

QFL1241, Físico-Química I, 1° Sem/2023

Docente: Rômulo A. Ando

Monitor: Fagner R. Todão

Lista 2 - Instruções e esclarecimentos

1. A lista 2 deverá ser entregue **em trios ou duplas**.
2. A lista 2 possui 10 exercícios e **todos** devem ser resolvidos e entregues. Obs.: **A questão 5 foi anulada**.
3. As listas devem ser **entregues em papel** feitas à mão ou impressas do computador. A exigência é que sejam nítidas e legíveis.
4. Em cada exercício, **demonstre explicitamente** as etapas da resolução ao invés de colocar apenas a resposta final.
5. A **data de entrega** da lista 2 fica definida como o dia **23.05.2023 (terça-feira)**, no **início da aula de exercícios**.
6. A questão de número 5 foi **anulada** e, portanto, não precisa ser feita. A **resposta** dessa questão **foi adicionada** na própria lista.

Lista 2 - Segunda Lei, Terceira Lei e Energia Livre

1. **a)** Qual a diferença entre a definição termodinâmica e a definição estatística de entropia? **b)** Valores absolutos de entropia para um sistema podem ser obtidos pela definição termodinâmica de entropia? **c)** O que a desigualdade de Clausius diz quanto à entropia em mudanças espontâneas? **d)** Qual a variação de entropia para processos em equilíbrio?
2. **a)** Represente o ciclo de Carnot em um diagrama no qual a entropia é representada no eixo das abscissas e a temperatura no eixo das ordenadas. Considere que a temperatura da fonte quente é T_h e a do sumidouro frio é T_c . Além disso, assuma que a substância de trabalho seja um gás perfeito que expanda de V_A para V_B na primeira etapa isotérmica. **b)** Considerando as mudanças de entropia de cada etapa, encontre uma expressão para a área sobre a curva do ciclo no diagrama temperatura-entropia. **c)** Deduza uma expressão para o trabalho feito sobre o ciclo. Dica: iguale a definição da eficiência $\left(\eta = \frac{|w|}{|q_h|}\right)$ com a eficiência do ciclo de Carnot $\left(\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}\right)$ e isole $|w|$.
3. Diga se as sentenças são verdadeiras ou falsas. **a)** Uma mudança de um estado 1 para um estado 2 produz um aumento maior de entropia quando realizada irreversivelmente do que quando realizada reversivelmente. **b)** O calor q para uma mudança irreversível de um estado 1 para o 2 pode ser diferente do calor para a mesma mudança de estados realizada reversivelmente. **c)** Quanto maior a temperatura absoluta de um sistema, menor o aumento da entropia produzida por um valor positivo dq_{rev} . **d)** A entropia molar de 20 g de $H_2O(l)$ à 300 K e 1 bar é igual à entropia molar de 10 g de $H_2O(l)$ à 300 K e 1 bar. **e)** A variação de entropia do sistema para um processo adiabático qualquer em um sistema

fechado deve ser sempre 0. **f)** A termodinâmica não consegue computar ΔS para um processo irreversível.

4. a) Encontre uma expressão para ΔS considerando que n mols de um gás perfeito sofre uma mudança da temperatura T_A e pressão p_A para um estado final de temperatura T_B e pressão p_B . Assuma $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$ e expresse ΔS em função dos parâmetros fornecidos. **b)** Calcule o valor numérico de ΔS , em J, para $n = 2.00$ mol, $T_A = 25^\circ\text{C}$, $p_A = 1.00$ MPa, $T_B = 125^\circ\text{C}$ e $p_B = 5.00$ MPa.

5. O que é a entropia residual e quando que ela é observada? As entropias padrão da Terceira Lei $S^\theta(T)$ para as substâncias no estado padrão à temperatura T possuem entropia residual? Há algum tipo de entropia padrão (não variação de entropia padrão) que pode ser apresentada por um valor negativo? Explique.

Resposta: A entropia residual é a entropia existente em um sólido à 0 K, ou seja, $S(T = 0 \text{ K}) > 0$ e ela surge quando não há um arranjo ou orientação particular da matéria no zero absoluto. Dessa forma, a matéria pode apresentar mais de um microestado de mesma energia no zero absoluto ($W > 1$) e, pela fórmula de Boltzmann para a entropia, $S(T = 0 \text{ K}) = k \ln W > 0$. As entropias padrão da Terceira Lei $S^\theta(T)$ para as substâncias na temperatura T não levam em consideração entropia residual, pois aderem ao princípio da Terceira Lei de que a entropia de todos os cristais perfeitos é zero em $T = 0$. A entropia de íons em água pode ser negativa já que é uma entropia relativa à entropia dos íons H^+ , convencionada como 0 em todas as temperaturas. Essa entropia está baseada no grau de ordenação das moléculas em volta do íon.

