

Exercícios de Físico-Química – 3ª Lista

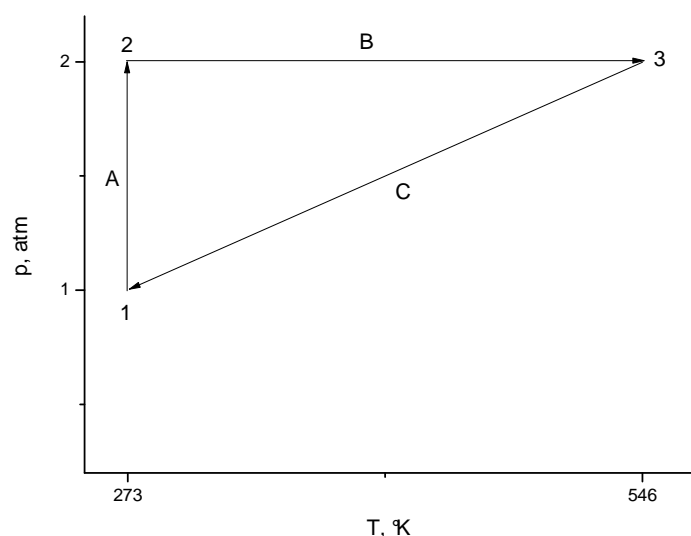
QF431 – 2º Semestre de 2009

- Calor
- Trabalho
- 1ª 2ª 3ª Leis da Termodinâmica
- Energia Livre

1. Porque trabalho não é uma função de estado? Qual a propriedade que uma variável precisa ter para ser uma função de estado? Qual o nome que se dá a diferenciais que não são funções de estado? Como se representa a diferencial deste tipo?
2. A compressão de 5 L de um gás real a 1 atm foi feita de 2 maneiras:
 - em 2 passos, sendo o primeiro passo isocórico e o segundo passo isobárico;
 - em 2 passos sendo o primeiro passo a isobárico e o segundo isocórico;

O volume e a pressão final do gás são 2 L e 5 atm, respectivamente. Calcule o trabalho realizado por cada um dos processos.

3. Considere a expansão de 1 mol de gás ideal de $0,0100 \text{ m}^3$ a $0,1000 \text{ m}^3$ a 25°C através dos seguintes processos: (1) contra uma pressão externa constante de 0,100 atm; (2) de $0,0100 \text{ m}^3$ a $0,0250 \text{ m}^3$ a uma pressão externa constante de 0,333 atm, seguida de uma segunda expansão de $0,0250 \text{ m}^3$ a $0,0500 \text{ m}^3$ contra uma pressão de 0,200 atm, seguida de uma terceira expansão de $0,0500 \text{ m}^3$ a $0,10000 \text{ m}^3$ contra uma pressão constante de 0,100 atm; (3) uma expansão reversível.
4. Calcule o trabalho realizado para a expansão isotérmica de 1 mol de *n*-octano sob 25°C de $20,0 \text{ dm}^3$ para $40,0 \text{ dm}^3$: (1) reversivelmente, considerando o gás como ideal; (2) reversivelmente, considerando o gás como real. (Dados: $a = 37,32 \text{ dm}^6 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$ e $b = 0,2368 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).
5. Um bloco de ferro de 1,00 Kg a 99°C é colocado em contato com um bloco de ferro de 1,00 Kg a 25°C . Calcule a temperatura equilíbrio do sistema e a quantidade de calos transferida. (Dado: Capacidade calorífica do ferro $C_p = 444 \text{ J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
6. Qual será o volume ocupado por um gás ideal, inicialmente a 0°C e 1 atm se $q = 1000 \text{ cal}$ durante uma expansão isotérmica reversível?
7. Um mol de um gás ideal monoatômico é levado através de 3 passos mostrado no gráfico abaixo de p vs T .



(a) Esboce como seria o gráfico de p vs V .

