

SLC 0664 (Físico-Química) Lista de Problemas 1

Termodinâmica de sistemas químicos: Variações de energia interna, entalpia, entropia e energia livre

- 1) Três mols de um gás com comportamento ideal expandem-se, isotermicamente, contra uma pressão oposta de 100 kPa, de 20 para 74 L. Calcule q , w , ΔU e ΔH .
- 2) Três mols de um gás ideal a 27 °C expandem-se isotermicamente e reversivelmente de 20 para 74 L. Calcule q , w , ΔU e ΔH . Compare este resultado com o do problema anterior. Qual é a conclusão
- 3) Numa expansão adiabática de um mol de um gás ideal a uma temperatura inicial de 25 °C, o trabalho produzido foi de 1200 J. Se $C_v = 3R/2$, calcule a temperatura final do gás, q , ΔU e ΔH .
- 4) Um mol de gás ideal diatômico com $C_p = 7R/2$ na temperatura de 25 °C e 10 atm de pressão é expandido adiabaticamente até uma pressão final de 1 atm. Calcular o acréscimo de entropia deste sistema em uma expansão reversível e em uma expansão irreversível (neste caso a pressão varia drasticamente para 1 atm). Qual é a variação de entropia do universo nestes dois processos?
- 5) Calcule a variação de entropia de vaporização dos seguintes líquidos, nas suas temperaturas normais de ebulição.

composto	T_b (K)	ΔH_v^0 (kJ/mol)	ΔS_v^0 (J/Kmol)
Cl ₂	238	20,4	86
C ₆ H ₆	353	30,7	87
CHCl ₃	334	29,4	88
H ₂ O	373	40,7	109
C ₂ H ₅ OH	351	38,6	110

$$\Delta \bar{S}_v^0 = \Delta \bar{H}_v^0 / T_v$$

A observação experimental que uma grande maioria de líquidos possui $\Delta S_v^0 = 88 \text{ J/mol K}$ é conhecida como a regra de Trouton. Como você explicaria que a água e o álcool etílico apresentam desvios desta regra?

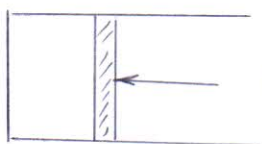
6) Utilizando-se dos dados da Tabela A-V (Castellan), calcule os valores de variação padrão de reação (298 K e 1 atm) ΔU , ΔH , ΔS e ΔG para as seguintes reações. No cálculo da variação de energia interna considere os gases como ideais.

- a) $2\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{g})$
- b) $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$
- c) $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{TiCl}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
- d) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- e) $\text{Cu}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CuO}(\text{s})$

SLC 0664 - FÍSICO - QUÍMICA

LISTA 1

1



$$P_{ex} = 100 \text{ kPa}$$

EXPANSÃO ISOTÉRMICA

GÁS IDEAL

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$20 \text{ L} \rightarrow 74 \text{ L}$$

$$V_1 \quad V_2$$

$$\Delta U = 0 \Rightarrow q = -w$$

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV$$

$$w = - P_{ex} \Delta V = - 10^5 \text{ Pa} \times (74 - 20) \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$w = -5,4 \times 10^3 \text{ J} \quad q = -w = 5,4 \times 10^3 \text{ J}$$

TRABALHO IRREVERSÍVEL

$$w_{IR}$$

2

EXPANSÃO ISOTÉRMICA REVERSÍVEL GÁS IDEAL

Nesta situação $P_{ex} = P_{gás}$; $n = 3$; $T = 300 \text{ K}$

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = - nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$w = -3 \times 8,314 \times 300 \times \ln\left(\frac{74}{20}\right)$$

$$w_r = -9,8 \times 10^3 \text{ J} \quad (\text{TRABALHO REVERSÍVEL MÁXIMO})$$

CONCLUSÃO $|w_r| > |w_{IR}|$

③ EXPANSÃO ADIABÁTICA $q = 0$

GÁS IDEAL $n = 1$

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

$$W (\text{TRAB. PRODUZIDO}) = -1200 \text{ J}$$

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta U = q + W ; \quad q = 0 \Rightarrow \boxed{\Delta U = W = -1200 \text{ J}}$$

$$\text{No gás ideal} \quad \Delta U = n C_V \Delta T$$

$$\text{Assim} \quad \Delta T = \frac{\Delta U}{n C_V} = \frac{-1200 \text{ J}}{\frac{3}{2} R} = - \frac{1200}{\frac{3}{2} \cdot 8,314}$$

