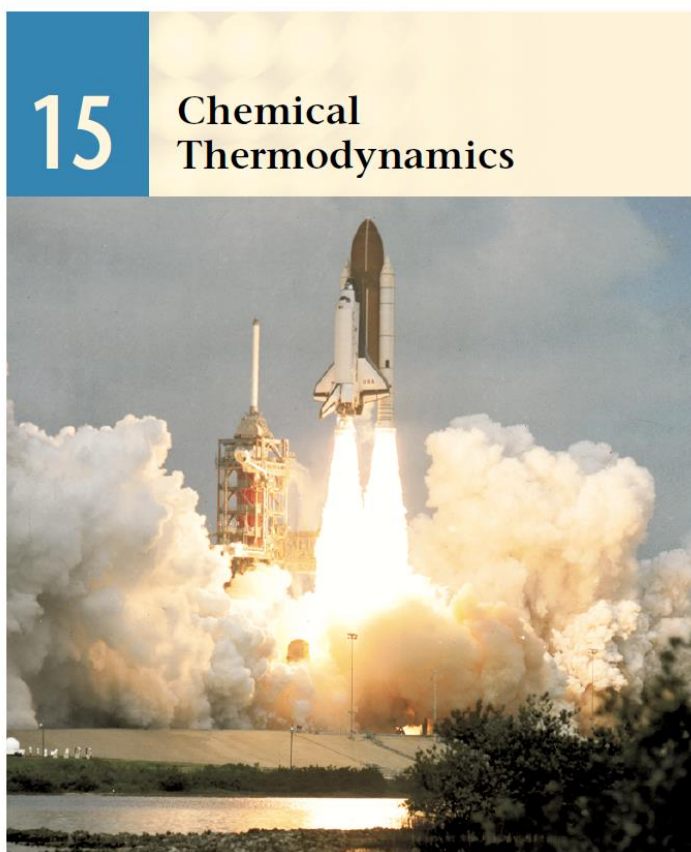


EXERCÍCIOS

LISTA 12

TERMODINÂMICA QUÍMICA



Conceitos Gerais

001. Indique precisamente o significado de cada um dos seguintes termos. Talvez seja necessário revisar o Capítulo 1 para atualizar sua memória sobre os termos ali introduzidos. (a) energia; (b) energia cinética; (c) energia potencial; (d) joule.

002. Indique precisamente o significado de cada um dos seguintes termos. Talvez seja necessário revisar o Capítulo 1 para atualizar sua memória sobre os termos ali introduzidos. (a) calor; (b) temperatura;

(c) sistema; (d) arredores; (e) estado termodinâmico do sistema; (f) trabalho.

003. (a) Dê um exemplo da conversão de calor em trabalho. (b) Dê um exemplo da conversão de trabalho em calor.

004. Distinguir entre processos endotérmico e exotérmico. Se sabemos que uma reação é endotérmica em uma direção, o que pode ser dito sobre a reação no direção oposta?

005. De acordo com a Primeira Lei da Termodinâmica, a quantidade total de energia no universo é constante. Porquê então, podemos dizer que estamos experimentando um declínio na oferta de energia?

006. Use a Primeira Lei da Termodinâmica para descrever o que ocorre quando uma luz incandescente é ligada.

007. Use a Primeira Lei da Termodinâmica para descrever o que ocorre quando a luz solar atinge uma superfície preta.

008. Quais das opções a seguir são exemplos de funções de estado? (a) seu saldo bancário; (b) sua massa; (c) seu peso; (d) o calor perdido pela transpiração durante a subida de uma montanha ao longo de um caminho fixo.

009. O que é uma função de estado? A Lei de Hess seria uma lei se entalpia não fosse uma função de estado?

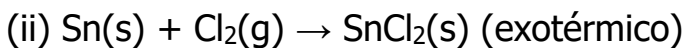
Entalpia e mudanças na entalpia

010. (a) Distinga entre ΔH e ΔH^0 para uma reação. (b) Distinguir entre ΔH^0_{rxn} e ΔH^0_{f} .

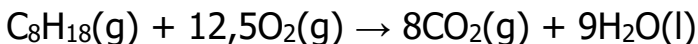
011. Uma reação é caracterizada por $\Delta H_{\text{rxn}} = -500 \text{ kJ/mol}$. A mistura de reação absorve calor da vizinhança ou liberar calor para a vizinhança?

012. Para cada uma das seguintes reações, (a) a entalpia aumenta ou diminui; (b) é o $\Delta H_{\text{reagente}} > \Delta H_{\text{produto}}$ ou o $\Delta H_{\text{produto}} > \Delta H_{\text{reagente}}$; (c) ΔH é positivo ou negativo?

i(i) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{Al}(\text{s}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g})$ (endotérmico)

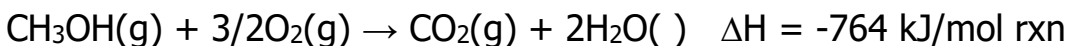


013. (a) A combustão de 0,0222 g de vapor de isooctano, $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g})$, a pressão constante aumenta a temperatura de um calorímetro $0,400^\circ\text{C}$. A capacidade calorífica do calorímetro e a da água combinadas é de $2,48 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$. Encontre o calor molar de combustão de isooctano gasoso.



(b) Quantos gramas de $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g})$ devem ser queimados para se obter 362 kJ de energia térmica?

014. O metanol, CH_3OH , é um combustível eficiente com alta octanagem que pode ser produzido a partir de carvão e hidrogênio.



(a) Encontre o calor liberado quando $90,0 \text{ g}$ $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ queimam em excesso de oxigênio. (b) Que massa de O_2 é consumida quando 945 kJ de calor são liberados?

015. Quanto calor é liberado quando $0,0662 \text{ mol}$ de sódio reage com um excesso de água de acordo com a seguinte equação?

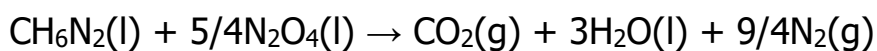


016. Qual é o ΔH para a reação $\text{PbO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$ se $35,7 \text{ kJ}$ devem ser fornecidos para converter $74,6 \text{ g}$ de óxido de chumbo(II)?

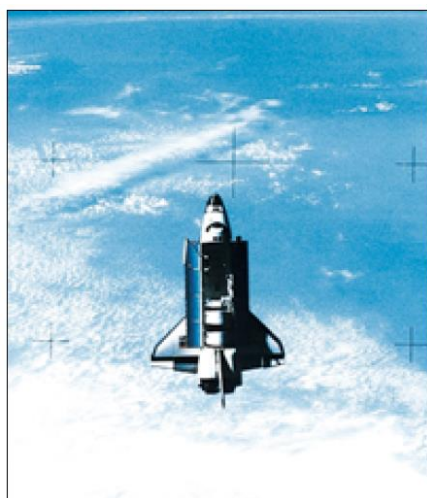
017. A entalpia molar padrão de formação, ΔH_f^0 , listada no Apêndice K é zero para quase todos os elementos. Alguns valores não são zero; explique por que e dê dois exemplos.

