

# Lista - Espontaneidade

Luiz Claudio



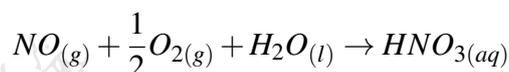


## 1 Problemas

**Problema 1.** Sabendo que um processo, que acontece a  $227^{\circ}\text{C}$ , tem  $\Delta H = 120\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta S = 230\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Qual o valor de  $\Delta G$  desse processo?

- a)  $5\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
- b)  $50\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
- c)  $500\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
- d)  $5.000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
- e)  $50.000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

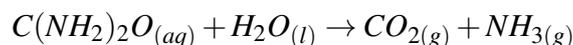
**Problema 2.** Uma das grandes preocupações ambientais que enfrentamos é a chuva ácida. esse problema é fortalecido pela emissão de óxidos de enxofre e de nitrogênio, que ao reagirem com a água na atmosfera formam ácidos. O óxido nitroso é um deles, que segue a seguinte reação;



Sabendo que os valores da energia de gibbs padrão dos compostos são:  $\Delta G_{\text{NO}}^{\circ} = +86,55\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{\text{O}_2}^{\circ} = 0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = -237,13\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta G_{\text{HNO}_3}^{\circ} = -111,25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . O valor do  $\Delta G$  da reação é;

- a)  $-434,93\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- b)  $212,43\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- c)  $-212,43\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- d)  $39,33\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- e)  $-35,96\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Problema 3.** Sabendo que a decomposição da ureia ocorre de acordo com a seguinte reação não balanceada;

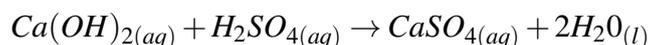


Se o  $\Delta G$  da reação vale  $-109,52\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , qual o  $\Delta G$  da ureia?

Dados:  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = -237,13\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta G_{\text{CO}_2} = -394,36\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta G_{\text{NH}_3} = -16,45\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- a)  $-80,61\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- b)  $64,16\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- c)  $56,72\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- d)  $-64,16\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- e)  $80,61\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Problema 4.** Considere a reação de neutralização do dióxido de cálcio com o ácido sulfúrico;



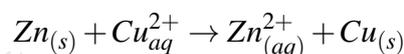


Sabendo que os valores de energia de gibbs padrão dos reagentes e produtos são:

$\Delta G_{Ca(OH)_2(aq)} = -868,06 kJ.mol^{-1}$ ;  $\Delta G_{H_2SO_4(aq)} = -744,53 kJ.mol^{-1}$ ;  $\Delta G_{CaSO_4(aq)} = -1298,10 kJ.mol^{-1}$ ;  
 $\Delta G_{H_2O(l)} = -237,13 kJ.mol^{-1}$ . Calcule e assinale o valor da variação da energia livre de gibbs da reação;

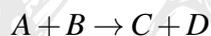
- a)  $-159,75 kJ.mol^{-1}$
- b)  $-79,87 kJ.mol^{-1}$
- c)  $39,94 kJ.mol^{-1}$
- d)  $79,87 kJ.mol^{-1}$
- e)  $159,75 kJ.mol^{-1}$

**Problema 5.** Uma pilha funciona por meio de reações de oxiredução que ocorrem dentro dela. Essas reações causam deslocamento de elétrons (cargas negativas) que produzem um trabalho elétrico. Um exemplo de pilha de cobre-lítio, que tem a seguinte reação geral;



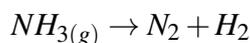
Sabe-se que o  $\Delta H_R^\circ = -212,55 kJ.mol^{-1}$ ,  $\Delta S_R^\circ = -20,98 J.K^{-1}.mol^{-1}$  e que a reação ocorre á 298 K. Considerando que nesse sistema o único trabalho não expansivo que ocorre é o trabalho elétrico, calcule o valor do trabalho elétrico máximo realizado pela pilha.

**Problema 6.** Considere uma reação química;



Sabendo que o valor da variação da entropia de tal reação é negativo, explique, com uma justificativa válida, se um aumento da temperatura na qual a reação acontece seria favorável ou desfavorável para a espontaneidade da reação.

