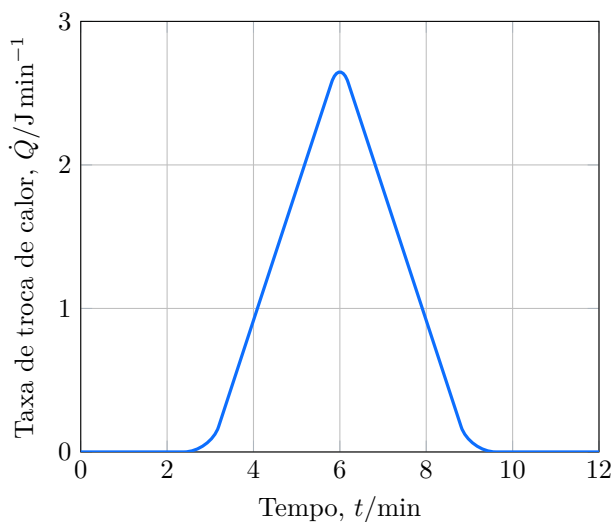


GABARITO QUÍMICA

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.

Gabarito

Etapa 1. (a) O calor liberado pela reação pode ser calculado como a área sob a curva. Calcule a área sob a curva até 11 minutos de reação (I).

$$\Delta H_I = -\frac{1}{2}(6 \text{ min}) \times (2,5 \frac{\text{J}}{\text{min}}) = \boxed{-7,5 \text{ J}}$$

Etapa 2. (b) Calcule a entalpia de reação.

$$\Delta H_r = \frac{\Delta H_I}{n_I} = \frac{-7,5 \text{ J}}{1 \text{ mol}} = 7,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Etapa 3. Calcule a área sob a curva até 4 minutos de reação (II).

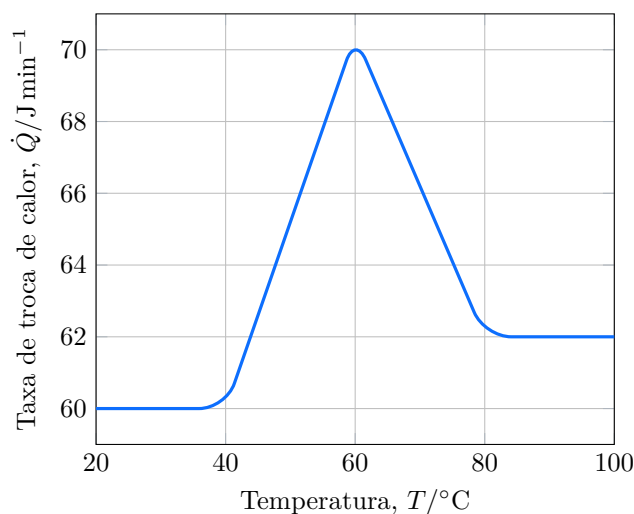
$$\Delta H_{II} = -\frac{1}{2}(1 \text{ min}) \times (1 \frac{\text{J}}{\text{min}}) = \boxed{-0,5 \text{ J}}$$

Etapa 4. Calcule a quantidade de produto formada até 4 minutos de reação (II).

$$n_{II} = \frac{\Delta H_{II}}{\Delta H_r} = \frac{(-0,5 \text{ J})}{(7,5 \text{ kJ mol}^{-1})} = \boxed{67 \text{ mmol}}$$

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 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

Etapla 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} .

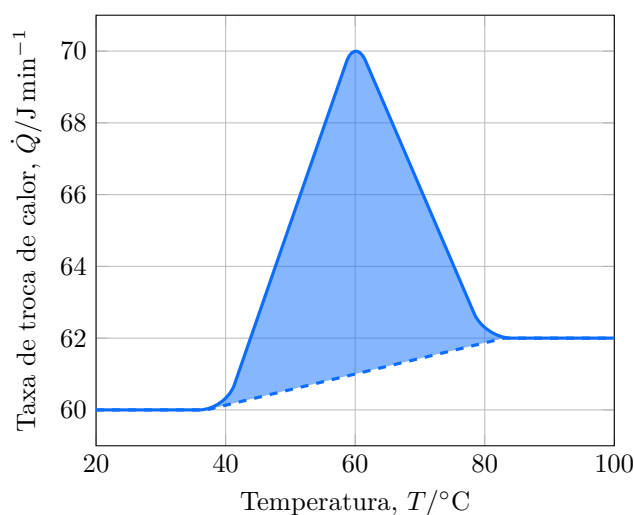
Logo, o reação de desnaturação é **endotérmica**.

