

Entropia

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensí, Coordenação de Química

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.

1.0.1 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:

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

2.0.1 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.

3.0.1 Habilidades

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

4 Entropia de Reação

1. Entropia padrão.
2. Entropia de reação.

4.0.1 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.

5.0.1 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.

Nível I

PROBLEMA 5.1

2B01

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** A entropia do Universo decrescerá.
- B** A entropia do sistema **A** crescerá.
- C** O aumento da entropia do sistema **B** será maior que o decréscimo da entropia do sistema **A**.

D O aumento da entropia do sistema **B** será menor que o decréscimo da entropia do sistema **A**.

E O aumento da entropia do sistema **B** será necessariamente igual ao decréscimo da entropia do sistema **A**.

PROBLEMA 5.2

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.

A S_2 é igual a S_1 .

B S_2 é maior que S_1 .

C S_2 é menor que S_1 .

D S_2 independe de S_1 .

E A relação entre S_2 e S_1 depende do caminho percorrido entre os estados.

PROBLEMA 5.3

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.

A $-0,34 \text{ J K}^{-1}$

B $-0,17 \text{ J K}^{-1}$

C $0,08 \text{ J K}^{-1}$

D $0,17 \text{ J K}^{-1}$

E $0,34 \text{ J K}^{-1}$

PROBLEMA 5.4

2B04

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

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

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

C $-1,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

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

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

Dados

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

• $T_{\text{fus}} (\text{Hg}) = -38,8^\circ \text{C}$

PROBLEMA 5.5

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.

A -6 J K^{-1}

B -4 J K^{-1}

C -2 J K^{-1}

D 4 J K^{-1}

E 6 J K^{-1}

PROBLEMA 5.6

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.

A $-0,7 \text{ J K}^{-1}$

B $-0,5 \text{ J K}^{-1}$

C $0,5 \text{ J K}^{-1}$

D $0,7 \text{ J K}^{-1}$

E $0,9 \text{ J K}^{-1}$

Dados

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

PROBLEMA 5.7

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.

A $-6,7 \text{ J K}^{-1}$

B $-4,7 \text{ J K}^{-1}$

C $-2,7 \text{ J K}^{-1}$

D $4,7 \text{ J K}^{-1}$

E $5,7 \text{ J K}^{-1}$

PROBLEMA 5.8

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.

A $-13,4 \text{ J K}^{-1}$

B -13 J K^{-1}

C $0,4 \text{ J K}^{-1}$

D 13 J K^{-1}

E $13,4 \text{ J K}^{-1}$

Dados

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

PROBLEMA 5.9

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.

A 12 J K^{-1}

B 22 J K^{-1}

C 32 J K^{-1}

D 42 J K^{-1}

E 52 J K^{-1}

PROBLEMA 5.10

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.

A -288 J K^{-1}

B -144 J K^{-1}

C -72 J K^{-1}

D 144 J K^{-1}

E 288 J K^{-1}

PROBLEMA 5.11

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.

- A -600 J K^{-1} B -2 kJ K^{-1}
 C 0 D 2 kJ K^{-1}
 E 600 J K^{-1}

PROBLEMA 5.12

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.

- A $-20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ B $-33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 C $50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ D $67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 E $100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

PROBLEMA 5.13

2B13

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

- A -272 K B 100 K
 C 395 K D 670 K
 E 1500 K

Dados

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

PROBLEMA 5.14

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.

- A 200 K B 225 K
 C 250 K D 275 K
 E 300 K

Dados

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

PROBLEMA 5.15

2B17

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

- A -400 J K^{-1} B -200 J K^{-1}
 C 100 J K^{-1} D 200 J K^{-1}
 E 400 J K^{-1}

Dados

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

PROBLEMA 5.16

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.

- A $-36,4 \text{ J K}^{-1}$ B $-18,2 \text{ J K}^{-1}$
 C $-9,1 \text{ J K}^{-1}$ D $9,1 \text{ J K}^{-1}$
 E $36,4 \text{ J K}^{-1}$

Dados

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

PROBLEMA 5.17

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.