018. Por que a entalpia molar padrão de formação, ΔH_f^0 , para água líquida é diferente do ΔH_f^0 para o vapor de água, ambos a 25°C . Qual reação de formação é mais exotérmica? Sua resposta indica que $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ está em um nível mais alto ou mais baixo de entalpia que $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$?

019. A metilhidrazina é queimada com tetróxido de dinitrogênio nos motores de controle de atitude dos ônibus espaciais.



As duas substâncias se inflamam instantaneamente em contato, produzindo uma temperatura de chama de 3000 K. A energia liberada por 0,100 g de CH_6N_2 a pressão atmosférica constante após os produtos serem resfriados de volta a 25°C é de 750 J. (a) Encontre ΔH para a reação como está escrita. (b) Quantos quilojoules são liberados quando 44,0 g de N_2 são produzidos?



020. O que é mais exotérmico, a combustão de um mol de metano para formar $\text{CO}_2(\text{g})$ e água líquida ou a combustão de um mol de metano para formar $\text{CO}_2(\text{g})$ e vapor? Por quê? (Nenhum cálculo é necessário.)

021. O que é mais exotérmico, a combustão de um mol de benzeno gasoso, C_6H_6 , ou a combustão de um mol de benzeno líquido? Por quê? (Nenhum cálculo é necessário.)

Equações Termoquímicas, ΔH^0_f , e a Lei de Hess

022. Explique o significado de cada palavra no termo "estado padrão termodinâmico de uma substância".

023. Explique o significado de cada palavra no termo "entalpia molar padrão de formação".

024. A partir dos dados do Apêndice K, determine a forma que representa o estado padrão para cada um dos seguintes elementos: (a) cloro; (b) cromo; (c) nitrogênio; (d) iodo; (e) enxofre.

025. A partir dos dados do Apêndice K, determine a forma que representa o estado padrão para cada um dos seguintes elementos: (a) oxigênio; (b) carbono; (c) fósforo; (d) rubídio; (e) cálcio.

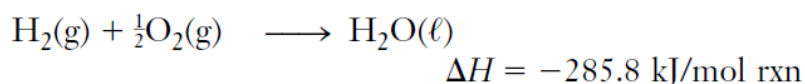
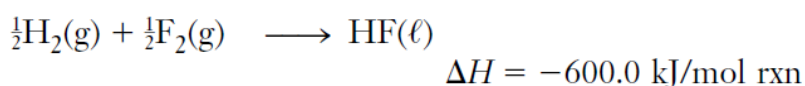
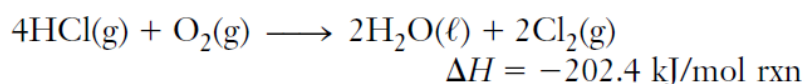
026. Escreva a equação química balanceada cujo valor de ΔH_{rxn}^0 é igual a ΔH_f^0 para cada uma das seguintes substâncias: (a) hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$; (b) benzeno, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$; (c) carbonato de sódio, $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$; (d) fluoreto de cálcio, $\text{CaF}_2(\text{s})$; (e) fosfina, $\text{PH}_3(\text{g})$; (f) propano, $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$; (g) enxofre atômico, $\text{S}(\text{g})$.

027. Escreva a equação química balanceada cujo valor de ΔH_{rxn}^0 é igual a ΔH_f^0 para cada uma das seguintes substâncias: (a) sulfureto de hidrogênio, $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$; (b) cloreto de chumbo (II), $\text{PbCl}_2(\text{s})$; (c) oxigênio atômico, $\text{O}(\text{g})$; (d) ácido benzóico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})$; (e) peróxido de hidrogênio, $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$; (f) tetróxido de dinitrogênio, $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$.

028. Queimamos 14,4 g de lítio em excesso de oxigênio em pressão atmosférica constante para formar Li_2O . Então trazemos a mistura de reação de volta a 25°C . Neste processo 605 kJ de calor é liberado. Qual é a entalpia molar padrão de formação de Li_2O ?

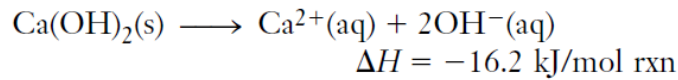
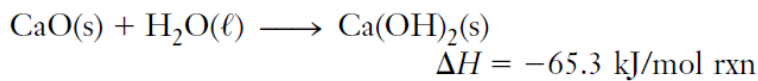
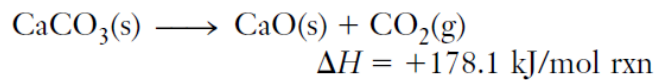
029. Queimamos 14,4 g de magnésio em excesso de nitrogênio a uma temperatura e pressão atmosférica constantes para formar Mg_3N_2 . Então trazemos a mistura de reação de volta a 25°C . Nesse processo 136,7 kJ de calor são liberados. Qual é a entalpia molar padrão de formação de Mg_3N_2 ?

030. Das seguintes entalpias de reação,



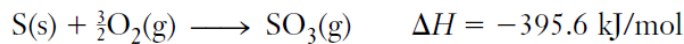
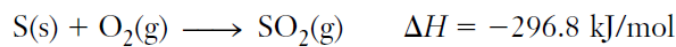
Encontre ΔH_{rxn} para: $2\text{HCl}(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HF}(\ell) + \text{Cl}_2(\text{g})$.

031. Das seguintes entalpias de reação,



Calcule ΔH_{rxn} para V $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

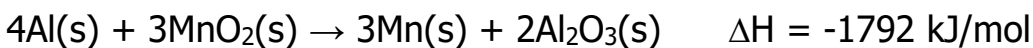
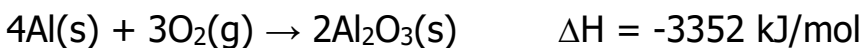
032. Dado que:



determine a variação de entalpia para a decomposição reação:

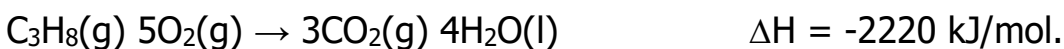
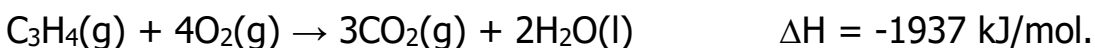


033. O alumínio reage vigorosamente com muitos agentes oxidantes. Por exemplo,

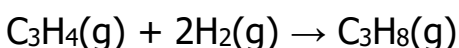


Use esta informação para determinar a entalpia de formação de $\text{MnO}_2(\text{s})$.

