Observação: Todas as questões devem apresentar solução. As questões que apresentarem apenas as respostas NÃO serão corrigidas.

Constantes: $R = 8,3 \text{ J/mol.K} = 0,083 \text{ atm.L/mol.K}$; $k = 1,3 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$

Conversões: $1 \text{ atm} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$; $1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3$; $1 \text{ atm.L} = 100 \text{ J}$, $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$; $T_C = (5/9)(T_F - 32)$; $T_C = T - 273$

Dados: $c_{\text{água}} = 4,18 \text{ kJ/kg}$; $L_{\text{fusão}} = 334 \text{ kJ/kg}$; $L_{\text{ebulição}} = 2256 \text{ kJ/kg}$;

DURAÇÃO: 10:30h as 12:30h

Não esqueça de SALVAR e ENVIAR cada questão após finalizá-la

**Caso você tenha problemas com o Moodle, me envie as questões resolvidas por email:
kaline@if.usp.br**

- 1) 1 kg de água na forma de gelo a 0°C é colocado em um forno a 100°C , durante um tempo suficientemente longo para que toda água evapore. Considerando que o sistema água+forno é isolado termicamente e que o forno tem um volume infinitamente maior que o da água: a) (0,5) determine a variação de entropia do sistema. b) (0,5) Explique conceitualmente o que representa uma variação entropia e por que ela é diferente na transição de fase sólido $\leftrightarrow$ líquido e líquido $\leftrightarrow$ gás.
- 2) Uma máquina térmica, que opera com 5 mol de um gás ideal diatômico, pode ser representada por 4 processos quase-estáticos iniciando no estado A: (i) expansão adiabática até o estado B, (ii) expansão isotérmica até o estado C, (iii) resfriamento isobárica até o estado D, e (iv) aquecimento isocórico até o estado inicial A. Dados: $P_A = 5,278 \text{ atm}$ e $V_A = 2 \text{ L}$; $P_B = 2 \text{ atm}$ e $V_B = 4 \text{ L}$; $P_C = 1 \text{ atm}$ e $V_C = 8 \text{ L}$; e $P_D = 1 \text{ atm}$ e $V_D = 2 \text{ L}$. Determine: a) (1,0) a variação de entropia em cada um dos processos termodinâmicos; b) (0,3) Algum destes processos apresentou variação de entropia negativa? Discuta se isto viola a segunda lei da termodinâmica? c) (0,2) Discuta a variação total da entropia no ciclo.

Gabarito

1) Dados do enunciado:

Água: com $m = 1\text{ kg}$; $T_i = 0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$ fase sólida; $T_f = 100^\circ\text{C} = 373\text{ K}$ fase gasosa;

forno: com $T = 100^\circ\text{C} = 373\text{ K}$ devido ao volume ser infinitamente maior que o da água o forno é considerado como um reservatório.

Dados fornecidos: $c_{\text{água}} = 4,18\text{ kJ/kg}$; $L_{\text{fusão}} = 334\text{ kJ/kg}$; $L_{\text{ebulição}} = 2256\text{ kJ/kg}$;

A água passa por 3 processos:

(1) liquefação a $T_1 = 273\text{ K}$ recebendo do forno calor $Q_1 = m L_{\text{fusão}} = 334\text{ kJ}$

(2) aquecimento de 273 a 373 K, $\Delta T = 100\text{ K}$, recebendo calor do forno $Q_2 = m c_{\text{água}} \Delta T = 4,18 \times 100 = 418\text{ kJ}$;

(3) vaporização a $T_3 = 373\text{ K}$ recebendo calor do forno $Q_3 = m L_{\text{ebulição}} = 2256\text{ kJ}$.

Desta forma o forno liberou para água o total de calor $Q_{\text{total}} = -(Q_1 + Q_2 + Q_3) = -(334 + 418 + 2256) = -3008\text{ kJ}$.

Como a temperatura do reservatório é constante, então sua variação de entropia é

$$\Delta S_{\text{forno}} = Q_{\text{total}}/T = -3008/373 = -8,06\text{ kJ/K}.$$

Já a variação de entropia total da água é $\Delta S_{\text{água}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$.

Os processos (1) e (3) ocorrem a T constante então $\Delta S_1 = Q_1/T_1 = 334/273 = 1,22\text{ kJ/K}$ e $\Delta S_3 = Q_3/T_3 = 2256/373 = 6,05\text{ kJ/K}$.

No processo (2) ocorre uma variação de temperatura de T_1 a T_3 .

$$\text{Então } dS = dQ/T \Rightarrow \Delta S_2 = \int mc dT/T = mc \ln(T_3/T_1) = 4,18 \times \ln(373/273) = 1,30\text{ kJ/K}.$$

Assim, $\Delta S_{\text{água}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 1,22 + 1,30 + 6,05 = 8,57\text{ kJ/K}$.

$$\Delta S = \Delta S_{\text{água}} + \Delta S_{\text{forno}} = 8,57 - 8,06 = 0,51\text{ kJ}.$$

Resposta: A variação de entropia do sistema água-forno foi de 0,51 kJ/K, sendo 8,57 kJ/K devido água e -8,06 kJ/K devido ao forno.

