



3B.1 A entropia	1
3B.1a As mudanças espontâneas	1
3B.1b A segunda lei da termodinâmica	2
3B.1c A entropia e o volume	3
3B.1d A entropia e a temperatura	3
3B.1e A entropia e o estado físico	4
3B.2 A interpretação molecular da entropia	5
3B.2a As entropias padrão molares	5
3B.2b As entropias padrão de reação	6
3B.3 As variações globais de entropia	6
3B.3a A variação de entropia da vizinhança	6
3B.3b A variação de total entropia	7
3B.3c O equilíbrio	7

3B.1 A entropia

A primeira lei da termodinâmica diz que, se uma reação ocorre, a energia total do universo (o sistema e sua vizinhança) permanece inalterada. A primeira lei não trata, porém, das questões que estão por trás do *se*. Por que algumas reações têm tendência a ocorrer e outras não? Por que algo acontece? Para responder a essas perguntas essenciais sobre o mundo, é preciso recorrer a uma segunda lei.

3B.1a As mudanças espontâneas

Uma **mudança espontânea** é uma mudança que tende a ocorrer sem a necessidade de indução externa. Um exemplo simples é o resfriamento de um bloco de metal quente até alcançar a temperatura da vizinhança. A mudança inversa, um bloco de metal que, espontaneamente, esquenta mais do que a vizinhança, não é observada. A expansão de um gás no vácuo também é espontânea: um gás não tende a se contrair espontaneamente.

Um processo espontâneo tem a tendência natural de ocorrer. Isso não necessariamente acontece em uma velocidade significativa. Sempre que estivermos investigando a termodinâmica das mudanças, devemos nos lembrar de que estamos explorando apenas a tendência de um processo ocorrer. Se essa tendência ocorre na prática, depende da velocidade. As velocidades estão fora do domínio da termodinâmica.

- Os diamantes têm a tendência natural de se transformarem em grafita, mas permanecem inalterados por incontáveis anos.

As mudanças podem ser induzidas em uma direção *não natural*. Por exemplo, podemos forçar a passagem de corrente elétrica através de um bloco metálico para aquecê-lo até uma temperatura superior à da vizinhança. Um gás pode ser forçado a ocupar um volume menor quando se empurra um pistão. Porém, para produzir uma mudança não espontânea, é preciso conceber uma maneira de forçar o acontecimento, influenciando de fora o sistema.

- Uma mudança não espontânea só pode ser efetuada quando se exerce trabalho contra o sistema.

As mudanças reversíveis

Na termodinâmica, um **processo reversível** é aquele que pode ser revertido por uma mudança *infinitesimal* de uma variável:

- Se a pressão externa é exatamente igual à pressão do gás no sistema, o pistão não se move. Um aumento infinitesimal da pressão faz com que, o pistão se mova para dentro. Se, porém, a pressão externa diminuir uma quantidade infinitesimal, o pistão se move para fora.
- Se a pressão externa difere da pressão do sistema por um valor mensurável o processo é **irreversível**. Uma mudança infinitesimal de pressão externa não inverte a direção do movimento do pistão.

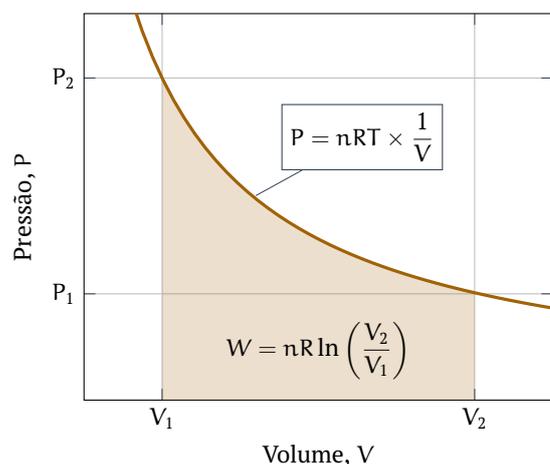
O tipo mais simples de mudança reversível que podemos considerar é a expansão isotérmica, reversível, de um gás ideal. A temperatura do gás é mantida constante ao garantir o contato térmico do sistema com um banho de água em temperatura constante durante toda a expansão. Em uma expansão isotérmica, a pressão do gás diminui à medida que ele se expande, logo, para que a expansão isotérmica seja reversível, a pressão externa deve reduzir-se gradualmente com a variação de volume de modo que, em cada ponto, ela seja igual à pressão do gás. Para calcular o trabalho, é preciso levar em conta a redução gradual da pressão externa e, em consequência, a força contrária que muda.

DEM. 3B.1 Trabalho de expansão reversível

Em cada estágio da expansão, a pressão do gás está relacionada a seu volume pela lei dos gases ideais. Assim, a curva de uma isoterma é dada por:

$$P = nRT \times \frac{1}{V}$$

O trabalho total realizado é a soma destas contribuições durante as variações de volume entre V_1 e V_2 :



O cálculo mostra que o trabalho de uma expansão isotérmica reversível de um gás ideal de V_1 a V_2 é

$$W = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (3B.1)$$

Se a pressão externa aumentasse infinitesimalmente em qualquer momento da expansão, o pistão iria mover-se para dentro e não para fora. Logo, o trabalho executado durante a expansão reversível de um gás é o trabalho de expansão máximo possível. Este ponto geral é muito importante:

- O trabalho máximo é realizado em um processo que ocorre de forma reversível.

A transferência de energia como calor ocorre de forma reversível se as temperaturas do sistema e de sua vizinhança são idênticas. Com um aumento infinitesimal da temperatura da vizinhança, energia entraria no sistema; com uma redução de mesma magnitude, energia sairia do sistema para a vizinhança. Quando as temperaturas são idênticas, a energia flui como calor em ambas as direções na mesma taxa. Nessa situação, o sistema e a vizinhança estão em equilíbrio térmico. Um ponto muito importante é que equilíbrio não significa *estacionado*. O equilíbrio é dinâmico, uma vez que os processos moleculares continuam ocorrendo, mas em velocidades iguais. A grande importância de um equilíbrio ser dinâmico está no fato de ele reagir às alterações na vizinhança. Todos os equilíbrios na química são dinâmicos.

Um processo reversível é um processo que pode ser invertido pela mudança infinitesimal de uma variável. O maior trabalho é realizado por um processo que ocorre de forma reversível.