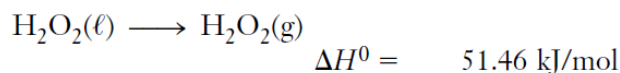
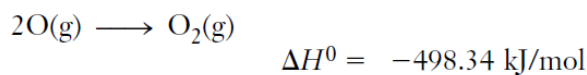
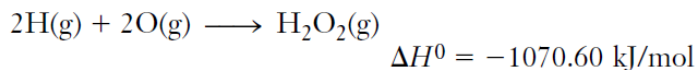
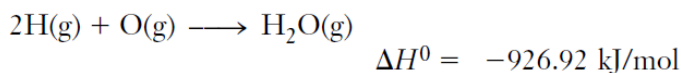
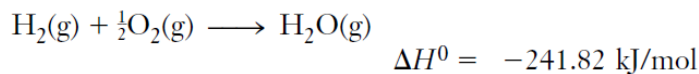
034. Dado que



determine o calor da reação de hidrogenação



035. Determinar o calor de formação do peróxido de hidrogênio líquido a 25°C das seguintes equações termoquímicas.



036. Use os dados no Apêndice K para encontrar a entalpia da reação para:

- (a) $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- (b) $2\text{FeS}_2(\text{s}) + \frac{11}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{SO}_2(\text{g})$
- (c) $\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \longrightarrow \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$

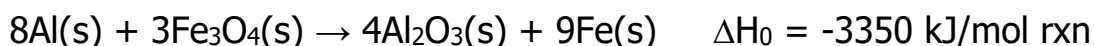
037. Repita o Exercício 36 para:

- (a) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- (b) $2\text{HI}(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HF}(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s})$
- (c) $\text{SF}_6(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\ell) \longrightarrow 6\text{HF}(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g})$

038. O motor de combustão interna utiliza o calor produzido durante a queima de um combustível. Propano, $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$, às vezes é usado como combustível. A gasolina é o combustível mais utilizado. Suponha que a gasolina seja octano puro, $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$ e o combustível e o oxigênio são completamente convertidos em $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Para cada um desses combustíveis, determine o calor liberado por grama de combustível queimado.

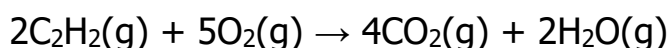
039. O propano, $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$, é usado como combustível para alguns motores de combustão interna. Metano, $\text{CH}_4(\text{g})$, foi proposto pela indústria cinematográfica como o combustível pós-apocalipse quando a gasolina e o propano supostamente não são mais acessíveis. Suponha que o combustível e o oxigênio sejam completamente convertidos em $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Para cada um desses combustíveis determine o calor liberado por grama de combustível queimado. Compare suas respostas com as respostas do Exercício 38.

040. A reação termite, utilizada para soldagem de ferro, é a reação de Fe_3O_4 com Al.



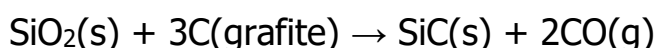
Como essa grande quantidade de calor não pode ser dissipada rapidamente para a vizinhança, a massa reagente pode atingir temperaturas próximas a 3000°C . Quanto calor é liberado pela reação de 23,0 g de Al com 57,6 g de Fe_3O_4 ?

041. Quando um soldador utiliza maçarico de acetileno, a combustão de acetileno libera o calor intenso necessário para a soldagem de metais. A equação para esta reação de combustão é



O calor de combustão do acetileno é $-1255,5 \text{ kJ/mol}$ de C_2H_2 . Quanto calor é liberado quando 3,462 kg de C_2H_2 é queimado?

042. O carbetto de silício, ou carborundum, SiC , é uma das substâncias conhecidas mais duras e é usado como abrasivo. Tem a estrutura do diamante com metade dos carbonos substituídos por silício. É preparado industrialmente por redução da areia (SiO_2) com carbono em forno elétrico.



ΔH^0 para esta reação é $624,6 \text{ kJ}$, e o ΔH^0_f para $\text{SiO}_2(\text{s})$ e para o $\text{CO}(\text{g})$ são $-910,9 \text{ kJ/mol}$ e $-110,5 \text{ kJ/mol}$, respectivamente. Calcular o ΔH^0_f para o carbetto de silício.

043. O gás natural é principalmente metano, $\text{CH}_4(\text{g})$. Assuma que gasolina é octano, $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$, e que o querosene é $\text{C}_{10}\text{H}_{22}(\text{l})$. (a) Escreva as equações balanceadas para a combustão de cada um desses três hidrocarbonetos em excesso de O_2 . Os produtos são $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. (b) Calcular o ΔH^0_{rxn} a 25°C para cada reação de combustão. ΔH^0_f para $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ é $-300,9 \text{ kJ/mol}$. (c) Quando queimado nas condições padrão, qual desses três combustíveis produziria mais calor por mol? (d) Quando queimado em condições padrão, qual dos três produziria mais calor por grama?

Energias de ligação

044. (a) Como o calor é liberado ou absorvido em uma reação em fase gasosa em relação às energias de ligação de produtos e reagentes?

(b) A Lei de Hess afirma que:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = \sum n \Delta H_{\text{f products}}^0 - \sum n \Delta H_{\text{f reactants}}^0$$

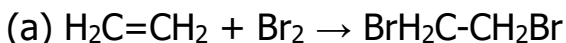
A relação entre ΔH_{rxn}^0 e as energias de ligação para uma reação em fase gasosa é:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = \sum \text{bond energies}_{\text{reactants}} - \sum \text{bond energies}_{\text{products}}$$

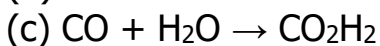
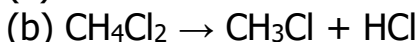
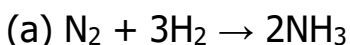
Não é verdade, em geral, que ΔH_{f}^0 para uma substância é igual ao negativo da soma das energias de ligação da substância. Por quê?

045. (a) Sugira uma razão para o fato de que diferentes quantidades de energia são necessárias para a remoção sucessiva dos três átomos de hidrogênio de uma molécula de amônia, embora todas as ligações N-H na amônia são equivalentes. (b) Sugerir por que as ligações N-H em diferentes compostos, como amônia, NH_3 ; metilamina, CH_3NH_2 ; e etilamina, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, têm energias de ligação ligeiramente diferentes.

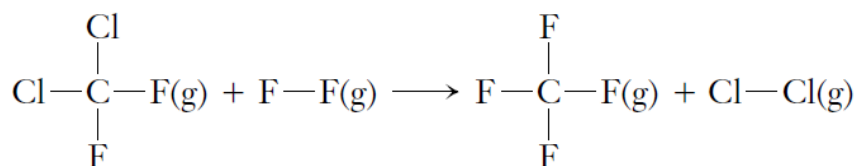
046. Use as energias de ligação tabuladas para estimar a entalpia de reação para cada uma das seguintes reações em fase gasosa.



