \frac{nR}{V}$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_i}^{p_f} \frac{nR}{p} dp$$

Cp - constante

$$\Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - nR \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right)$$

O Terceiro Princípio da Termodinâmica

Sólido (0K, p) => Sólido (T, p)

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

S_0 – Entropia a 0 K

$T = 0 \text{ K} \Rightarrow S_0 = 0$ (“A entropia de uma substância pura e perfeitamente cristalina é igual a zero no zero absoluto”)

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

Para a entropia padrão ($p = 1 \text{ atm}$) de um líquido acima do ponto de fusão da substância, temos:

$$S_T = \int_0^{T_f} \frac{C_p^o(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_f^o}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{C_p^o(l)}{T} dT$$

Para a entropia padrão ($p = 1 \text{ atm}$) de um gás acima do ponto de ebulição da substância, temos:

$$S_T^o = \int_0^{T_f} \frac{C_p^o(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_f^o}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{C_p^o(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_{vap}^o}{T_{ebul.}} + \int_{T_{ebul.}}^T \frac{C_p^o(g)}{T} dT$$

TABELA 4.3* Entropias padrões da terceira lei a 298 K

	$S_m^\ominus / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
<i>Sólidos:</i>	
Grafita, C(s)	5,7
Diamante, C(s)	2,4
Sacarose, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	360,2
Iodo, I ₂ (s)	116,1
<i>Líquidos:</i>	
Benzeno, C ₆ H ₆ (l)	173,3
Água, H ₂ O(l)	69,9
Mercúrio, Hg(l)	76,0
<i>Gases:</i>	
Metano, CH ₄ (g)	186,3
Dióxido de carbono, CO ₂ (g)	213,7
Hidrogênio, H ₂ (g)	130,7
Hélio, He(g)	126,2
Amônia, NH ₃ (g)	192,4

*Outros valores podem ser vistos na *Seção de dados* no final deste livro.

Entropia Padrão de Reação

$$\Delta_r S^o = \sum_{\text{produtos}} \nu S_m^o - \sum_{\text{reagentes}} \nu S_m^o$$

O que deve acontecer com a entropia padrão de reação quando existe formação ou consumo de gás na reação?

*Escrever equação de ΔS
em função de T para uma
reação química*