(b) Complete a tabela abaixo:

	Passo A	Passo B	Passo C	Ciclo
ΔU	_____	_____	-810 cal	_____
Q	_____	1356 cal	_____	_____
w	-373			

(c) Os passos acima são todos reversíveis. O valor numérico de w em módulo, é, portanto (máximo ou mínimo).

8. Calcule o ΔH para o aquecimento de um mol de $H_2(g)$ de $0^\circ C$ a $100^\circ C$ se

$$C_p = 6,9469 - 0,1999 \times 10^{-3}T + 4,80810^{-7}T^2$$

em $\text{cal} \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

9. Um mol de um gás ideal monoatômico é reversivelmente (1) expandido de 10 atm e 2 L para 5 atm, isotermicamente, e (2) expandido de 10 atm e 2 L para 5 atm, adiabaticamente.

(a) Calcule q , w , ΔU e ΔH para os processos (1) e (2).

(b) Esboce um diagrama p vs V do caminho percorrido pelo gás em cada processo.

10. A razão da capacidade calorífica γ para um gás pode ser determinada através de um simples experimento: um frasco é enchido com o gás a uma pressão de 1,10 atm (a pressão do laboratório é 1 atm). A tampa do frasco é então retirada de repente, e o gás se expande adiabaticamente, após alguns segundos, a tampa é colocada novamente e o gás se aquece a temperatura ambiente, e a pressão encontrada agora é 1,03 atm. Assumindo que o gás seja ideal, calcule C_p e C_v .

11. Com base na primeira lei da termodinâmica, explique por quê a capacidade calorífica molar a pressão constante (C_p) de uma substância é sempre maior do que a sua capacidade calorífica molar a volume constante (C_v).

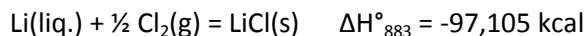
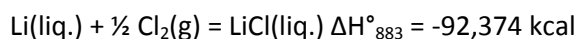
12. A derivada total de energia $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ pode ser escrita

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad \text{desde que} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V. \quad \text{Ainda podemos reescrever}$$

$$dU = dq + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV, \quad \text{desde que} \quad C_V dT = dq. \quad \text{Por comparação com a Primeira Lei } (dU =$$

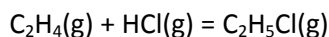
$dq - pdV$ concluiríamos que $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p$. Esta conclusão NÃO é correta; explique de onde vem esse erro.

13. Usando os seguintes dados



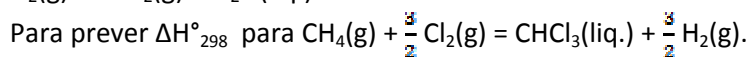
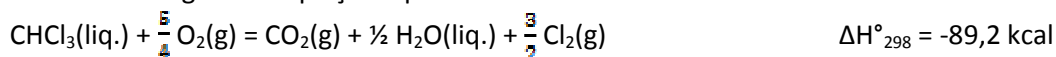
Calcule o calor de fus

14. Calcule o calor de reação para o processo



Sabendo que os calores de formação do $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$; HCl e C_2H_4 são -26,81; -22,062 e 12,49 kcal.mol⁻¹, respectivamente a 25°C.

15. Combine as seguintes equações químicas

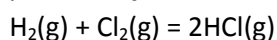


16. A capacidade calorífica do molibidênio é dada pela equação:

$$C_p = 5,69 + 1,88 \cdot 10^{-3}T - 0,503 \cdot 10^{-5}/T^2$$

Determine a variação de entropia que acontece quando 1 átomo-grama deste elemento sofre aquecimento desde 0°C a 2620°C.