3B.1b A segunda lei da termodinâmica

Quais são as tendências comuns a todas as mudanças espontâneas? Considere dois cenários. No primeiro, o resfriamento de um bloco de metal quente ocorre porque a energia dos átomos que vibram vigorosamente tende a se espalhar pela vizinhança (o ar e o aparelho que envolvem o bloco). Os átomos do metal movem-se vigorosamente e colidem com os átomos e as moléculas mais lentos, transferindo para eles parte de sua energia durante as colisões. A mudança inversa é muito improvável porque exigiria que a energia migrasse do ambiente mais frio para se concentrar em um pequeno bloco de metal aquecido. Um processo como esse exigiria que os átomos que se movem menos vigorosamente na vizinhança colidissem com os átomos que se movem mais vigorosamente do metal e os fizessem mover-se ainda mais vigorosamente. As moléculas de um gás movem-se aleatoriamente e espalham-se por todo o recipiente. É muito improvável que o movimento aleatório leve todas elas, ao mesmo tempo, para um canto do recipiente. O padrão é que a *energia e a matéria tendem a ficar mais desordenadas*. Na linguagem da termodinâmica, essa ideia simples é expressa como **entropia**, S , uma medida da desordem. *Entropia baixa significa pouca desordem e entropia alta significa muita desordem*. Portanto, o padrão pode ser expresso como a **segunda lei da termodinâmica**:

- A entropia de um sistema isolado aumenta ao longo de uma mudança espontânea.

Assim, o resfriamento do metal quente é acompanhado pelo aumento da entropia quando a energia se espalha pela vizinhança. O *sistema isolado*, neste caso, é o bloco e sua vizinhança imediata. Do mesmo modo, a expansão de um gás é acompanhada pelo aumento de entropia quando as moléculas se espalham pelo vaso. A direção natural do sistema e sua vizinhança (que juntos formam

o *universo*) é ir da ordem para a desordem, do organizado para o aleatório, da menor para a maior entropia.

Se a temperatura for constante, a variação de entropia de um sistema pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad (3B.2)$$

em que ΔS é a variação da entropia do sistema, q é a energia transferida na forma de calor e T é a temperatura (absoluta) na qual ocorre a transferência. O subscrito rev em q significa que a energia tem de ser transferida reversivelmente. Em uma transferência reversível de energia na forma de calor, as temperaturas da vizinhança e do sistema são infinitesimalmente diferentes e ambas precisam ser constantes. Quando o calor é medido em joules e a temperatura em kelvin, a mudança de entropia (e a própria entropia) é medida em joules por kelvin.

O QUE ESTA EQUAÇÃO REVELA?

- Se muita energia é transferida na forma de calor, ocorre grande aumento da desordem no sistema e você pode esperar um grande aumento correspondente na entropia.
- Para uma dada transferência de energia, você deve esperar um maior aumento da desordem quando a temperatura é baixa do que quando ela é alta. A energia introduzida altera mais as moléculas de um sistema frio (com pouco movimento térmico) mais claramente do que as de um sistema mais quente em que as moléculas já estão em um movimento vigoroso.

EX. 3B.1 Cálculo da variação de entropia quando um sistema é aquecido reversivelmente

O sapo-boi é um animal de sangue frio, o que significa que libera no ambiente o excesso de calor gerado pelo metabolismo. Um sapo-boi sedentário está sendo estudado no aquário de um laboratório mantido na temperatura constante de 27 °C. O animal transferiu 150 J de energia de forma reversível à água em 27 °C.

Calcule a variação de entropia da água.

Etapa 1. Calcule a variação de entropia.

De $\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$,

$$\Delta S = \frac{150 \text{ J}}{300 \text{ K}} = +0,5 \text{ J K}^{-1}$$

Uma característica muito importante da entropia, que não é imediatamente óbvia da Eq. 3B.2, mas pode ser provada usando a termodinâmica, é que a entropia é uma função de estado. Esta propriedade é consistente com o fato de a entropia ser uma medida da desordem, porque o estado da ordem de um sistema depende somente do momento atual e independe de como esse estado foi atingido.

Como a entropia é uma função de estado, a variação de entropia de um sistema não depende do caminho entre os estados inicial e final. Isso significa que, para calcular a variação de entropia entre dois estados ligados por um caminho irreversível, um caminho reversível deve ser descoberto entre os mesmos dois estados e, então, usar a Eq. 3B.2. Suponha, por exemplo, que um gás ideal sofra uma expansão livre (irreversível) em temperatura constante. Para calcular a variação de entropia, imagine que o mesmo

gás realiza uma expansão isotérmica reversível entre os mesmos volumes inicial e final, calcule o calor absorvido no processo e use a Eq. 3B.2. Como a entropia é uma função de estado, a variação de entropia calculada por este caminho reversível é igual à calculada para a expansão livre entre os mesmos dois estados.

A entropia é uma medida da desordem. De acordo com a segunda lei da termodinâmica, a entropia de um sistema isolado aumenta em qualquer processo espontâneo. A entropia é uma função de estado.

3B.1c A entropia e o volume

A entropia cresce quando uma determinada quantidade de matéria se expande até um volume maior ou se mistura com outra substância. Esses processos espalham as moléculas da substância por um volume maior e aumentam a **desordem de posição**, isto é, a desordem associada às posições relativas das moléculas. A variação da entropia que acompanha a expansão isotérmica de um gás ideal ilustra este aspecto. Ela é calculada utilizando os conceitos da primeira lei da termodinâmica.

DEM. 3B.2 Variação da entropia com o volume

Para entender como a entropia de um gás ideal depende de seu volume durante uma expansão (ou compressão) isotérmica, T deve ser constante para que a Eq. 3B.2 possa ser usada. Como $\Delta U = Q - W$ e $\Delta U = 0$ para a expansão isotérmica de um gás ideal, $Q = W$. Isso significa que a energia que o sistema perde no trabalho de expansão é substituída pela entrada de energia na forma de calor, assim, a energia interna permanece constante.

A mesma relação se aplica se a transformação é feita reversivelmente; $Q_{\text{rev}} = W_{\text{rev}}$. Portanto, para obter Q_{rev} , basta calcular o trabalho realizado quando um gás ideal se expande reversível e isotermicamente:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{W_{\text{rev}}}{T} = \frac{nRT \ln(V_2/V_1)}{T} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

O cálculo mostra que a variação de entropia de um gás ideal, quando ele se expande isotermicamente de um volume V_1 até um volume V_2 , é

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (3B.3)$$

em que n é a quantidade de moléculas de gás e R é a constante dos gases.

O QUE ESTA EQUAÇÃO REVELA?

- Quando o volume aumenta há um aumento de desordem e, portanto, um aumento de entropia.

Embora a mudança de entropia tenha sido calculada para um caminho reversível (a entropia é uma função de estado), a Eq. 3B.3 é também a variação de entropia de um gás que se expande *irreversivelmente* entre os mesmos dois estados em temperatura constante. Porém, não pressuponha que não exista diferença entre os processos reversível e irreversível: no momento, estamos levando em conta apenas a variação de entropia do sistema. As mudanças na vizinhança não foram consideradas.

EX. 3B.2 Cálculo da variação de entropia quando há expansão isotérmica de um gás ideal

Uma amostra contendo 1 mol de gás nitrogênio se expande isotermicamente de 22 L até 44 L.

Calcule a variação de entropia do gás.

Etapa 1. Calcule a variação de entropia.

De $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$,

$$\begin{aligned} \Delta S &= (1 \text{ mol}) \times (8,3 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}) \times \ln\left(\frac{44 \text{ L}}{22 \text{ L}}\right) \\ &= +5,76 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

Como o volume aumenta, a variação é positiva.

