

Lista de Exercícios - Entropia - Termodinâmica de Materiais LOM3015

1) Considere 1,0 (um) mol de $\text{CO}_{2(g)}$ a 500 K e 5 atm. Calcule a variação de entropia sofrida pelo gás e pelas vizinhanças nas seguintes transformações: a) expansão isotérmica reversível para uma pressão final de 1 atm; b) expansão isotérmica contra uma pressão externa constante de 1 atm, sendo a pressão final do gás também igual a 1 atm. Compare os resultados obtidos e comente. O gás pode ser considerado ideal nas condições dadas.

$$\text{R: a) } \Delta S_{\text{sis}} = 13,38 \text{ J/mol.K} \\ \Delta S_{\text{viz}} = 13,38 \text{ J/mol.K}$$

$$\text{b) } \Delta S_{\text{sis}} = 13,38 \text{ J/mol.K} \\ \Delta S_{\text{viz}} = 6,65 \text{ J/mol.K}$$

2) Considere 1,0 (um) mol de $\text{CO}_{2(g)}$ a 300 K e 2 atm. Calcule a variação de entropia sofrida pelo gás e pelas vizinhanças nas seguintes transformações: a) compressão isotérmica reversível para uma pressão final de 4 atm; b) compressão isotérmica contra uma pressão externa constante de 4 atm, sendo a pressão final do gás também igual a 4 atm. Compare os resultados obtidos e comente. O gás pode ser considerado ideal nas condições dadas.

$$\text{R: a) } \Delta S_{\text{sis}} = -5,76 \text{ J/mol.K} \\ \Delta S_{\text{viz}} = -5,76 \text{ J/mol.K}$$

$$\text{b) } \Delta S_{\text{sis}} = -5,76 \text{ J/mol.K} \\ \Delta S_{\text{viz}} = -8,106 \text{ J/mol.K}$$

3) A partir da expressão $dU = TdS - pdV$, mostre que a entropia de um gás ideal aumenta numa expansão isotérmica reversível e diminui numa compressão isotérmica reversível.

4) Um mol de um gás ideal que sofre uma expansão isotérmica reversível entre um estado inicial ($T_i; p_i$) e um estado final ($T_f; p_f$). Considere este mesmo gás sofrendo agora uma transformação isotérmica irreversível entre os mesmos estados inicial e final anteriores. Pergunta-se: a) calculando-se a variação de entropia do gás nos dois casos (reversível e irreversível) encontra-se alguma diferença? Discuta.

5) A 25°C e 1 atm, a entropia da água líquida é $69,91 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Calcule a entropia do vapor de água a 120°C e 0,6 atm.

Dados: $C_{p,m}^{\circ}[\text{H}_2\text{O}(l)] (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 75,29$; $C_{p,m}^{\circ}[\text{H}_2\text{O}(g)] (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 33,58$ e $\Delta_{\text{vap}}H^{\circ} = 40,66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ no ponto de ebulição, 100°C. O vapor de água pode ser considerado um gás ideal.

$$\text{R: } S_f = 202,2 \text{ J/mol.K}$$

6) O estado inicial de um mol de oxigênio, considerado gás ideal, é $p=10 \text{ atm}$ e $T=300 \text{ K}$. a) Calcule a variação de entropia do gás, separadamente, para i) uma diminuição isotérmica de pressão para 5 atm; ii) uma diminuição isovolumétrica de pressão para 5 atm; b) Calcule os valores de entropia absoluta do oxigênio nos dois casos anteriores. Dados: $S_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(g)}) = 205,138 \text{ J/mol.K}$; Dados: $C_{p,m}(\text{O}_{2(g)}) = 29,96 + 4,18 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,67 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 [\text{J/mol.K}]$

$$\text{R: i) } \Delta S = 5,763 \text{ J/mol.K} \\ S_f = 210,9 \text{ J/mol.K} \\ \text{ii) } \Delta S = -12,224 \text{ J/mol.K} \\ S_f = 192,914 \text{ J/mol.K}$$

7) Calcular a entropia padrão de um sistema formado por 0,5 mol de $\text{Cu}_2\text{S}_{(s,\gamma)}$ e 0,5 mol de $\text{Cu}_2\text{S}_{(L)}$ a 1403 K.

