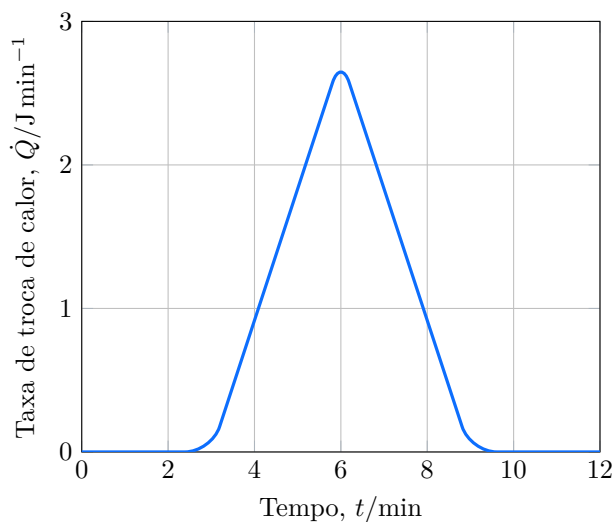


## GABARITO QUÍMICA

### Questão 1

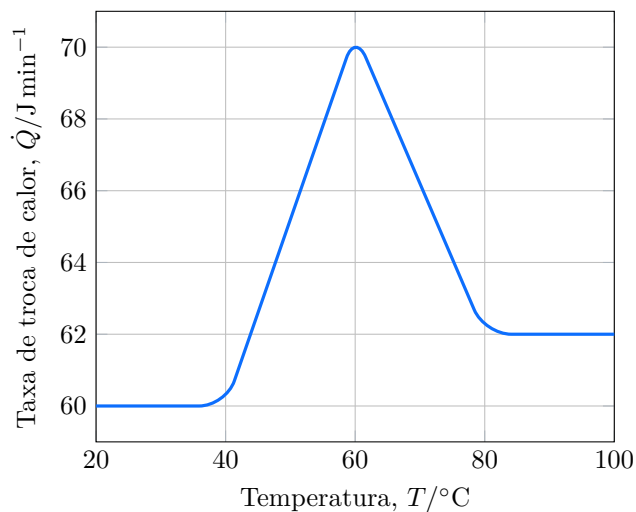
O gráfico a seguir apresenta a taxa de liberação de calor para uma reação química. Ao final da reação é formado 1 mol de produto.



- Determine o calor liberado até 11 minutos de reação.
- Determine a quantidade de produto formada até 4 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  $1 \text{ K s}^{-1}$ . 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.

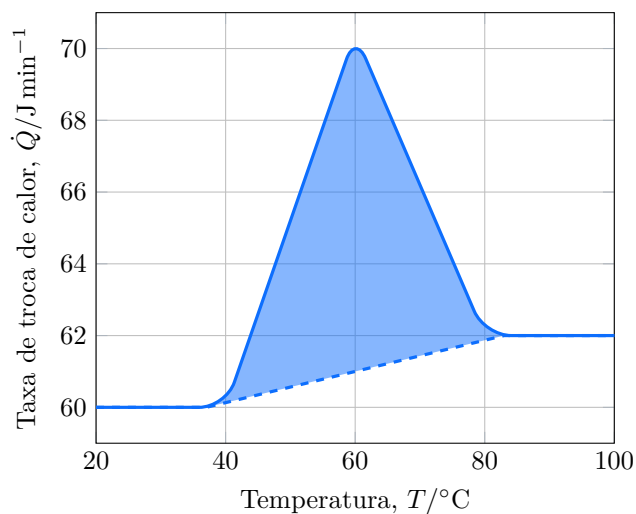


- Classifique** a desnaturação como endotérmica ou exotérmica.
- Compare** a capacidade calorífica da proteína antes e após a desnaturação.
- Estime** a variação de entalpia da desnaturação.

### Gabarito

**Etapa 1. (a)** Compare a taxa de aquecimento do aparelho ao longo da reação química.

Após o início da reação o equipamento fornece energia adicional ao sistema para garantir o aumento constante de temperatura de  $1\ K\ s^{-1}$ . Assim, o reação de desnaturação é endotérmica.