A variação de entropia que acompanha a compressão ou a expansão isotérmica de um gás ideal pode ser expressa em termos das pressões inicial e final:

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \quad (3B.4)$$

A entropia de um sistema aumenta quando o volume aumenta.

3B.1d A entropia e a temperatura

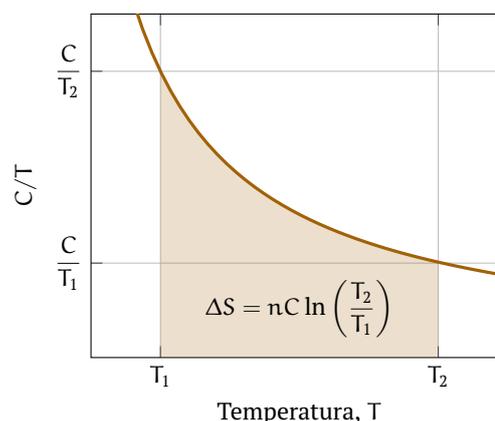
A desordem de um sistema aumenta quando ele é aquecido porque o fornecimento de energia aumenta o movimento térmico das moléculas. O aquecimento aumenta a desordem térmica, a desordem proveniente dos movimentos térmicos das moléculas.

DEM. 3B.3 Variação da entropia com a temperatura

Em cada estágio do aquecimento reversível, o calor está relacionado com a temperatura por $Q_{\text{rev}} = C\Delta T$. Assim, a variação de entropia é dada por:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{C\Delta T}{T}$$

A variação de entropia total é a soma destas contribuições durante as variações de temperatura entre T_1 e T_2 :



O cálculo mostrou que, se a capacidade calorífica pode ser tratada como constante na faixa de temperatura de interesse, a variação de entropia que ocorre durante o aquecimento de um sistema de T_1 até T_2 é dada por:

$$\Delta S = nC \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (3B.5)$$

em que C é a capacidade calorífica do sistema (C_V se o volume é constante e C_P se a pressão é constante).

O QUE ESTA EQUAÇÃO REVELA?

- Quando a temperatura aumenta há um aumento de desordem e, portanto, um aumento de entropia.
- Quanto maior for a capacidade calorífica da substância, maior será o aumento de entropia para uma dada mudança de temperatura.

EX. 3B.3 Cálculo da variação de entropia quando há mudança na temperatura.

A temperatura de um cilindro de 20 L de gás nitrogênio a 5 kPa aumenta de 27 °C até 327 °C.

Calcule a variação de entropia do gás.

- $C_V(\text{N}_2) = 20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Etapa 1. Calcule a quantidade de gás.

De $PV = nRT$,

$$n = \frac{(5 \text{ kPa}) \times (20 \text{ L})}{(8,3 \frac{\text{L kPa}}{\text{K mol}}) \times (300 \text{ K})} = 0,04 \text{ mol}$$

Etapa 2. Calcule a variação de entropia.

De $\Delta S = nC_V \ln(T_2/T_1)$,

$$\begin{aligned} \Delta S &= (0,04 \text{ mol}) \times (20 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}) \times \ln \left(\frac{600 \text{ K}}{300 \text{ K}} \right) \\ &= +0,87 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

Como a temperatura aumenta, a variação é positiva.

A estratégia de identificar um percurso reversível entre os estados inicial e final pode ser aplicada a qualquer mudança, até nos casos em que uma ou mais variáveis se alteram.

EX. 3B.4 Cálculo da variação de entropia quando há mudança na temperatura e no volume de um gás ideal.

Em um experimento, 1 mol de gás oxigênio foi comprimido rapidamente (irreversivelmente) de 5 L até 1 L por um pistão e, no processo, sua temperatura aumentou de 27 °C para 127 °C.

Calcule a variação de entropia do gás.

- $C_V(\text{O}_2) = 20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Etapa 1. Calcule a variação de entropia devido à variação no volume.

De $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$,

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= (1 \text{ mol}) \times (8,3 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}) \times \ln \left(\frac{1 \text{ L}}{5 \text{ L}} \right) \\ &= -13,4 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

Etapa 2. Calcule a variação de entropia devido à variação na temperatura.

De $\Delta S = nC_V \ln(T_2/T_1)$,

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= (1 \text{ mol}) \times (20 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}) \times \ln \left(\frac{400 \text{ K}}{300 \text{ K}} \right) \\ &= +5,8 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

Etapa 3. Adicione as variações de entropia das duas etapas.

De $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$,

$$\Delta S = \{(-13,4) + (+5,75)\} \frac{\text{J}}{\text{K}} = -7,6 \text{ J K}^{-1}$$

A entropia de um sistema aumenta quando a temperatura aumenta.

3B.1e A entropia e o estado físico

Quando um sólido funde, a desordem entre suas moléculas aumenta e elas formam um líquido. Portanto, você deve esperar que a entropia aumente. Do mesmo modo, você deve esperar um aumento maior da entropia quando o líquido vaporiza e suas moléculas, em movimento altamente caótico, passam a ocupar um volume muito maior. Para usar a Eq. 3B.2 no cálculo da variação de entropia de transição de uma fase na temperatura de transição, você precisa observar três aspectos:

1. Na temperatura de transição (como o ponto de ebulição, no caso da vaporização), a temperatura da substância permanece constante à medida que o calor é fornecido.
2. Na temperatura de transição de fase, a transferência de calor é reversível.
3. Como a transição de fase ocorre em pressão constante, o calor fornecido, Q_{rev} , é igual à variação de entalpia, ΔH .

A **entropia de vaporização**, ΔS_{vap} , a variação molar de entropia quando uma substância passa de líquido a vapor pode, portanto, ser calculada na temperatura de ebulição como:

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} \quad (3B.6)$$

em que ΔH_{vap} é a entalpia de vaporização no ponto de ebulição e T_b é a temperatura de ebulição. Mais uma vez, é importante lembrar que este valor é a variação da entropia molar *na temperatura de ebulição* e pode ser muito diferente do valor observado em outra temperatura. Todas as entropias padrão de vaporização são positivas.

O QUE ESTA EQUAÇÃO REVELA?

- Se uma substância tem forças intermoleculares muito intensas, muita energia é necessária para vaporizá-la e o valor de ΔS_{vap} é elevado.
- No entanto, forças intermoleculares intensas também elevam a temperatura de ebulição, que está no denominador. Logo, estes efeitos podem se anular e a entropia de vaporização talvez seja semelhante para muitas substâncias.

