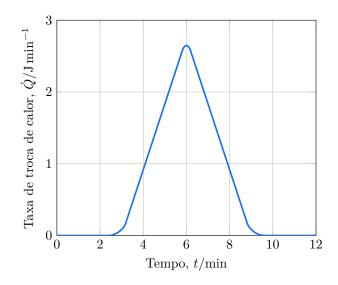


GABARITO QUÍMICA

Questão 1

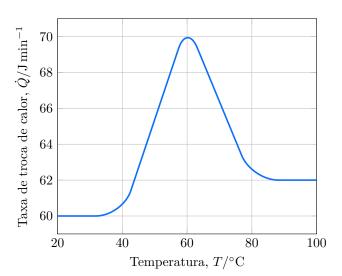
O gráfico a seguir apresenta a taxa de liberação de calor para uma reação química. Ao final da reação é formado 1 mol de produto.



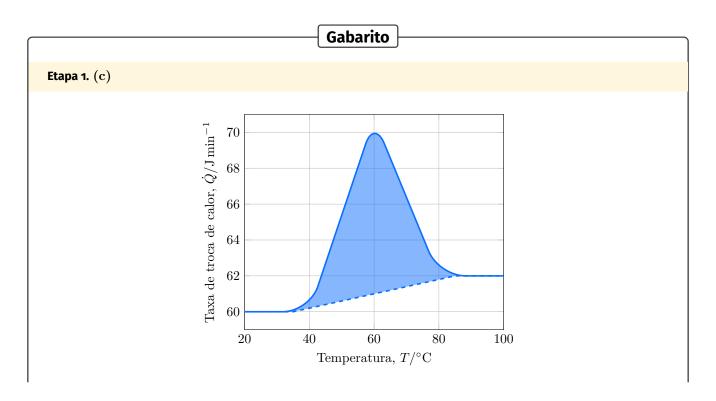
- a. **Determine** a quantidade de produto formada até 4 minutos de reação.
- b. Determine o calor liberado até 11 minutos de reação.

Questão 2

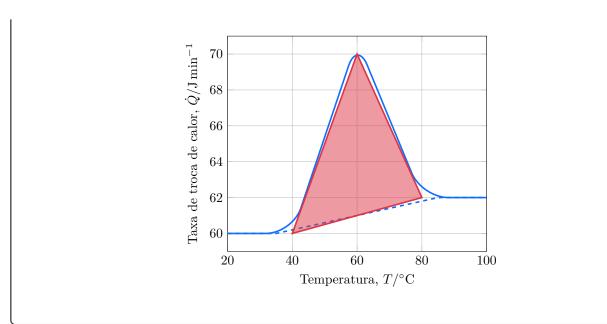
A técnica de calorimetria exploratória diferencial pode ser aplicada para determinar a entalpia de desnaturação uma proteína. Uma amostra contendo 1 g da proteína e uma amostra de alumínio são colocadas no equipamento. O alumínio recebe uma taxa constante de calor de forma que sua temperatura varia $1\,\mathrm{K}\,\mathrm{s}^{-1}$. A taxa de calor fornecida à proteína varia de forma que a temperatura da proteína e do alumínio permanecem iguais em todo o processo. O termograma a seguir apresenta a taxa de calor fornecida à proteína em função de sua temperatura.



- a. Classifique a desnaturação como endotérmica ou exotérmica.
- b. Compare a capacidade calorífica da proteína antes e após a desnaturação.
- c. Estime a variação de entalpia da desnaturação.







Uma massa de óxido de ferro(II), FeO, é aquecida até $1273\,\mathrm{K}$ e, em seguida, exposta a uma mistura gasosa de monóxido de carbono e hidrogênio. O óxido é reduzido ao metal sem qualquer fornecimento adicional de energia. O sistema perde $4.2\,\mathrm{kJ}$ de calor para a vizinhança por mol de óxido reduzido.