- A 2 e 3 B 2 e 4
 C 3 e 4 D 2, 3 e 4
 E 1, 2, 3 e 4

PROBLEMA 5.18

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.

- A 2 B 4
 C 2 e 4 D 1, 2 e 4
 E 2, 3 e 4

Nível II

PROBLEMA 5.19

2B21

Assinale a alternativa *incorreta*.

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

PROBLEMA 5.20

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*.

- A 1 e 2
- B 1 e 4
- C 2 e 4
- D 1, 2 e 4
- E 1, 2, 3 e 4

PROBLEMA 5.21

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.

- A 1 e 3
- B 1 e 4
- C 3 e 4
- D 1, 3 e 4
- E 1, 2, 3 e 4

PROBLEMA 5.22

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*.

- A 2
- B 3
- C 2 e 3
- D 1, 2 e 3
- E 2, 3 e 4

PROBLEMA 5.23

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*.

- A 2
- B 3
- C 1 e 3
- D 2 e 3
- E 3 e 4

PROBLEMA 5.24

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.

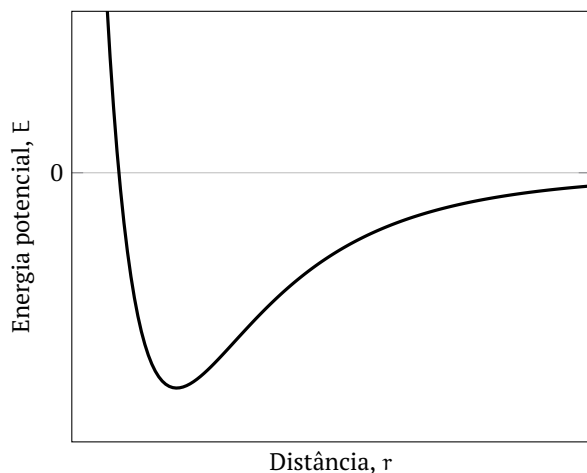
Dados

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

PROBLEMA 5.25

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*.

- | | |
|-------------------|-------------------|
| A 2 | B 4 |
| C 2 e 4 | D 1, 2 e 4 |
| E 2, 3 e 4 | |

PROBLEMA 5.26

2B26

Um motor de 3 L contendo 1 mol de gás nitrogênio a 18,5 °C foi comprimido rapidamente até 500 mL por um pistão. A temperatura do gás aumentou para 28,1 °C.

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

- | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| A $-14,3 \text{ J K}^{-1}$ | B $-7,1 \text{ J K}^{-1}$ |
| C 0 | D $7,1 \text{ J K}^{-1}$ |
| E $14,3 \text{ J K}^{-1}$ | |

PROBLEMA 5.27

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 cm², 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 m². 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.

- | | |
|---|---|
| A $2,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ | B $15,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| C $123 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ | D $154 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| E $90,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ | |

PROBLEMA 5.28

2B15

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

- | | |
|---|---|
| A $5,76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | B $11,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| C $17,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | D $23,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| E $28,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | |

PROBLEMA 5.29

2B16

Considere as moléculas:

1. CO₂
2. NO
3. N₂O
4. Cl₂

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

- | | |
|-------------------|-------------------|
| A 2 | B 3 |
| C 2 e 3 | D 1, 2 e 3 |
| E 2, 3 e 4 | |

Nível III

PROBLEMA 5.30

2B30

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

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

Dados

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

PROBLEMA 5.31

2B31

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

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

Dados

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

PROBLEMA 5.32

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

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

PROBLEMA 5.33

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.

PROBLEMA 5.34

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

PROBLEMA 5.35

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

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

PROBLEMA 5.36

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. C | 2. D | 3. E | 4. A | 5. E |
| 6. D | 7. E | 8. B | 9. D | 10. B |
| 11. D | 12. D | 13. D | 14. C | 15. B |
| 16. C | 17. D | 18. C | | |

Nível II

- E
- D
- D
- C
- B
- 30 J K^{-1}
- C
- A
- C
- A
- C

Nível III

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