Existe tendência nos valores da entropia de vaporização: muitos valores estão razoavelmente próximos de $85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Essa observação é chamada de **regra de Trouton**. A explicação da regra de Trouton é que ocorre aproximadamente o mesmo aumento de desordem quando qualquer líquido se converte em vapor e, por isso, pode-se esperar que a variação de entropia seja parecida. Se um líquido não obedece à regra de Trouton, é provável que seja porque suas moléculas têm um arranjo mais ordenado no líquido do que o esperado, o que aumenta mais a desordem no vapor e, portanto, observa-se uma maior entropia de vaporização. As moléculas de um líquido têm ordem relativamente maior quando existem interações intermoleculares fortes. Líquidos como a água, em que podem ocorrer ligações hidrogênio, têm entropias de vaporização maiores do que $85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Um aumento menor de entropia ocorre quando os sólidos fundem, porque um líquido é apenas ligeiramente mais desordenado do que um sólido. Aplicando o mesmo argumento usado para a vaporização, a **entropia de fusão** de uma substância em seu ponto de fusão (ou de congelamento),

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_f} \quad (3B.7)$$

Aqui, ΔH_{fus} é a entalpia padrão de fusão no ponto de fusão e T_f é o ponto de fusão. Quase todas as entropias padrão de fusão são positivas (com uma única exceção: o hélio-3 sólido).

A Eq. 3B.6 e a Eq. 3B.7 mostram a variação de entropia na temperatura de transição. Para encontrar a entropia de transição em outra temperatura, o cálculo precisa ser dividido em três etapas. Por exemplo, para encontrar a entropia de vaporização da água a 25°C e 1 bar:

1. Aqueça o líquido de 25°C até o seu ponto de ebulição, 100°C .
2. Vaporize o líquido
3. Resfrie o vapor do ponto de ebulição, 100°C , de volta a 25°C .

A entropia de uma substância aumenta quando ela funde e quando ela vaporiza.

3B.2 A interpretação molecular da entropia

A entropia foi apresentada como uma medida da desordem molecular. Mas o que isso quer dizer? Existe uma maneira mais precisa de expressar este conceito? Em 1877, o físico austríaco Ludwig Boltzmann propôs uma definição alternativa para a entropia, que aprofundou a compreensão científica sobre o significado da entropia em nível molecular. Além disso, a fórmula desenvolvida por Boltzmann permite calcular a entropia propriamente dita em vez de meramente deduzir a variação do seu valor. A **fórmula de Boltzmann** para a entropia é

$$S = k \ln \Omega \quad (3B.8)$$

em que $k = R/N_A$ é a **constante de Boltzmann**. A quantidade Ω é o número de arranjos que os átomos ou moléculas de uma amostra

podem assumir com a mesma energia total. Cada arranjo das moléculas da amostra é um estado diferente, chamado de **microestado**. Logo, Ω é igual ao número de microestados diferentes que correspondem à mesma energia. Um microestado normalmente dura apenas um instante.

Assim, quando medimos as propriedades do sistema estamos medindo uma média de todos os microestados que o sistema ocupou durante a medida. A entropia calculada a partir da fórmula de Boltzmann é chamada de **entropia estatística**.

A terceira lei da termodinâmica

Como a entropia é uma medida da desordem e é possível imaginar um estado perfeitamente ordenado da matéria, sem desordem posicional e, em $T = 0$, sem desordem térmica. Este estado representa um zero natural de entropia, isto é, um estado de ordem perfeita, portanto, é possível estabelecer uma escala absoluta de entropia. A **terceira lei da termodinâmica** resume esta ideia:

- A entropia de todos os cristais perfeitos se aproxima de zero quando a temperatura absoluta se aproxima de zero.

O *cristal perfeito* do enunciado da terceira lei refere-se a uma substância na qual todos os átomos estão em um arranjo perfeitamente ordenado, logo, não ocorre desordem posicional e $\Omega = 1$. Quando a temperatura se aproxima de zero, ou seja, na ausência de movimento térmico, a desordem térmica também cessa. Quando a temperatura de uma substância sobe acima de zero, mais orientações tornam-se disponíveis para as moléculas e a desordem térmica aumenta. Logo, a entropia de uma substância é maior do que zero acima de $T = 0$.

A constante de Boltzmann relaciona a entropia de uma substância ao número de arranjos de moléculas que resultam na mesma energia.

3B.2a As entropias padrão molares

A interpretação molecular da entropia explica por que algumas substâncias têm entropias molares elevadas enquanto outras têm entropias molares baixas. Comparemos, por exemplo, a entropia molar do diamante, $2,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, com a do chumbo, $64,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, muito maior. A baixa entropia do diamante é a esperada de um sólido com ligações rígidas. Na temperatura normal, os átomos não são capazes de se agitar tanto quanto os átomos de chumbo. Além disso, os átomos de chumbo são muito mais pesados do que os átomos de carbono e têm mais níveis vibracionais de energia termicamente acessíveis.

- Espécies maiores e mais complexas têm entropias molares maiores do que as menores e mais simples.
- Os líquidos têm entropias molares maiores do que os sólidos, porque a grande liberdade de movimento das moléculas de um líquido leva a um estado menos ordenado da matéria.
- Os gases, nos quais as moléculas ocupam volumes muito maiores e têm movimentos quase completamente desordenados, têm entropias molares substancialmente maiores do que as dos líquidos correspondentes.

As entropias padrão molares aumentam quando a complexidade de uma substância aumenta.

3B.2b As entropias padrão de reação

A entropia de um sistema varia quando ocorre uma reação química. Em alguns casos, podemos prever o sinal da variação de entropia de um sistema sem recorrer ao cálculo. Por exemplo, o aumento da quantidade de gás, geralmente, leva a uma variação positiva de entropia. Em contrapartida, o consumo de gás normalmente resulta em variação negativa. Reações que produzem um grande número de moléculas pequenas e a dissolução de uma substância levam, em geral, a entropias positivas. Entretanto, as variações da entropia de muitas reações são muito equilibradas. Nesses casos, é preciso usar dados numéricos para calcular o sinal da variação da entropia do sistema. Naturalmente, dados numéricos devem sempre ser usados no cálculo dos valores reais.

EX. 3B.5 Determinação do sinal da entropia de reação

Considere as reações a seguir.

- $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{HCl}(\text{aq}) + \text{HClO}(\text{g})$
- $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \longrightarrow 3\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$
- $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2\text{HBr}(\text{aq})$
- $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Determine o sinal da entropia das reações.

Etapa 1. Verifique se há aumento na quantidade de espécies com alta entropia padrão molar.

- A entropia de um soluto aquoso é maior que a entropia de um líquido. A entropia de reação é **positiva**.
- A reação ocorre com aumento do número de espécies aquosas. A entropia de reação é **positiva**.
- A reação ocorre com diminuição do número de espécies gasosas. A entropia de reação é **negativa**.
- A reação ocorre com diminuição do número de espécies gasosas. A entropia de reação é **negativa**.

Para calcular a variação de entropia que acompanha uma reação, você precisa conhecer as entropias molares de todas as substâncias que dela participam. Com isso você conseguirá calcular a diferença entre as entropias dos produtos e dos reagentes. Mais especificamente, a **entropia padrão de reação**, ΔS_r° , é a diferença entre as entropias padrão molares dos produtos e dos reagentes:

$$\Delta S_r^\circ = \sum_{\text{produtos}} nS_m^\circ - \sum_{\text{reagentes}} nS_m^\circ \quad (3B.9)$$

O primeiro termo da soma, à direita, é a entropia padrão molar dos produtos e o segundo, a dos reagentes. Em cada caso, a entropia padrão molar de uma substância é multiplicada por sua quantidade (em mols) tal qual dada pelo coeficiente estequiométrico na equação química.