- a. Apresente as equações balanceadas para as reações químicas do processo.
- b. **Determine** a menor razão possível entre as pressões parciais de monóxido de carbono e hidrogênio para que a reação seja autossustentável.

| Dados em 1273 K | $\text{FeO}\left(\mathbf{s}\right)$ | $H_2O(g)$ | CO(g) | $CO_2(g)$ |
|---|-------------------------------------|-----------|-------|-----------|
| Entalpia padrão de formação, $\Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}/\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ | -265 | -250 | -112 | -394 |

Questão 4

A ustulação da blenda de zinco é conduzida em $1350\,\mathrm{K}$ em um reator do tipo leito fluidizado. Sulfeto de zinco, ZnS, e quantidade estequiométrica de ar são adicionados em fluxo contínuo a $77\,^{\circ}\mathrm{C}$. Nessa temperatura, a reação libera $460\,\mathrm{kJ}$ de calor por mol de sulfeto reduzido, formando óxido de zinco e dióxido de enxofre.

- a. Verifique se a reação é autossustentável em 1350 K.
- b. Determine maior a fração mássica possível da impureza sílica, SiO_2 , na blenda para que a reação seja autossustentável em $1350\,\mathrm{K}$.

| ${\rm Dados\ em\ 1350K}$ | $\mathrm{SiO}\left(\mathrm{s}\right)$ | $\operatorname{ZnS}\left(s\right)$ | $O_2(g)$ | $N_2(g)$ |
|--|---------------------------------------|-------------------------------------|----------|----------|
| Capacidade calorífica isobárica, $C_P/\frac{J}{K \mathrm{mol}}$ | 80 | 60 | 40 | 30 |



Etapa 1. (a) Escreva a reação balanceada para a ustulação da blenda de zinco.

$$\operatorname{ZnS}(s) + \frac{3}{2}\operatorname{O}_2(g) \longrightarrow \operatorname{ZnO}(s) + \operatorname{SO}_2(g)$$

Etapa 2. Base de cálculo: 1 mol de ZnS. Calcule o calor liberado pela reação.

$$Q_{\text{liberado}} = (460 \, \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \times (1 \, \text{mol}) = 460 \, \text{kJ}$$

Etapa 3. Use a relação estequiométrica para converter a quantidade de ZnS na quantidade de O_2 necessária para a reação.

$$n_{\rm O_2} = \frac{3}{2} n_{\rm ZnS} = \frac{3}{2} \times (1 \,\text{mol}) = 1.5 \,\text{mol}$$

Etapa 4. Use a composição molar do ar para calcular a quantidade de N_2 .

$$n_{\rm N_2} = 4 n_{\rm O_2} = 4 \times (1.5\,{\rm mol}) = 6\,{\rm mol}$$

Etapa 5. Calcule a capacidade calorífica dos reagentes.

De
$$C_P = \sum nC_{P,m}$$
,

$$C_{P,\mathrm{reagentes}} = n_{\mathrm{ZnS}}C_{P,\mathrm{m,ZnS}} + n_{\mathrm{O_2}}C_{P,\mathrm{m,O_2}} + n_{\mathrm{N_2}}C_{P,\mathrm{m,N_2}}$$

logo,

$$C_{P,\text{reagentes}} = \left\{ (1 \times 60) + (1.5 \times 40) + (6 \times 40) \right\} \frac{J}{K} = 300 \,\text{J}\,\text{K}^{-1}$$

Etapa 6. Calcule o calor necessário para aquecer os reagentes da temperatura inicial, $350\,\mathrm{K}$, até a temperatura de reação, $1350\,\mathrm{K}$.

$$Q = C_{P,\text{reagentes}} \Delta T = (300 \, \frac{\text{J}}{\text{K}}) \times (1350 \, \text{K} - 350 \, \text{K}) = 300 \, \text{kJ}$$

Como o calor necessário para aquecer os reagentes é menor do que o calor liberado pela reação, o processo é autossustentável em $1350\,\mathrm{K}.$

