

## LISTA DE EXERCÍCIOS SOBRE TERMODINÂMICA E COMBUSTÃO

1) (a) Um sistema foi aquecido usando 300 J de calor, enquanto a sua energia interna diminuiu 150 J. Calcular o trabalho  $w$ . O trabalho foi realizado sobre o sistema ou o sistema realizou trabalho?

(b) Um sistema teve 200 J de trabalho realizado sobre ele, mas a sua energia interna diminuiu somente 40 J. Calcular o calor  $q$ . O sistema ganhou ou perdeu calor no processo?

2) Suponha um gás que se expande 500 mL contra uma pressão de 1,20 atm. Qual é o trabalho realizado pelo gás na expansão contra pressão constante?

3) A água expande-se quando congela. Quanto trabalho realiza uma amostra de 100 gramas de água quando congela a 0,0 °C e estoura um cano de água que exerce uma pressão contrária de 1070 atm? Dados: densidades da água e do gelo a 0° C: 1,00 e 0,92 g.cm<sup>-3</sup> respectivamente.

4) Os gases dos quatro cilindros de um motor de automóvel expandem de 0,22 a 2,20 L durante um ciclo de ignição. Assumindo que o virabrequim exerce uma força constante equivalente à pressão de 9,60 atm, quanto trabalho de expansão o motor realiza em um ciclo?

5) (a) Uma reação ocorre em um calorímetro de capacidade calorífica 2,0 kJ.K<sup>-1</sup>. A temperatura do calorímetro aumentou 3,25 °C. Qual o valor de  $q$  para a mistura reacional?

(b) Uma reação ocorre em um calorímetro de capacidade calorífica 3,0 kJ.K<sup>-1</sup>. A temperatura do calorímetro aumentou 5,1° C. Qual o valor de  $q$  para a mistura reacional?

6) A capacidade calorífica de uma substância pode ser medida por um experimento simples. Por exemplo, em um recipiente com isolamento térmico foram adicionados 50 g de água a 20,0 °C e 21 g de ferro a 90,2 °C. A temperatura final da água foi 23,2 °C. Qual é a capacidade calorífica específica do ferro?

10) (a) Em uma certa reação química exotérmica à pressão constante, 50 kJ de calor deixam o sistema e 20kJ de energia deixam o sistema como trabalho de expansão para fazer espaço para os produtos gasosos. Quais são os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta U$  para este processo?

(b) Em uma certa reação endotérmica à pressão constante, 30 kJ de calor entram no sistema. Os produtos ocupam menos volume que os reagentes e 40 kJ de energia entram no sistema como trabalho de compressão que a atmosfera exterior faz sobre ele. Quais são os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta U$  para este processo?

11) (a) Uma amostra de benzeno, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, foi aquecida até 80° C, seu ponto de ebulição. O aquecimento continuou até que 28 kJ fossem fornecidos. Como resultado, 71 g de benzeno em ebulição foram vaporizados. Qual é a entalpia molar de vaporização do benzeno em seu ponto de ebulição?

(b) O mesmo aquecedor foi usado para aquecer uma amostra de 23 g de etanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Qual é a entalpia molar de vaporização do etanol em seu ponto de ebulição se 22 kJ foram necessários para evaporar todo o etanol?

12) Quando uma amostra de 0,113 g de benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) queima na presença de excesso de oxigênio em um calorímetro a pressão constante calibrado, com capacidade calorífica de 551 J.K<sup>-1</sup>, a temperatura do calorímetro aumenta 8,60° C. Calcule a entalpia molar de combustão do benzeno:  $2 \text{ C}_6\text{H}_6(\text{l}) + 15 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 12 \text{ CO}_2(\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$ .

13) Um calorímetro a volume constante mostrou que a perda de calor acompanha a combustão de 1,0 mol de moléculas de glicose na reação  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 6 \text{ CO}_2(\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$  é 2559 kJ a 298 K, ou seja,  $\Delta U = -2559 \text{ kJ}$ . Qual é a variação na entalpia para a mesma reação? Se a água formada estivesse em estado líquido, haveria diferença entre  $\Delta U$  e  $\Delta H$ ?

14) (a) Descreva três maneiras pelas quais você poderia aumentar a energia interna de um sistema aberto. (b) Quais desses métodos poderia ser usado para aumentar a energia interna de

um sistema fechado? (c) Qual, se houver, desses métodos você poderia usar para aumentar a energia interna de um sistema isolado?

