

Entropia

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



Sumário

1 Reversibilidade e Espontaneidade

1. Trabalho de expansão reversível.
2. Teorema do Trabalho Máximo.
3. Reversibilidade e entropia.
4. Definição macroscópica de entropia:

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

5. Segunda Lei da Termodinâmica.

1.1 Habilidades

- a. **Calcular** a variação de entropia para uma transformação reversível.

2 Entropia

1. Entropia e desordem.
2. Entropia e temperatura:

$$\Delta S = nC_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

3. Entropia e volume de gás ideal:

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

4. Entropia e estado físico: sólido, líquido, gasoso e em solução.
5. Entropia de mudança de fase:

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

2.1 Habilidades

- a. **Determinar** qualitativamente o sinal da variação de entropia para uma transformação.
- b. **Calcular** a variação de entropia para aquecimento ou resfriamento de uma substância.
- c. **Calcular** a variação de entropia para um gás ideal em uma transformação isotérmica.
- d. **Calcular** a entropia padrão para transição de fase.

3 Entropia Absoluta

1. Interpretação microscópica da entropia.
2. Fórmula de Boltzmann:
$$S = k_B \ln \Omega$$
3. Entropia Residual.
4. Terceira Lei da Termodinâmica.

3.1 Habilidades

- a. **Calcular** a entropia residual a partir da Fórmula de Boltzmann.

4 Entropia de Reação

1. Entropia padrão.
2. Entropia de reação.

4.1 Habilidades

- a. **Calcular** a variação de entropia para uma reação química.
- b. **Determinar** qualitativamente o sinal da variação de entropia para uma reação química.

5 Mudanças Globais de Entropia

1. Variação de entropia da vizinhança:

$$\Delta S_{\text{viz}} = -\frac{\Delta H}{T}$$

2. Variação de entropia do Universo.
3. Equilíbrio.

5.1 Habilidades

- a. **Calcular** a variação de entropia da vizinhança devido à uma transferência de calor em pressão e temperatura constantes.
- b. **Calcular** a variação de entropia do Universo para um processo.

Problemas

Nível I

Um sistema **A** transfere, naturalmente, uma determinada quantidade de energia, na forma de calor, para um sistema **B**, que envolve totalmente **A**.

Assinale a alternativa *correta*.

- ☐ A entropia do Universo decrescerá.
- ☐ A entropia do sistema **A** crescerá.
- ☐ O aumento da entropia do sistema **B** será maior que o decréscimo da entropia do sistema **A**.
- ☐ O aumento da entropia do sistema **B** será menor que o decréscimo da entropia do sistema **A**.
- ☐ O aumento da entropia do sistema **B** será necessariamente igual ao decréscimo da entropia do sistema **A**.

2B02

O termo *seta do tempo* é usado para distinguir uma direção no tempo nos fenômenos naturais, ou seja, que o estado 2 de um sistema macroscópico ocorre após o estado 1.

Assinale a alternativa *correta* a respeito de um processo que ocorre em sistema fechado.

- ☐ S_2 é igual a S_1 .
- ☐ S_2 é maior que S_1 .
- ☐ S_2 é menor que S_1 .
- ☐ S_2 independe de S_1 .
- ☐ A relação entre S_2 e S_1 depende do caminho percorrido entre os estados.

2B03

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia da água quando 100 J são transferidos de forma reversível à água a 25 °C.

- ☐ $-0,34 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $-0,17 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $0,08 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $0,17 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $0,34 \text{ J K}^{-1}$

2B04

Assinale a alternativa que mais se aproxima da entropia de congelamento do mercúrio.

- ☐ $-4,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- ☐ $-2,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- ☐ $-1,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- ☐ $2,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- ☐ $4,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Dados

- $\Delta H_{\text{fus}}^\circ(\text{Hg}) = 2,29 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $T_{\text{fus}}(\text{Hg}) = -38,8^\circ \text{C}$

2B05

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia do gás quando 1 mol de um gás ideal monoatômico é aquecido reversivelmente de 300 K a 400 K sob pressão constante.