**Problema 7.** A decomposição da amônia não é uma reação espontânea à temperatura ambiente, entretanto sob altas temperaturas tal reação se torna espontânea. Sabendo que a decomposição da amônia pode ser representada pela seguinte reação não balanceada;



Se  $\Delta H_R = 92,22 kJ.mol^{-1}$  e  $\Delta S_R = 198,74 J.mol^{-1}.K^{-1}$ , descubra e assinale a temperatura mínima para que a reação de decomposição da amônia é espontânea.

- a)  $151^\circ C$
- b)  $161^\circ C$
- c)  $171^\circ C$
- d)  $181^\circ C$
- e)  $191^\circ C$

**Problema 8.** Qual a propriedade mais relevante para a espontaneidade de uma reação, a variação da entropia ou a variação da entalpia?



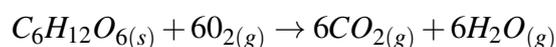
**Problema 9. (Peter Atkins- edição 7- Questão 4.63)** Combustíveis à base de petróleo contribuem para as mudanças climáticas, e combustíveis alternativos estão sendo muito procurados. Três compostos que poderiam ser produzidos biologicamente e usados como combustíveis são metano,  $CH_4$ , produzido pela digestão anaeróbica de esgotos, dimetil-éter,  $H_3C - O - CH_3$ , um gás produzido a partir de metanol, e etanol,  $CH_3CH_2OH$ , um líquido obtido na fermentação de açúcares.

- Desenhe a estrutura de Lewis de cada composto.
- Use entalpias de ligação (e, para o etanol, sua entalpia de vaporização) para calcular a entalpia de combustão de cada combustível, supondo que eles queimem para produzir gás  $CO_2$  e vapor de água. Explique as diferenças.
- Use os valores das entalpias de combustão de compostos orgânicos do Apêndice 2A para comparar metano e etanol com octano, um constituinte importante da gasolina, como combustíveis calculando a entalpia específica (o calor produzido por grama) de cada combustível. Com base nessa informação, qual deles você escolheria como combustível?
- Que volume de gás metano em 10,00 atm e 298 K você precisaria queimar em pressão constante para produzir a mesma quantidade de calor obtida de 10,00 L de octano (a densidade do octano é  $0,70 \text{ gmL}^{-1}$ )?
- Um problema dos combustíveis que contêm carbono é que eles produzem dióxido de carbono quando queimam, logo, uma preocupação que poderia determinar a escolha do combustível é o calor por mol de  $CO_2$  produzido. Calcule esta quantidade para metano, etanol e octano. Que processo produz mais dióxido de carbono na atmosfera por quilojoule gerado?

**Problema 10. (Peter Atkins- edição 7- Questão 4.64)** As bolsas de ar (air bags) dos veículos protegem os passageiros com uma reação química que gera gás rapidamente. A reação tem de ser espontânea e explosivamente rápida. Uma reação comumente usada é a decomposição da azida de sódio,  $NaN_3$ , a gás nitrogênio e ao metal sódio.

- Escreva a equação química balanceada da reação usando o menor número possível de coeficientes inteiros.
- Estipule o sinal da variação de entropia desta reação sem fazer cálculos. Explique seu raciocínio.
- Determine o número de oxidação do nitrogênio no íon azida e no gás nitrogênio. O nitrogênio é oxidado ou reduzido na reação?
- Use os dados do Apêndice 2A e o fato de que, para a azida de sódio,  $S_m^\circ = 96,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  para calcular  $\Delta S^\circ$  em 298 K para a decomposição da azida de sódio.
- Use seu resultado da parte (d) e o fato de que, para a azida de sódio,  $\Delta H_f = +21,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , para calcular  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta G^\circ$  em 298 K para a decomposição da azida de sódio.
- A reação é espontânea em 298 K e pressão constante de 1 bar?
- A reação pode ficar não espontânea (na pressão constante de 1 bar) se a temperatura se alterar? Se for o caso, a temperatura deve subir ou descer?

**Problema 11.** Considere a reação de combustão da glicose;





Sabendo que:  $\Delta U^\circ = -2559 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ;  $S^\circ_{\text{glicose}} = 212 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $S^\circ_{\text{O}_2(\text{g})} = 205,14 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $S^\circ_{\text{CO}_2(\text{g})} = 213,74 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  e  $S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = 188,83 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . Assinale o valor da variação da energia livre de gibbs da reação quando ela acontece sob temperatura ambiente.