6. Em temperaturas baixas, a capacidade calorífica de um metal possui duas contribuições: uma associada com as vibrações da rede, que é razoavelmente bem aproximada pela lei de Debye ($\propto T^3$); e uma devido aos elétrons de valência. A última possui uma relação linear com a temperatura. Logo, a capacidade calorífica pode ser escrita como

$$C_{p,m} = aT^3 + bT, \quad (1)$$

onde a e b são constantes.

A capacidade calorífica do potássio metálico foi medida em temperaturas baixas de acordo com a seguinte tabela

T (K)	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55
$C_{p,m}$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	0.437	0.560	0.693	0.838	0.996	1.170	1.361	1.572

a) Assumindo que a [Equação 1](#) para a capacidade calorífica seja válida, explique o porquê um gráfico de $C_{p,m}(T)/T$ contra T^2 é esperado ser uma linha reta com inclinação a e intercepto em b . **b)** Use um gráfico do tipo mencionado em **(a)** para determinar os valores numéricos de a e b . Use calculadora ou software matemático. Não é preciso desenhar o gráfico. **c)** Deduza uma expressão para a entropia molar como função da temperatura T , de a e de b . Considere que não há mudança de fase no intervalo de temperatura. **d)** Encontre o valor numérico da entropia molar do potássio a 2.0 K. Assuma que a Terceira Lei da Termodinâmica seja válida. **e)** Determine o valor numérico da temperatura na qual a contribuição de Debye e a contribuição eletrônica para a entropia do potássio são iguais. **f)** Em temperaturas mais altas, qual a contribuição dominante?

7. a) Quais são as propriedades termodinâmicas que podem ser avaliadas como critérios de espontaneidade, levando em consideração somente propriedades do sistema, (i) quando a temperatura e o

volume são constantes e (ii) quando a temperatura e a pressão são constantes? **b)** Deduza, a partir da desigualdade de Clausius e da definição das duas propriedades da parte **(a)**, $dA_{T,V} \leq 0$ e $dG_{T,p} \leq 0$. A é a energia de Helmholtz, G é a energia de Gibbs e os subscritos T , V e p indicam temperatura, volume e pressão constantes, respectivamente. **c)** Qual a relação entre essas propriedades e o trabalho máximo de expansão e de não-expansão? **d)** Dê um exemplo de trabalho de não-expansão.

8. a) Calcule a variação da energia de Gibbs, em J, de 100 cm^3 de um líquido quando a pressão agindo sobre o mesmo é aumentada de 100 kPa para 500 kPa . Assuma que o líquido seja incompressível na faixa de pressão considerada. **b)** Determine a variação da energia de Gibbs molar, em J mol^{-1} , dado que a massa específica do líquido é de 0.997 g cm^{-3} e a massa molar de 18.02 g mol^{-1} .

9. A [Figura 1](#) mostra o gráfico da energia de Gibbs em função da temperatura. Explique o comportamento das inclinações das curvas para os diferentes estados da matéria.

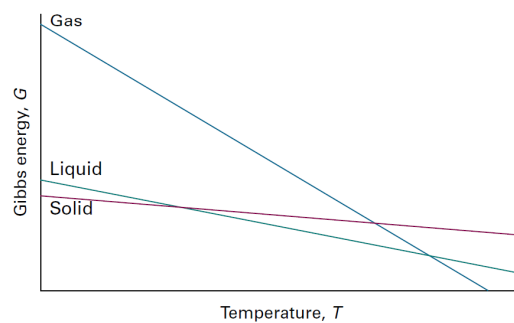


Figura 1: Energia de Gibbs G em função da temperatura T para os estados sólido, líquido e gasoso.

10. a) Considere S como sendo uma função de p e T . Mostre que $TdS = C_p dT - \alpha TV dp$, onde α é o coeficiente de expansão definido como $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$. Use $(\partial S/\partial T)_p = C_p/T$. **b)** Encontre uma expressão para a energia transferida como calor, q , quando a pressão em um líquido ou sólido incompressível é aumentada por Δp em um processo reversível isotérmico (escreva q em função de Δp).