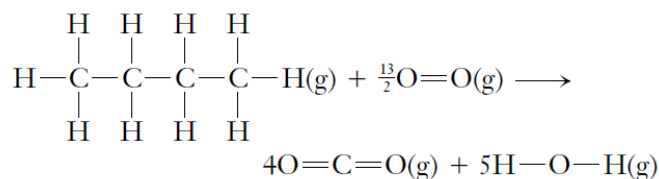
047. Use as energias de ligação tabuladas para estimar a entalpia de reação para cada uma das seguintes reações em fase gasosa.



048. Use as energias de ligação listadas na Tabela 15-2 para estimar o calor de reação para



049. Estime H para a queima de um mol de butano, usando as energias de ligação listadas nas Tabelas 15-2 e 15-3.



050. (a) Use as energias de ligação listadas na Tabela 15-2 para estimar os calores de formação de HCl(g) e HF(g). (b) Comparar suas respostas para os calores padrão de formação do Apêndice K.

051. (a) Use as energias de ligação listadas na Tabela 15-2 para estimar os calores de formação de H₂O(g) e O₃(g). (b) Comparar suas respostas para os calores padrão de formação do Apêndice K.

052. Usando os dados no Apêndice K, calcule a energia de ligação média para a ligação S-F em SF₆(g).

053. Usando os dados no Apêndice K, calcule a energia de ligação média H-S em H₂S(g).

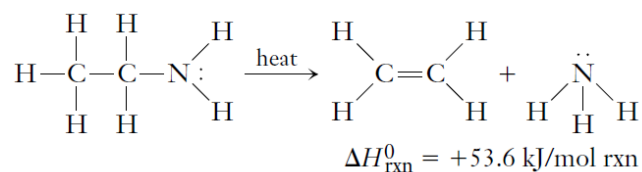
054. Usando os dados no Apêndice K, calcule a energia de ligação média O-F em OF₂(g).

055. O metano sofre várias reações exotérmicas diferentes com cloro gasoso. Uma dessas forma clorofórmio, CHCl₃(g).



As energias médias de ligação por mol de ligações são: C-H 413 kJ; Cl-Cl 242 kJ; H-Cl 432 kJ. Use-as para calcular a energia média de ligação C-Cl no clorofórmio. Compare com o valor da Tabela 15-2.

056. A etilamina sofre uma dissociação endotérmica na fase gasosa para produzir etileno (ou eteno) e amônia.



As seguintes energias médias de ligação por mol de ligações são dadas: C-H = 413 kJ; C-C = 346 kJ; C=C = 602 kJ; N-H = 391 kJ. Calcule a energia de ligação C-N na etilamina. Compare com o valor da Tabela 15-2.

Calorimetria

057. O que é um calorímetro de xícara de café? Como calorímetros de xícara de café nos dão informações úteis?

058. Um calorímetro continha 75,0 g de água a 16,95°C. Uma amostra de 93,3 g de ferro a 65,58°C foi colocada nele, dando uma temperatura final de 19,68°C para o sistema. Calcular a capacidade calorífica do calorímetro. Os calores específicos são 4,184 J/g°C para H₂O e 0,444 J/g°C para Fe.

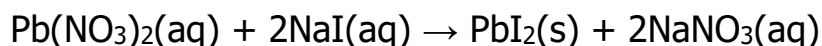
059. Um estudante deseja determinar a capacidade calorífica de um calorímetro de xícara de café. Depois que ele mistura 100,0 g de água a 58,5°C com 100,0 g de água, já no calorímetro, a 22,8°C, a temperatura final da água é 39,7°C. (a) Calcule a capacidade calorífica do calorímetro em J/°C. Use 4,18 J/g °C como calor específico da água. (b) Por que é mais útil expressar o valor em J/°C em vez de unidades de J/(g calorímetro °C)?

060. Um calorímetro de xícara de café é usado para determinar a calor de uma amostra metálica. O calorímetro é preenchido com 50,0 mL de água a 25,0°C (densidade 0,997 g/mL). Uma amostra de 36,5 gramas do material metálico é retirada da água fervendo a 100,0°C e colocada no calorímetro. A temperatura de equilíbrio da água e da amostra é 32,5°C. A constante do calorímetro é 1,87 J/°C. Calcule o calor específico do material metálico.

061. Uma joia de ouro de 5,1 gramas é removida da água a 100,0°C e colocado em um calorímetro de xícara de café contendo 16,9 g de água a 22,5°C. A temperatura da água e das joias no equilíbrio é de 23,2°C. A constante do calorímetro é conhecida a partir de experimentos de calibração como sendo 1,87 J/°C. Qual é o calor específico desta joia? O calor específico do ouro puro é 0,129 J/g°C. A joia é de ouro puro?

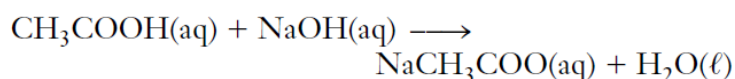
062. Um calorímetro de xícara de café com capacidade calorífica de 472 J/°C é usado para medir o calor liberado quando as seguintes

soluções aquosas, ambas inicialmente a 22,6°C, são misturadas: 100, g de solução contendo 6,62 g de nitrato de chumbo (II), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e 100 g de solução contendo 6,00 g de iodeto de sódio, NaI . A temperatura final é 24,2°C. Suponha que o calor específico da mistura seja o mesmo que para a água, 4,18 J/g °C. A reação é



(a) Calcule o calor liberado na reação. (b) Calcule o ΔH para a reação sob as condições do experimento.

063. Um calorímetro de xícara de café é usado para determinar o calor de reação de neutralização ácido-base



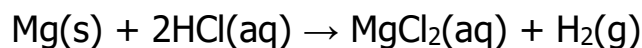
Quando adicionamos 20,00 mL de NaOH 0,625 M a 21,400°C em 30,00 mL de CH_3COOH 0,500 M já no calorímetro na mesma temperatura, a temperatura resultante é de 24,347°C. A capacidade de calor do calorímetro foi previamente determinado como sendo 27,8 J/°C. Suponha que o calor específico da mistura seja o mesmo da água, 4,18 J/g °C, e que a densidade da mistura é 1,02 g/mL. (a) Calcule a quantidade de calor liberado na reação. (b) Determine ΔH para a reação nas condições do experimento.

064. Em um compartimento do calorímetro de bomba cercado por 945 g de água, a combustão de 1,048 g de benzeno, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$, elevou a temperatura da água de 23,640°C a 32,692°C. A capacidade calorífica do calorímetro é 891 J/°C. (a) Escreva a equação balanceada para a reação de combustão, assumindo que $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ são os únicos produtos. (b) Use os dados calorimétricos para calcular ΔE para a combustão do benzeno em kJ/g e em kJ/mol.