- a)  $2544,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- b)  $2833,96 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- c)  $-2748,53 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- d)  $-2833,96 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- e)  $-2544,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Problema 12.** Uma reação química tem  $\Delta U^\circ = 120 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $\Delta S^\circ = 40 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  sob a temperatura de 400K. Sabendo disso, calcule e assinale o valor da energia livre de Helmholtz.

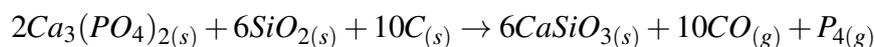
- a)  $104 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- b)  $96 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- c)  $113 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- d)  $129 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- e)  $108 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Problema 13.** Considere a equação de decomposição da água oxigenada à 300 K;



Sabendo que o valor a variação da energia livre de gibbs dessa equação vale  $-233,56 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , calcule o valor da energia livre de helmholtz.

**Problema 14.** Uma das formas de se produzir fósforo branco é por meio do fosfato de cálcio e do dióxido de silício em um forno à 1300°C por meio da seguinte reação;



Sabendo que, para 25°C,  $\Delta H^\circ = 5346,19 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $\Delta S^\circ = 4383,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ , assinale o valor da energia livre de Helmholtz. Considere que  $\Delta S$  e  $\Delta H$  não variam com a temperatura.

- a)  $-1621,45 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- b)  $-1510,39 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- c)  $-1428,45 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- d)  $-1692,93 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- e)  $-1549,71 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Problema 15.** Sabendo que um reação tem  $\Delta H = 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $\Delta S = 20 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . Se essa reação ocorre na temperatura de 177°C. Qual o valor de  $\Delta G$  de tal reação?



## 2 Gabarito

**Problema 1.** d), Para calcular o  $\Delta G$  podemos utilizar a seguinte fórmula;

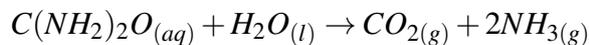
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 120 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 230 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (227 + 273) \text{K} \cdot \frac{1 \text{kJ}}{1000 \text{J}} = 5 \text{kJ} = 5000 \text{J}$$

**Problema 2.** d), Para calcular o  $\Delta G$ , podemos utilizar a seguinte fórmula:  $\Delta G = \sum \Delta G_{\text{produtos}} - \sum \Delta G_{\text{reagentes}}$ , logo;

$$\Delta G = \Delta G_{\text{HNO}_3} - \frac{1}{2} \Delta G_{\text{O}_2} - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{NO}}$$

$$\Delta G = [-111,25 - \frac{1}{2} \cdot 0 - (-237,13) - 86,55] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 39,33 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Problema 3.** a), Inicialmente balanceando a reação;



Agora podemos calcular o  $\Delta G$  da reação por meio da seguinte reação;

$$\Delta G = 2\Delta G_{\text{NH}_3} + \Delta G_{\text{CO}_2} - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O}}$$

$$\Delta G_{\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O}} = [109,53 - 2 \cdot 16,45 - 394,36 + 237,13] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -80,61 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Problema 4.** a), Podemos calcular o  $\Delta G$  por meio da equação;

$$\Delta G_R = 2\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta G_{\text{CaSO}_4} - \Delta G_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \Delta G_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$$

$$\Delta G_R = 2 \cdot (-237,13) + (-1298,10) - (-744,53) - (-868,06) = -159,77 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Problema 5.** Como o  $\Delta G$  representa o trabalho máximo não expansivo do sistema e no sistema o único trabalho não expansivo que ocorre é o trabalho elétrico produzido pela pilha. Logo o trabalho elétrico máximo será igual ao  $\Delta G$ . Assim, calculando o  $\Delta G$ ;

$$W_{\text{ele}} = \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -212,55 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{K} \cdot (-20,98 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{kJ}}{1000 \text{J}}$$

$$W_{\text{ele}} = -206,30 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Problema 6.** Analizando a fórmula:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ , como o  $\Delta S < 0$ , então o termo  $-T \cdot \Delta S > 0$ , assim, fazendo um pequeno sistema de desigualdades;

Considere que  $T_1$  é maior que  $T_2$ , logo;

$$-\Delta S \cdot T_1 < -\Delta S \cdot T_2$$

Somando  $\Delta H$  em ambos os lados da desigualdade;

$$\Delta H - T_1 \cdot \Delta S < \Delta H - T_2 \cdot \Delta S$$

Ou seja;

$$\Delta G_1 < \Delta G_2$$

Assim, para um sistema de variação de entropia negativa, quanto maior a temperatura, maior o  $\Delta G$ , assim menor é a espontaneidade da reação. Dessa forma, tal aumento de temperatura é desfavorável para a espontaneidade da reação.



