



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
Projeto Pró-Ensino de Química Geral

APOSTILA TERMOQUÍMICA

RESOLUÇÃO DE EXERCÍCIOS

São Mateus/ES

2020

QUESTÃO 1 (exer. 51. Cap. 5, BROWN, 2005, p. 176)

Uma amostra de 2,200 g de quinona ($C_6H_4O_2$) é queimada em uma bomba calorimétrica cuja capacidade calorífica é $7,854 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$. A temperatura do calorímetro aumenta de $23,44^\circ\text{C}$ para $30,57^\circ\text{C}$. Qual é o calor de combustão por grama de quinona? E por mol de quinona?

RESOLUÇÃO QUESTÃO 1

Em geral, a variação da energia interna de um sistema é:

$$dU = dq + dw_{exp}$$

Em que dw_{exp} é o trabalho de expansão e dq o calor transferido. Um sistema mantido à volume constante não efetua trabalho de expansão, de forma que $dw_{exp} = 0$. (ATKINS, PAULA; 2012, p.44). Assim:

$$dU = dq$$

Consideraremos o nosso sistema como a reação química. Nesse caso,

$$dq = q_{reação} + q_{bomba}$$

Sendo assim, ao medir a energia fornecida a um sistema a volume constante como calor ($q > 0$), ou cedida por um sistema a volume constante como calor ($q < 0$), estamos realmente medindo a variação de energia interna (ATKINS; PAULA, 2012, p. 44).

O dispositivo mais comum para medir ΔU é a bomba calorimétrica adiabática. O processo que desejamos estudar – por exemplo, uma reação química – é disparado no interior de um vaso a volume constante, a “bomba”. Essa bomba opera mergulhada num banho-maria, com agitação conveniente, e o conjunto global é o calorímetro. O calorímetro, por sua vez, trabalha mergulhado num banho externo e as temperaturas dos dois banhos são permanentemente acompanhadas e mantidas iguais. Desta forma, não há perda nem ganho do calorímetro para as vizinhanças, e assim o calorímetro opera adiabaticamente (ATKINS, PAULA, 2012, p. 44).

Como a variação de temperatura observada no calorímetro é proporcional ao calor liberado ou absorvido pela reação, podemos determinar q a partir de ΔT através da capacidade calorífica da bomba e, ainda, calcular o valor de ΔU . Pela 1ª lei da termodinâmica (lei da conservação da energia), todo o calor da reação será absorvido pelo calorímetro.

CAPACIDADE CALORÍFICA A VOLUME CONSTANTE

A capacidade calorífica de um objeto *determina a mudança de temperatura produzida por uma dada quantidade de calor* (ATKINS; JONES, 2006, p. 310).

Ela é representada pela razão entre o calor fornecido e a variação de temperatura provocada:

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

Para maiores informações, você poderá acessar a [Apostila de Termoquímica](#) disponível no site do [Projeto de Ensino – Química Geral](#).

A capacidade calorífica (C) da bomba calorimétrica é de $7,854 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$, ou seja, para aumentar 1°C na sua temperatura precisa de $7,854 \text{ kJ}$.

A reação estudada é uma combustão. Subentende-se que é uma reação exotérmica (que libera

calor e tenha sinal de ΔH negativo).

Dentro da bomba, foi queimada 2,200 g de quinona, havendo um aumento da temperatura de:

$$\Delta T = T_f - T_i$$

$$\Delta T = 30,57^\circ\text{C} - 23,44^\circ\text{C} = 7,13^\circ\text{C}$$

Assim como $\Delta T > 0$, a reação liberou calor para aquecer o calorímetro.

