

### Gabarito - Atividade 3

#### QFL1241 - Físico-Química I

a) A entropia é comumente associada à desordem de um sistema. Explique por que este conceito é equivocado.

*R.: A associação do conceito de entropia com desordem é devida as primeiras definições utilizadas para descrever esta função de estado, uma vez que observou-se que com o aumento da temperatura o sistema aparenta ficar mais desordenado, como por exemplo na fusão de um sólido. Entretanto, o conceito de desordem, embora intuitivo, não pode ser quantificado.*

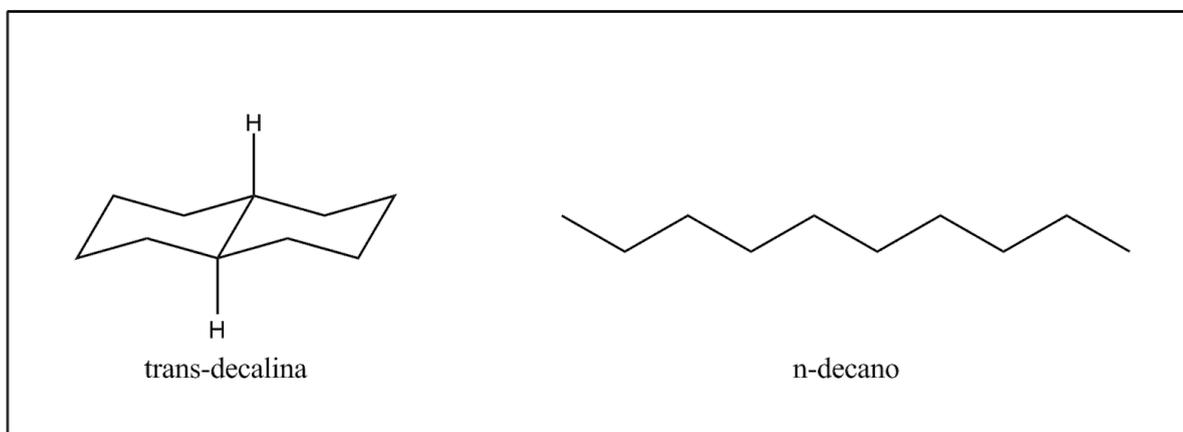
*Deste modo, formulações matemáticas foram empregadas para explicar a entropia e, dentre tais formulações, a formulação de Boltzmann para entropia utiliza de probabilidades para explicar o que é e, por fim, quantificar a entropia de um sistema.*

b) Se considerarmos um sistema isolado, a equação  $S = k_B \ln \gamma$  é aplicável para descrever a relação entre densidade de microestados de um sistema e entropia. Defina o que são microestados e qual a relação de entropia e a energia interna de um sistema.

*R.: Microestados são as configurações de um sistema numa dada temperatura. Sendo assim, numa dada temperatura, diferentes configurações como diferentes energias estarão presentes no sistema, em que a ocorrência de tais configurações será determinada por um fator probabilístico.*

*Portanto, como os microestados definem as configurações do sistema numa dada temperatura, a energia interna do mesmo é determinada por quais estados energéticos (configurações) estão ocupados.*

c) A trans-decalina e o n-decano (cujas fórmulas estruturais são apresentadas abaixo) são hidrocarbonetos compostos ambos por 10 átomos de carbono em sua cadeia e com pontos de fusão de 242 e 243 K, respectivamente. A entropia de fusão de ambas substâncias é de  $59,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  para a trans-decalina e  $118,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  para o n-decano. Considere que a fusão das substâncias está sendo estudada em um sistema isolado e, deste modo, explique em termos da equação de Boltzmann porque a entropia de fusão do n-decano é maior que a da trans-decalina.



*R.: Observando a estrutura das duas moléculas, percebe-se que um sólido molecular formado pelo n-decano possui uma estrutura mais compacta do que a da trans-decalina. Embora em ambos casos a liberdade das moléculas de vibrar, rotacionar e translacionar seja reduzida no sólido (drasticamente*

para o caso da translação), quando há a fusão um maior número de níveis energéticos rotacionais e vibracionais é alcançado pelas moléculas.

No caso do *n*-decano, dada sua estrutura menos rígida, é alcançado um maior número de níveis vibracionais e rotacionais na molécula em relação à *trans*-decalina, de modo que a variação da entropia de fusão do *n*-decano é maior do que a da *trans*-decalina.

d) A Lei Zero da Termodinâmica afirma que, se um corpo A está em equilíbrio térmico com um corpo B, e um corpo B está em equilíbrio térmico com um corpo C, então o corpo A está em equilíbrio térmico com o C.