Etapa 7. (b) Quando o ZnS está contaminado com SiO_2 , esse também precisará ser aquecido até a temperatura de reação. Para que o processo seja autossustentável, o calor total necessário para aquecer os reagentes e a impureza deve ser menor que o calor liberado pela reação.

$$Q' = C_{P,\text{reagentes}} \Delta T + n_{\text{SiO}_2} C_{P,\text{m,SiO}_2} \Delta T \le Q_{\text{liberado}}$$

logo,

$$n_{\rm SiO_2} \leq \frac{Q_{\rm liberado} - C_{P,\rm reagentes} \Delta T}{C_{P,\rm m,SiO_2}} = \frac{460\,\rm kJ - 300\,kJ}{80\,\frac{\rm kJ}{\rm mol}} = 2\,\rm mol$$

A quantidade máxima de SiO_2 é $n_{SiO_2} = 2 \, mol.$

Etapa 8. Converta a massa de ZnS e de SiO₂ em quantidade usando as massas molares.

$$m_{
m ZnS} = n_{
m ZnS} \times M_{
m ZnS} = (1\,{
m mol}) \times (97,5\,{
m \frac{g}{mol}}) = 97,5\,{
m g}$$

 $m_{
m SiO_2} = n_{
m SiO_2} \times M_{
m SiO_2} = (2\,{
m mol}) \times (60\,{
m \frac{g}{mol}}) = 120\,{
m g}$

Etapa 9. Calcule a fração mássica de SiO₂.

$$f_{\text{SiO}_2} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{ZnS}} + m_{\text{SiO}_2}} = \frac{120 \,\text{g}}{97.5 \,\text{g} + 120 \,\text{g}} = 55\%$$



A temperatura adiabática de chama é a temperatura que resulta de uma combustão completa em pressão constante que ocorre sem qualquer transferência de calor para a vizinhança.

Considere a combustão do octano, C_8H_{18} , em 25 °C.

- a. Determine a temperatura adiabática de chama da combustão com quantidade estequiométrica de oxigênio.
- b. Determine a temperatura adiabática de chama da combustão com quantidade estequiométrica de ar.
- c. Determine a temperatura adiabática de chama da combustão com 300% de excesso de ar.

| Dados em $25^{\circ}\mathrm{C}$ | $C_8H_{18}(l)$ | $O_2(g)$ | $N_2(g)$ | $H_2O(g)$ | $CO_2(g)$ |
|---|----------------|----------|----------|-----------|-----------|
| Entalpia padrão de formação, $\Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}/\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ | -250 | | | -242 | -394 |
| Capacidade calorífica isobárica, $C_P/\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}\mathrm{mol}}$ | | 30 | 30 | 44 | 45 |

Questão 6

Uma mistura de metano e ar na proporção 1 : 15, em 25 °C e 1 atm, entra em combustão em um reservatório adiabático, consumindo completamente o metano. O processo ocorre sob pressão constante e os produtos formados permanecem em fase gasosa.

- a. Determine a fração molar de vapor d'água no reservatório ao final da reação.
- b. **Determine** a temperatura final do sistema.

| Dados em 25 °C | $\mathrm{CH_4}(\mathrm{l})$ | $O_2(g)$ | $N_2(g)$ | $H_2O(g)$ | $\mathrm{CO}_2(\mathrm{g})$ |
|--|-----------------------------|----------|----------|-----------|-----------------------------|
| Entalpia padrão de formação, $\Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}/\frac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{mol}}$ | -94 | | | -58 | -18 |
| Entalpia padrão, $(H_{1700\mathrm{K}}^{\circ}-H_{298\mathrm{K}}^{\circ})/\frac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{mol}}$ | | 11,5 | 10,9 | 13,7 | 17,6 |
| Entalpia padrão, $(H_{2000\mathrm{K}}^{\circ}-H_{298\mathrm{K}}^{\circ})/\frac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{mol}}$ | | 14,1 | 13,4 | 17,3 | 21,9 |

Questão 7

Monóxido de carbono em $473\,\mathrm{K}$ é queimado com 90% de excesso de ar em $773\,\mathrm{K}$ e $1\,\mathrm{atm}$. Os produtos da combustão abandonam a câmara de reação a $1273\,\mathrm{K}$.