065. Uma amostra de 2,00 g de hidrazina, N_2H_4 , é queimada em uma bomba calorimétrica que contém $6,40 \times 10^3$ g de H_2O , e a temperatura aumenta de 25,00°C para 26,17°C. A capacidade calorífica do calorímetro é 3,76 kJ/°C. Calcular ΔE para a combustão de N_2H_4 em kJ/g e em kJ/mol.

066. Uma tira de magnésio metálico com massa de 1,22 g se dissolve em 100, mL de HCl 6,02 M, que tem uma gravidade específica de

1,10. O ácido clorídrico está inicialmente em $23,0^{\circ}\text{C}$, e a solução resultante atinge uma temperatura final de $45,5^{\circ}\text{C}$. A capacidade calorífica do calorímetro em que a reação ocorre é $562 \text{ J}/^{\circ}\text{C}$. Calcular ΔH para a reação nas condições do experimento, assumindo que o calor específico da solução final é o mesmo como o da água, $4,18 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}$.



067. Quando $3,16 \text{ g}$ de ácido salicílico, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, são queimados em um calorímetro de bomba contendo $5,00 \text{ kg}$ de água originalmente a $23,00^{\circ}\text{C}$, $69,3 \text{ kJ}$ de calor são liberados. A constante do calorímetro é $3612 \text{ J}/^{\circ}\text{C}$. Calcule a temperatura final.

068. Uma amostra de $6,620 \text{ gramas}$ de decano, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}(\text{l})$, foi queimada em um calorímetro de bomba cuja capacidade calorífica foi determinada como $2,45 \text{ kJ}/^{\circ}\text{C}$. A temperatura de $1250,0 \text{ gramas}$ de água subiu de $24,6^{\circ}\text{C}$ para $26,4^{\circ}\text{C}$. Calcular ΔE para a reação em joules por grama de decano e em quilojoules por mol de decano. O calor específico da água é $4,184 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}$.

069. Um nutricionista determina o valor calórico de uma amostra de $10,00 \text{ g}$ de gordura de carne bovina queimando-a em uma bomba calorimétrica. O calorímetro continha 2.500 kg de água, a capacidade calorífica da bomba é $1,360 \text{ kJ}/^{\circ}\text{C}$, e a temperatura do calorímetro aumentou de $25,0^{\circ}\text{C}$ para $56,9^{\circ}\text{C}$. (a) Calcule o número de joules liberados por grama de gordura bovina. (b) Uma caloria nutricional é 1 kcal ou 4184 joules . Qual é o valor dietético e calórico da gordura da carne bovina, em calorias nutricionais por grama?

Energia Interna e Mudanças na Energia Interna

070. (a) Quais são as convenções de sinais para q , a quantidade de calor adicionado ou removido de um sistema? (b) Quais são as convenções de sinal para w , a quantidade de trabalho realizado sobre ou por um sistema?

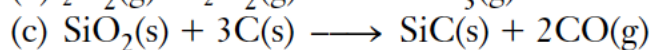
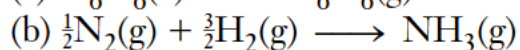
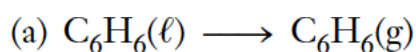
071. O que acontece com ΔE para um sistema durante um processo em que (a) $q < 0$ e $w < 0$, (b) $q = 0$ e $w > 0$, e (c) $q > 0$ e $w < 0$?

072. O que acontece com ΔE para um sistema durante um processo em que (a) $q > 0$ e $w > 0$, (b) $q = w = 0$ e (c) $q < 0$ e $w > 0$?

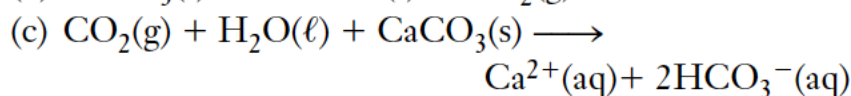
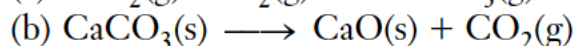
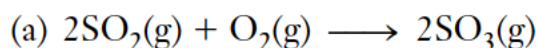
073. Um sistema executa 720 L.atm de trabalho pressão-volume (1 L.atm = 101,325 J) em sua vizinhança e absorve 5500 J de calor do ambiente. Qual é a mudança na energia interna do sistema?

074. Um sistema recebe 93 J de trabalho elétrico, realiza 227 J de trabalho pressão-volume e libera 155 J de calor. Qual é a variação da energia interna do sistema?

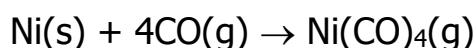
075. Para cada uma das seguintes mudanças químicas e físicas realizadas a pressão constante, indique se o trabalho é feito pelo sistema na vizinhança ou pela vizinhança no sistema, ou se a quantidade de trabalho é insignificante.



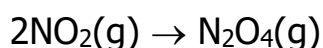
076. Repita o exercício 75 para:



077. Supondo que os gases sejam ideais, calcule a quantidade de trabalho realizado (em joules) em cada uma das seguintes reações. Em cada caso, o trabalho é realizado sobre ou pelo sistema? (a) Uma reação no processo Mond para purificação de níquel que envolve a formação do gás tetracarbonila de níquel(0) a 50-100°C. Suponha que um mol de níquel seja usado e uma temperatura constante de 75°C é mantida.

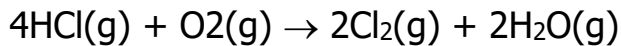


(b) A conversão de um mol de dióxido de nitrogênio marrom em tetróxido de dinitrogênio incolor a 10,0°C.

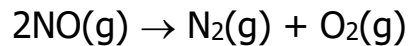


078. Supondo que os gases sejam ideais, calcule a quantidade de trabalho realizado (em joules) em cada uma das seguintes reações.

Em cada caso, o trabalho é realizado sobre ou pelo sistema? (a) A oxidação de um mol de $\text{HCl}(\text{g})$ a 200°C .



(b) A decomposição de um mol de óxido nítrico (um poluente do ar) a 300°C .



079. Quando um gás ideal se expande a temperatura constante, não há mudança na energia cinética molecular (energia cinética é proporcional à temperatura), e não há mudança na energia potencial devido a atrações intermoleculares (estas são zero para um gás ideal). Assim, para a expansão isotérmica (temperatura constante) de um gás ideal, $\Delta E = 0$. Suponha que permitimos que um gás ideal se expanda isotermicamente de 2,00 L a 5,00 L em duas etapas: (a) contra uma pressão externa constante de 3,00 atm até que o equilíbrio seja alcançado, então (b) contra uma pressão externa constante de 2,00 atm até atingir o equilíbrio. Calcule q e w para esta expansão em duas etapas.

Entropia e Mudanças de Entropia

080. Um carro usa gasolina como combustível. Descreva a queima do combustível em termos de mudanças químicas e físicas. Relacionar sua resposta à Segunda Lei da Termodinâmica.

