

Lista de Exercícios 2 – Segunda Lei

- 1- As seguintes expressões foram utilizadas para estabelecer os critérios para processos espontâneos: $\Delta S_{\text{tot}} > 0$, $dS_{U,V} \geq 0$ e $dU_{S,V} \leq 0$, $dA_{T,V} \leq 0$, e $dG_{T,P} \leq 0$. Discuta a origem, significado e aplicação de cada critério.
- 2- Uma amostra de 3 mols de um gás perfeito diatômico, a 200 K é comprimida reversível e adiabaticamente até sua temperatura chegar a 250 K. Dado que $C_{v,m} = 27,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, calcule q , w , ΔU , ΔT e ΔS .
- 3- Um sistema constituído por 1,5 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$, inicialmente a 15°C e 9 atm, é confinado num cilindro de seção reta uniforme de 100 cm^2 , provido de um pistão móvel. O gás se expande adiabaticamente contra a pressão externa de 1,5 atm até que o pistão tenha se deslocado 15 cm. Considere que o CO_2 tenha comportamento de gás perfeito. Dado que $C_{v,m} = 28,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Calcule q , w , ΔU , ΔT e ΔS .
- 4- Calcule a variação de entropia do sistema, vizinhanças e total, quando uma amostra de 21 g de Ar, a 298 K e 1,5 bar, passa de $1,20 \text{ dm}^3$ para $4,60 \text{ dm}^3$ (a) numa expansão isotérmica reversível, (b) numa expansão isotérmica irreversível contra $p_{\text{ex}} = 0$ e (c) numa expansão adiabática reversível.
- 5- A entalpia de vaporização do metanol é $35,27 \text{ kJ mol}^{-1}$ no seu ponto de ebulição normal de $64,1^\circ\text{C}$. Calcule (a) a entropia de vaporização do metanol nessa temperatura e (b) a variação de entropia nas vizinhanças do sistema.
- 6- Calcule a entropia-padrão de reação das seguintes reações:
 - a) $2\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$
 - b) $2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow 2\text{AgBr}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
 A partir das entropias-padrões calculadas, calcule as energias padrões das reações. (Calcule também a entalpia-padrão das mesmas).
- 7- Calcule (a) a eficiência do ciclo de Carnot e uma máquina térmica primitiva que opera com vapor a 100°C e descarrega a 60°C . Repita o cálculo para uma turbina a vapor moderna que opera com vapor a 300°C e descarrega a 80°C .
- 8- Uma certa máquina térmica opera entre 1000K e 500K. (a) Qual é a eficiência da máquina? (b) Calcule o trabalho máximo que pode ser feito para cada 1,0 kJ de calor cedido para a fonte quente. (c) Que quantidade de calor é lançada no sumidouro frio, para cada 1,0 kJ de calor cedido pela fonte se a operação da máquina for reversível?
- 9- Uma amostra de 1 mol de um gás perfeito, a 27°C se expande isotermicamente da pressão inicial de 3,00 atm até a pressão final de 1,00 atm, de duas maneiras: (a) reversivelmente e (b) contra uma pressão externa constante de 1,00 atm. Determine os valores de q , w , ΔU , ΔH , ΔS , ΔS_{viz} e ΔS_{total} em cada processo.
- 10- Considere que o fluido operante do ciclo de Carnot é 1 mol de um gás perfeito monoatômico no estado inicial de 10,0 atm e 600 K. O gás se expande isotermicamente até a pressão de 1,00 atm (processo 1) e depois adiabaticamente até a temperatura de 300 K (processo 2). Essa expansão é seguida por uma compressão isotérmica (processo 3) e depois por uma compressão adiabática (processo 4) até voltar ao seu estado inicial. Calcule os valores de q , w , ΔU , ΔH , ΔS , ΔS_{total} e ΔG em cada processo e no ciclo todo. Monte uma tabela com os resultados.
- 11- Calcule a variação da energia de Gibbs molar do oxigênio quando sua pressão aumenta isotermicamente, a 500 K, de 50,0 kPa até 100,0 kPa.

Respostas:

1 - Questão conceitual

2 - $\Delta S = q = 0$, $w = \Delta U = 4.1 \text{ kJ}$, $\Delta H = 5.4 \text{ kJ}$, $\Delta H_{\text{tot}} = 0$, $\Delta S_{\text{tot}} = 93.4 \text{ JK}^{-1}$

3 - (a) 0; (b) -230 J; (c) -230 J, (d) -5.3 K; (e) 3.2 J K^{-1}

4 - (a) $\Delta S_{\text{gas}} = 3.0 \text{ JK}^{-1}$, $\Delta S_{\text{viz}} = -3 \text{ JK}^{-1}$, $\Delta S_{\text{tot}} = 0$

(b) $\Delta S_{\text{gas}} = 3.0 \text{ JK}^{-1}$, $\Delta S_{\text{viz}} = 0$, $\Delta S_{\text{tot}} = 3.0 \text{ JK}^{-1}$

(c) $\Delta S_{\text{gas}} = 0$, $\Delta S_{\text{viz}} = 0$, $\Delta S_{\text{tot}} = 0$

5 - (a) $104,6 \text{ JK}^{-1}$; (b) $-104,6 \text{ JK}^{-1}$

6 - (a) $-386.1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; (b) $92.6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; (c) $-153.1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

(a) $-521.5 \text{ kJ mol}^{-1}$; (b) 25.8 kJ mol^{-1} ; (c) $-178.7 \text{ kJmol}^{-1}$

7 - (a) 0.11; (b) 0.38

8 - (a) 0.500; (b) 0.50 kJ; (c) 0.5 kJ

9 -

	q	w	$\Delta U = \Delta H$	ΔS	ΔS_{viz}	ΔS_{tot}
Caminho (a)	2.74 kJ	-2.74 kJ	0	9.13 JK^{-1}	-9.13 JK^{-1}	0
Caminho (b)	1.66 kJ	-1.66 kJ	0	9.13 JK^{-1}	-5.53 JK^{-1}	3.60 JK^{-1}

10 -

	Passo 1	Passo 2	Passo 3	Passo 4	Ciclo
q	11.5 kJ	0	-5.74 kJ	0	-5.8 kJ
w	-11.5 kJ	-3.74 kJ	5.74 kJ	3.74 kJ	-5.8 kJ
ΔU	0	-3.74 kJ	0	3.74 kJ	0
ΔH	0	-6.23 kJ	0	6.23 kJ	0
ΔS	19.1 JK^{-1}	0	-19.1 JK^{-1}	0	0
ΔS_{tot}	0	0	0	0	0
ΔG	-11.5 kJ	Inderterminado	11.5 kJ	Inderterminado	0

11 - 2.88 kJ mol^{-1}