- a. ${\bf Determine}$ o calor liberado por mol de monóxido de carbono formado.
- b. Determine a maior temperatura possível para os produtos de combustão ao final da reação.

| Dados em 25 °C | $O_2(g)$ | $N_2(g)$ | $CO_2(g)$ | CO(g) |
|--|----------|----------|-----------|-------|
| Entalpia padrão de formação, $\Delta H_{ m f}^{\circ}/{{ m kJ}\over m mol}$ | | | -394 | -112 |
| Capacidade calorífica isobárica, $C_P/\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}\mathrm{mol}}$ | 30 | 30 | 40 | 30 |



Um carro comum possui quatro cilindros, que totalizam um volume de $1,6\,\mathrm{L}$ e um consumo de combustível de $9,5\,\mathrm{L}$ por $100\,\mathrm{km}$ quando viaja a $80\,\mathrm{km}\,\mathrm{h}^{-1}$. Cada cilindro sofre 20 ciclos de queima por segundo. O combustível é o octano, $\mathrm{C_8H_{18}}$, com densidade $0,75\,\mathrm{g}\,\mathrm{cm}^{-3}$. O combustível gaseificado e ar são introduzidos a $390\,\mathrm{K}$ no cilindro quando seu volume é máximo, até que a pressão atinja $1\,\mathrm{atm}$. A densidade do Na combustão, 10% do carbono é convertido em monóxido de carbono e o restante em dióxido de carbono. Ao final do ciclo, o cilindro se expande novamente até o volume máximo, sob pressão final de $2\,\mathrm{atm}$.

- a. Determine a vazão de entrada de ar no motor.
- b. Determine a composição dos produtos de combustão.
- c. Determine a temperatura dos produtos de combustão imediatamente após o final da reação.
- d. Determine a temperatura de saída dos gases de exaustão.

| Dados em 25 °C | $\mathrm{C_8H_{18}(g)}$ | $O_2(g)$ | $N_2(g)$ | $H_2O(g)$ | $CO_2(g)$ | CO(g) |
|---|-------------------------|----------|----------|-----------|-----------|-------|
| Entalpia padrão de formação, $\Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}/\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ | -250 | | | -242 | -394 | -112 |
| Capacidade calorífica isobárica, $C_P/\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}\mathrm{mol}}$ | | 30 | 30 | 40 | 40 | 30 |

Gabarito

Etapa 1. (a) Base de cálculo: 1 h = 3600 s. Calcule o volume de combustível líquido que entra no motor

$$V_{\rm C_8H_{18}(l)} = \frac{9.5\,{\rm L}}{100\,{\rm km}} \times 80\,{\rm km} = 7.6\,{\rm L}$$

Etapa 2. Converta o volume de combustível líquido em massa usando a densidade.

$$m_{\rm C_8H_{18}} = d_{\rm C_8H_{18}} V_{\rm C_8H_{18}(l)} = (750 \frac{\rm g}{\rm L}) \times (7.6 \,\rm L) = 5700 \,\rm g$$

Etapa 3. Converta a massa de combustível líquido em quantidade usando a massa molar.

$$n_{\rm C_8H_{18}} = \frac{m_{\rm C_8H_{18}}}{M_{\rm C_8H_{18}}} = \frac{5700\,\rm g}{114\,\frac{\rm g}{\rm mol}} = 50\,\rm mol$$

Etapa 4. Calcule o volume de combustível gaseificado usando a lei dos gases ideais.