A área em azul mostra o calor adicional que foi fornecido pelo equipamento durante o aquecimento para compensar o efeito de absorção de energia da reação química.

**Etapa 2. (c)** Compare a taxa de aquecimento antes e após a desnaturação.

**Etapa 3. (c)** Calcule a área



$$\text{Área} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} x_1 & y_1 \\ x_2 & y_2 \\ x_3 & y_3 \end{vmatrix} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 40 & 60 \\ 60 & 70 \\ 80 & 62 \end{vmatrix} \frac{\text{JK}}{\text{min}} = 360 \text{ J K}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

### Questão 3

Uma massa de óxido de ferro(II), FeO, é aquecida até 1273 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 kJ de calor para a vizinhança por mol de óxido reduzido.

- Apresente** as equações balanceadas para as reações químicas do processo.
- 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	FeO(s)	H <sub>2</sub> O(g)	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)
Entalpia padrão de formação, $\Delta H_f^\circ / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	-265	-250	-112	-394

### Questão 4

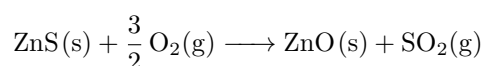
A ustulação da blenda de zinco é conduzida em 1350 K em um reator do tipo leito fluidizado. Sulfeto de zinco, ZnS, e quantidade estequiométrica de ar são adicionados em fluxo contínuo a 77 °C. Nessa temperatura, a reação libera 460 kJ de calor por mol de sulfeto reduzido, formando óxido de zinco e dióxido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

- Verifique** se a reação é autossustentável em 1350 K.
- Determine** maior a fração mássica possível da impureza sílica, SiO<sub>2</sub>, na blenda para que a reação seja autossustentável em 1350 K.

Dados em 1350 K	SiO(s)	ZnS(s)	O <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)
Capacidade calorífica isobárica, $C_P / \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$	80	60	40	30

### Gabarito

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



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

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

**Etapa 3.** Use a relação estequiométrica para converter a quantidade de ZnS na quantidade de O<sub>2</sub> necessária para a reação.

$$n_{\text{O}_2} = \frac{3}{2} n_{\text{ZnS}} = \frac{3}{2} \times (1 \text{ mol}) = 1,5 \text{ mol}$$

**Etapla 4.** Use a composição molar do ar para calcular a quantidade de  $\text{N}_2$ .

$$n_{\text{N}_2} = 4n_{\text{O}_2} = 4 \times (1,5 \text{ mol}) = 6 \text{ mol}$$

**Etapla 5.** Calcule a capacidade calorífica dos reagentes.

$$\text{De } C_P = \sum n C_{P,m},$$

$$C_{P,\text{reagentes}} = n_{\text{ZnS}} C_{P,m,\text{ZnS}} + n_{\text{O}_2} C_{P,m,\text{O}_2} + n_{\text{N}_2} C_{P,m,\text{N}_2}$$

logo,

$$C_{P,\text{reagentes}} = \left\{ (1 \times 60) + (1,5 \times 40) + (6 \times 40) \right\} \frac{\text{J}}{\text{K}} = 300 \text{ J K}^{-1}$$

**Etapla 6.** Calcule o calor necessário para aquecer os reagentes da temperatura inicial, 350 K, até a temperatura de reação, 1350 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 K.

**Etapla 7. (b)** Quando o ZnS está contaminado com  $\text{SiO}_2$ , 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.

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

logo,

$$n_{\text{SiO}_2} \leq \frac{Q_{\text{liberado}} - C_{P,\text{reagentes}} \Delta T}{C_{P,m,\text{SiO}_2}} = \frac{460 \text{ kJ} - 300 \text{ kJ}}{80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} = 2 \text{ mol}$$

A quantidade máxima de  $\text{SiO}_2$  é  $n_{\text{SiO}_2} = 2 \text{ mol}$ .

**Etapla 8.** Converta a massa de ZnS e de  $\text{SiO}_2$  em quantidade usando as massas molares.

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

$$m_{\text{SiO}_2} = n_{\text{SiO}_2} \times M_{\text{SiO}_2} = (2 \text{ mol}) \times (60 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) = 120 \text{ g}$$

**Etapla 9.** Calcule a fração mássica de  $\text{SiO}_2$ .

$$f_{\text{SiO}_2} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{ZnS}} + m_{\text{SiO}_2}} = \frac{120 \text{ g}}{97,5 \text{ g} + 120 \text{ g}} = \boxed{55\%}$$

## Questão 5

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,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , em  $25^\circ\text{C}$ .