**Problema 7.** Sabemos que para uma reação ser espontânea seu  $\Delta G$  deve ser menor que 0, logo;

$$\Delta G < 0$$

$$\Delta H - T \cdot \Delta S < 0 \Rightarrow T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

$$T > \frac{92,22 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{198,74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \Rightarrow T > 464 \text{ K} = 191^\circ \text{C}$$

**Problema 8.** Sabemos que os valores de  $\Delta H$  são sempre dados na unidade de  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , enquanto os dados de  $\Delta S$  são dados em  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , dessa forma, como a entalpia é dada em uma unidade 1000 vezes maior que a da entropia, a variação de entalpia acaba sendo mais relevante para a determinação da espontaneidade de uma reação

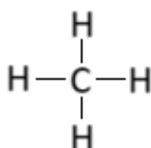
**Problema 9.** Solução;

TABELA 4E.3 Entalpias de ligação médias			
Ligação	$\Delta H_B / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Ligação	$\Delta H_B / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
C—H	412	C—I	238
C—C	348	N—H	388
C=C	612	N—N	163
C $\cdots$ C*	518	N=N	409
C $\equiv$ C	837	N—O	210.
C—O	360	N=O	630.
C=O	743	N—F	270.
C—N	305	N—Cl	200.
C—F	484	O—H	463
C—Cl	338	O—O	157
C—Br	276		

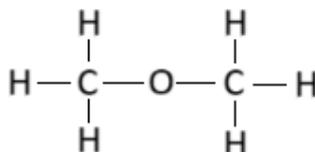
\*No benzeno

a) Solução;

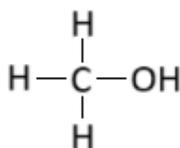
Metano (CH<sub>4</sub>)



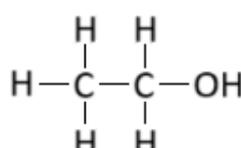
Dimetil-éter (CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>)



Metanol (CH<sub>3</sub>OH)



Etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)



b)

Substância	Massa molar $M/(g \cdot mol^{-1})$	Entalpia de combustão $\Delta H_c^\circ / (kJ \cdot mol^{-1})$	Entalpia de formação $\Delta H_f^\circ / (kJ \cdot mol^{-1})$	Energia livre de Gibbs de formação $\Delta G_f^\circ / (kJ \cdot mol^{-1})$	Capacidade calorífica molar $C_{p,m} / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	Energia molar $S_m^\circ / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$
<b>Hidrocarbonetos</b>						
CH <sub>4</sub> (g), metano	16,04	-890	-74,81	-50,72	35,69	186,26
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g), etino (acetileno)	26,04	-1300	+226,73	+209,20	43,93	200,94
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g), eteno (etileno)	28,05	-1411	+52,26	+68,15	43,56	219,56
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g), etano	30,07	-1560	-84,68	-32,82	52,63	229,60
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (g), propeno (propileno)	42,08	-2058	+20,42	+62,78	63,89	266,6
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (g), ciclo-propano	42,08	-2091	+53,30	+104,45	55,94	237,4
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g), propano	44,09	-2220	-103,85	-23,49	73,5	270,2
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g), butano	58,12	-2878	-126,15	-17,03	97,45	310,1
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (g), pentano	72,14	-3537	-146,44	-8,20	120,2	349
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l), benzeno	78,11	-3268	+49,0	+124,3	136,1	173,3
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	78,11	-3302	+82,9	+129,72	81,67	269,31
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (l), ciclo-hexano	84,15	-3920	-156,4	+26,7	156,5	204,4
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (g)	84,15	-3953	—	—	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l), tolueno	92,13	-3910	+12,0	+113,8	—	221,0
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (g)	92,13	-3953	+50,0	+122,0	103,6	320,7
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (l), octano	114,22	-5471	-249,9	+6,4	—	358

i) Combustão do metano:



$$\Delta H_c^\circ = (4 \cdot 412) + (2 \cdot 496) + (2 \cdot -743) + (4 \cdot -463) = -698 kJ/mol$$

ii) Combustão do Éter :