(b) **Resposta:** A entropia representa o grau de desordem de um sistema. Do ponto de vista microscópico é possível pensar na desordem temporal e espacial, ou seja a desordem temporal está ligada a velocidade das partícula e conseqüentemente está relacionada a temperatura do sistema, e a desordem espacial está ligada a organização das partículas num espaço e conseqüentemente está relacionada ao volume do sistema. Assim, aumentar a temperatura e/ou o volume aumenta a desordem do sistema, conseqüentemente aumenta a entropia. Desta forma, é possível entender a variação de entropia durante a transição de fase analisando a mudança do volume, uma vez que a temperatura é constante. Portanto a mudança de volume na transição sólido↔líquido é muito menor que na transição líquido↔gás e isto justifica porque a variação de entropia na transição sólido↔líquido é muito menor que na transição líquido↔gás.

2) Dados do enunciado: Condição inicial: $P_A = 5,278\text{ atm}$ e $V_A = 2\text{ L}$; Processos quase-estáticos $\Rightarrow$ reversíveis.

(i) expansão adiabática até o estado B, $P_B = 2\text{ atm}$ e $V_B = 4\text{ L} \Rightarrow \Delta S_i = 0$, pois não há troca de calor $\Rightarrow \Delta S_{AB} = 0$.

(ii) expansão isotérmica até o estado C, $P_C = 1\text{ atm}$ e $V_C = 8\text{ L} \Rightarrow \Delta S_{ii} = Q_{ii}/T$, pois $T = \text{const}$.

$$\text{Então } \Delta U_{ii} = 0 \text{ e } Q_{ii} = W_{ii} = \int PdV = nRT \int dV/V = nRT \ln(V_f/V_i) \Rightarrow \Delta S_{ii} = nR \ln(V_f/V_i) \Rightarrow \Delta S_{BC} = nR \ln(V_C/V_B).$$

(iii) resfriamento isobárica até o estado D, $P_D = 1\text{ atm}$ e $V_D = 2\text{ L} \Rightarrow dS = dQ/T \Rightarrow \Delta S_{iii} = \int n c_p dT/T$, pois $P = \text{const}$.

$$\text{Então } \Delta S_{ii} = n c_p \ln(T_f/T_i) = n c_p \ln(P_f V_f/P_i V_i) \Rightarrow \Delta S_{CD} = n c_p \ln(V_D/V_C) \text{ pois } P_D = P_C.$$

(iv) aquecimento isocórico até o estado inicial A $\Rightarrow dS = dQ/T \Rightarrow \Delta S_{iv} = \int n c_v dT/T$, pois $V = \text{const}$.

$$\text{Então } \Delta S_{iv} = n c_v \ln(T_f/T_i) = n c_v \ln(P_f V_f/P_i V_i). \Rightarrow \Delta S_{DA} = n c_v \ln(P_A/P_D) \text{ pois } V_A = V_D.$$

Usando o Teorema de Equipartição de Energia diz que para um sistema em equilíbrio térmico existem $(1/2)nRT$

para cada grau de liberdade. Como no enunciado foi informado que o gás ideal é composto por moléculas diatômicas, são 5 graus de liberdade, então $U = \left(\frac{5}{2}\right)nRT$ e como $dU = nc_V dT \Rightarrow c_V = \frac{5}{2}R$

$$\text{Como } c_P = c_V + R \Rightarrow c_P = \frac{7}{2}R \Rightarrow \gamma = \frac{7}{5} = 1,4$$

Usando as expressões acima e os valores informados no enunciado:

$$\Delta S_{AB} = 0 \text{ para o processo adiabático}$$

$$\Delta S_{BC} = nR \ln(V_C/V_B) = 5 \times 8,3 \times \ln(8/4) = 28,766 \text{ J/K para o processo isotérmico}$$

$$\Delta S_{CD} = n c_p \ln(V_D/V_C) = 5 \times (7/2) \times 8,3 \times \ln(2/8) = -201,359 \text{ J/K para o processo isobárico}$$

$$\Delta S_{DA} = n c_v \ln(P_A/P_D) = 5 \times (5/2) \times 8,3 \times \ln(5,278/1) = 172,593 \text{ J/K para o processo isocórico}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA} = 28,766 - 201,359 + 172,593 = 0$$

Resposta: (a) A variação de entropia foi nula na expansão adiabática, de 28,7 J/K na expansão isotérmica, -201,7 J/K no resfriamento isobárico e 172,6 J/K no aquecimento isocórico.

Resposta: (b) No resfriamento isobárico a variação de entropia do sistema é negativa, mas isto não viola a 2ª Lei da Termodinâmica, pois esta lei define a variação de entropia do universo positiva ou nula, mas aqui só calculamos a variação de entropia do sistema e não calculamos dos reservatórios que trocam calor com o sistema.

Resposta: (c) Calculamos a variação de entropia do ciclo como nula. Isto é o esperado, pois como a entropia é uma função de estado, ou seja, só depende dos estados termodinâmicos inicial e final que são iguais no ciclo.