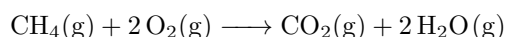
a. **Determine** a temperatura adiabática de chama da combustão com quantidade estequiométrica de oxigênio.

- 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 °C	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (l)	O <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	CO <sub>2</sub> (g)
Entalpia padrão de formação, $\Delta H_f^\circ / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	-250			-242	-394
Capacidade calorífica isobárica, $C_P / \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$		30	30	44	45

### Gabarito

**Etapa 1. (a)** Escreva a reação balanceada de combustão do metano formando água gasosa.



**Etapa 2.** Calcule a entalpia padrão de combustão do metano.

$$\text{De } \Delta H_r^\circ = \sum_{\text{produtos}} n \Delta H_f^\circ - \sum_{\text{reagentes}} n \Delta H_f^\circ,$$

$$\Delta H_c^\circ = \Delta H_{f,\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + 2 \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ - \Delta H_{f,\text{CH}_4(\text{g})}^\circ$$

logo,

$$\Delta H_c^\circ = \left\{ (-394) + 2(-242) - (-250) \right\} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -386 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A reação de combustão completa é exotérmica, como esperado.

**Etapa 3.** Base de cálculo: 1 mol de CH<sub>4</sub>. Quando a queima é adiabática, todo calor liberado na combustão é usado para aquecer os produtos. Calcule a variação de temperatura devido ao aquecimento dos produtos.

### 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	CH <sub>4</sub> (l)	O <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	CO <sub>2</sub> (g)
Entalpia padrão de formação, $\Delta H_f^\circ / \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	-94			-58	-18
Entalpia padrão, $(H_{1700 \text{ K}}^\circ - H_{298 \text{ K}}^\circ) / \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$		11,5	10,9	13,7	17,6
Entalpia padrão, $(H_{2000 \text{ K}}^\circ - H_{298 \text{ K}}^\circ) / \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$		14,1	13,4	17,3	21,9

### Questão 7

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

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

Dados em 25 °C	O <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	CO(g)
Entalpia padrão de formação, $\Delta H_f^\circ / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$			-394	-112
Capacidade calorífica isobárica, $C_P / \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$	30	30	40	30

### Questão 8

Um carro comum possui quatro cilindros, que totalizam um volume de 1,6 L e um consumo de combustível de 9,5 L por 100 km quando viaja a 80 km h<sup>-1</sup>. Cada cilindro sofre 20 ciclos de queima por segundo. O combustível é o octano, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, com densidade 0,75 g cm<sup>-3</sup>. O combustível gaseificado e ar são introduzidos a 390 K no cilindro quando seu volume é máximo, até que a pressão atinja 1 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 atm.

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

Dados em 25 °C	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	CO <sub>2</sub> (g)	CO(g)
Entalpia padrão de formação, $\Delta H_f^\circ / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	-250			-242	-394	-112
Capacidade calorífica isobárica, $C_P / \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$		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

$$V_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})} = \frac{9,5 \text{ L}}{100 \text{ km}} \times 80 \text{ km} = 7,6 \text{ L}$$

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

$$m_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = d_{\text{C}_8\text{H}_{18}} V_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})} = (750 \frac{\text{g}}{\text{L}}) \times (7,6 \text{ L}) = 5700 \text{ g}$$

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

$$n_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = \frac{m_{\text{C}_8\text{H}_{18}}}{M_{\text{C}_8\text{H}_{18}}} = \frac{5700 \text{ g}}{114 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 50 \text{ mol}$$

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

$$V_{C_8H_{18}(g)} = \frac{n_{C_8H_{18}} RT_{entrada}}{P_{entrada}} = \frac{(50 \text{ mol}) \times (0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}) \times (390 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 1600 \text{ L}$$

**Etapla 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.

$$V_{\text{total}} = (20 \times 3600) \times (4 \times 1,6 \text{ L}) = 460 800 \text{ L}$$