Etapla 2. (b) Compare a taxa de aquecimento antes e após a desnaturação.

A taxa de troca de calor aumenta para manter a mesma taxa de aumento de temperatura após a desnaturação.

Logo, a proteína desnaturada deve possuir maior capacidade calorífica.

Etapla 3. (c) Identifique o a área na gráfico referente ao calor absorvido pela reação.



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 4. (c) Calcule a área referente ao calor absorvido pela reação.

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

Etapa 5. Calcule a entalpia de desnaturação a partir da área e da taxa de aumento de temperatura.

$$\Delta H = \frac{360 \frac{\text{J}}{\text{K min}}}{60 \frac{\text{K}}{\text{min}}} = \boxed{60 \text{ J}}$$

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 ₂ O(g)	CO(g)	CO ₂ (g)
Entalpia padrão de formação, $\Delta H_f^\circ / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	-265	-250	-112	-394

Questão 4

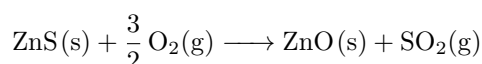
A ustulação da blenda de zinco é conduzida em 1350 K em um reator do tipo leito fluidizado. Sulfeto de zinco, ZnS, e quantidade estequiométrica de ar são adicionados em fluxo contínuo a 77 °C. Nessa temperatura, a reação libera 460 kJ de calor por mol de sulfeto reduzido, formando óxido de zinco e dióxido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

- Verifique** se a reação é autossustentável em 1350 K.
- Determine** maior a fração mássica possível da impureza sílica, SiO₂, na blenda para que a reação seja autossustentável em 1350 K.

Dados em 1350 K	SiO(s)	ZnS(s)	O ₂ (g)	N ₂ (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 O₂ necessária para a reação.

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

Etapa 4. Use a composição molar do ar para calcular a quantidade de N₂.

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

Etapa 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,

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

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

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

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

Etapa 7. (b) Quando o ZnS está contaminado com SiO₂, 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.

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

logo,

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

A quantidade máxima de SiO_2 é $n_{\text{SiO}_2} = 2 \text{ mol}$.

Etapla 8. Converta a massa de ZnS e de 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 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.

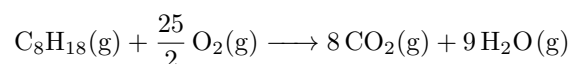
Considere a combustão do octano, C_8H_{18} , em 25°C .

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

Dados em 25°C	$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
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	40	40

Gabarito

Etapla 1. Escreva a reação balanceada de combustão do octano formando água gasosa.



Etapla 2. Calcule a entalpia padrão de combustão em 25°C .

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

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

logo,

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

A reação de combustão completa é exotérmica, como esperado.

Etapa 3. Base de cálculo: 1 mol de C_8H_{18} . Calcule a variação de entalpia total da combustão.

$$\Delta H = (-6718 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \times (1 \text{ mol}) = -6718 \text{ kJ}$$

Etapa 4. (a) Quando a queima é adiabática, todo calor liberado na combustão é usado para aquecer os produtos. Use a relação estequiométrica para converter a quantidade de C_8H_{18} na quantidade de CO_2 e H_2O formados na reação.

$$n_{CO_2} = \frac{8}{1} \times (1 \text{ mol}) = 8 \text{ mol} \quad n_{H_2O} = \frac{9}{1} \times (1 \text{ mol}) = 9 \text{ mol}$$

Nesse caso não há O_2 ou N_2 ao final da reação.

Etapa 5. Calcule a capacidade calorífica dos produtos.

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

$$C_{P,\text{produtos}} = n_{CO_2} C_{P,m,CO_2} + n_{H_2O} C_{P,m,H_2O}$$

logo,

$$C_{P,\text{produtos}} = \left\{ (8 \times 40) + (9 \times 40) \right\} \frac{\text{J}}{\text{K}} = 680 \text{ J K}^{-1}$$

Etapa 6. Calcule a temperatura dos produtos após absorverem o calor liberado pela reação.