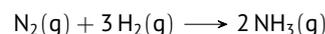
ATENÇÃO!

Evite o erro de igualar a zero as entropias dos elementos, como você faria para as entalpias de formação:

- As entropias a serem usadas são as entropias absolutas para a temperatura de interesse e só são zero em $T = 0$.

EX. 3B.6 Cálculo da entropia padrão de reação

Considere a reação de síntese da amônia



Calcule a variação de entropia da reação em 25°C .

- $S^\circ(\text{N}_2) = 192 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $S^\circ(\text{H}_2) = 130 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $S^\circ(\text{NH}_3) = 192 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$

Etapa 1. Calcule a entropia padrão de reação.

$$\text{De } \Delta S_r^\circ = \sum_{\text{produtos}} nS_m^\circ - \sum_{\text{reagentes}} nS_m^\circ$$

$$\Delta S_r^\circ = 2S_{m,\text{NH}_3(\text{g})}^\circ - S_{m,\text{N}_2(\text{g})}^\circ - 3S_{m,\text{H}_2(\text{g})}^\circ$$

logo,

$$\begin{aligned} \Delta S_r^\circ &= \left\{ 2(192) - (192) - 3(130) \right\} \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \\ &= -198 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

A entropia padrão de reação é a diferença entre a entropia padrão molar dos produtos e a dos reagentes.

3B.3 As variações globais de entropia

Alguns processos parecem desafiar a segunda lei. Por exemplo, a água transforma-se em gelo em baixas temperaturas e as compressas frias para ferimentos de atletas ficam geladas, mesmo em dias quentes, quando o nitrato de amônio que elas contêm se dissolve na água, no interior da compressa. A própria vida parece ir contra a segunda lei. Cada célula de um organismo vivo é extraordinariamente organizada. Milhares de compostos diferentes, cada um com uma função específica a realizar, movem-se na coreografia intrincadamente organizada que é a vida. Como as moléculas em nossos corpos puderam formar essas estruturas complexas, altamente organizadas, a partir de lodo, lama ou gás? Nossa existência parece, à primeira vista, contradizer a segunda lei da termodinâmica.

O dilema resolve-se quando se percebe que a segunda lei refere-se somente aos sistemas *isolados*. Para interpretar a segunda lei corretamente, qualquer sistema precisa ser tratado como parte de um sistema isolado mais amplo, que inclui a vizinhança do sistema de interesse. Somente se a variação de entropia total, a soma das variações do sistema e da vizinhança, for positiva é que o processo é espontâneo.

3B.3a A variação de entropia da vizinhança

O sistema em si e sua vizinhança constituem o *sistema isolado* ao qual a segunda lei se refere. Só quando a variação de entropia *total*, ΔS_{tot} , for positiva, o processo será espontâneo:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{viz}} \quad (3B.10)$$

em que ΔS é a variação de entropia do sistema e ΔS_{viz} é a variação de entropia da vizinhança. Um ponto crucial é que um processo no qual ΔS é negativo pode passar a ser espontâneo desde que a entropia da vizinhança aumente de tal maneira que ΔS_{tot} torne-se positiva.

É fácil prever o sinal da variação da entropia da vizinhança: basta observar se a reação é exotérmica ou endotérmica. Se o processo é exotérmico, calor é liberado para a vizinhança e sua entropia aumenta ($\Delta S_{\text{viz}} > 0$). Se o processo é endotérmico, calor deixa a vizinhança e sua entropia diminui ($\Delta S_{\text{viz}} < 0$). Para calcular o valor numérico da mudança os seguintes pontos devem ser observados:

1. Como a vizinhança é sempre considerada grande, sua temperatura permanece constante, independentemente de quanta energia é transferida dela, ou para ela, na forma de calor, logo, é sempre possível usar a expressão na forma $\Delta S_{\text{viz}} = Q_{\text{viz,rev}}/T$.
2. O calor que deixa o sistema entra na vizinhança, $Q_{\text{viz}} = -Q$.
3. Para um sistema mantido em pressão constante, o calor que deixa o sistema pode ser igualado à variação de entalpia do sistema e, portanto, $Q = \Delta H$ e $Q_{\text{viz}} = -\Delta H$.
4. Como a vizinhança é grande, qualquer transferência de calor para ela é tão pequena, de sua perspectiva, que pode ser vista como ocorrendo reversivelmente e, portanto, $Q_{\text{viz,rev}} = -\Delta H$.

Disso resulta que, em pressão constante:

$$\Delta S_{\text{viz}} = -\frac{\Delta H}{T} \quad (3B.11)$$

Como ΔH é uma função de estado, a Eq. 3B.11 pode ser usada se o processo é reversível ou irreversível.

A variação de entropia da vizinhança em um processo que ocorre em pressão e temperatura constantes é igual a $-\Delta H/T$.

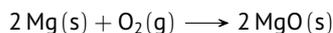
3B.3b A variação de total entropia

Como salientado, para usar a entropia na avaliação da direção da mudança espontânea, você precisa considerar as variações de entropia do sistema e da vizinhança:

- Se ΔS_{tot} é positivo, o processo é espontâneo.
- Se ΔS_{tot} é negativo, o processo inverso é espontâneo.
- Se ΔS_{tot} é zero, o processo não tende à direção alguma.

EX. 3B.7 Cálculo da variação de entropia total de uma reação

O brilho branco muito claro observado na queima de fogos de artifício é resultado da combustão do magnésio no ar em temperatura alta.



Em que $\Delta H = -1200 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S = -200 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Verifique se a reação é espontânea em 27 °C.

Etapa 1. Calcule a variação de entropia da vizinhança.

De $\Delta S_{\text{viz}} = -\Delta H/T$

$$\Delta S_{\text{viz}} = -\frac{(-1200 \text{ kJ mol}^{-1})}{300 \text{ K}} = +4000 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Etapa 2. Calcule a variação total de entropia.

De $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{viz}}$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{tot}} &= \{(-200) + (+4000)\} \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \\ &= +3800 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Como ΔS_{tot} é positivo, a reação é espontânea nessa temperatura mesmo com a entropia do sistema diminuindo.

Um processo é espontâneo se ele é acompanhado pelo aumento de entropia do universo.

3B.3c O equilíbrio

Um sistema em **equilíbrio** não tende a mudar em direção alguma (direta ou inversa). Ele permanecerá nesse estado até ser perturbado por mudanças de condições, como o aumento de temperatura, a diminuição do volume ou a adição de mais reagentes. O estado de equilíbrio em química é o **equilíbrio dinâmico**, no qual os processos diretos e inversos continuam a ocorrer, porém sua velocidade é a mesma.