- ☐ -6 J K^{-1}
- ☐ -4 J K^{-1}
- ☐ -2 J K^{-1}
- ☐ 4 J K^{-1}
- ☐ 6 J K^{-1}

2B06

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia do gás quando um cilindro de 20 L de gás nitrogênio sob 5,00 kPa é aquecido reversivelmente de 20 °C a 400 °C.

- ☐ $-0,7 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $-0,5 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $0,5 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $0,7 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $0,9 \text{ J K}^{-1}$

Dados

- $C_P(\text{N}_2, \text{g}) = 29,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

2B07

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia do gás quando 1 mol de nitrogênio se expande reversível e isotermicamente de 22 L a 44 L.

- ☐ $-6,7 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $-4,7 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $-2,7 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $4,7 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $5,7 \text{ J K}^{-1}$

2B08

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia do gás quando um mol de oxigênio é rapidamente comprimido de 5 L a 1 L por um pistão e, no processo, sua temperatura aumentou de 20 °C para 25 °C.

- ☐ -13,4 J K⁻¹
- ☐ -13 J K⁻¹
- ☐ 0,4 J K⁻¹
- ☐ 13 J K⁻¹
- ☐ 13,4 J K⁻¹

Dados

- $C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 29,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

2B09

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia do gás quando a pressão de 1,5 mol de neônio diminui isotermicamente de 15 atm até 0,5 atm.

- ☐ 12 J K⁻¹
- ☐ 22 J K⁻¹
- ☐ 32 J K⁻¹
- ☐ 42 J K⁻¹
- ☐ 52 J K⁻¹

2B10

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia do gás quando a pressão de 70,9 g de gás metano aumenta isotermicamente de 7 kPa até 350 kPa.

- ☐ -288 J K⁻¹
- ☐ -144 J K⁻¹
- ☐ -72 J K⁻¹
- ☐ 144 J K⁻¹
- ☐ 288 J K⁻¹

2B11

A entalpia de fusão de uma determinada substância é 200 kJ kg⁻¹, e seu ponto de fusão normal é 27 °C.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia do sistema na fusão de 3 kg dessa substância.

- ☐ -600 J K⁻¹
- ☐ -2 kJ K⁻¹
- ☐ 0
- ☐ 2 kJ K⁻¹
- ☐ 600 J K⁻¹

2B12

A entalpia de fusão de uma determinada substância é 6 kJ mol⁻¹, e seu ponto de fusão normal é -183 °C.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia do sistema na fusão de 1 mol dessa substância.

- ☐ -20 J K⁻¹ mol⁻¹
- ☐ -33 J K⁻¹ mol⁻¹
- ☐ 50 J K⁻¹ mol⁻¹
- ☐ 67 J K⁻¹ mol⁻¹
- ☐ 100 J K⁻¹ mol⁻¹

2B13

Assinale a alternativa que mais se aproxima do ponto de ebulição do mercúrio.

- ☐ -272 K
- ☐ 100 K
- ☐ 395 K
- ☐ 670 K
- ☐ 1500 K

Dados

- $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{Hg}) = 59,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta S_{\text{vap}}^\circ(\text{Hg}) = 94,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

2B14

A *Regra de Trouton* estabelece que a entropia molar de vaporização de líquidos em sua temperatura de ebulição é

$$\Delta S_{\text{vap}} \approx 10,5 R = 87,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Assinale a alternativa que mais se aproxima do ponto de ebulição do éter metílico.

- ☐ 200 K
- ☐ 225 K
- ☐ 250 K
- ☐ 275 K
- ☐ 300 K

Dados

- $H_{\text{vap}}(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 21,5$

2B17

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia para a formação da amônia.