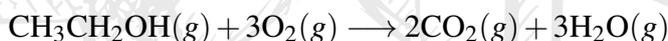


$$\Delta H_c^\circ = (2 \cdot 360) + (6 \cdot 412) + (3 \cdot 496) + (4 \cdot -743) + (6 \cdot -463) = -1070 kJ/mol$$

iii) Evaporação e combustão do Etanol:



$$\Delta H_{vap}^\circ = +43,5 kJ/mol$$



$$\Delta H_c^\circ = (360) + (348) + (5 \cdot 412) + (3 \cdot 496) + (4 \cdot -743) + (6 \cdot -463) = -1070 kJ/mol$$

• Somando as duas, chegamos à  $\Delta H_c$  do EtOH(l):

$$43,5 - 1031 = 988 kJ/mol$$

• Conclusão: A combustão do dimetil-éter libera maior quantidade de calor

Substância	Massa molar $M/(g \cdot mol^{-1})$	combustão $\Delta H_c^\circ / (kJ \cdot mol^{-1})$	formação $\Delta H_f^\circ / (kJ \cdot mol^{-1})$	de Gibbs de formação $\Delta G_f^\circ / (kJ \cdot mol^{-1})$	calorífica molar $C_{p,m} / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$
<b>Ácidos carboxílicos</b>					
HCOOH(l), ácido fórmico	46,02	-255	-424,72	-361,35	99,04
CH <sub>3</sub> COOH(l), ácido acético	60,05	-875	-484,5	-389,9	124,3
CH <sub>3</sub> COOH(aq)	60,05	—	-485,76	-396,46	—
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq)	59,04	—	-486,0	-396,30	—
(COOH) <sub>2</sub> (s), ácido oxálico	90,04	-254	-827,2	-697,9	117
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH(s), ácido benzoico	122,12	-3227	-385,1	-245,3	146,8
<b>Açúcares</b>					
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s), glicose	180,15	-2808	-1268	-910	—
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (aq)	180,15	—	—	-917	—
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s), frutose	180,15	-2810	-1266	—	—
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (s), sacarose	342,29	-5645	-2222	-1545	—
<b>Álcoois e fenóis</b>					
CH <sub>3</sub> OH(l), metanol	32,04	-726	-238,86	-166,27	81,6
CH <sub>3</sub> OH(g)	32,04	-764	-200,66	-161,96	43,89
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l), etanol	46,07	-1368	-277,69	-174,78	111,46
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(g)	46,07	-1409	-235,10	-168,49	65,44
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH(s), fenol	94,11	-3054	-164,6	-50,42	—



$$\frac{-890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{16.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = -55.6 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\frac{-1368 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{46,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = -29,73 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\frac{-5471 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{114,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = -47,96 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$

c)

- Conclusão: O metano, pois ele libera maior quantidade de calor por grama

d)

i) Energia liberada pela queima de 10L de octano:

$$m = d \cdot v$$

$$10\,000 \text{ mL} \cdot 0,7 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = 7000\text{g}$$

- Utilizando a entalpia específica do octano encontrada no item anterior:

$$(-47,96 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 7000 \text{ g} = -335720 \text{ kJ/mol}$$

ii) Utilizemos a entalpia específica do metano e encontremos a massa necessária do mesmo:

$$\frac{-335720 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{-55,6 \text{ kJ/mol} \cdot \text{g}^{-1}} = 6038,13\text{g}$$

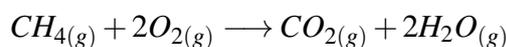
- Adaptamos a equação de Clapeyron substituindo n por  $\frac{\text{massa}}{\text{massa molar}}$

$$V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \cdot \frac{1}{P}$$

$$V = \frac{6038,13\text{g}}{16} \cdot 0,082 \cdot 298 \cdot \frac{1}{10} = 922,17\text{L}$$