Suponha que num dado momento um sistema composto pelos corpos A e B, ambos em equilíbrio térmico, são colocados com um corpo C, cuja temperatura é menor do que a do sistema A+B. A desigualdade de Clausius é dada por  $dS \geq dq/T$ , explique por que o processo espontâneo é a ida do calor de A+B para C. Explique também por que antes do contato do sistema A+B com o corpo C a dissipação  $d\delta/dt$  deve ser igual a zero e porque tal dissipação deve ser maior do que zero quando o sistema A+B entra em contato com C.

R.: Ao analisarmos a equação da desigualdade de Clausius, se supormos que a variação do calor se dá da saída de calor do corpo C para o sistema A+B, vemos que  $dS \leq dq/T$ , o que vai contra o princípio de que a variação da entropia do universo deve ser maior ou igual a  $dq/T$  para um dado processo. Deste modo, o único sentido para o qual o calor pode fluir é do sistema A+B para o corpo C quando estes entram em contato.

Antes do contato de A+B e C, pode-se considerar que não há transmissão de calor entre ambos, sendo assim,  $dq/Tdt = 0$  e, em consequência,  $dS/dt = 0$  e  $d\delta/dt = 0$ . Porém, ao colocarmos A+B em contato com C, há fluxo de calor no sistema, fazendo com que  $dS/dt \geq 0$  e  $d\delta/dt \geq 0$ .

e) Walther Nernst propôs um teorema sobre o calor que, em conjunto com a afirmação feita por Max Planck sobre o comportamento da entropia com a diminuição da temperatura, afirma que a entropia de um sistema tende a zero quando a temperatura se aproxima de zero. Tal proposição leva-nos a afirmar que  $\gamma = 1$  neste sistema. Deste modo, considerando a resposta dada na questão (b), diga o que acontece com a energia interna de um sistema à medida que a temperatura é diminuída.

R.: A medida que a temperatura do sistema é diminuída, as moléculas concentram-se gradualmente num menor número de configurações. Deste modo, com a diminuição da temperatura, há a diminuição da energia interna do sistema.

f) A entropia de um sistema composto por gases pode aumentar ou diminuir dependendo da quantidade de gases formados numa reação. A reação de formação do  $SO_3$ , como mostrada num dos artigos de referência, exemplifica uma reação em que há a diminuição da entropia, porém a reação é espontânea. Explique por que tal reação é espontânea e qual o efeito da temperatura nesta reação.

R.: A análise da espontaneidade de uma reação, quando considerada a entropia como objeto de análise, deve ser feita utilizando a variação entropia do universo, ou seja, a soma das contribuições das variações das entropias do sistema e das vizinhanças.

Ao analisarmos a variação da entropia de reação para a formação do  $SO_3$ , de fato, há a diminuição da entropia do sistema devida à diminuição do número de mols de gás formados na reação. Porém, há um grande aumento da entropia das vizinhanças.

Portanto, a soma das contribuições das variações das entropias devidas ao sistema e às vizinhanças faz com que a entropia do universo aumente e, deste modo, a reação é espontânea.

g) A reação mencionada na questão anterior poderia ser feita à pressão constante num sistema fechado, por exemplo. Entretanto, se considerarmos a mesma reação, mas agora feita num sistema isolado, o que aconteceria com a entropia do sistema se considerássemos várias temperaturas, tanto maiores ou menores do que a de 298 K?

*Questão anulada por problemas na formulação da questão. Para mais informações, procure os monitores nas próximas monitorias.*

h) No artigo sobre a análise da variação da entropia encontrada em quatro processos relacionados com a química, numa das abordagens o autor descreve a dissolução de um sólido em um líquido pela fusão do sólido acompanhada da mistura do mesmo no solvente. Por que tal procedimento é válido? Como podemos relacionar o procedimento adotado com ciclos termodinâmicos, como o ciclo de Carnot?

*R.: A variação da entropia é uma função de estado, o que implica que o caminho pelo qual um processo acontece não importa no resultado, importando apenas os estados iniciais e finais do sistema. Sendo assim, imaginar que o processo acontece primeiramente por uma fusão seguida da mistura do soluto é um processo válido, pois só importam as etapas iniciais e finais do sistema.*

*Deste modo, um ciclo termodinâmico pode ser processado de várias formas, com diferentes etapas, porém, o resultado será o mesmo por tratar-se de funções de estado.*