- ☐ -400 J K^{-1}
- ☐ -200 J K^{-1}
- ☐ 100 J K^{-1}
- ☐ 200 J K^{-1}
- ☐ 400 J K^{-1}

Dados

- $\Delta S^\circ (\text{NH}_3, \text{g}) = 192 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{H}_2, \text{g}) = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{N}_2, \text{g}) = 192 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

2B18

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia para a decomposição do clorato de potássio formando perclorato e cloreto de potássio.

- ☐ $-36,4 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $-18,2 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $-9,1 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $9,1 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $36,4 \text{ J K}^{-1}$

Dados

- $\Delta S^\circ (\text{KClO}_3, \text{s}) = 143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{KCl}, \text{s}) = 82,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{KClO}_4, \text{s}) = 151 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

2B19

Considere os processos:

1. Cristalização de um sal.
2. Sublimação da naftalina.
3. Mistura de água e álcool.
4. Fusão do ferro.

Assinale a alternativa que relaciona os processos que ocorrem com aumento de entropia do sistema.

- ☐ 2 e 3
- ☐ 2 e 4
- ☐ 3 e 4
- ☐ 2, 3 e 4
- ☐ 1, 2, 3 e 4

2B20

Considere as reações:

1. $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{HCl}(\text{aq}) + \text{HClO}(\text{aq})$
2. $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \longrightarrow 3 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$
3. $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2 \text{HBr}(\text{aq})$
4. $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Assinale a alternativa que relaciona as reações com variação positiva de entropia.

- ☐ 2
- ☐ 4
- ☐ 2 e 4
- ☐ 1, 2 e 4
- ☐ 2, 3 e 4

Nível II

2B21

Assinale a alternativa *incorreta*.

- ☐ A variação de energia interna é nula na expansão de um gás ideal a temperatura constante.
- ☐ A variação de energia interna positiva em um processo endotérmico a volume constante.
- ☐ A variação de entalpia é nula em um processo cíclico.
- ☐ A variação de entropia é positiva em um processo endotérmico a pressão constante.
- ☐ A variação de entropia é nula quando um gás ideal sofre expansão livre.

2B23

Considere as proposições:

1. A entropia do HBr é maior que a do HF a 298 K.
2. A entropia da amônia é maior que a do neônio a 298 K.
3. A entropia do ciclopentano é maior que a do pent-1-eno a 298 K.
4. A entropia do ciclobutano é maior que a do cicloexano a 298 K.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- ☐ 1 e 2
- ☐ 1 e 4
- ☐ 2 e 4
- ☐ 1, 2 e 4
- ☐ 1, 2, 3 e 4

2B24

Considere os processos:

1. Conversão de grafite e diamante
2. Supersaturação de uma solução saturada.
3. Cristalização de um sólido amorfo.
4. Adsorção do nitrogênio em sílica.

Assinale a alternativa que relaciona os processos que ocorrem com diminuição de entropia do sistema.

- ☐ 1 e 3
☐ 1 e 4
☐ 3 e 4
☐ 1, 3 e 4
☐ 1, 2, 3 e 4

2B22

Um recipiente de paredes adiabáticas contém duas amostras de água pura separadas por uma parede também adiabática e de volume desprezível. Uma das amostras consiste em 54 g de água a 25 °C e, a outra, em 126 g a 75 °C. A parede que separa as amostras é retirada e que as amostras de água se misturam até atingir o equilíbrio.

Considere as proposições:

1. A temperatura da mistura no equilíbrio é de 323 K.
2. A variação de entalpia no processo é nula.
3. A variação de energia interna no processo é nula.
4. A variação de entropia no processo é nula.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- ☐ 2
☐ 3
☐ 2 e 3
☐ 1, 2 e 3
☐ 2, 3 e 4

2B25

Considere as proposições:

1. A variação da entropia independe da quantidade de gás presente no sistema.
2. Se a transformação é isotérmica, a variação da entropia é dada por: $\Delta S = nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$
3. Se a transformação é isobárica, a variação de entropia é dada por: $\Delta S = nC_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$
4. Se o sistema realiza um processo cíclico, a variação de entropia é positiva.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