- Quando um bloco de metal está na mesma temperatura que sua vizinhança, ele está em **equilíbrio térmico** com ela. A energia continua a fluir em ambas as direções, mas não há uma transferência líquida.
- Quando um gás confinado em um cilindro por um pistão tem pressão igual à de sua vizinhança, o sistema está em **equilíbrio mecânico** com a vizinhança e o gás não tende a se expandir ou a contrair. A pressão interna empurra o pistão para fora, mas a pressão externa empurra o pistão para dentro, exatamente da mesma maneira, e não há mudança líquida de posição.
- Quando uma reação química atinge uma certa composição, ela parece deter-se. A mistura de substâncias em **equilíbrio químico** não tende a formar mais produtos nem a voltar aos reagentes. Em equilíbrio, os reagentes continuam a formar produtos, mas os produtos se decompõem em reagentes com velocidade exatamente igual e não há mudança discernível de composição.

A característica comum de qualquer tipo de equilíbrio dinâmico é a continuação dos processos no nível microscópico sem que haja tendência discernível do sistema de mudar na direção direta ou inversa. Isso significa que nem o processo direto nem o inverso são espontâneos:

$$\text{No equilíbrio: } \Delta S_{\text{tot}} = 0 \quad (3B.12)$$

Como a entropia é uma função de estado, o valor de ΔS , a variação de entropia do sistema, é o mesmo, independentemente de o processo ser reversível ou irreversível. Contudo, os dois caminhos têm valores diferentes de ΔS_{tot} . Por exemplo, a expansão isotérmica de um gás ideal sempre resulta na mesma variação de entropia do sistema, entretanto, a variação de entropia da vizinhança é diferente para os caminhos reversível e irreversível, porque a vizinhança fica em estados diferentes em cada caso.

O critério geral para o equilíbrio em termodinâmica é $\Delta S_{\text{tot}} = 0$.

Nível I

3B.01 Uma amostra de cobre fundido perde 5 kJ de energia na forma de calor reversivelmente em recipiente a 1100 °C.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia da amostra de cobre.

- A** $-2,7 \text{ J K}^{-1}$ **B** $-3,6 \text{ J K}^{-1}$ **C** $-4,7 \text{ J K}^{-1}$
D $-6,2 \text{ J K}^{-1}$ **E** $-8,1 \text{ J K}^{-1}$

3B.02 O corpo humano gera 100 W de calor em média. A temperatura do corpo humano é 37 °C e a do ambiente é 20 °C.

Considere as proposições:

- A taxa de geração de entropia do corpo é $0,34 \text{ J K}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- O corpo humano gera cerca de 30 kJ K^{-1} de entropia por dia.
- A entropia gerada pelo corpo seria maior se a temperatura ambiente fosse 30 °C
- Uma pessoa com febre gera mais calor e, por isso, gera mais entropia para a vizinhança.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*

- A** 1 e 2 **B** 1 e 4 **C** 2 e 4
D 1, 2 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

3B.03 Um cilindro de volume 1 L contém 1 mol de gás He e está imerso em um banho de água na temperatura constante de 32 °C. O sistema pode sofrer uma expansão isotérmica até 10 L por quatro processos diferentes:

- Expansão contra o vácuo.
- Expansão contra pressão constante de 2,5 atm.
- Expansão contra pressão constante de 5 atm até 5 L seguido de expansão contra pressão constante de 2,5 atm até 10 L.
- Expansão reversível.

Considere as proposições:

- A variação de energia interna do gás é igual nos quatro processos.
- A variação de entropia do gás é igual nos quatro processos.
- O calor trocado pelo gás é igual nos quatro processos.
- $W_d > W_c > W_b > W_a = 0$

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1 e 2 **B** 1 e 4 **C** 2 e 4
D 1, 2 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

3B.04 Um cilindro de volume 3 L contém 2 mol de gás Ne e está imerso em um banho de água na temperatura constante de 10 °C. O sistema sofre uma expansão isotérmica reversível até 9 L.

Assinale a alternativa que mais se aproxima do trabalho realizado.

- A** 3,1 kJ **B** 4,1 kJ **C** 5,6 kJ **D** 7,6 kJ **E** 10 kJ

3B.05 Um cilindro contendo 2 mol de dióxido de carbono se expande isotermicamente até dez vezes o seu volume inicial.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia do gás.

- A** 25 J K^{-1} **B** 38 J K^{-1} **C** 58 J K^{-1}
D 87 J K^{-1} **E** 132 J K^{-1}

3B.06 Um cilindro contendo 71 g de gás cloro é pressurizado isotermicamente de 3 kPa até 24 kPa.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia do gás.

- A** -12 J K^{-1} **B** -17 J K^{-1} **C** -25 J K^{-1}
D -36 J K^{-1} **E** -51 J K^{-1}

3B.07 Uma viga de aço inoxidável pesando 6 kg é aquecida de -23 °C até 227 °C .

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia do aço inoxidável.

- A** $1,7 \text{ kJ K}^{-1}$ **B** $2,1 \text{ kJ K}^{-1}$ **C** $2,7 \text{ kJ K}^{-1}$
D $3,4 \text{ kJ K}^{-1}$ **E** $4,2 \text{ kJ K}^{-1}$

Dados

• $c(\text{aço inoxidável}) = 0,50 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$

3B.08 Em um processo, 1 mol de gás hélio deve ser aquecido de 27 °C até 227 °C. O aquecimento é conduzido em dois recipientes distintos:

- Cilindro fechado de paredes rígidas e indeformáveis.
- Cilindro provido de um pistão com massa desprezível e que se desloca sem atrito.

Considere as proposições:

- A variação de energia interna do gás é igual nos dois cilindros.
- No primeiro cilindro, todo calor fornecido é utilizado para aquecer o gás. No segundo cilindro, parte do calor é utilizado para em realização de trabalho.
- A variação de entropia no primeiro cilindro é $+6,4 \text{ J K}^{-1}$.
- A variação de entropia no segundo cilindro é $+10,6 \text{ J K}^{-1}$.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *incorretas*.

- A** 1, 2 e 3 **B** 1, 2 e 4 **C** 1, 3 e 4
D 2, 3 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

Dados

• $C_{V,m}(\text{He}, \text{g}) = 12,5 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$

3B.09 O gás nitrogênio proveniente da exaustão de um motor a combustão é resfriado de 657 °C a 37 °C sob pressão constante.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia por grama de gás.

- A** $-0,52 \text{ J K}^{-1}$ **B** $-0,62 \text{ J K}^{-1}$ **C** $-0,75 \text{ J K}^{-1}$
D $-0,91 \text{ J K}^{-1}$ **E** $-1,1 \text{ J K}^{-1}$

3B.10 Um vaso fechado de 4,5 L contém uma mistura de neônio e flúor. A pressão total é 10 atm em 0 °C. Quando a temperatura da mistura aumenta até 135 °C, a entropia da mistura aumenta 15 J K^{-1} .

Assinale a alternativa que mais se aproxima da quantidade de flúor na mistura.