15) Faça uma distinção entre  $\Delta U$  e  $\Delta H$  para uma reação química. Em que circunstâncias  $\Delta U$  e  $\Delta H$  são iguais?

16) A capacidade calorífica de um certo calorímetro vazio é  $488,1 \text{ J.K}^{-1}$ . Quando  $25,0 \text{ mL}$  de  $\text{NaOH}_{(aq)} 0,700 \text{ M}$  são misturados nesse calorímetro com  $25,00 \text{ mL}$  de  $\text{HCl}_{(aq)} 0,700 \text{ M}$ , ambos inicialmente a  $20,00 \text{ }^\circ\text{C}$ , a temperatura aumentou para  $21,34 \text{ }^\circ\text{C}$ . Calcule a variação de entalpia do sistema. Considerando que a capacidade calorífica específica da solução aquosa é de  $1,00 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ( $4,19 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) e que sua densidade seja  $1,0 \text{ g.mL}^{-1}$ , determine a entalpia de neutralização em  $\text{kJ.mol}^{-1}$  de  $\text{HCl}$ .

17) Considere a reação de formação de formaldeído a partir de hidrogênio e monóxido de carbono:  $\text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_{(g)}$   $\Delta H^\circ = +1,96 \text{ kJ}$   $\Delta S^\circ = -109,6 \text{ J/K}$

a) Esta reação pode ocorrer espontaneamente? Justifique.

b) Pela segunda lei da termodinâmica, o que se pode afirmar sobre a variação de entropia das vizinhanças onde esta reação ocorre?

18) Para cada par de substâncias, qual terá a maior entropia específica? Explique o seu raciocínio: (a) Água líquida a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ou gelo a  $-1 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) Polietileno a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ou polietileno a  $8 \text{ }^\circ\text{C}$ , sólidos; (c) Iodo ( $\text{I}_2$ ) ou bromo ( $\text{Br}_2$ ), gasosos a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (d) Metano ( $\text{CH}_4$ ) ou 1-Penteno ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ), líquidos; (e) Diamante ou cobre, sólidos a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

19) A energia interna de um sistema,  $U$ , representa a soma das energias cinéticas e potenciais internas. Se houver, por exemplo, uma combustão em um sistema isolado, o que ocorre com  $U$  e com estas suas parcelas?

20) A água e o gelo estão em equilíbrio a  $0,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ? Use a variação de entropia para determinar se este sistema está em equilíbrio:  $\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ .

Dados:  $\Delta H^\circ_{\text{fusão}} = +6,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\circ_{\text{fusão}} = +22,0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_{\text{vizinhanças}} = -\Delta H/T$ .

21) Calcule a mudança na energia livre molar para o processo de fusão  $\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$  a: (a)  $+10 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  e (c)  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para cada uma das temperaturas, decida se a fusão é espontânea.

Dados:  $\Delta H^\circ_{\text{fusão}} = +6,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\circ_{\text{fusão}} = +22,0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

22) (a) Um processo não espontâneo exotérmico com  $\Delta S$  negativo pode tornar-se espontâneo se a temperatura for aumentada?

(b) Um processo não espontâneo exotérmico com  $\Delta S$  positivo pode tornar-se espontâneo se a temperatura for aumentada?

(c) Por que existem tantas reações exotérmicas espontâneas?

(d) Explique como uma reação endotérmica pode ser espontânea.

23) Calcule a variação de entropia das vizinhanças quando: (a)  $1,0 \text{ mJ}$  é liberado para as vizinhanças a  $2,0 \times 10^{-7} \text{ K}$ ; (b)  $1,0 \text{ J}$ , a energia de uma única batida do coração, é liberada para as vizinhanças a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura normal do corpo humano); (c)  $20 \text{ J}$ , a energia liberada quando  $1,0 \text{ mol}$  de hélio congela a  $3,5 \text{ K}$ , é absorvido pelas vizinhanças; (d)  $120 \text{ J}$  de calor são liberados para as vizinhanças a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (e)  $120 \text{ J}$  de calor são liberados para as vizinhanças a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (f)  $100 \text{ J}$  são absorvidos das vizinhanças a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

24) Explique porque cada uma das seguintes afirmações é falsa: (a) Reações com energias livres de reação negativas ocorrem espontânea e rapidamente; (b) Para cada amostra de um elemento puro independente de seu estado físico, foi definida uma energia livre de formação igual a zero.