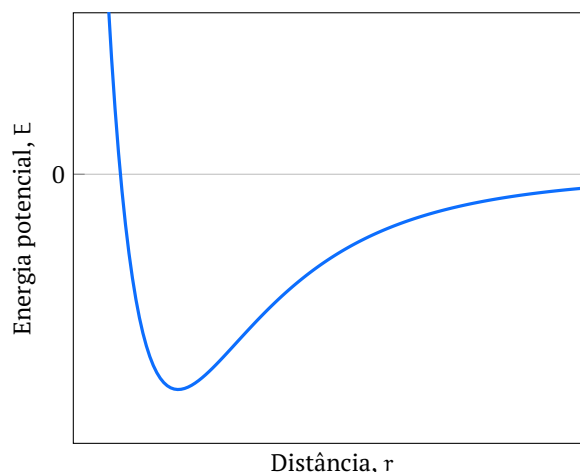


FIGURA 1 Figura

- ☐ 2
☐ 3
☐ 1 e 3
☐ 2 e 3
☐ 3 e 4

2B27

Um bloco de gelo a 0 °C é colocado em contato com um recipiente fechado que contém vapor de água a 100 °C e 1 atm. Após algum tempo, separa-se o bloco de gelo do recipiente fechado. Nesse instante 25 g de gelo foram convertidos em água líquida a 0 °C e que no recipiente fechado existe água líquida e vapor em equilíbrio.

Determine a variação de entropia do bloco de gelo.

Dados

• $\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$

2B29

Moléculas diatômicas idênticas, na forma de um sólido cristalino, podem ser modeladas como um conjunto de osciladores.

1. À temperatura de 0 K a maioria dos osciladores estará no estado vibracional fundamental, cujo número quântico vibracional é zero.
2. À temperatura de 0 K todos os osciladores estarão no estado vibracional fundamental, cujo número quântico vibracional é zero.
3. O movimento vibracional cessa a 0 K.
4. O princípio da incerteza de Heisenberg será violado se o movimento vibracional cessar.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- ☐ 2
- ☐ 4
- ☐ 2 e 4
- ☐ 1, 2 e 4
- ☐ 2, 3 e 4

2B26

Um motor de 3 L contendo 1 mol de gás nitrogênio a $18,5^\circ\text{C}$ foi comprimido rapidamente até 500 mL por um pistão. A temperatura do gás aumentou para $28,1^\circ\text{C}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia do gás.

- ☐ $-14,3 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $-7,1 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ 0
- ☐ $7,1 \text{ J K}^{-1}$
- ☐ $14,3 \text{ J K}^{-1}$

2B28

Um dispositivo utiliza radiação solar para quantificar variações em propriedades termodinâmicas. Este dispositivo é composto por uma lente convergente e por um porta-amostras. A lente possui área útil de 80 cm^2 , absorvidade, $\alpha = 20\%$ e transmissividade, $\tau = 80\%$. O porta-amostras possui absorvidade de 100% e volume variável, operando à pressão constante de 1 atm.

Em um procedimento experimental, injetou-se 0,1 mol de uma substância pura líquida no porta-amostras do dispositivo. Em seguida, mediu-se um tempo de 15,0 min. para a vaporização total da amostra, durante o qual a irradiação solar permaneceu constante e igual a 750 W m^{-2} . Nesse processo, a temperatura do porta-amostras estabilizou-se em 351 K.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia molar de vaporização do líquido.

- ☐ $2,3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- ☐ $15,4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- ☐ $123 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- ☐ $154 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- ☐ $90,0 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

2B15

Assinale a alternativa que mais se aproxima da entropia residual do monóxido de carbono.

- ☐ $5,76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- ☐ $11,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- ☐ $17,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- ☐ $23,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- ☐ $28,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

2B16

Considere as moléculas:

1. CO_2
2. NO
3. N_2O
4. Cl_2

Assinale a alternativa que relaciona as moléculas com entropia residual não nula.