$$\text{De } Q_P = C_P \Delta T,$$

$$\Delta T = \frac{(-\Delta H)}{C_{P,\text{produtos}}} = \frac{6718 \text{ kJ}}{680 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}} = 34 \text{ K}$$

logo,

$$T_{\text{chama}} = 298 \text{ K} + 9880 \text{ K} = \boxed{10178 \text{ K}}$$

Etapa 7. (a) Use a relação estequiométrica para converter a quantidade de C_8H_{18} na quantidade de O_2 consumida na reação.

$$n_{O_2,\text{consumido}} = \frac{25}{2} \times (1 \text{ mol}) = 12,5 \text{ mol}$$

Para a combustão com 300% de excesso de O_2 ,

$$n_{O_2} = 4 \times (12,5 \text{ mol}) = 50 \text{ mol} \quad n_{O_2, \text{xs}} = 3 \times (12,5 \text{ mol}) = 37,5 \text{ mol}$$

Etapa 8. Calcule a quantidade de nitrogênio no ar.

$$n_{N_2} = \frac{79}{21} \times (50 \text{ mol}) = 188 \text{ mol}$$

Etapa 9. Calcule a capacidade calorífica dos produtos.

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

$$C'_{P,\text{saída}} = n_{O_2, \text{xs}} C_{P,m,O_2} + n_{N_2} C_{P,m,N_2} + n_{CO_2} C_{P,m,CO_2} + n_{H_2O} C_{P,m,H_2O}$$

logo,

$$C'_{P,\text{saída}} = \left\{ (37,5 \times 30) + (188 \times 30) + (8 \times 40) + (9 \times 40) \right\} \frac{\text{J}}{\text{K}} = 8855 \text{ J K}^{-1}$$

Etapa 10. Calcule a temperatura dos produtos após absorverem o calor liberado pela reação.

De $Q_P = C_P \Delta T$,

$$\Delta T' = \frac{(-\Delta H)}{C'_{P,\text{produtos}}} = \frac{6718 \text{ kJ}}{8855 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}} = 776 \text{ K}$$

logo,

$$T'_{\text{chama}} = 298 \text{ K} + 776 \text{ K} = \boxed{1074 \text{ K}}$$

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.

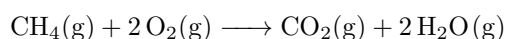
Considere que a capacidade calorífica é constante entre 1700 K e 2000 K.

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

Dados em 25 °C	CH ₄ (l)	O ₂ (g)	N ₂ (g)	H ₂ O(g)	CO ₂ (g)
Entalpia padrão de formação, $\Delta H_f^\circ / \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	-18			-58	-94
Variação de 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
Variação de 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

Gabarito

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



Etapla 2. Base de cálculo: 1 mol de CH₄. Calcule a quantidade de ar na mistura inicial.

$$n_{\text{ar}} = 15n_{\text{CH}_4} = 15 \times (1 \text{ mol}) = 15 \text{ mol}$$

Etapla 3. Calcule a quantidade de nitrogênio e oxigênio na mistura inicial.

$$n_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} n_{\text{ar}} = (0,79) \times (15 \text{ mol}) = 12 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} n_{\text{ar}} = (0,21) \times (15 \text{ mol}) = 3 \text{ mol}$$

Etapla 4. Use a relação estequiométrica para converter a quantidade de CH₄ na quantidade de CO₂ e H₂O formados na reação.

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{1}{1} \times (1 \text{ mol}) = 1 \text{ mol} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2}{1} \times (1 \text{ mol}) = 2 \text{ mol}$$

Etapla 5. Use a relação estequiométrica para converter a quantidade de C₈H₁₈ na quantidade de O₂ consumido na reação.

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

Etapa 6. Calcule a quantidade de O_2 remanescente ao final da reação.

$$n_{\text{O}_2, \text{xs}} = n_{\text{O}_2} - n_{\text{O}_2, \text{consumido}} = 3 \text{ mol} - 2 \text{ mol} = 1 \text{ mol}$$

Etapa 7. Calcule a quantidade total de gás ao final da reação.

$$n_{\text{produtos}} = n_{\text{O}_2, \text{xs}} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} = \{1 + 12 + 1 + 2\} \text{ mol} = 16 \text{ mol}$$

Etapa 8. Calcule a fração molar de vapor d'água ao final da reação.

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{produtos}}} = \frac{2 \text{ mol}}{16 \text{ mol}} = \boxed{0,125}$$

Etapa 9. (b) Calcule a entalpia padrão de combustão em 25 °C.