Como o calor foi estudado a volume constante:

$$q = \Delta U$$

Como não ocorre transferência de trabalho:

$$q = \Delta H$$

Assim, a energia fornecida para toda amostra pela combustão da quinona foi de:

$$q = C \times \Delta T$$

$$q = 7,854 \frac{\text{kJ}}{^\circ\text{C}} \times 7,13^\circ\text{C} = 56 \text{ kJ}$$

Como o calor está sendo cedido pelo o sistema, adquire sinal negativo. Logo:

$$q = -56 \text{ kJ}$$

E como $q = \Delta H$, então:

$$\Delta H = -56 \text{ kJ}$$

Dividindo esse valor pela massa da amostra, calculamos o calor por grama de quinona:

$$q' = \frac{-56 \text{ kJ}}{2,200 \text{ g}} = -25,5 \text{ kJ/g}$$

$$\Delta H' = -25,5 \text{ kJ/g}$$

Para calcularmos o calor por mol de quinona, precisamos, primeiramente, fazer a transformação entre massa e número de mols, para depois calcularmos q por n .

$$\text{Número de mols} = \frac{\text{massa da amostra}}{\text{massa molecular}} \therefore n = \frac{m}{MM}$$

Para a quinona: $MM = 108 \text{ g/mol}$;

$$n = \frac{2,200 \text{ g}}{108 \text{ g/mol}} = 0,02 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$$

$$q'' = \frac{-56 \text{ kJ}}{0,02 \text{ mol}} = -2749,1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H'' = -2749,1 \text{ kJ/mol}$$

Também pode ser obtido multiplicando-se os valores da massa molar da quinona pelo calor por grama:

$$q'' = -25,5 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \times 108 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = -2749 \text{ kJ/mol}$$

O calor de combustão por grama de quinona é de 25,45 kJ/g e o calor por mol é de 2749,1 kJ/mol.

QUESTÃO 2 (exer. 21. Cap. 6, ATKINS, 2006, p. 340)

Calcule o trabalho em cada um dos seguintes processos, começando com uma amostra de gás em um sistema com pistão com $T = 305 \text{ K}$, $P = 1,79 \text{ atm}$ e $V = 4,29 \text{ L}$.

- Expansão irreversível contra a pressão externa constante de $1,0 \text{ atm}$, até o volume final de $6,52 \text{ L}$.
- Expansão reversível isotérmica até o volume final $6,52 \text{ L}$.

RESOLUÇÃO QUESTÃO 2

A expansão de um sistema significa que seu volume final será maior que o volume inicial (ΔV positivo), logo o sistema produz trabalho (realiza trabalho na vizinhança).

Estuda-se duas formas de transferir trabalho para a vizinhança:

- Reversível: a expansão ocorre por etapas infinitesimais. Na expansão reversível, a pressão externa se iguala a pressão interna do gás, e indica o trabalho máximo. O gás se comporta como um gás ideal.
- Irreversível: não são válidas as condições de reversibilidade e se trata de um trabalho com perdas. Sendo assim, não é máximo e a pressão interna é maior do que a pressão externa. Observe que quanto menor a pressão externa, menos trabalho será realizado sobre a vizinhança. Pode-se concluir que, quando a pressão externa for zero, não será produzido trabalho. Esse processo é caracterizado como expansão livre.

É importante ressaltar que o sinal negativo da fórmula indica, entre outras coisas, que o sistema está perdendo energia na forma de trabalho.

EXPANSÃO IRREVERSÍVEL ISOBÁRICA

A expansão irreversível a pressão constante provoca uma variação de volume do sistema, que, por sua vez, implica uma realização de trabalho. A expressão matemática que representa esse processo é:

$$w = -P_{ext}\Delta V$$

Para maiores informações, você poderá acessar a [Apostila de Termodinâmica](#) disponível no site do [Projeto de Ensino – Química Geral](#).

- Utilizando a equação da expansão irreversível contra uma pressão externa constante, vamos primeiramente fazer a conversão de unidades para que o trabalho já seja calculado em joules. Lembrando que $J = \text{Pa} \cdot \text{m}^3$.