Dados: $S^\circ_{298}(\text{Cu}_2\text{S}_{(s,\alpha)}) = 120,75 \text{ J/mol.K}$

$C_{p,m}(\text{Cu}_2\text{S}_{(s,\alpha)}) = 81,588;$

$C_{p,m}(\text{Cu}_2\text{S}_{(s,\beta)}) = 97,278;$

$C_{p,m}(\text{Cu}_2\text{S}_{(s,\gamma)}) = 85,019 \text{ J/mol.K}$

$T(\alpha \leftrightarrow \beta) = 376 \text{ K};$

$T(\beta \leftrightarrow \gamma) = 623 \text{ K};$

$T(\gamma \leftrightarrow L) = 1403 \text{ K}$

$\Delta_{tr}H^\circ(\alpha \leftrightarrow \beta) = 3,849;$

$\Delta_{tr}H^\circ(\beta \leftrightarrow \gamma) = 0,8368;$

$\Delta_{fusao}H^\circ(\gamma \leftrightarrow L) = 10,878 \text{ kJ/mol.}$

R: $S^\circ_{sis} = 273,3 \text{ J/mol.K}$

8) Calcular a variação de entropia padrão da reação de formação do $\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$ a 2400 K.

Dados: Ponto de fusão do Cr = 2123 K;

Ponto de fusão do $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2673 \text{ K};$

$S^\circ_{298}(\text{Cr}_2\text{O}_3(s)) = 81,18;$

$S^\circ_{298}(\text{Cr}(s)) = 23,77;$

$S^\circ_{298}(\text{O}_2(g)) = 205,02 \text{ J/mol.K}$

$\Delta_{fusao}H^\circ(\text{Cr}, 2123\text{K}) = 19,25 \text{ kJ/mol}$

$C_{p,m}(\text{Cr}(s)) = 24,44 + 9,88 \cdot 10^{-3} T - 3,68 \cdot 10^{-5} T^{-2} \text{ [J/mol.K]}$

$C_{p,m}(\text{Cr}(l)) = 39,33 \text{ [J/mol.K]}$

$C_{p,m}(\text{Cr}_2\text{O}_3(s)) = 119,40 + 9,21 \cdot 10^{-3} T - 15,65 \cdot 10^{-5} T^{-2} \text{ [J/mol.K]}$

$C_{p,m}(\text{O}_2(g)) = 48,318 - 0,6913 \cdot 10^{-3} T - 4,2066 \cdot 10^{-2} T^{-1/2} + 49,923 \cdot 10^{-4} T^{-2} \text{ [J/mol.K]}$

R: $\Delta S^\circ_{2400K} = -275,65 \text{ J/mol.K}$

9) Calcule a variação de entropia padrão da reação $\text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g) \rightarrow \text{CaCO}_3(s)$ a 298 K e a 1000 K. Dados:

	S° a 298 K (J/mol.K)	C_p (J/mol.K)
$\text{CaO}(s)$	+ 39,75	$49,62 + 4,52 \cdot 10^{-3} T - 6,95 \cdot 10^{-5} T^{-2}$
$\text{CO}_2(g)$	+ 213,80	$44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,54 \cdot 10^{-5} T^{-2}$
$\text{CaCO}_3(s)$	+ 88,70	$104,52 + 21,92 \cdot 10^{-3} T - 25,94 \cdot 10^{-5} T^{-2}$

R: $\Delta S^\circ_{1000K} = -151,24 \text{ J/mol.K}$

10) Considere um sistema formado por dois mols de cobre. Inicialmente, um mol de cobre está numa temperatura uniforme de 0°C e é colocado em contato térmico com o outro um mol de cobre que está inicialmente na temperatura de 100°C . Calcule a temperatura final do sistema formado pelos dois mols de cobre quando o equilíbrio térmico é atingido, em condições adiabáticas. Por que a temperatura de equilíbrio não é exatamente 50°C ? Calcular a variação de entropia do sistema. Dados: $C_{p,m}[\text{Cu}(s)] = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ J/mol.K}$; $M[\text{Cu}] = 63,5 \text{ g/mol}$.

R: a) $T_f = 50,32^\circ\text{C}$

$\Delta S^\circ_{sis} = 0,598 \text{ J/mol.K}$

11) A temperatura de solidificação do cobre puro é 1083°C . No entanto, é possível manter cobre em estado subresfriado a 847°C , sem que ocorra a solidificação espontânea. No caso em que esta última venha ocorrer, pedese calcular a variação de entropia por mol de cobre puro, durante a solidificação isotérmica a 847°C .

Dados: $C_{p,m}[\text{Cu}(s)] = 5,41 + 1,50 \cdot 10^{-3} T$; $C_{p,m}[\text{Cu}(l)] = 7,50 \text{ [cal/mol.K]}$

Calor latente de fusão do cobre = 3100 cal/mol ;

R: $\Delta S^\circ_{1120K} = -2,24 \text{ cal/mol.K}$

12) Qual a tendência dos valores de variação de entropia (positivo; negativo) nas reações químicas (T, p constantes) onde há variação do número de mols de fase gasosa entre o lado dos produtos e dos reagentes?