



Pró-Ensino De Físico-Química



Pró-Ensino

**EXERCÍCIOS RESOLVIDOS
SEGUNDA LEI
TERMODINAMICA**

Físico-Química
2023



Exercícios Resolvidos: A Segunda Lei da Termodinâmica

Material feito pelas alunas do curso de Eng. Química e Química Licenciatura:
Dyovanna da Silva Kloss e Thamila Guardiano da Silva

1. Calcule a variação de entropia que acompanha o aquecimento isobárico de 1 mol de água líquida desde 0 até 50 °C. Suponha que a capacidade calorífica molar da água permaneça constante neste intervalo de temperaturas, e igual a 1 cal g⁻¹ K⁻¹.

A variação de entropia pode ser calculada utilizando a equação:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Onde:

ΔS = variação de entropia

C_p = capacidade calorífica (1 cal g⁻¹ K⁻¹)

T_f = temperatura final (50 °C)

T_i = temperatura inicial (0 °C)

obs: No caso $C_p = m \times c_p = 18g \times 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} = 18 \text{ cal K}^{-1}$

mudando a temperatura de °C para kelvin (K)

$$T_f = 50 \text{ °C} + 273 \text{ k} = 323 \text{ k} \text{ e } T_i = 0 \text{ °C} + 273 \text{ k} = 273 \text{ k}$$

Substituindo os valores na fórmula, temos:

$$\Delta S = 18 \text{ cal K}^{-1} \times \ln \frac{323 \text{ k}}{273 \text{ k}}$$

$$\Delta S = 18 \text{ cal K}^{-1} \times \ln(1,18)$$

$$\Delta S = 18 \text{ cal K}^{-1} \times 0,169$$

$$\Delta S = 3,03 \text{ cal K}^{-1}$$

Portanto, a variação de entropia que acompanha o aquecimento isobárico de 1 mol de água líquida desde 0 até 50 °C é aproximadamente 3,03 cal K⁻¹, que mostra um aumento da entropia com aumento da temperatura

2. Sempre que um gás se expande isotermicamente quando exalamos, quando um frasco é aberto, e assim por diante, o gás sofre um aumento de entropia. Uma amostra de metano gasoso de massa igual a 15 g, a



Exercícios Resolvidos: A Segunda Lei da Termodinâmica

260 K e 105 kPa, se expande isotermicamente e reversivelmente, até que sua pressão seja 1,5 kPa. Calcule a variação de entropia do gás.

A mudança da entropia de processos isotérmicos é dada pela equação:

$$\Delta S = nR \ln \frac{v_f}{v_i}$$

Temos os seguintes dados:

ΔS : Entropia = ?

n: nº de mol = ?

R: Constante Universal dos Gases (8,31 J K⁻¹ mol⁻¹)

V_i: Volume Inicial = ?

V_f: Volume final = ?

Começamos pelo número de mol. Sabe-se que a fórmula do gás metano é CH₄, temos assim, MM(CH₄)= 16 g mol⁻¹, podemos descobrir quantos mols de metano existem no sistema dividindo a massa da amostra por sua massa molar:

$$n = \frac{15g}{16g \text{ mol}^{-1}} = 0,94 \text{ mol}$$

Agora calcular os volumes inicial e final. Para isso, podemos aplicar a fórmula:

p_i × v_i = p_f × v_f, assim

$$105 \text{ kPa} \times v_i = 1,5 \text{ kPa} \times v_f$$

$$v_f = \frac{105 \text{ kPa} \times v_i}{1,5 \text{ kPa}}$$

$$v_f = 70v_i$$

Isso nos diz que o volume final é 70 vezes maior que o inicial.

$$\Delta S = 0,94 \text{ mol} \times 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{70v_i}{v_i}$$

$$\Delta S = 0,94 \text{ mol} \times 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln 70$$

$$\Delta S = 7,81 \text{ J K}^{-1} \times 4,25$$

$$\Delta S = 33,18 \text{ J K}^{-1}$$



Exercícios Resolvidos: A Segunda Lei da Termodinâmica

3. Suponha que temos uma máquina térmica operando entre duas temperaturas: uma fonte quente a 500 K e um reservatório frio a 300 K, calcule a sua eficiência.

A eficiência de Carnot (η) é dada por:

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Substituindo os valores conhecidos:

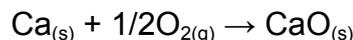
$$\eta = 1 - \frac{300k}{500k}$$

$$\eta = 1 - 0,6$$

$$\eta = 0,4$$

Portanto, a eficiência da máquina térmica é de 40%. Isso significa que ela converte 40% da energia térmica da fonte quente em trabalho útil, enquanto o restante é dissipado como calor para a fonte fria.