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$w = -101325 \text{ Pa} \times (6,52 - 4,29) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = -226 \text{ J}$$

O trabalho de expansão irreversível foi de -226 J .

b)

EXPANSÃO REVERSÍVEL ISOTÉRMICA

Um processo reversível é um processo que pode ser invertido pela variação infinitesimal de uma variável. No caso da expansão isotérmica reversível de um gás ideal, o trabalho é calculado por: (ATKINS, JONES; 2006, p. 308)

$$w = -nRT \ln \frac{V_{final}}{V_{inicial}}$$

Para maiores informações, você poderá acessar a [Apostila de Termoquímica](#) disponível no site do [Projeto de Ensino – Química Geral](#).

O trabalho reversível será calculado pela equação:

$$w = -nRT \ln \frac{V_{final}}{V_{inicial}}$$

Considerando que o gás da amostra tenha comportamento ideal, podemos calcular o número de mols (n) através da lei dos gases ideais, usando os dados do enunciado:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(1,79 \text{ atm}) \times (4,29 \text{ L})}{\left(0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \times (305 \text{ K})} = 0,307 \text{ mol}$$

Inserindo os dados na equação do trabalho:

$$w = -0,307 \text{ mol} \times \left(8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \times (305 \text{ K}) \times \ln \frac{6,52 \text{ L}}{4,29 \text{ L}} = -326 \text{ J}$$

O trabalho de expansão reversível foi de - 326 J.

CONSTANTE UNIVERSAL DOS GASES (R)

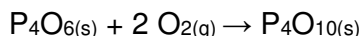
A constante R é chamada de constante universal dos gases e tem o mesmo valor tabelado para todos os gases (ATKINS, JONES; 2006, p. 243). Note que usamos valores diferentes de R para cada cálculo. Isso se dá por causa das unidades de medida das demais variáveis de cada equação. Por via de regra, utilizamos o valor de R que acompanhe as unidade de medida do volume e da pressão. O valor de R mais utilizado nos cálculos envolvendo gases é $0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

QUESTÃO 3 (exer. 59. Cap. 5, BROWN, 2005, p. 177)

Dadas as seguintes reações:



Calcule a variação de entalpia para a reação:



RESOLUÇÃO QUESTÃO 3

A variação de entalpia pode ser determinada através da lei de Hess. A lei de Hess é uma proposta para o cálculo de uma dada reação de forma indireta a partir das variações de entalpias de outras reações que podem ser medidas.

A base termodinâmica para a lei de Hess é as propriedades da entalpia:

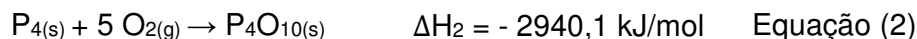
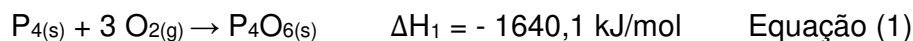
- É uma função de estado (independe do caminho);
- É uma propriedade extensiva (é proporcional à massa).

LEI DE HESS

A entalpia padrão de uma reação global é igual à soma das entalpias-padrão de reações individuais em que a reação global possa ser dividida (ATKINS; PAULA, 2012, p. 57).

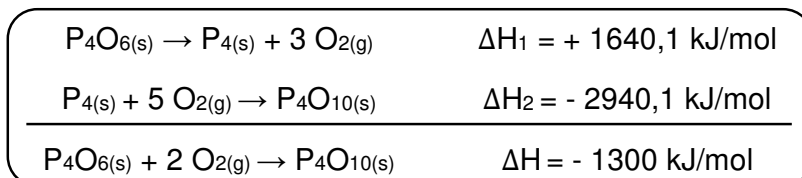
Para maiores informações, você poderá acessar a [Apostila de Termoquímica](#) disponível no site do [Projeto de Ensino – Química Geral](#).

Considerando:



Precisamos manipular as duas equações fornecidas para que, quando somadas, elas forneçam a equação global. A equação global tem $\text{P}_4\text{O}_6(\text{s})$ como reagente e $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s})$ como produto. Por isso, invertemos a equação (1) e mantemos a equação (2). Lembrando que **tudo que será feito à equação, também deve ser feito ao valor de ΔH** , então também devemos inverter o sinal do ΔH da equação (1).