$$V_{\rm C_8H_{18}(g)} = \frac{n_{\rm C_8H_{18}}RT_{\rm entrada}}{P_{\rm entrada}} = \frac{(50\,{\rm mol})\times(0.082\,\frac{\rm atm\,L}{\rm mol\,K})\times(390\,{\rm K})}{1\,{\rm atm}} = 1600\,{\rm L}$$

Etapa 5. Calcule o volume total de gás que entra no motor a partir do número de ciclos de queima e do volume total dos cilindros.

$$V_{\text{total}} = (20 \times 3600) \times (4 \times 1.6 \,\text{L}) = 460\,800 \,\text{L}$$

Etapa 6. Calcule o volume de ar que entra no motor.

$$V_{\rm ar} = V_{\rm total} - V_{\rm C_8H_{18}(g)} = 460\,800\,{\rm L} - 1600\,{\rm L} = 459\,200\,{\rm L}$$

Etapa 7. Calcule a vazão de ar que entra no motor.



$$v_{\rm ar} = \frac{V_{\rm ar}}{\Delta t} = \frac{459\,200\,\text{L}}{3600\,\text{s}} = \boxed{127.5\,\text{L}\,\text{s}^{-1}}$$

Etapa 8. (b) Calcule a quantidade de ar que entra no motor.

De PV = nRT,

$$n_{\rm ar} = \frac{P_{\rm entrada}V_{\rm ar}}{RT_{\rm entrada}} = \frac{(1\,{\rm atm})\times(459\,200\,{\rm L})}{(0.082\,\frac{{\rm atm}\,{\rm L}}{\rm mol}\,{\rm K})\times(390\,{\rm K})} = \boxed{14\,360\,{\rm mol}}$$

Etapa 9. Calcule a quantidade de nitrogênio e oxigênio que entra no motor.

$$n_{\rm N_2} = x_{\rm N_2} n_{\rm ar} = (0.8) \times (14\,360\,{\rm mol}) = 11\,488\,{\rm mol}$$

 $n_{\rm O_2} = x_{\rm O_2} n_{\rm ar} = (0.2) \times (14\,360\,{\rm mol}) = 2872\,{\rm mol}$

Etapa 10. Escreva as reações balanceadas de combustão.

$$C_8H_{18}(g) + \frac{25}{2}O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 9H_2O(g)$$

$$C_8H_{18}(g) + \frac{17}{2}O_2(g) \longrightarrow 8CO(g) + 9H_2O(g)$$

Etapa 11. Use a relação estequiométrica para converter a quantidade de C_8H_{18} na quantidade de CO_2 , CO e H_2O formados na reação.

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{8}{1} \times (0.9 \times 50 \,\text{mol}) = 360 \,\text{mol}$$
 $n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{9}{1} \times (50 \,\text{mol}) = 450 \,\text{mol}$ $n_{\text{CO}} = \frac{8}{1} \times (0.1 \times 50 \,\text{mol}) = 40 \,\text{mol}$

Etapa 12. Use a relação estequiométrica para converter a quantidade de C_8H_{18} na quantidade de O_2 consumido na reação.

$$n_{\mathrm{O}_{2},\mathrm{consumido}} = \frac{25}{2} \times (0.9 \times 50\,\mathrm{mol}) + \frac{17}{2} \times (0.1 \times 50\,\mathrm{mol}) = 605\,\mathrm{mol}$$

Etapa 13. Calcule a quantidade de O_2 remanescente ao final da reação.

$$n_{\text{O}_2,\text{xs}} = n_{\text{O}_2} - n_{\text{O}_2,\text{consumido}} = 2872 \,\text{mol} - 605 \,\text{mol} = 2267 \,\text{mol}$$

Etapa 14. Calcule a quantidade total de gás que sai do motor ao final da reação.

Etapa 15. Calcule a composição molar do gás que sai do motor ao final da reação.