$$\text{ou} \quad \Delta T = -96,2 \text{ K} = T_2 - T_1$$

$$\text{Assim} \quad \boxed{T_2 = 201,8 \text{ K} \text{ (Temperatura final)}}$$

$$\text{CÁLCULO} \quad \Delta H = n C_p \Delta T$$

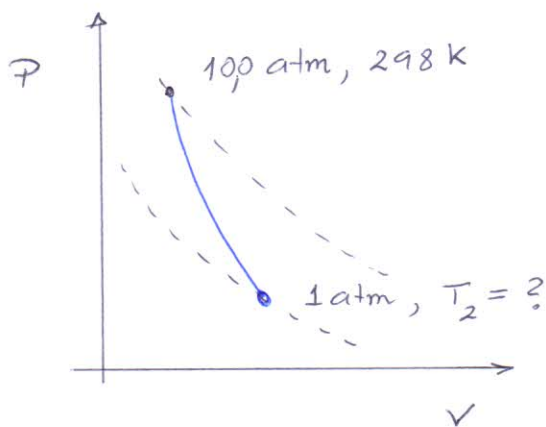
$$C_p - C_V = n R \quad C_p = C_V + R = \frac{3}{2} R + R$$

$$C_p = \frac{5}{2} R$$

$$\Delta H = \frac{5}{2} R \cdot \Delta T = \frac{5}{2} \times 8,314 \times (-96,2)$$

$$\boxed{\Delta H = -2.000 \text{ J}}$$

4) GÁS IDEAL $C_p = \frac{7R}{2}$ $n = 1 \text{ mol}$



EXPANSÃO ADIABÁTICA REVERSÍVEL

$$\Delta S_{\text{SISTEMA}} = 0$$

(Diminuição na temperatura é compensada pelo aumento no volume)

$$\Delta S_{\text{viz}} = 0 \quad (\text{Adiabático})$$

Assim $\Delta S_{\text{UNIV.}} = \Delta S_{\text{SIST}} + \Delta S_{\text{viz}} = 0$

PARA A ADIABÁTICA REVERSÍVEL DO GÁS IDEAL

VALE $PV^\gamma = \text{CONST}$ $\gamma = C_p/C_v$ $C_p - C_v = R$
 Logo: $C_v = \frac{5}{2}R$ $\gamma = 7/5$

Assim:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad \text{como} \quad \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} \quad (\text{GÁS IDEAL})$$

$$\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right) \quad \gamma = 7/5$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{1}{10}\right)^{2/7} \Rightarrow T_2 = 298 \left(\frac{1}{10}\right)^{2/7}$$

$T_2 = 154 \text{ K}$

OBS Podemos calcular $\Delta S_{\text{SIST}} = n C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - n R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$
 USANDO OS VALORES TEMOS $\Delta S_{\text{SIST}} = 0$

4

CASO IRREVERSÍVEL (O GÁS ESFRIA MENOS E A

EXPANSÃO EM VOLUME NÃO É CUMPRADA)

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

$$V_1 = \frac{n R T_1}{P_1} = 2,44 \text{ L} \quad P_1 = 10 \text{ atm}$$

CÁLCULO DE T_2 ADIABÁTICO $q = 0$

$$W = \Delta U$$

ASSIM

$$\boxed{-P_{\text{ex}} \Delta V = n C_V \Delta T} \quad (1) \quad P_{\text{ex}} = P_2 = 1 \text{ atm}$$

como $\Delta T = T_2 - T_1$

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

$$V_2 = \frac{n R T_2}{P_2} ; \quad V_1 = \frac{n R T_1}{P_1}$$

$$C_V = \frac{5}{2} R$$

Assim por (1)

$$T_2 = \left(\frac{C_V + R (P_2/P_1)}{C_V + R} \right) T_1$$

$$T_2 = \left(\frac{5/2 + P_2/P_1}{5/2 + 1} \right) T_1 \Rightarrow T_2 = \left(\frac{26}{35} \right) T_1$$

$$\boxed{T_2 = 221,4 \text{ K}}$$

CÁLCULO DO $\Delta S_{\text{SISTEMA}} = n C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - n R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$, $n = 1$

$$\Delta S_{\text{SISTEMA}} = R \left[\left(\frac{7}{2}\right) \ln\left(\frac{221,4}{298}\right) - \ln\left(\frac{1}{10}\right) \right]$$

$$\Delta S_{\text{SISTEMA}} = R (-1,04 - (-2,303))$$

$$\Delta S_{\text{SISTEMA}} = 1,3 R > 0 \quad (\text{POSITIVO})$$

4) CONCLUINDO

$$\Delta S_{\text{UNIVERSO}} = \underbrace{\Delta S_{\text{SIST}}}_{1,3R} + \underbrace{\Delta S_{\text{VIZI}}}_{0} > 0$$

PROCESSO IRREVERSÍVEL

5) DADOS ΔS_v° VER TABELA

Oo desmos a regra de Trouton para os líquidos água e etanol são o resultados das interações de hidrogênio nestes líquidos.