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

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

logo,

$$\Delta H_{\text{c}}^{\circ} = \{(-94) + 2(-58) - (-18)\} \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = -192 \text{ kcal mol}^{-1}$$

A reação de combustão completa é exotérmica, como esperado.

Etapa 10. Calcule a variação de entalpia da combustão de 1 mol de CH_4 (I).

$$\Delta H_{\text{I}} = (1 \text{ mol}) \times (-192 \text{ kcal mol}^{-1}) = -192 \text{ kcal}$$

Etapa 11. Calcule a variação de entalpia para aquecer os produtos da reação até $T_2 = 1700 \text{ K}$ (II).

$$\Delta H_{\text{II}} = \{(1 \times 11,5) + (12 \times 10,9) + (2 \times 13,7) + (1 \times 17,6)\} \text{ kcal} = 187 \text{ kcal}$$

Etapa 12. Calcule a variação de entalpia para aquecer os produtos da reação até $T_3 = 1800 \text{ K}$ (III).

$$\Delta H_{\text{III}} = \{(1 \times 14,1) + (12 \times 13,4) + (2 \times 17,3) + (1 \times 21,9)\} \text{ kcal} = 231 \text{ kcal}$$

Etapa 13. Calcule a capacidade calorífica entre 1700 K e 2000 K.

$$C_{P, \text{produtos}} = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{\text{III}} - \Delta H_{\text{II}}}{T_3 - T_2} = \frac{231 \text{ kcal} - 187 \text{ kcal}}{2000 \text{ K} - 1700 \text{ K}} = 147 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$

Etapa 14. O calor liberado pela reação é aquece os produtos até a temperatura final. Calcule a variação de entalpia para aquecer os produtos de 1700 K até a temperatura final (IV).

$$\Delta H_{\text{IV}} = \Delta H_{\text{I}} - \Delta H_{\text{II}} = -192 \text{ kcal} - 187 \text{ kcal} = -379 \text{ kcal}$$

Etapa 15. Calcule a temperatura dos produtos a partir da capacidade calorífica e da variação de entalpia para aquecer os produtos de 1700 K até a temperatura final.

De $Q_P = C_P \Delta T$,

$$\Delta T = \frac{(-\Delta H_{IV})}{C_{P, \text{produtos}}} = \frac{5000 \text{ cal}}{147 \frac{\text{cal}}{\text{K}}} = 34 \text{ K}$$

logo,

$$T_{\text{final}} = 1700 \text{ K} + 34 \text{ K} = \boxed{1734 \text{ K}}$$

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 ₂ (g)	N ₂ (g)	CO ₂ (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⁻¹. Cada cilindro sofre 20 ciclos de queima por segundo. O combustível é o octano, C₈H₁₈, com densidade 0,75 g cm⁻³. 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 ₈ H ₁₈ (g)	O ₂ (g)	N ₂ (g)	H ₂ O(g)	CO ₂ (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

Etapas 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.

$$V_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g})} = \frac{n_{\text{C}_8\text{H}_{18}} RT_{\text{entrada}}}{P_{\text{entrada}}} = \frac{(50 \text{ mol}) \times (0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}) \times (390 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 1600 \text{ L}$$

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.

$$V_{\text{ar}} = V_{\text{total}} - V_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g})} = 460 800 \text{ L} - 1600 \text{ L} = 459 200 \text{ L}$$

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

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

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

De $PV = nRT$,

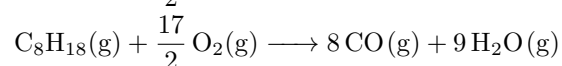
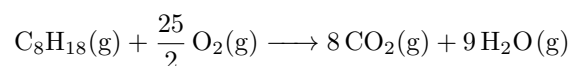
$$n_{\text{ar}} = \frac{P_{\text{entrada}} V_{\text{ar}}}{RT_{\text{entrada}}} = \frac{(1 \text{ atm}) \times (459 200 \text{ L})}{(0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}) \times (390 \text{ K})} = \boxed{14 360 \text{ mol}}$$

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

$$n_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} n_{\text{ar}} = (0,79) \times (14 360 \text{ mol}) = 11 488 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} n_{\text{ar}} = (0,21) \times (14 360 \text{ mol}) = 2872 \text{ mol}$$

Etapa 10. Escreva as reações balanceadas de combustão.



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.