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{saida}}} = \frac{360 \,\text{mol}}{14\,605 \,\text{mol}} = 2,47\% \qquad x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2,\text{xs}}}{n_{\text{saida}}} = \frac{2267 \,\text{mol}}{14\,605 \,\text{mol}} = 15,52\%$$

$$x_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{saida}}} = \frac{40 \,\text{mol}}{14\,605 \,\text{mol}} = 0,27\% \qquad x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{saida}}} = \frac{11\,488 \,\text{mol}}{14\,605 \,\text{mol}} = 78,66\%$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{saida}}} = \frac{450 \,\text{mol}}{14\,605 \,\text{mol}} = 3,08\%$$



Etapa 16. (c) Calcule a entalpia padrão de combustão completa formando CO₂ em 25 řC.

De $\Delta H_{\rm r}^{\circ} = \sum_{\rm produtos} n\Delta H_{\rm f}^{\circ} - \sum_{\rm reagentes} n\Delta H_{\rm f}^{\circ}$,

$$\Delta H_{\rm cc}^{\circ} = 8\Delta H_{\rm f,CO_{2}(g)}^{\circ} + 9\Delta H_{\rm f,H_{2}O\,(g)}^{\circ} - \Delta H_{\rm f,C_{8}H_{18}(l)}^{\circ}$$

logo,

$$\Delta H_{\rm cc}^{\circ} = \left\{ 8(-394) + 9(-242) - (-250) \right\} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -6718 \,\text{kJ} \,\text{mol}^{-1}$$

A reação de combustão completa é exotérmica, como esperado.

Etapa 17. Calcule a entalpia padrão de combustão incompleta formando CO em 25 řC.

De
$$\Delta H_{\rm r}^{\circ} = \sum_{\rm produtos} n \Delta H_{\rm f}^{\circ} - \sum_{\rm reagentes} n \Delta H_{\rm f}^{\circ}$$
,

$$\Delta H_{\mathrm{ci}}^{\circ} = 8\Delta H_{\mathrm{f,CO}\,\mathrm{(g)}}^{\circ} + 9\Delta H_{\mathrm{f,H_{2}O}\,\mathrm{(g)}}^{\circ} - \Delta H_{\mathrm{f,C_{8}H_{18}(l)}}^{\circ}$$

logo,

$$\Delta H_{\rm ci}^{\circ} = \left\{ 8 (-112) + 9 (-242) - (-250) \right\} \frac{\rm kJ}{\rm mol} = -2824 \, \rm kJ \, mol^{-1}$$

A reação de combustão incompleta é exotérmica, como esperado.

Etapa 18. Calcule a variação de entalpia total.

$$\Delta H = (-6718\,\tfrac{\text{kJ}}{\text{mol}^{-1}})\times(0.9\times50\,\text{mol}) + (-2824\,\tfrac{\text{kJ}}{\text{mol}^{-1}})\times(0.1\times50\,\text{mol}) = -316\,430\,\text{kJ}$$

Etapa 19. Imediatamente após o final da reação não há troca de calor com a vizinhança nem expansão do pistão: todo calor liberado pela reação aquece os gases de saída (temperatura adiabática de chama). Calcule a capacidade calorífica dos gases de saída.

De
$$C_P = \sum nC_{P,m}$$
,

$$C_{P, \text{saida}} = n_{\text{O}_2, \text{xs}} C_{P, \text{m}, \text{O}_2} + n_{\text{N}_2} C_{P, \text{m}, \text{N}_2} + n_{\text{CO}_2} C_{P, \text{m}, \text{CO}_2} + n_{\text{CO}} C_{P, \text{m}, \text{CO}} + n_{\text{H}_2 \text{O}} C_{P, \text{m}, \text{H}_2 \text{O}}$$

logo,

$$C_{P,\mathrm{safda}} = \left\{ (2267 \times 30) + (11\,488 \times 30) + (360 \times 40) + (40 \times 30) + (450 \times 40) \right\} \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} = 446.25\,\mathrm{kJ}\,\mathrm{K}^{-1}$$

Etapa 20. Calcule a temperatura dos gases de saída após absorverem o calor liberado pela reação.