**Etapla 6.** Calcule o volume de ar que entra no motor.

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

**Etapla 7.** Calcule a vazão de ar que entra no motor.

$$v_{\text{ar}} = \frac{V_{\text{ar}}}{\Delta t} = \frac{459 200 \text{ L}}{3600 \text{ s}} = \boxed{127,5 \text{ L s}^{-1}}$$

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

De  $PV = nRT$ ,

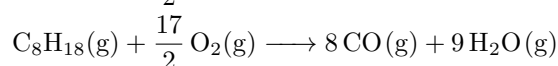
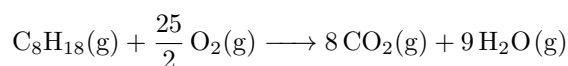
$$n_{\text{ar}} = \frac{P_{\text{entrada}} V_{\text{ar}}}{RT_{\text{entrada}}} = \frac{(1 \text{ atm}) \times (459 200 \text{ L})}{(0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}) \times (390 \text{ K})} = \boxed{14 360 \text{ mol}}$$

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

$$n_{N_2} = x_{N_2} n_{\text{ar}} = (0,8) \times (14 360 \text{ mol}) = 11 488 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = x_{O_2} n_{\text{ar}} = (0,2) \times (14 360 \text{ mol}) = 2872 \text{ mol}$$

**Etapla 10.** Escreva as reações balanceadas de combustão.



**Etapla 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.

$$n_{CO_2} = \frac{8}{1} \times (0,9 \times 50 \text{ mol}) = 360 \text{ mol} \quad n_{H_2O} = \frac{9}{1} \times (50 \text{ mol}) = 450 \text{ mol}$$

$$n_{CO} = \frac{8}{1} \times (0,1 \times 50 \text{ mol}) = 40 \text{ mol}$$

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

$$n_{O_2, \text{consumido}} = \frac{25}{2} \times (0,9 \times 50 \text{ mol}) + \frac{17}{2} \times (0,1 \times 50 \text{ mol}) = 605 \text{ mol}$$

**Etapla 13.** Calcule a quantidade de  $O_2$  remanescente ao final da reação.

$$n_{O_2, \text{xs}} = n_{O_2} - n_{O_2, \text{consumido}} = 2872 \text{ mol} - 605 \text{ mol} = 2267 \text{ mol}$$

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

$$n_{\text{saída}} = n_{\text{O}_2, \text{xs}} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} = \{2267 + 11\,488 + 360 + 40 + 450\} \text{ mol} = 14\,605 \text{ mol}$$

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

$$\begin{aligned} x_{\text{CO}_2} &= \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{saída}}} = \frac{360 \text{ mol}}{14\,605 \text{ mol}} = 2,47\% & x_{\text{O}_2} &= \frac{n_{\text{O}_2, \text{xs}}}{n_{\text{saída}}} = \frac{2267 \text{ mol}}{14\,605 \text{ mol}} = 15,52\% \\ x_{\text{CO}} &= \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{saída}}} = \frac{40 \text{ mol}}{14\,605 \text{ mol}} = 0,27\% & x_{\text{N}_2} &= \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{saída}}} = \frac{11\,488 \text{ mol}}{14\,605 \text{ mol}} = 78,66\% \\ x_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{saída}}} = \frac{450 \text{ mol}}{14\,605 \text{ mol}} = 3,08\% \end{aligned}$$

**Etapla 16. (c)** Calcule a entalpia padrão de combustão completa formando  $\text{CO}_2$  em 25 °C.

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

$$\Delta H_{\text{cc}}^{\circ} = 8 \Delta H_{\text{f}, \text{CO}_2(\text{g})}^{\circ} + 9 \Delta H_{\text{f}, \text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\circ} - \Delta H_{\text{f}, \text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})}^{\circ}$$

logo,

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

A reação de combustão completa é exotérmica, como esperado.

**Etapla 17.** Calcule a entalpia padrão de combustão incompleta formando CO em 25 °C.

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

$$\Delta H_{\text{ci}}^{\circ} = 8 \Delta H_{\text{f}, \text{CO}(\text{g})}^{\circ} + 9 \Delta H_{\text{f}, \text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\circ} - \Delta H_{\text{f}, \text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})}^{\circ}$$

logo,

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

A reação de combustão incompleta é exotérmica, como esperado.