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{8}{1} \times (0,9 \times 50 \text{ mol}) = 360 \text{ mol} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{9}{1} \times (50 \text{ mol}) = 450 \text{ mol}$$

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

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

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

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

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

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

$$n_{\text{produtos}} = n_{O_2, \text{xs}} + n_{N_2} + n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} = \{2267 + 11\,488 + 360 + 40 + 450\} \text{ mol} = 14\,605 \text{ mol}$$

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

$$\begin{aligned} x_{CO_2} &= \frac{n_{CO_2}}{n_{\text{produtos}}} = \frac{360 \text{ mol}}{14\,605 \text{ mol}} = 2,47\% & x_{O_2} &= \frac{n_{O_2, \text{xs}}}{n_{\text{produtos}}} = \frac{2267 \text{ mol}}{14\,605 \text{ mol}} = 15,52\% \\ x_{CO} &= \frac{n_{CO}}{n_{\text{produtos}}} = \frac{40 \text{ mol}}{14\,605 \text{ mol}} = 0,27\% & x_{N_2} &= \frac{n_{N_2}}{n_{\text{produtos}}} = \frac{11\,488 \text{ mol}}{14\,605 \text{ mol}} = 78,66\% \\ x_{H_2O} &= \frac{n_{H_2O}}{n_{\text{produtos}}} = \frac{450 \text{ mol}}{14\,605 \text{ mol}} = 3,08\% \end{aligned}$$

Etapa 16. (c) Calcule a entalpia padrão de combustão completa formando CO_2 em 25 °C.

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

$$\Delta H_{cc}^\circ = 8 \Delta H_{f, CO_2(g)}^\circ + 9 \Delta H_{f, H_2O(g)}^\circ - \Delta H_{f, C_8H_{18}(l)}^\circ$$

logo,

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

A reação de combustão completa é exotérmica, como esperado.

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

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

$$\Delta H_{ci}^\circ = 8 \Delta H_{f, CO(g)}^\circ + 9 \Delta H_{f, H_2O(g)}^\circ - \Delta H_{f, C_8H_{18}(l)}^\circ$$

logo,

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

A reação de combustão incompleta é exotérmica, como esperado.

Etapa 18. Calcule a variação de entalpia total.

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

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 produtos.

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

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

logo,

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

Etapa 20. Calcule a temperatura dos produtos após absorverem o calor liberado pela reação.

$$\text{De } Q_P = C_P \Delta T,$$

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

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.

$$\text{De } PV = nRT,$$

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

Questão 9

Uma amostra de 18 g de água líquida super-resfriada em -20°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°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).

$$\Delta S_I = nC_{P,m,H_2O(l)} \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) = (1 \text{ mol}) \times \left(75 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right) \times \ln \left(\frac{273 \text{ K}}{253 \text{ K}} \right) = +5,71 \text{ J K}^{-1}$$

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

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

$$\Delta H_{\text{cong},0^\circ\text{C}}^\circ = \Delta H_{f,H_2O(s)}^\circ - \Delta H_{f,H_2O(l)}^\circ$$

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 °C (II).

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

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

Nessa temperatura o congelamento é reversível, logo,

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

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

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

$$\Delta S_{III} = nC_{P,m,H_2O(s)} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) = (1 \text{ mol}) \times \left(38 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right) \times \ln \left(\frac{253 \text{ K}}{273 \text{ K}} \right) = -2,89 \text{ J K}^{-1}$$

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

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

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 °C a 0 °C (I).

$$\Delta H_I = nC_{P,m,H_2O(l)}(T_0 - T) = (1 \text{ mol}) \times \left(75 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right) \times (273 \text{ K} - 253 \text{ K}) = +1500 \text{ J}$$

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

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

Etapa 10. Calcule a variação total de entalpia

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

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°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 $1,6 \text{ g cm}^{-3}$.

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

Dados em -35°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

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

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

Etapa 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,

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

Etapa 3. Calcule a entalpia padrão de condensação do cloro.

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

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

Etapa 4. Calcule a energia interna padrão de condensação do cloro.

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

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

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

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

Etapa 6. Calcule a variação total de energia interna do sistema.

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

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

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

Etapa 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).

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

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

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

Etapa 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,

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

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

Etapa 11. Calcule a variação total de entropia do sistema.

$$\Delta S = \Delta S_{\text{I}} + \Delta S_{\text{II}} = (-178 \frac{\text{J}}{\text{K}}) + (-8,4 \frac{\text{J}}{\text{K}}) = \boxed{-186,4 \text{ J K}^{-1}}$$