De
$$Q_P = C_P \Delta T$$
,

$$\Delta T = \frac{(-\Delta H)}{C_{P,\text{saída}}} = \frac{316\,430\,\text{kJ}}{446,25\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}} = 710\,\text{K}$$

logo,

$$T_{\text{chama}} = 390 \,\text{K} + 710 \,\text{K} = \boxed{1100 \,\text{K}}$$

Etapa 21. (d) Ao final do ciclo de combustão os gases se expandem de volta ao volume total sob a pressão de 20 atm. Use a lei dos gases para calcular a temperatura.

De
$$PV = nRT$$
,

$$T_{
m saida} = rac{P_{
m saida} V_{
m total}}{n_{
m saida} R} = rac{(2\,{
m atm}) \times (460\,800\,{
m L})}{(14\,605\,{
m mol}) \times (0.082\,rac{{
m atm}\,{
m L}}{{
m mol}\,{
m K}})} = \boxed{770\,{
m K}}$$



Uma amostra de 18 g de água líquida super-resfriada em $-20\,^{\circ}\mathrm{C}$ sob 1 atm é abruptamente convertida em gelo mantendo a temperatura constante.

- a. **Determine** a variação de entropia do sistema.
- b. **Determine** a variação de entropia da vizinhança.
- c. Determine a variação de entropia do universo.

| Dados em 0°C | $H_2O(l)$ | $H_2O(s)$ |
|---|-----------|-----------|
| Entalpia padrão de formação, $\Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}/\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ | -286 | -292 |
| Capacidade calorífica isobárica, $C_P/\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}\mathrm{mol}}$ | 75 | 38 |

Gabarito

Etapa 1. (a) Converta a massa de água em quantidade usando a massa molar.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{18\,\mathrm{g}}{18\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}} = 1\,\mathrm{mol}$$

Etapa 2. Calcule a variação de entropia do aquecimento da água líquida de $-20\,^{\circ}\text{C}$, T, a $0\,^{\circ}\text{C}$, T_0 (I).

$$\Delta S_{\rm I} = n C_{P,\rm m,H_2O\,(l)} \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) = (1\,{\rm mol}) \times (75\,\frac{\rm J}{\rm K\,mol}) \times \ln \left(\frac{273\,\rm K}{253\,\rm K} \right) = +5.71\,\rm J\,K^{-1}$$

Etapa 3. Calcule a entalpia padrão de congelamento da água em 0 °C.

De
$$\Delta H_{\rm r}^{\circ} = \sum_{\rm produtos} n \Delta H_{\rm f}^{\circ} - \sum_{\rm reagentes} n \Delta H_{\rm f}^{\circ}$$
,

$$\Delta H_{\mathrm{cong,0\,^{\circ}C}}^{\circ} = \Delta H_{\mathrm{f,H_{2}O\,(s)}}^{\circ} - \Delta H_{\mathrm{f,H_{2}O\,(l)}}^{\circ}$$

logo,

$$\Delta H_{\rm cong,0\,^{\circ}C}^{\circ} = \left\{ (-292) - (-286) \right\} \tfrac{\rm kJ}{\rm mol} = -6000\,\rm J\,mol^{-1}$$

Etapa 4. Calcule a variação de entalpia de congelamento da água em 0 °C (II).

$$\Delta H_{\rm II} = (1 \, {\rm mol}) \times (-6000 \, {\rm \frac{J}{mol}}) = -6000 \, {\rm J}$$

Etapa 5. Calcule a variação de entropia de congelamento da água em 0 °C (II).

Nessa temperatura o processo é reversível, logo,

$$\Delta S_{\text{II}} = \frac{\Delta H_{\text{II}}}{T_0} = \frac{(-6000 \,\text{J})}{273 \,\text{K}} = -22,0 \,\text{J} \,\text{K}^{-1}$$

A variação de entropia desse processo é negativa, como esperado.