**Etapla 18.** Calcule a variação de entalpia total.

$$\Delta H = (-6718 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}^{-1}}) \times (0,9 \times 50 \text{ mol}) + (-2824 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}^{-1}}) \times (0,1 \times 50 \text{ mol}) = -316\,430 \text{ kJ}$$

**Etapla 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.

$$\text{De } C_P = \sum n C_{P,m},$$

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

logo,

$$C_{P, \text{saída}} = \{(2267 \times 30) + (11\,488 \times 30) + (360 \times 40) + (40 \times 30) + (450 \times 40)\} \frac{\text{J}}{\text{K}} = 446,25 \text{ kJ K}^{-1}$$

**Etapla 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  $PV = nRT$ ,

$$T_{\text{saída}} = \frac{P_{\text{saída}} V_{\text{total}}}{n_{\text{saída}} R} = \frac{(2 \text{ atm}) \times (460\,800 \text{ L})}{(14\,605 \text{ mol}) \times (0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}})} = \boxed{770 \text{ K}}$$

## Questão 9

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

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

Dados em $0^\circ\text{C}$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
Entalpia padrão de formação, $\Delta H_f^\circ / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	-286	-292
Capacidade calorífica isobárica, $C_P / \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$	75	38

## Gabarito

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

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

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

$$\Delta S_I = n C_{P,\text{m},\text{H}_2\text{O}(\text{l})} \ln \left( \frac{T_0}{T} \right) = (1 \text{ mol}) \times (75 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}) \times \ln \left( \frac{273 \text{ K}}{253 \text{ K}} \right) = +5,71 \text{ J K}^{-1}$$

**Etapa 3.** Calcule a entalpia padrão de congelamento da água em  $0^\circ\text{C}$ .

De  $\Delta H_r^\circ = \sum_{\text{produtos}} n \Delta H_f^\circ - \sum_{\text{reagentes}} n \Delta H_f^\circ$ ,

$$\Delta H_{\text{cong},0^\circ\text{C}}^\circ = \Delta H_{\text{f},\text{H}_2\text{O}(\text{s})}^\circ - \Delta H_{\text{f},\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ$$

logo,

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

**Etapa 4.** Calcule a variação de entalpia de congelamento da água em  $0^\circ\text{C}$  (II).

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

**Etapa 5.** Calcule a variação de entropia de congelamento da água em  $0^\circ\text{C}$  (II).

Nessa temperatura o congelamento é reversível, logo,

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

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

**Etapa 6.** Calcule a variação de entropia do resfriamento da água sólida de  $0^\circ\text{C}$  a  $-20^\circ\text{C}$  (III).

$$\Delta S_{\text{III}} = nC_{P,m,\text{H}_2\text{O}(s)} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = (1 \text{ mol}) \times (38 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}) \times \ln\left(\frac{253 \text{ K}}{273 \text{ K}}\right) = -2,89 \text{ J K}^{-1}$$

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

$$\Delta S = \Delta S_{\text{I}} + \Delta S_{\text{II}} + \Delta S_{\text{III}} = \left\{ (+5,71) + (-22,0) + (-2,89) \right\} \frac{\text{J}}{\text{K}} = \boxed{-19,2 \text{ J K}^{-1}}$$

**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  $-20^\circ\text{C}$  a  $0^\circ\text{C}$  (I).

$$\Delta H_{\text{I}} = nC_{P,m,\text{H}_2\text{O}(l)}(T_0 - T) = (1 \text{ mol}) \times (75 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}) \times (273 \text{ K} - 253 \text{ K}) = +1500 \text{ J}$$

**Etapa 9.** Calcule a variação de entropia do resfriamento da água sólida de  $0^\circ\text{C}$  a  $-20^\circ\text{C}$  (III).

$$\Delta H_{\text{III}} = nC_{P,m,\text{H}_2\text{O}(s)}(T - T_0) = (1 \text{ mol}) \times (38 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}) \times (253 \text{ K} - 273 \text{ K}) = -760 \text{ J}$$

**Etapa 10.** Calcule a variação total de entalpia

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

**Etapa 11.** Calcule a variação de entropia da vizinhança.

$$\Delta S_{\text{viz}} = -\frac{\Delta H}{T} = -\frac{(5260 \text{ J})}{253 \text{ K}} = \boxed{+20,8 \text{ J K}^{-1}}$$

**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  $-20^\circ\text{C}$ .

## 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  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  e sua densidade é  $1,6\text{ g cm}^{-3}$ .