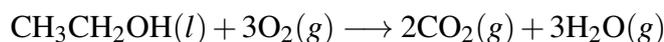
e)

i) Combustão do metano:



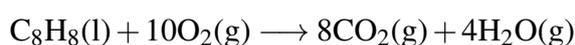
$$\frac{\Delta H_c^\circ}{n\text{CO}_2} = \frac{-890 \text{ kJ/mol}}{1}$$

ii) Combustão do Etanol:



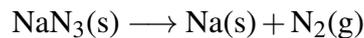
$$\frac{\Delta H_c^\circ}{n\text{CO}_2} = \frac{-1368 \text{ kJ/mol}}{2} = 684 \text{ kJ/mol CO}_2$$

iii) Octano Líquido:





**Problema 10. a)**



b) O aumento do número de mols de um gás implica em um aumento de entropia. Portanto, haja vista, que não há nenhum produto com grande  $S^\circ$ , haverá, quase que apresentará  $\Delta S > 0$

c) O nitrogênio saiu de nox médio  $-\frac{1}{3}$  para nox 0, sendo, assim, oxidado

d)  $\Delta S_m^\circ(\text{Na}) = 51,21 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$   $\Delta S_m^\circ(\text{N}_2) = 191,61 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$   $\Delta S_m^\circ(\text{NaN}_3) = 96,9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

$$\Delta S_r^\circ = 191,61 + 51,21 - 96,9 = 145,92 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

e)  $\Delta H_f^\circ(\text{NaN}_3) = +21,7 \text{ kJ}/\text{mol}$  • Posto que a reação de decomposição da azida de sódio tem o formato inverso à da sua formação, pela entalpia desta última obtemos o  $\Delta H^\circ$  da reação.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = 21,7 \cdot 10^3 - 298 \cdot 145,92 = -21,7841 \text{ kJ}/\text{mol}$$

f) Sim, pois a variação da Energia Livre de Gibbs é negativa para essa temperatura, nos estados-padrão.

g) Pode. A temperatura deve diminuir, pois, a certo ponto  $\Delta H > T \Delta S$  e, conseqüentemente  $\Delta G > 0$ , o que implica na não espontaneidade da reação

**Problema 11. d)**, Inicialmente, transforme o  $\Delta U$  em  $\Delta H$ , por meio da seguinte equação;

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT = -2559 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 6,8 \cdot 3,145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} = -2544,13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Agora, calculando o valor da variação da entropia da reação;

$$\Delta S = 6 \cdot \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} + 6 \cdot \Delta S_{\text{CO}_2} - 6 \cdot \Delta S_{\text{O}_2} - \Delta S_{\text{glicose}}$$

$$\Delta S = 6 \cdot 188,83 + 6 \cdot 213,74 - 6 \cdot 204,14 - 212 = 972,58 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Agora, calculando o valor de  $\Delta G$ ;

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -2544,13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 972,58 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = -2833,96$$

**Problema 12. a)**, Calculando o valor da energia livre de helmholtz;

$$\Delta A = \Delta U - T \cdot \Delta S = 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 400 \text{ K} \cdot 40 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Problema 13.** Para calcular a energia livre de helmholtz podemos utilizar a seguinte fórmula;

$$\Delta G = \Delta A + \Delta nRT \Rightarrow \Delta A = \Delta G - \Delta nRT$$

$$\Delta A = -233,56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 1,8 \cdot 3,145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = -236,05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



**Problema 14.** d), Podemos calcular a energia de Helmholtz por meio da energia livre de Gibbs, logo, primeiro descobriremos a energia livre de Gibbs;

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 5346,19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (1300 + 273) \text{ K} \cdot 4383,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}$$

$$\Delta G = -1549,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Agora, calculando a energia livre de Helmholtz;

$$\Delta G = \Delta A - \Delta nRT \Rightarrow \Delta A = \Delta G + \Delta nRT$$

$$\Delta A = -1549,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 11,8 \cdot 3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (1300 + 273) \text{ K} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}$$

$$\Delta A = -1692,93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Problema 15.** Aplicando a fórmula para o cálculo do  $\Delta G$ ;

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (177 + 273) \text{ K} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = 91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