081. Enuncie a Segunda Lei da Termodinâmica. Nós não podemos usar ΔS_{univ} diretamente como uma medida da espontaneidade de uma reação. Porquê?

082. Enuncie a Terceira Lei da Termodinâmica. O que isso significa?

083. Explique por que ΔS pode ser referido como um contribuidor para espontaneidade.

084. Para cada um dos seguintes processos, diga se a entropia do sistema aumenta, diminui ou permanece constante:

- (a) Derretimento de um mol de gelo em água a 0°C
- (b) Congelar um mol de água em gelo a 0°C
- (c) Congelar um mol de água em gelo a -10°C

(d) Congelar um mol de água em gelo a 0°C e depois esfriando a -10°C

085. Quando o cloreto de sódio sólido é resfriado de 25°C a 0°C , a variação de entropia é $-4,4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. Isso é um aumento ou diminuição da aleatoriedade? Explique essa variação de entropia em termos do que acontece no sólido no nível molecular nível.

086. Quando uma amostra de um mol de gás argônio a 0°C é comprimida para metade do seu volume original, a entropia a variação é $-5,76 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. Isso é um aumento ou uma diminuição na aleatoriedade? Explique essa variação de entropia em termos do que acontece no gás no nível molecular.

087. Quais dos seguintes processos são acompanhados por um aumento da entropia do sistema? (Nenhum cálculo é necessário.) (a) Um edifício é construído com tijolos, argamassa, madeira e pregos. (b) Um edifício desaba em tijolos, argamassa, madeira e pregos. (c) Sublimas de iodo, $\text{I}_2(\text{s}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g})$. (d) Sulfato de prata branco, Ag_2SO_4 , precipita de uma solução contendo íons de prata e íons sulfato. (e) A banda marcial é reunida em formação. (f) Uma partição é removido para permitir que dois gases se misturem.

088. Quais dos seguintes processos são acompanhados por um aumento na entropia do sistema? (Nenhum cálculo é necessário.) (a) Trinta e cinco centavos são retirados de um saco e colocou com a face cara para cima, em uma mesa. (b) Os centavos de parte (a) são varridos da mesa e colocados de volta no saco. (c) A água congela. (d) O tetracloreto de carbono, CCl_4 , evapora. (e) A reação $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ocorre. (f) A reação $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_5(\text{g})$ ocorre.

089. Para cada um dos seguintes processos, diga se a entropia do universo aumenta, diminui ou permanece constante. (a) fusão de um mol de gelo em água a 0°C ; (b) congelar um mol de água em gelo a 0°C ; (c) congelar um mol de água em gelo a -10°C ; (d) congelar um mol de água em gelo a 0°C e, em seguida, resfriá-la a -10°C .

090. Considere a ebulição de um líquido puro a pressão constante. Cada um dos itens a seguir é maior, menor ou igual a zero? (a) ΔS_{sis} ; (b) ΔH_{sis} ; (c) ΔT_{sis} .

091. Use os dados de S^0 do Apêndice K para calcular o valor de ΔS^0_{298} para cada uma das seguintes reações. Compare os sinais e magnitudes para estes valores de ΔS^0_{298} e explique as suas observações.

- (a) $2\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- (b) $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- (c) $2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

092. Use os dados de S^0 do Apêndice K para calcular o valor de ΔS^0_{298} para cada uma das seguintes reações. Compare o sinais e magnitudes para estes valores de ΔS^0_{298} e explique as suas observações.

- (a) $4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- (b) $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_5(\text{g})$
- (c) $2\text{NO}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

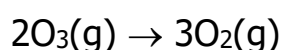
Mudanças da energia livre de Gibbs e espontaneidade

093. (a) Quais são os dois fatores que favorecem a espontaneidade de um processo? (b) Qual é a energia livre de Gibbs? O que é a variação da energia livre de Gibbs? (c) A maioria das reações espontâneas são exotérmicas, mas algumas não são. Explique. (d) Explique como os sinais e magnitudes de ΔH e ΔS estão relacionados com a espontaneidade de um processo e como eles o afetam.

094. Qual das seguintes condições prevê um processo que é (a) sempre espontâneo, (b) sempre não espontâneo, ou (c) espontânea ou não espontânea dependendo da temperatura e magnitudes de ΔH e ΔS ?

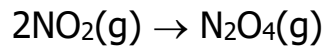
- (i) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$; (ii) $\Delta H > 0, \Delta S < 0$;
- (iii) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$; (iv) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$.

095. Para a decomposição de $\text{O}_3(\text{g})$ em $\text{O}_2(\text{g})$



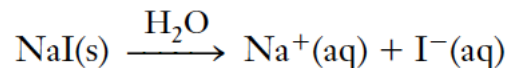
$\Delta H^0 = -285,4 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta S^0 = 137,55 \text{ J/mol.K}$ em 25°C . Calcule ΔG^0 para a reação. A reação é espontânea? É uma ou ambas as forças motrizes (ΔH^0 e ΔS^0) para a reação favoráveis?

096. Calcule ΔG^0 a 25°C para a reação

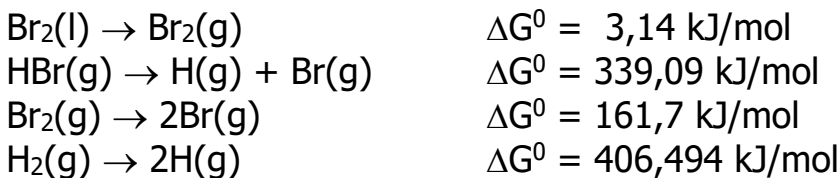


dados $\Delta H^0 = -57,20 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta S^0 = -175,83 \text{ J/mol.K}$. Essa reação é espontânea? Qual é a força motriz para a espontaneidade?

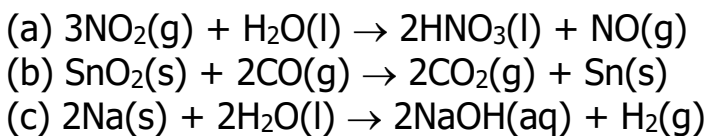
097. A energia livre de formação de Gibbs padrão é $-286,06 \text{ kJ/mol}$ para $\text{NaI}(\text{s})$, $-261,90 \text{ kJ/mol}$ para $\text{Na}^+(\text{aq})$, e $-51,57 \text{ kJ/mol}$ para $\text{I}^-(\text{aq})$ a 25°C . Calcule ΔG^0 para a reação



098. Use as seguintes equações para encontrar ΔG^0_f para $\text{HBr}(\text{g})$ em 25°C .

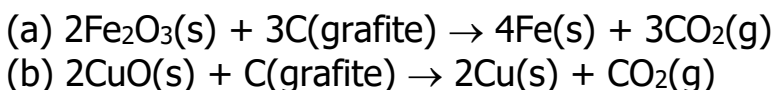


099. Use valores de energia livre padrão de formação, ΔG^0_f , do Apêndice K, para calcular a mudança de energia livre padrão para cada uma das seguintes reações a 25°C e 1 atm .