- ☐ 2
- ☐ 3
- ☐ 2 e 3
- ☐ 1, 2 e 3
- ☐ 2, 3 e 4

Nível III

2B30

Considere a vaporização de 1 mol de água a 85°C e 1 bar.

- a. **Determine** a variação de entropia do sistema.
- b. **Determine** a variação de entropia da vizinhança.
- c. **Determine** a variação entropia do universo.

Dados

- $C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

2B31

Considere a vaporização de 1 mol de acetona a 296 K e 1 bar.

- a. **Determine** a variação de entropia do sistema.
- b. **Determine** a variação de entropia da vizinhança.
- c. **Determine** a variação entropia do universo.

Dados

- $C_p(\text{CH}_3\text{COCH}_3, l) = 125 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 29,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $T_{\text{eb}}(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 56,2^\circ \text{C}$

2B32

Uma amostra de 71 g de cloro, inicialmente a 300 K e 100 atm se expande contra uma pressão constante de 1 atm até o estado de equilíbrio. Como resultado da expansão, 10% da massa de gás é condensada.

- Determine a variação de energia interna do sistema.
- Determine a variação de entropia do sistema.

Dados

- $\rho(\text{Cl}_2, l) = 1,56 \text{ g cm}^{-3}$
- $H_{\text{vap}}(\text{Cl}_2) = 20,42$
- $T_{\text{eb}}(\text{Cl}_2) = -34$
- $C_p(\text{Cl}_2, g) = 33,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

2B33

Em um calorímetro isolado são misturadas duas amostras de massa m de um líquido de calor específico c em temperaturas T_1 e T_2 .

- Determine a variação de entropia de mistura
- Prove que a variação de entropia é sempre positiva.

2B34

Considere um sistema com k cilindros, cada um contendo certa quantidade de um gás ideal diferente. Os cilindros são conectados e os gases se misturam isotermicamente.

Determina a variação de entropia de mistura. Determine a variação de entropia máxima.

2B35

A capacidade calorífica de certas substâncias pode ser calculada como:

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

Determine a variação de entropia quando o grafite é aquecido de 298 K a 400 K.

Dados

- $a(\text{grafita}, s) = 16,68 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $b(\text{grafita}, s) = 4,77 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$
- $c(\text{grafita}, s) = -854 \text{ kJ K mol}^{-1}$

2B36

Em baixas temperaturas, a capacidade calorífica um dado material é proporcional a T^2 .

Prove que, para temperaturas muito baixas, a entropia absoluta desse material é igual a metade de sua capacidade calorífica na mesma temperatura.

Gabarito

Nível I

- | | | | | |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1. <input type="checkbox"/> | 2. <input type="checkbox"/> | 3. <input type="checkbox"/> | 4. <input type="checkbox"/> | 5. <input type="checkbox"/> |
| 6. <input type="checkbox"/> | 7. <input type="checkbox"/> | 8. <input type="checkbox"/> | 9. <input type="checkbox"/> | 10. <input type="checkbox"/> |
| 11. <input type="checkbox"/> | 12. <input type="checkbox"/> | 13. <input type="checkbox"/> | 14. <input type="checkbox"/> | 15. <input type="checkbox"/> |
| 16. <input type="checkbox"/> | 17. <input type="checkbox"/> | 18. <input type="checkbox"/> | | |

Nível II

- ☐
- ☐
- ☐
- ☐
- ☐
- 30 J K⁻¹
- ☐
- ☐
- ☐
- ☐
- ☐

Nível III

- 111 J K⁻¹
 - 115 J K⁻¹
 - 4 J K⁻¹
- 98,3 J K⁻¹ mol⁻¹
 - 108 J K⁻¹ mol⁻¹
 - 10,4 J K⁻¹ mol⁻¹
- 3590 kJ mol⁻¹
 - 21,35 J K⁻¹ mol⁻¹
- $2mc \ln \left(\frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}} \right)$
 - Demonstração.
- $-nR \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$
 - $nR \ln(k)$
- 3,31 J K⁻¹ mol⁻¹
- Demonstração