17. Qual será o valor de ΔH° a 1000 K para a reação



Se $\Delta H^\circ_{298} = -44,124 \text{ kcal}$? Admita que as capacidades caloríficas térmicas em cal.mol⁻¹.K⁻¹ sejam dadas por

$$C_p^\circ = 6,9469 - 0,1999 \cdot 10^{-3}T + 4,808 \cdot 10^{-7}T^2 \text{ para o HCl(g)}$$

$$C_p^\circ = 7,5755 + 2,4244 \cdot 10^{-3}T - 9,650 \cdot 10^{-7}T^2 \text{ para o Cl}_2(\text{g})$$

$$C_p^\circ = 6,7319 + 0,4325 \cdot 10^{-3}T + 3,697 \cdot 10^{-7}T^2 \text{ para o H}_2(\text{g})$$

18. O calor de combustão do ácido benzóico foi selecionado pela IUPAC como padrão para a calibração de calorímetros. Se o valor de ΔH_{273} é -771,2 kcal . mol⁻¹, qual é o valor a 25°C?

Para este pequeno intervalo de temperatura, admita que as capacidades térmicas sejam independentes da temperatura e iguais a 8,87; 17,995 e 7,016 cal.mol⁻¹.K⁻¹ para o $\text{CO}_2(\text{g})$; $\text{H}_2\text{O}(\text{liq.})$ e $\text{O}_2(\text{g})$, respectivamente, e igual a 0,287 cal.g⁻¹.K⁻¹ para o $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})$.

19. O que se entende por entropia? Essa é uma grandeza intensiva ou extensiva?

20. O que acontece com uma substância quando é misturada a outra, com relação à entropia?

21. O que se pode deduzir de um sistema no qual a entropia é positiva ($\Delta S > 0$)? O processo é ou não espontâneo?

22. Qual é a variação de entropia da transformação de 1 g de gelo desde 0°C e 1 atm para a fase de vapor a 150°C e 0,1 atm. ($C_{p\text{água}} = 4,184 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $C_{p\text{gelo}} = 1,883 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta H_{\text{vaporização}} = 9,7171 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $\Delta H_{\text{fusão}} = 1,4363 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

23. Qual o valor de $G - G^\circ$ para um mol de gás ideal a $1,00 \cdot 10^{-3}$ torr a 25°C?

24. Calcule o $\Delta G^\circ_{\text{(formação)}}$ para o H_2O líquido e gasoso se $\Delta H^\circ_{\text{(formação)}} = -57,796$ e $-68,315$ kcal.mol^{-1} e $S^\circ_{298} = 45,104$ e $16,71$ ca.K^{-1} . Admita $S^\circ_{298} = 31,208$ cal.K^{-1} para o $\text{H}_2(\text{g})$ e $49,003$ cal.K^{-1} para o $\text{O}_2(\text{g})$.
25. Por muitos anos a temperatura ambiente padrão foi de 20°C ao invés de 25°C . Que valor de ΔG° seria fornecido por um pesquisador para a reação:
- $$\text{S(monoclínico)} = \text{S(rômbico)}$$
- se $\Delta H^\circ_{\text{(formação)}} = 31$ e 0 cal.mol^{-1} , $\Delta G^\circ_{\text{(formação)}} = 23$ e 0 cal.mol^{-1} , e $C_p^\circ = 5,65$ e $5,40$ $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para a forma monoclínica e rômbica, respectivamente?
26. Calcule a energia de Gibbs padrão da reação $\text{CO}(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ a 25°C . (Dados: $\Delta G^\circ_{\text{(formação)}} = -394,4$ kJ.mol^{-1} e $-137,2$ kJ.mol^{-1} para o CO_2 e CO respectivamente)
27. Calcule o ΔG para a expansão isotérmica de um mol de gás ideal de $0,0100\text{m}^3$ a $0,1000\text{m}^3$ a 25°C .
28. Discuta em termos de ΔS , ΔH e ΔG a espontaneidade da reação $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ em um banho de gelo a 0°C .
29. Calcule q , w , ΔU , ΔH e ΔG para uma expansão isotérmica reversível de um mol de um gás diatômico a 100°C de $1,00$ dm^3 a $10,0$ dm^3 . Quais seriam os valores desses parâmetros se o processo fosse realizado irreversivelmente contra uma pressão externa constante de $1,00$ atm?