100. Faça os mesmos cálculos do Exercício 99, usando valores de entalpia padrão de formação e valores absolutos de entropia em vez de valores de ΔG^0_f .

101. Calcule o ΔG^0 para a redução dos óxidos de ferro e cobre por carbono a 700 K representado pelas equações



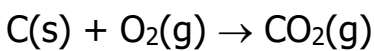
Valores de ΔG^0_f a 700K são -92 kJ/mol para $\text{CuO}(\text{s})$, -632 kJ/mol para $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, e -395 kJ/mol para $\text{CO}_2(\text{g})$.

(c) Qual óxido pode ser reduzido usando carbono em um fogo de madeira (que tem uma temperatura de cerca de 700 K), assumindo condições de estado padrão?

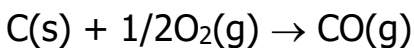
Faixa de temperatura da espontaneidade

102. As afirmações a seguir são verdadeiras ou falsas? Justifique suas respostas. (a) Uma reação exotérmica é espontânea. (b) Se ΔH e ΔS são ambos positivos, então ΔG diminuirá quando a temperatura aumenta. (c) Uma reação para a qual ΔS_{sis} é positivo é espontâneo.

103. Para a reação

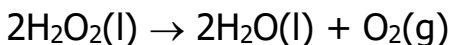


$\Delta H^0 = -393,51 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta S^0 = 2,86 \text{ J/mol.K}$ a 25°C . (a) Essa reação se torna mais ou menos favorável à medida que a temperatura aumenta? (b) Para a reação



$\Delta H^0 = -110,52 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta S^0 = 89,36 \text{ J/mol.K}$ a 25°C . Essa reação se torna mais ou menos favorável à medida que a temperatura aumenta? (c) Compare as dependências da temperatura dessas reações.

104. (a) Calcule ΔH^0 , ΔG^0 e ΔS^0 para a reação



a 25°C . (b) Existe alguma temperatura na qual $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ é estável a 1 atm?

105. Quando é verdade que $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$?

106. As reações de dissociação são aquelas em que as moléculas se quebram separando-se. Por que as altas temperaturas favorecem a espontaneidade da maioria das reações de dissociação?

107. Estime a faixa de temperatura na qual cada uma das seguintes reações padrão é espontânea.

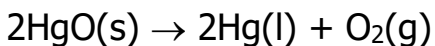
- (a) $2\text{Al}(s) + 3\text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{AlCl}_3(s)$
(b) $2\text{NOCl}(g) \rightarrow 2\text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g)$
(c) $4\text{NO}(g) + 6\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow 4\text{NH}_3(g) + 5\text{O}_2(g)$
(d) $2\text{PH}_3(g) \rightarrow 3\text{H}_2(g) + 2\text{P}(g)$

108. Estime a faixa de temperatura na qual cada uma das seguintes reações padrão é espontânea.

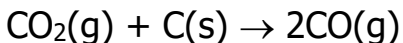
(a) A reação pela qual gotículas de ácido sulfúrico de ar poluído convertem calcário ou mármore insolúvel em água (carbonato de cálcio) a sulfato de cálcio ligeiramente solúvel, que é lentamente lavado pela chuva:



(b) A reação pela qual Antoine Lavoisier conseguiu a primeira preparação laboratorial de oxigênio no final do século XVIII: a decomposição térmica do pó vermelho-alaranjado, óxido de mercúrio(II), a oxigênio e ao metal líquido prateado, mercúrio:



(c) A reação de coque (carbono) com dióxido de carbono para formar o agente redutor, monóxido de carbono, que é usado para reduzir alguns minérios metálicos a metais:



(d) O inverso da reação pela qual o ferro se oxida, formando ferrugem:



109. Estime o ponto de ebulição normal do cloreto de estanho (IV), SnCl_4 , a 1 atm de pressão, usando o Apêndice K.

110. (a) Estime o ponto de ebulição normal da água, a 1 atm de pressão, usando o Apêndice K. (b) Compare a temperatura obtida com o ponto de ebulição conhecido da água. Como você explica a discrepância?

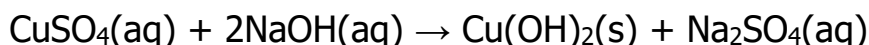
111. A sublimação e posterior deposição sobre uma superfície fria é um método comum de purificação de I_2 e outros sólidos que sublimam

facilmente. Estime a temperatura de sublimação (sólido a vapor) do iodo sólido violeta escuro, I_2 , a 1 atm de pressão, usando os dados do Apêndice K.

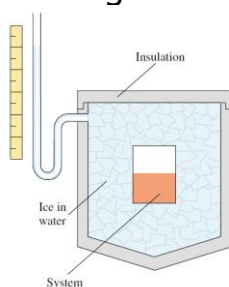
112. (a) A reação $C(\text{diamante}) \rightarrow C(\text{grafite})$ é espontânea a 25°C e 1 atm? (b) Agora você está preocupado com seus diamantes se transformando em grafite? Por que ou por que não? (c) Existe uma temperatura na qual diamante e grafite estão em equilíbrio? Se sim, qual é essa temperatura? (d) Como você explica a formação de diamantes na natureza? (Dica: o diamante tem uma densidade maior do que grafite.)

Exercícios mistos

113. Um calorímetro de gelo, mostrado aqui, pode ser usado para medir a quantidade de calor liberada ou absorvida por uma reação que é realizado a uma temperatura constante de 0°C . Se o calor é transferido do sistema para o banho, um pouco do gelo derrete. Uma dada massa de água líquida tem um menor volume do que a mesma massa de gelo, de modo que o volume total da mistura de gelo e água diminui. Medindo a diminuição do volume usando a escala à esquerda se obtém a quantidade de calor liberada pelo sistema reagente. Enquanto algum gelo permanece no banho, a temperatura permanece a 0°C . No Exemplo 15-2 vimos que a reação



libera 846 J de calor a temperatura e pressão constantes quando 50,0 mL de solução de CuSO_4 0,400 M e 50,0 mL de solução de NaOH 0,600 M são colocadas para reagir. (Como não há gases envolvidos na reação, a variação de volume da mistura de reação é desprezível.) Calcule a variação de volume da mistura de gelo e água que seria observado se fizéssemos o mesmo experimento em um calorímetro de gelo. A densidade de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a 0°C é 0,99987 g/mL e a do gelo é 0,917 g/mL. O calor de fusão do gelo a 0°C é 334 J/g.



calibrar calorímetros. A combustão completa de 0,01520 g de $C_{10}H_8$ a pressão constante aumenta a temperatura de um calorímetro em $0,212^\circ C$. Encontre a capacidade calorífica do calorímetro. (b) A temperatura inicial do calorímetro (parte a) é $22,102^\circ C$; 0,1040 g de $C_8H_{18}(l)$, octano (calor molar de combustão $\Delta H = -5451,4 \text{ kJ/mol}$ de C_8H_{18}), é completamente queimado no calorímetro. Encontre a temperatura final do calorímetro.