- A** 1,2 mol **B** 1,5 mol **C** 1,9 mol
D 2,3 mol **E** 2,8 mol

3B.11 Um cilindro contendo 2 mol de gás argônio é comprimido de 10 L para 5 L enquanto a temperatura cai de 300 K até 100 K.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia do gás.

- A** $-7,3 \text{ J K}^{-1}$ **B** -11 J K^{-1} **C** -17 J K^{-1}
D -26 J K^{-1} **E** -39 J K^{-1}

3B.12 Um cilindro contendo 24 g de gás oxigênio é comprimido irreversivelmente de 2 kPa até 8 kPa enquanto a temperatura sobe de 240 K até 480 K.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia do gás.

- A** $6,5 \text{ J K}^{-1}$ **B** $8,9 \text{ J K}^{-1}$ **C** 12 J K^{-1}
D 16 J K^{-1} **E** 22 J K^{-1}

3B.13 O dietil-éter $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ferve em 35 °C. Considere válida a regra de Trouton, $\Delta S_{\text{vap}} \approx 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da entalpia padrão de vaporização do dietil-éter no ponto de ebulição

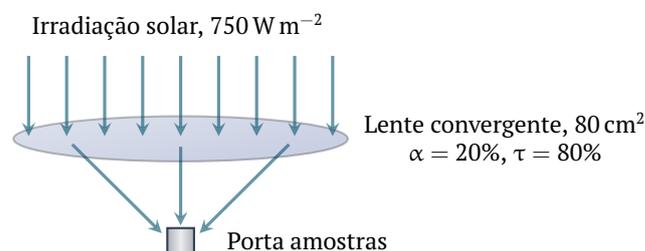
- A** 12 kJ mol^{-1} **B** 18 kJ mol^{-1} **C** 26 kJ mol^{-1}
D 39 kJ mol^{-1} **E** 57 kJ mol^{-1}

3B.14 A temperatura de fusão do mercúrio -38 °C. Sua entalpia padrão de fusão na temperatura de fusão é $2,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da entropia padrão de fusão de 1 g mercúrio no ponto de fusão.

- A** 32 J K^{-1} **B** 50 J K^{-1} **C** 77 J K^{-1}
D 119 J K^{-1} **E** 183 J K^{-1}

3B.15 Um dispositivo utiliza radiação solar para quantificar variações em propriedades termodinâmicas. Este dispositivo é composto por uma lente convergente e por um porta-amostras. A lente possui área útil de 80 cm^2 , 20% de absorvidade e 80% transmissividade. O porta-amostras possui 100% absorvidade e volume variável, operando à pressão constante de 1 atm.



Em um procedimento experimental, injetou-se 0,1 mol de uma substância pura líquida no porta-amostras do dispositivo. Em seguida, mediu-se um tempo de 15 min para a vaporização total da amostra, durante o qual a irradiação solar permaneceu constante e igual a 750 W m^2 . Nesse processo, a temperatura do porta-amostras estabilizou-se em 351 K.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da entropia padrão de vaporização do líquido.

- A** $76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ **B** $123 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
C $199 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ **D** $322 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
E $521 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

3B.16 Um bloco de gelo em 0 °C é colocado em contato com um recipiente fechado que contém vapor de água a 100 °C e 1 atm.

Após algum tempo, separa-se o bloco de gelo do recipiente fechado. Nesse instante 25 g de gelo foram convertidos em água líquida em 0 °C e que no recipiente fechado existe água líquida e vapor em equilíbrio.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia total.

- A** $5,9 \text{ J K}^{-1}$ **B** $8,1 \text{ J K}^{-1}$ **C** 11 J K^{-1}
D 15 J K^{-1} **E** 21 J K^{-1}

Dados

- $\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 6,01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

3B.17 **Assinale** a alternativa que relaciona as fases para uma mesma substância em ordem crescente de entropia padrão molar.

- A** sólido cristalino < líquido < sólido amorfo < aquoso < gasoso
B sólido cristalino < sólido amorfo < líquido < gasoso < aquoso
C sólido cristalino < sólido amorfo < líquido < aquoso < gasoso
D sólido amorfo < sólido cristalino < líquido < gasoso < aquoso
E sólido amorfo < sólido cristalino < líquido < aquoso < gasoso

3B.18 Considere as comparações de entropia padrão molar das substâncias em 1 atm e 298 K:

1. $O_2(g) < O_3(g)$
2. $CH_2Br_2(g) < CH_3Br(g) < CH_4(g)$
3. $HF(g) < CH_4(g) < H_2O(g) < NH_3(g)$
4. $HBr(g) < HCl(g) < HF(g)$

Assinale a alternativa que relaciona as comparações *corretas*.

- A** 1 **B** 3 **C** 1 e 3
D 1, 2 e 3 **E** 1, 3 e 4

3B.19 Considere as comparações de entropia padrão molar das substâncias em 1 atm e 298 K:

1. $HF(g) < NH_3(g) < NH_2OH(g)$
2. $H_2O(l) < H_2O_2(l) < Br_2(l)$
3. $Br_2(g) < Cl_2(g) < Xe(g) < Kr(g)$
4. diamante < grafite < $P_4(s) < S_8(s) < C_{60}(s)$

Assinale a alternativa que relaciona as comparações *corretas*.

- A** 1 e 2 **B** 1 e 4 **C** 2 e 4
D 1, 2 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

3B.20 Considere as comparações de entropia padrão molar para o estado mais estável das substâncias em 1 atm e 298 K:

1. eteno(1 g) < polietileno(1 g)
2. pentano < hexano < heptano
3. ciclopentano < pent-1-eno < pentano
4. ciclobutano < ciclopentano < ciclohexano

Assinale a alternativa que relaciona as comparações *corretas*.

- A** 2 **B** 3 **C** 2 e 3
D 1, 2 e 3 **E** 2, 3 e 4

3B.21 Considere as reações:

1. $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$
2. $2H_2(l) + O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(g)$
3. $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$
4. $BaCl_2 \cdot 2H_2O(s) \longrightarrow BaCl_2(s) + 2H_2O(g)$

Assinale a alternativa que relaciona as reações com entropia padrão positiva.

- A** 2 **B** 4 **C** 2 e 4
D 1, 2 e 4 **E** 2, 3 e 4

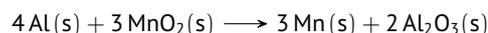
3B.22 Considere os processos:

1. Mistura de acetona e clorofórmio.
2. Supersaturação de uma solução saturada.
3. Cristalização de um sólido amorfo.
4. Adsorção do nitrogênio em sílica.

Assinale a alternativa que relaciona os processos que ocorrem com diminuição entropia do sistema.

- A** 3 **B** 4 **C** 3 e 4
D 1, 3 e 4 **E** 2, 3 e 4

3B.23 Considere a reação de preparação do manganês metálico na termita:



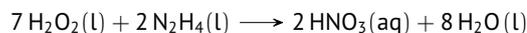
Assinale a alternativa que mais se aproxima da entropia padrão dessa reação em 25 °C.