4. O óxido de cálcio pode ser obtido a partir da combustão do cálcio metálico de acordo com a equação:



Considere que a formação do óxido de cálcio é espontânea e que, para a reação acima, $\Delta H^\circ = -800 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = -2400 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Determine o valor da temperatura, em Kelvin, para que essa reação deixe de ser espontânea. Dados do exercício:

- $T = ?$
- $\Delta H^\circ = -800 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ = -2400 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Primeiro devemos converter a unidade em J para KJ do ΔS para igualar com a unidade do ΔH° .

Para isso, basta dividir o valor fornecido por 1000:

$$\Delta S^\circ = \frac{-2400}{1000}$$

$$\Delta S^\circ = -2,40 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Depois, utilizamos a fórmula da energia livre de Gibbs.

A fórmula para cálculo da energia livre de Gibbs utiliza a variação da entropia, a variação da entalpia e a temperatura.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



Exercícios Resolvidos: A Segunda Lei da Termodinâmica

Porém, para que a reação não seja espontânea, o ΔG deve ser maior que zero. $\Delta G > 0$. Logo, $\Delta H - T\Delta S > 0$.

Substituindo os valores fornecidos pelo exercício na expressão para cálculo da energia de livre de Gibbs.

$$\begin{aligned}\Delta H - T\Delta S &> 0 \\ -800 - T(-2,40) &> 0 \\ -800 + 2,40T &> 0 \\ 2,40T &> 800 \\ T &> \frac{800}{2,4} \\ T &> 333,33 \text{ K}\end{aligned}$$

Logo, a temperatura na qual a reação deixa de ser espontânea é de aproximadamente 333,33 K.

5. A capacidade calorífica do clorofórmio (triclorometano, $CHCl_3$), no intervalo de temperatura de 240 K a 330 K, é dada por $\frac{C_{pm}}{JK^{-1}mol^{-1}} = 91,47 + 7,5 \times 10^{-2}(T/K)$. Numa certa experiência, 1 mol de $CHCl_3$, é aquecido de 273 K até 300 K. Calcule a variação da entropia

molar da amostra. Para isso utilize a seguinte equação, $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$.

Sabe-se que, $C_p = 91,47 + 7,5 \times 10^{-2}$. substituindo na integral, temos que

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{91,47 + 7,5 \times 10^{-2} T}{T} dT$$

Logo,

$$\Delta S = \int_{273}^{300} \frac{91,47 + 7,5 \times 10^{-2} T}{T} dT$$

$$\Delta S = \int_{273}^{300} 91,47 \times 10^{-2} + 7,5 \times 10^{-2} T^{-1} dT$$



Exercícios Resolvidos: A Segunda Lei da Termodinâmica

Tirando a constante da integral,

$$\Delta S = 91,47 \times 10^{-2} \int_{273}^{300} dT + 7,5 \times 10^{-2} \int_{273}^{300} T^{-1} dT$$

Resolvendo a integral,

$$\Delta S = 91,47 \times 10^{-2} (300 - 273) + 7,5 \times 10^{-2} \ln\left(\frac{300}{273}\right)$$

$$\Delta S = 91,47 \times 10^{-2} \times 27 + 7,5 \times 10^{-2} \ln\left(\frac{300}{273}\right)$$

$$\Delta S = 2,4679 + 7,5 \times 10^{-2} \ln\left(\frac{300}{273}\right)$$

$$\Delta S = 2,4679 + 7,5 \times 10^{-2} \ln\left(\frac{100}{91}\right)$$

$$\Delta S = 2,4679 + 7,5 \times 10^{-2} \times 0,09967$$

$$\Delta S = 2,4679 + 0,00748$$

$$\Delta S \approx 2,47538 \text{ J/K}$$

Logo, a variação da entropia molar da amostra para aquecer 1 mol de CHCl_3 de 273 K a 300 K é de aproximadamente 2,47538 J/K.



Exercícios Resolvidos: A Segunda Lei da Termodinâmica

Bibliografia

Atkins, Peter. Físico-Química - Fundamentos, 6ª edição . Disponível em: Minha Biblioteca, Grupo GEN, 2017.

Netz, Paulo A., N. e George G. Ortega. Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas . Disponível em: Minha Biblioteca, Grupo A, 2014.