Ordenando as duas equações com as modificações para que elas possam ser somadas:



Ao somarmos as duas equações, $\text{O}_{2(\text{g})}$ aparece como produto e reagente. Sendo assim, ajustamos o valor do coeficiente estequiométrico para atingir a equação global. Da mesma forma, $\text{P}_{4(\text{s})}$ é eliminado dos dois lados da equação. Logo, *a variação de entalpia para a reação fornecida é de -1300 kJ/mol.*

QUESTÃO 4 (exer.17. Cap. 7, ATKINS, 2006, p. 378)

A entropia de vaporização do benzeno é aproximadamente 85 J/K.mol.

- Estime a entalpia de vaporização do benzeno no ponto de ebulição normal, 80°C.
- Qual a variação de entropia da vizinhança quando 10 g de benzeno, C₆H₆, vaporizam no ponto de ebulição normal?

RESOLUÇÃO QUESTÃO 4

ENTROPIA

A entropia (S) é uma medida de *desordem do sistema*. A temperaturas constantes, a variação de entropia do sistema pode ser calculada pela razão entre o calor e a temperatura absoluta (K):

$$\Delta_{vap}S^{\circ} = \frac{q}{T}$$

Para maiores informações, você poderá acessar a [Apostila de Termoquímica](#) disponível no site do [Projeto de Ensino – Química Geral](#).

- O calor transferido ao sistema (q) pode ser representado através da variação de entalpia na mesma temperatura. Logo:

$$\Delta_{vap}S^{\circ} = \frac{\Delta_{vap}H^{\circ}}{T} \therefore \Delta_{vap}H^{\circ} = T \times \Delta_{vap}S^{\circ}$$

A vaporização ocorrendo na temperatura de ebulição é denominada de ebulição de modo contínuo e mais rápida do que na evaporação, que ocorre à temperatura ambiente e de forma mais lenta (a calefação é uma transição brusca).

Como queremos saber a entalpia de vaporização, usamos o valor da temperatura do ponto de ebulição fornecido no enunciado. Fazendo a transformação de °C para Kelvin:

$$T (K) = 80^{\circ}C + 273 = 353 K$$

Agora, podemos inserir os dados na fórmula da entropia e calcular o valor da entalpia:

$$\Delta_{vap}H^{\circ} = 353 K \times 85 \frac{J}{K \cdot mol} = 30005 J/mol$$

Como sabemos, a evaporação é um processo endotérmico, ou seja, absorve calor: $\Delta_{vap}H^{\circ} > 0$.

A entalpia de vaporização do benzeno é, aproximadamente, +30 kJ/mol.

- O calor transferido à vizinhança é de igual módulo ao calor liberado pelo sistema (nesse caso, o benzeno), mas, com sinais trocados:

$$\Delta_{sis}H^{\circ} = - \Delta_{viz}H^{\circ}$$

Sendo assim, a entropia da vizinhança será:

$$\Delta_{viz}S^{\circ} = \frac{-\Delta_{viz}H^{\circ}}{T}$$

Determinamos na alternativa anterior que $\Delta H_{sis} = + 30005 \text{ J/mol}$, então, $\Delta H_{viz} = - 30005 \text{ J/mol}$. Aplicando os valores na equação acima, calculamos a entropia para toda a vizinhança a partir da entalpia de transição de fase:

$$\Delta_{vap}S^{\circ} = \frac{- 30005 \text{ J/mol}}{353 \text{ K}} = - 85 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

Entretanto, queremos analisar a entropia referente a 10 g de amostra, que é o equivalente a todo o sistema. Fazendo a transformação entre massa e número de mols:

$$\text{Número de mols} = \frac{\text{massa da amostra}}{\text{massa molecular}} \therefore n = \frac{m}{MM}$$