6) PROCEDIMENTO: USANDO OS DADOS TABELADOS DE ΔH_f° , S° CALCULE PARA CADA REAÇÃO TIPO



$$\Delta H_r^\circ = (c \Delta H_f^\circ(C) + d \Delta H_f^\circ(D)) - (a \Delta H_f^\circ(A) + b \Delta H_f^\circ(B))$$

$$\Delta S_r^\circ = (c S_c^\circ + d S_d^\circ) - (a S_A^\circ + b S_B^\circ)$$

$$\Delta U_r^\circ = \Delta H_r^\circ - (\Delta n)RT$$

$$T = 298K ; R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Δn = VARIACÃO NO Nº MOLS GASOSOS NA REAÇÃO.

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$$

$$\text{ou } \Delta G_r^\circ = (c \Delta G_f^\circ(C) + d \Delta G_f^\circ(D)) - (a \Delta G_f^\circ(A) + b \Delta G_f^\circ(B))$$

6) REAÇÕES



ΔH_r° (kJ/mol) $\Delta \bar{U}_r^\circ$ (kJ/mol) $\Delta \bar{S}_r^\circ$ (J/molK) ΔG_r° (kJ/mol) obs

-285,4 -287,9 137,48 -326,37 ESPONTÂNEO

-562,0 -558,3 -195,19 -503,83 ESPONTÂNEO

142,0 144,5 -38,89 153,59 NÃO ESPONTÂNEO

178,5 175,82 158,78 131,18 NÃO ESPONTÂNEO

-157 -155,76 -93,07 -129,26 ESPONTÂNEO

ΔG_r° calculados por

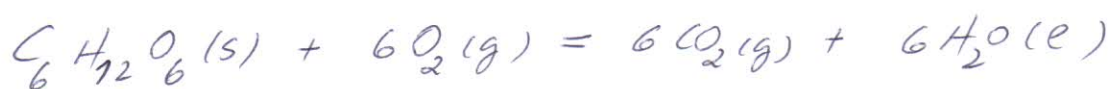
$$\Delta G_r^\circ = \Delta \bar{H}_r^\circ - T \Delta \bar{S}_r^\circ$$

$$\textcircled{7} \quad T = \text{CONST} \quad \text{VALE:} \quad \Delta \bar{G}_V = \Delta \bar{H}_V - T \Delta \bar{S}_V$$

$$\text{mas} \quad \Delta \bar{S}_V = \frac{\Delta \bar{H}_V}{T}$$

$$\text{Assim} \quad \Delta \bar{G}_V = \Delta \bar{H}_V - T \frac{\Delta \bar{H}_V}{T} = 0 \quad \left(\begin{array}{l} \text{PROCESSO REVERSÍVEL} \\ \text{EM EQUILÍBRIO} \end{array} \right)$$

$\textcircled{8}$ Considerando a estequiometria da reação:



$$\Delta \bar{G}_R^0 = [6 \Delta G_f^0 CO_2 + 6 \Delta G_f^0 H_2O] - [\Delta G_f^0 C_6H_{12}O_6]$$

$$\Delta \bar{G}_R^0 = -688 \text{ kcal/mol} \quad (\text{PROCESSO ESPONTÂNEO})$$



$$\begin{array}{ccc} 1-\alpha & \alpha & \alpha/2 \end{array}$$

$$P_T = 1 \text{ atm}$$

$$K_p = \left(\frac{P_{NO}}{P_{NO_2}} \right) P_{O_2}^{1/2}$$

$$e \quad P_{O_2} = \alpha \cdot P_T$$

$$\alpha_{O_2} = \frac{\alpha/2}{1 + \alpha/2}$$

$$\kappa = \left(\frac{P_{NO}}{P_{NO_2}} \right) = \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{\kappa}{1+\kappa}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

T	(P_{NO}/P_{NO_2})	α	α_{O_2}	K_p	ΔG (kJ/mol)
700	0,872	0,4658	0,189	0,38	5,6
800	2,50	0,7143	0,263	1,28	-1,6

10

Reação:



$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}}{P} \quad (\text{Pressão de equilíbrio do vapor em atm}) \quad 298 \text{ K} \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,5 \text{ Torr}$$

$$K_p = \frac{2,5}{760} (\text{atm})$$

$$\Delta G_H^\circ = -RT \ln K_p = -8,314 \times 298 \ln \left(\frac{2,5}{760} \right)$$

$$\Delta G_H^\circ = 14,2 \text{ kJ/mol}$$

VIA REAÇÃO:

$$\Delta G_H^\circ = (\Delta G_f^\circ \text{BaCl}_2 (\text{s}) + \Delta G_f^\circ \text{H}_2\text{O} (\text{g})) - (\Delta G_f^\circ \text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta G_H^\circ = (-871 \text{ kJ} - 228,6 \text{ kJ}) - (-1059 \text{ kJ})$$

$$\Delta G_H^\circ = 19,4 \text{ kJ/mol}$$

OBS A diferença ocorre em virtude da reação ocorre com a mistura das espécies sólidas não separadas.