Etapa 6. Calcule a variação de entropia do resfriamento da água sólida de 0°C a -20°C (III).

$$\Delta S_{\rm III} = n C_{P,\rm m, H_2O\,(s)} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) = (1\,\rm mol) \times (38\,\frac{J}{\rm K\,mol}) \times \ln \left(\frac{253\,\rm K}{273\,\rm K} \right) = -2.89\,\rm J\,K^{-1}$$



Etapa 7. Calcule a variação de total entropia do sistema.

$$\Delta S = \Delta S_{\rm I} + \Delta S_{\rm II} + \Delta S_{\rm III} = \left\{ (+5.71) + (-22.0) + (-2.89) \right\} \frac{J}{K} = \boxed{-19.2 \, \mathrm{J \, K^{-1}}}$$

Etapa 8. (b) Para calcular a variação de entropia da vizinhança é necessário calcular a variação de entalpia do processo. Calcule a variação de entalpia do aquecimento da água líquida de -20 °C a 0 °C (I).

$$\Delta H_{\rm I} = n C_{P,\rm m,H_2O\,(l)}(T_0-T) = (1\,{\rm mol})\times (75\,{\rm \frac{J}{K\,mol}})\times (273\,{\rm K}-253\,{\rm K}) = +1500\,{\rm J}$$

Etapa 9. Calcule a variação de entropia do resfriamento da água sólida de 0 °C a -20 °C (III).

$$\Delta H_{\rm III} = n C_{P,\rm m,H_2O\,(s)}(T-T_0) = (1\,{\rm mol})\times (38\,{\rm \frac{J}{K\,mol}})\times (253\,{\rm K}-273\,{\rm K}) = -760\,{\rm J}$$

Etapa 10. Calcule a variação de total entalpia

$$\Delta H = \Delta H_{\rm I} + \Delta H_{\rm II} + \Delta H_{\rm III} = \left\{ (+1500) + (-6000) + (-760) \right\}$$
 J = 5260J

Etapa 11. Calcule a variação de entropia da vizinhança.

$$\Delta S_{\text{viz}} = -\frac{\Delta H}{T} = -\frac{(5260\text{J})}{253\text{ K}} = \boxed{+20.8\,\text{J}\,\text{K}^{-1}}$$

Etapa 12. (c) Calcule a variação de entropia do universo.

$$\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S + \Delta S_{\text{viz}} = -19.2 \,\text{J K}^{-1} + +20.8 \,\text{J K}^{-1} = \boxed{+1.6 \,\text{J K}^{-1}}$$

A variação de entropia do universo é positiva, como esperado, já que o congelamento da água é espontâneo em $-20\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Questão 10

Uma amostra de 71 g de cloro, inicialmente a 300 K e 100 atm se expande contra uma pressão externa constante de 1 atm até o estado de equilíbrio. Como resultado da expansão, 10% da massa de gás é condensada.

A temperatura de ebulição do cloro líquido é -35 °C e sua densidade é $1,6 \,\mathrm{g\,cm^{-3}}$.

- a. Determine a variação de energia interna do sistema.
- b. **Determine** a variação de entropia do sistema.

 $\begin{array}{ccc} {\rm Dados\;em\;-35\,^{\circ}C} & {\rm Cl_2(l)} & {\rm Cl_2(g)} \\ \hline {\rm Entalpia\;padr\~ao\;de\;formaç\~ao,\,} \Delta H_{\rm f}^{\circ}/\frac{\rm kJ}{\rm mol} & -20 \\ \\ {\rm Capacidade\;calor\'ifica\;isovolum\'etrica,\,} C_V/\frac{\rm J}{\rm K\;mol} & 30 \\ \\ \end{array}$



Gabarito

Etapa 1. (a) Converta a massa de cloro em quantidade usando a massa molar.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{71\,\mathrm{g}}{71\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}} = 1\,\mathrm{mol}$$