Para o benzeno: $MM = 78 \text{ g/mol}$

$$n = \frac{10 \text{ g}}{78 \text{ g/mol}} = 0,128 \text{ mol } C_6H_6$$

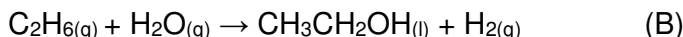
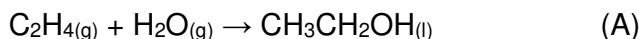
Fazendo a multiplicação para calcular a entropia:

$$\Delta_{viz}S^{\circ} = - 85 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \times 0,128 \text{ mol} = - 10,88 \text{ J/K}$$

A variação de entropia da vizinhança quando 10 g de C_6H_6 entra em ebulição é de -10,88 J/K.

QUESTÃO 5 (exer.61. Cap. 7, ATKINS, 2006, p. 380 - adaptada)

Um cientista propôs as duas reações seguintes para produzir etanol, um combustível líquido:



A reação B será preferida se for espontânea, porque $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ é um insumo mais barato do que $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$. Imagine condições de estado padrão e determine se as reações são termodinamicamente espontâneas. Utilize os dados da tabela 1.

Tabela 1 – Energia livre de Gibbs

| Composto | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})$ | $\text{H}_2(\text{g})$ |
|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---|------------------------|
| $\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol) | +68,15 | -228,57 | -32,82 | -174,78 | 0 |

Fonte: ATKINS, 2006

RESOLUÇÃO QUESTÃO 5

ESPONTANEIDADE DA REAÇÃO

A função termodinâmica usada como critério de espontaneidade para uma reação química é a energia livre de Gibbs, $\Delta_r G^\circ$. Se $\Delta_r G^\circ < 0$, então a reação é espontânea (ATKINS; JONES, 2006, p. 371).

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu \Delta_f G^\circ(\text{produtos}) - \sum \nu \Delta_f G^\circ(\text{reagentes})$$

Para maiores informações, você poderá acessar a [Apostila de Termoquímica](#) disponível no site do [Projeto de Ensino – Química Geral](#).

Para determinarmos a espontaneidade de cada reação, utilizaremos a relação acima para calcularmos o $\Delta_r G^\circ$.

✓ Para a equação (A):

$$\Delta_r G^\circ(\text{A}) = \Delta_f G^\circ(\text{produto}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})) - \left[\Delta_f G^\circ(\text{reagente}, \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})) \right]$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{A}) = -174,78 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left[+68,15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \left(-228,57 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right] = -14,4 \text{ kJ/mol}$$

Como $\Delta_r G^\circ(\text{A}) < 0$, a reação A é espontânea.

✓ Para a equação (B):

$$\Delta_r G^\circ(\text{B}) = \left[\Delta_f G^\circ(\text{produto}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g})) \right] - \left[\Delta_f G^\circ(\text{reagente}, \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})) \right]$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{B}) = \left[-174,78 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 0 \right] - \left[-32,82 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \left(-228,57 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right] = +86,6 \text{ kJ/mol}$$

Como $\Delta_r G^\circ(\text{B}) > 0$, a reação B não é espontânea.

Analisando a variação da energia livre de Gibbs, podemos afirmar que a reação **A é espontânea**, enquanto **a reação B é não espontânea**.

FICOU COM ALGUMA DÚVIDA?

Acesse o [Fórum de Química Geral!](#)

O Fórum de Dúvidas de Química Geral é um espaço feito para que os estudantes tirem dúvidas com os monitores do projeto – é *online e de fácil acesso!*

REFERÊNCIAS

ATKINS, Peter W.; JONES, Loretta. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

ATKINS, Peter W.; PAULA, Julio. **Físico-química**. Vol. 1. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

BROWN, Theodore; LEMAY, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. **Química: a ciência central**. 9 ed. São Paulo: Prentice-Hall, 2005.