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

Dados em $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\text{Cl}_2(\text{l})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Entalpia padrão de formação, $\Delta H_f^{\circ} / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	-20	
Capacidade calorífica isovolumétrica, $C_V / \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$		30

### Gabarito

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

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

**Etapla 2.** Calcule a variação de energia interna do resfriamento do cloro gasoso de 300 K a 238 K acompanhado da redução da pressão de 100 atm a 1 atm (I).

A energia interna do gás é função apenas da temperatura, logo,

$$\Delta U_I = nC_{V,m}\Delta T = (1\text{ mol}) \times (30 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}) \times (238\text{ K} - 300\text{ K}) = -1860\text{ J}$$

**Etapla 3.** Calcule a entalpia padrão de condensação do cloro.

De  $\Delta H_r^{\circ} = \sum_{\text{produtos}} n\Delta H_f^{\circ} - \sum_{\text{reagentes}} n\Delta H_f^{\circ}$ ,

$$\Delta H_{\text{cond}}^{\circ} = \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\circ} = -20\text{ kJ mol}^{-1}$$

**Etapla 4.** Calcule a energia interna padrão de condensação do cloro.

De  $\Delta H_r = \Delta U_r + RT\Delta n_{\text{gás}}$ ,

$$\Delta U = -20\text{ kJ mol}^{-1} - (8,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{K mol}}) \times (238\text{ K}) \times (-1) = -18\text{ kJ mol}^{-1}$$

**Etapla 5.** Calcule a variação de energia interna da condensação de 10% da massa de gás em 238 K (II).

$$\Delta U_{\text{II}} = n\Delta U_{\text{cond}}^{\circ} = (0,1 \times 1\text{ mol}) \times (-18\text{ kJ mol}^{-1}) = -1800\text{ J}$$

**Etapla 6.** Calcule a variação total de energia interna do sistema.

$$\Delta U = \Delta U_I + \Delta U_{\text{II}} = (-1860\text{ J}) + (-1800\text{ J}) = \boxed{-3660\text{ J}}$$

**Etapla 7. (b)** Calcule a capacidade calorífica molar isobárica do cloro gasoso.

$$C_{P,m} = C_{V,m} + R = 30 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} + 8,3 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} = 38,3\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$



**Etapla 8. (b)** Calcule a variação de entropia do resfriamento do cloro gasoso de 300 K a 238 K acompanhado da redução da pressão de 100 atm a 1 atm (I).

$$\Delta S_I = nC_{P,m} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right) = \left\{ (1) \times (8,3) \times \ln \left( \frac{238}{300} \right) + (1) \times (38,3) \times \ln \left( \frac{1}{100} \right) \right\} \frac{\text{J}}{\text{K}} = -178 \text{ J K}^{-1}$$

**Etapla 9.** Calcule a variação de entalpia da condensação de 10% da massa de gás em 238 K (II).

$$\Delta H_{II} = n\Delta H_{\text{cond}}^{\circ} = (0,1 \times 1 \text{ mol}) \times (-20 \text{ kJ mol}^{-1}) = -2000 \text{ J}$$

**Etapla 10.** Calcule a variação de entropia da condensação de 10% da massa de gás em 238 K (II).

Nessa temperatura a condensação é reversível, logo,

$$\Delta S_{II} = \frac{\Delta H_{II}}{T_0} = \frac{(-2000 \text{ J})}{238 \text{ K}} = -8,4 \text{ J K}^{-1}$$

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

**Etapla 11.** Calcule a variação total de entropia do sistema.

$$\Delta S = \Delta S_I + \Delta S_{II} = (-178 \frac{\text{J}}{\text{K}}) + (-8,4 \frac{\text{J}}{\text{K}}) = \boxed{-186,4 \frac{\text{J}}{\text{K}}}$$