EXERCÍCIOS CONCEITUAIS

119. Quando um gás se expande repentinamente, ele pode não ter tempo para absorver uma quantidade significativa de calor: $q = 0$. Suponha que 1,00 mol de N_2 se expande repentinamente, realizando 3.000 J de trabalho. (a) Qual é ΔE para o processo? (b) A capacidade calorífica do N_2 é $20,9 \text{ J/mol } ^\circ C$. Quanto sua temperatura cai durante esta expansão? (Este é o princípio da maioria das máquinas de fazer neve, que usam ar comprimido misturado com vapor de água.)

120. À medida que um elástico é esticado, ele fica mais quente; quando liberado, fica mais frio. Para se obter a mais disposição do material polimérico do elástico mais próxima do linear a partir do elástico mais aleatoriamente relaxado se requer uma rotação em torno das ligações simples carbono-carbono. Com base nesses dados, dê o sinal de ΔG , ΔH e ΔS para o alongamento de um elástico e para o relaxamento de um elástico esticado. O que impulsiona o processo espontâneo?

121. (a) A decomposição do óxido de mercúrio(II) foi usada como um método para a produção de oxigênio, mas isso não é um método recomendado. Por que não? (b) Escreva a equação de equilíbrio para a decomposição do óxido de mercúrio(II). (c) Calcule ΔH^0 , ΔS^0 e ΔG^0 para a reação. (d) A reação é espontânea à temperatura ambiente?

122. (a) Um estudante aqueceu uma amostra de um metal pesando 32,6 g a $99,83^\circ C$ e colocou-a em 100,0 g de água a $23,62^\circ C$ em um calorímetro. A temperatura final foi de $24,41^\circ C$. O aluno calculou o calor específico do metal, mas negligenciou o uso da capacidade calorífica do calorímetro. O calor específico da água é $4,184 \text{ J/g } ^\circ C$. Qual foi a sua resposta? O metal poderia ser cromo, molibdênio, ou tungstênio. Ao comparar o valor do calor específico dos metais (Cr, 0,460; Mo, 0,250; W, 0,135 $\text{ J/g } ^\circ C$), o estudante identificou o metal. Qual era o metal? (b) Um estudante na bancada de laboratório

próxima fez o mesmo experimento, obteve os mesmos dados e usou a capacidade calorífica do calorímetro em seus cálculos. A capacidade calorífica do calorímetro era de $410 \text{ J/}^\circ\text{C}$. Sua identificação do metal foi diferente?

123. Um cubo de açúcar se dissolve em uma xícara de café de forma endotérmica. (a) A variação de entropia do sistema (açúcar mais café) é maior, menor ou igual a zero? (b) A variação de entropia do universo é maior, menor ou igual a zero? (c) A variação de entropia da vizinhança é maior, menor ou igual a zero?

CONSTRUINDO SEU CONHECIMENTO

124. A energia para potencializar o trabalho muscular é produzida a partir do carboidrato (glicogênio) ou da gordura (triglicerídeos). O consumo metabólico e a produção de energia são descritos com a "caloria" nutricional, que é igual a 1 quilocaloria. A produção média de energia por minuto para várias atividades são: sentado, 1,7 kcal; caminhada a 3,5 mph, 5,5 kcal; ciclismo, a 13 mph, 10 kcal; natação, 8,4 kcal; correndo, 10 mph, 19 kcal. Valores aproximados de energia de alguns alimentos comuns também são fornecidos: maçã grande, 100 kcal; 8 onças de refrigerante de cola, 105 kcal; milkshake maltado, 8 onças de leite, 500kcal; 34 xícaras de macarrão com molho de tomate e queijo, 195kcal; hambúrguer no pão com molho, 350 kcal; bife de lombo de 10 onças, incluindo gordura, 1000 kcal. Para manter o peso corporal, a ingestão de combustível deve equilibrar a produção de energia. Prepare uma tabela mostrando (a) cada alimento fornecido, (b) seu valor combustível, e (c) os minutos de cada atividade que equilibram com as kcal de cada alimento.

125. A partir de seu calor de fusão, calcule a variação de entropia associada com o derretimento de um mol de gelo em seu ponto de derretimento. A partir do seu calor de vaporização, calcule a mudança de entropia associada à ebulição de um mol de água em seu ponto de ebulição. Seus valores calculados são consistentes com o modelo simples que usamos para descrever a ordem em sólidos, líquidos e gases?

126. O conteúdo energético da gordura dietética é de 39 kJ/g , e para proteína e carboidrato é 17 e 16 kJ/g , respectivamente. Uma pessoa de $70,0 \text{ kg}$ (155 lb) utiliza 335 kJ/h enquanto descansa e 1250 kJ/h ao caminhar 6 km/h . Quantas horas a pessoa precisaria caminhar por

dia em vez de descansar se ele ou ela consumiu 100 g (cerca de 14 lb) de gordura em vez de 100g de proteína?

127. A variação de entalpia para a fusão de um mol de água a 273 K é $\Delta H^0_{273} = 6010 \text{ J/mol}$, enquanto que para a vaporização de um mol de água a 373 K é $\Delta H^0_{373} = 40.660 \text{ J/mol}$. Por que o segundo valor é muito maior?

128. Um pedaço de chumbo de 436 g foi retirado de um béquer com água, seco rapidamente e jogado em um copo de isopor contendo 50,0 g de água a 25,0°C. Quando o sistema atingiu o equilíbrio, a temperatura da água subiu para 40,8°C. Calcule a capacidade calorífica e o calor específico do chumbo.

129. O metano, $\text{CH}_4(\text{g})$, é o principal constituinte do gás natural. Em excesso de oxigênio, o metano queima em $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Considerando que em oxigênio limitado, os produtos são $\text{CO}(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, o que resultaria em uma temperatura mais alta: uma chama de gás-ar ou uma chama de gás-oxigênio? Como você sabe?

130. Uma amostra de 0,483 g de manteiga foi queimada em uma calorímetro de bomba cuja capacidade calorífica foi de 4572 J/°C, e observou-se que a temperatura aumentou de 24,76 para 27,93°C. Calcule o valor combustível da manteiga em (a) kJ/g; (b) Calorias nutricional /g (uma Caloria nutricional é igual a uma quilocaloria); (c) Calorias nutricionais de 5 gramas.