25) O ferro metálico pode ser obtido a partir do minério hematita usando carbono como agente redutor da seguinte forma:  $2 \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 3 \text{C}_{(s)} \rightarrow 4 \text{Fe}_{(s)} + 3 \text{CO}_{2(g)}$ . Nas condições padrão a  $28 \text{ K}$  tem-se para esta reação  $\Delta H^\circ = +468 \text{ kJ}$  e  $\Delta S^\circ = +558 \text{ J.K}^{-1}$ . Estime a temperatura mínima necessária para que a formação de ferro metálico seja termodinamicamente favorecida.

26) O que é poder calorífico de um dado combustível? Para um mesmo combustível, aponte as principais diferenças existentes entre o poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI). Na prática industrial, qual é o poder calorífico de interesse? Por quê?

27) A combustão de um dado combustível líquido foi feita com 5% de ar em excesso:

- Com que quantidade está relacionada esta porcentagem de ar em excesso?
- Discuta se a quantidade de 5% de ar em excesso está compatível com o estado físico do combustível. Justifique tomando por base as razões física e química de se efetuar a combustão com ar em excesso.

28) Combustíveis usualmente contém inúmeros compostos. A análise química quantitativa destes compostos é mais difícil que a análise quantitativa elementar. Por este motivo, freqüentemente se utiliza apenas a composição elementar para estimar o poder calorífico, a partir das entalpias de combustão de C a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  e S a  $\text{SO}_2$ , como indicado na apostila. Este cálculo simplificado apresenta um desvio em relação ao cálculo completo, correspondente à entalpia de formação destes compostos a partir de C, H<sub>2</sub> e S. Calcule este desvio para o PCI dos seguintes combustíveis: a)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; b)  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; c)  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; d) Mistura com 12% de  $\text{C}_2\text{H}_2$  e 88%  $\text{C}_2\text{H}_6$  (porcentagens molares); e) parafina ( $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ ); f) acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ); g)  $\text{HCCOH}$ . Dados:

composto	$\Delta H_{\text{formação}}$ (kcal/mol)	composto	$\Delta H_{\text{formação}}$ (kcal/mol)
$\text{C}_2\text{H}_2$	135,33	$\text{CH}_3\text{OH}$	-48,03
$\text{C}_2\text{H}_6$	-20,04	$\text{C}_{36}\text{H}_{74}$	-173,21
$\text{C}_2\text{H}_2$	54,54	$\text{HCCOH}$	18,7

29) Três combustíveis sólidos (Comb. A, Comb. B e Comb. C) apresentam as seguintes composições percentuais por peso:

	%carbono	%hidrogênio	%oxigênio	%nitrogênio	% enxofre	umidade	cinzas
Comb. A	66,0	4,8	0	1,4	3,2	10,8	13,8
Comb. B	66,0	4,8	3,2	2,8	3,2	7,2	12,8
Comb C	69,0	4,8	6,4	0	4,8	10,8	4,2

- Para os combustíveis A e B, calcule as quantidades de oxigênio teórico, ar teórico e ar real necessárias para se ter: combustão incompleta, combustão teoricamente completa e combustão completa na prática usando-se 50% de ar em excesso.
- Calcule o poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) dos três combustíveis utilizando os calores de combustão.
- Os três combustíveis têm os mesmos teores de água ligada (ou combinada). A afirmação é verdadeira? Justifique.
- A queima dos três combustíveis é igualmente prejudicial ao meio ambiente. A afirmação é verdadeira? Justifique.
- Dos três combustíveis, qual apresenta: o maior teor de hidrogênio livre e o menor teor de hidrogênio livre? Justifique.
- Calcule a composição dos fumos secos e dos úmidos resultantes da queima dos combustíveis A e C. Considerar que a combustão dos dois combustíveis tenha sido realizada com 50% de ar em excesso.
- Calcule a composição dos fumos secos e dos úmidos resultantes da queima do combustível A. supondo que a combustão tenha sido realizada com a quantidade estequiométrica de ar.
- Explique o papel exercido por cada um dos elementos que compõem o combustível.
- Qual é a influência das cinzas sobre o poder calorífico inferior dos três combustíveis?

#### DADOS E FÓRMULAS

$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\Delta H = -96,7\text{kcal/mol}$
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H = -68,3\text{kcal/mol}$ (água no estado líquido)
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H = -57,8\text{kcal/mol}$ (água no estado de vapor)
$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	$\Delta H = -72,0\text{kcal/mol}$
$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\Delta H = -67,4\text{kcal/mol}$