- A** $-48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ **B** $-75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
C $-118 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ **D** $-186 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
E $-293 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Dados em 298 K

- $S_m^\circ(Al, s) = 28,3 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
- $S_m^\circ(MnO_2, s) = 53,0 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
- $S_m^\circ(Mn, s) = 32,0 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
- $S_m^\circ(Al_2O_3, s) = 50,9 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$

3B.24 Considere uma reação usada na propulsão de foguetes:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da entropia padrão dessa reação em 25 °C.

- A** $-98 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ **B** $-160 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
C $-263 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ **D** $-431 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
E $-707 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Dados em 298 K

- $S_m^\circ(H_2O_2, l) = 110 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
- $S_m^\circ(N_2H_4, l) = 121 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
- $S_m^\circ(HNO_3, aq) = 146 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
- $S_m^\circ(H_2O, l) = 69,9 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$

3B.25 Um sistema A transfere, naturalmente, uma determinada quantidade de energia, na forma de calor, para um sistema B que envolve totalmente A.

Considere as proposições:

1. A entropia do universo aumenta.
2. A entropia do sistema A diminui.
3. A entropia do sistema B aumenta.
4. O valor absoluto da variação de entropia em B será maior do que o valor absoluto da variação de entropia em A.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1, 2 e 3 **B** 1, 2 e 4 **C** 1, 3 e 4
D 2, 3 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

3B.26 O termo *seta do tempo* é usado para distinguir uma direção no tempo nos fenômenos naturais, ou seja, que o estado 2 de um sistema macroscópico ocorre após o estado 1.

Considere as proposições:

1. A entropia do estado 2 deve ser igual à do estado 1.
2. A entropia do estado 2 deve ser maior que a do estado 1.
3. A entropia do estado 2 não depende da entropia do estado 1.
4. A relação entre entropia dos estados 1 e 2 não depende do caminho percorrido entre os estados.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 3 **B** 4 **C** 3 e 4
D 1, 3 e 4 **E** 2, 3 e 4

3B.27 Uma amostra de 2 mol de amônia é formada a partir dos gases nitrogênio e hidrogênio em 298 K.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia da vizinhança devido à reação.

- A** 37 J K⁻¹ **B** 63 J K⁻¹ **C** 107 J K⁻¹
D 183 J K⁻¹ **E** 310 J K⁻¹

Dados em 298 K

$$\bullet \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -46,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

3B.28 **Assinale** a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia do universo devido à formação de benzeno em 25 °C.

- A** -47 J K⁻¹ **B** -82 J K⁻¹ **C** -141 J K⁻¹
D -244 J K⁻¹ **E** -420 J K⁻¹

Dados em 298 K

$$\bullet \Delta H_f^\circ(\text{benzeno}, \text{l}) = 49 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \bullet S_m^\circ(\text{benzeno}, \text{l}) = 173 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

$$\bullet S_m^\circ(\text{C}, \text{grafite}) = 5,74 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \quad \bullet S_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 131 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

Nível III

3B.29 De acordo com as teorias atuais da evolução biológica, os amino-ácidos e os ácidos nucleicos foram produzidos a partir de reações de ocorrência aleatória, que envolviam compostos que, imagina-se, estavam presentes na atmosfera primitiva da Terra. Essas moléculas simples agruparam-se, posteriormente, em moléculas cada vez mais complexas, como DNA e RNA.

Explique a consistência desse processo com a segunda lei da termodinâmica.

3B.30 Considere os sólidos cristalinos:

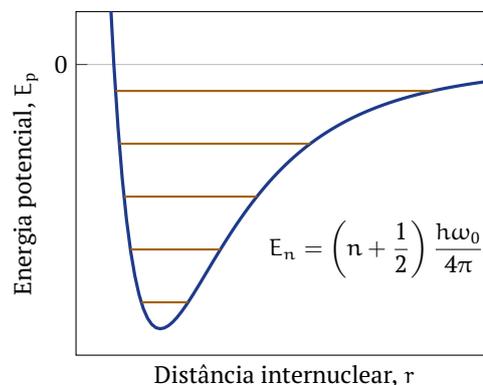
1. Cl₂(s)
2. NO(s)
3. CO₂(s)
4. N₂O(s)

Assinale a alternativa que relaciona os sólidos com entropia nula em 0 K.

- A** 1 **B** 3 **C** 1 e 3
D 1, 2 e 3 **E** 1, 3 e 4

3B.31 Moléculas diatômicas idênticas, na forma de um sólido cristalino, podem ser modeladas como um conjunto de osciladores.

Os níveis de energia permitidos para um oscilador quântico em função do número quântico n e da frequência de vibração fundamental, ω_0 , são apresentados a seguir:



Considere as proposições:

1. O movimento vibracional cessa em 0 K.
2. Se movimento vibracional cessar, o princípio da incerteza será violado.
3. Em 0 K, a maioria dos osciladores estará no estado vibracional fundamental, cujo número quântico vibracional é zero.
4. Em 0 K, todos os osciladores estarão no estado vibracional fundamental, cujo número quântico vibracional é zero.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 2 **B** 4 **C** 2 e 4
D 1, 2 e 4 **E** 2, 3 e 4

3B.32 Considere um sistema constituído por 18 g de água líquida super-resfriada em -20 °C e 1 bar que são abruptamente convertidos em gelo, isotericamente.

- a. **Determine** a variação de entropia do sistema.
- b. **Determine** a variação de entropia da vizinhança.
- c. **Determine** a variação entropia do universo.

Dados

$$\bullet C_{P,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \quad \bullet C_{P,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 38 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

$$\bullet \Delta H_{\text{fus}}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

3B.33 Um cilindro contendo 71 g de gás cloro, inicialmente em 27 °C sob 100 atm se expande contra uma pressão constante de 1 atm até o estado de equilíbrio. Como resultado da expansão, 10% da massa de gás é condensada.

- a. **Determine** a variação de energia interna do sistema.
- b. **Determine** a variação de entropia do sistema.

Dados

$$\bullet C_{P,m}(\text{Cl}_2, \text{g}) = 34 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \quad \bullet \Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{Cl}_2) = 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\bullet T_{\text{eb}}(\text{Cl}_2) = -34 \text{ °C}$$

Gabarito: Nível I

3B.01	B	3B.02	D	3B.03	D	3B.04	C	3B.05	B	3B.06	B
3B.07	B	3B.08	E	3B.09	E	3B.10	B	3B.11	E	3B.12	A
3B.13	C	3B.14	B	3B.15	B	3B.16	B	3B.17	C	3B.18	C
3B.19	D	3B.20	C	3B.21	C	3B.22	C	3B.23	B	3B.24	B
3B.25	E	3B.26	C	3B.27	E	3B.28	E				

Gabarito: Nível III

3B.30	C	3B.31	C
-------	---	-------	---

-
- 3B.32 a. $-19,2 \text{ J K}^{-1}$
b. $+20,8 \text{ J K}^{-1}$
c. $+1,6 \text{ J K}^{-1}$

- 3B.33 a. 3590 kJ mol^{-1}
b. 21 J K mol^{-1}