

Termoquímica

1. (FUVEST) Considere as reações de oxidação dos elementos Al , Mg e Si representadas pelas equações abaixo e o calor liberado por mol de O_2 consumido.



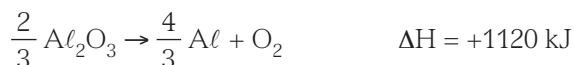
Em reações iniciadas por aquecimento, dentre esses elementos, aquele que reduz dois dos óxidos apresentados e aquele que reduz apenas um deles, *em reações exotérmicas*, são, respectivamente,

- Mg e Si
- Mg e Al
- Al e Si
- Si e Mg
- Si e Al

Resolução:

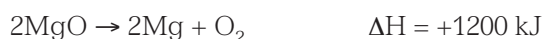
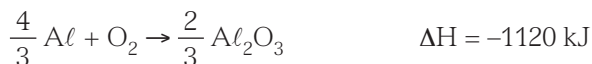
Inicialmente vamos verificar se a reação de cada elemento com cada óxido do enunciado da questão é endotérmica ou exotérmica.

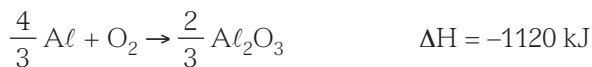
- a) Reação do elemento Mg com os óxidos Al_2O_3 e SiO_2 .



Conclusão: o Mg reduz os dois óxidos e a reação é exotérmica nos dois casos.

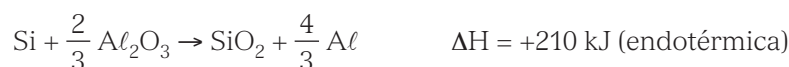
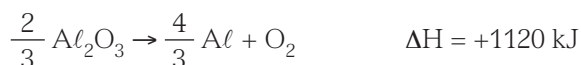
- b) Reação do elemento Al com os óxidos MgO e SiO_2 .





Conclusão: o Al reduz apenas um óxido, numa reação exotérmica.

c) Reação do elemento Si com os óxidos MgO e Al_2O_3 .



Conclusão: As reações de redução dos dois óxidos (MgO e Al_2O_3) pelo elemento silício são ambas endotérmicas.

A alternativa que está de acordo com as conclusões é a (b).

2. (IME) Para a determinação do poder calorífico de uma amostra, devemos encher uma bomba calorimétrica de volume $4,0 \times 10^{-4} m^3$ com oxigênio até atingirmos uma pressão manométrica de $2,0 \times 10^6 Pa$.

Na preparação da bomba calorimétrica para a análise, otimizamos o oxigênio de um cilindro com volume de $0,01 m^3$, a uma pressão manométrica de $1,0 \times 10^7 Pa$.

Admitindo que apenas 80% do conteúdo de oxigênio do cilindro seja efetivamente utilizado, e que devemos realizar 20 testes por semana, determine a duração, em semanas do cilindro de oxigênio utilizado para encher a bomba calorimétrica, considerando que os gases tenham comportamento ideal.

Resolução:

$$n_{O_2} \text{ no cilindro} = \frac{10^7 Pa \times 0,01 m^3}{RT} = \frac{10^5}{RT} \text{ mol}$$

$$R \text{ em } Pa \times m^3 \times mol^{-1} \times K^{-1}$$

$$n_{O_2} \text{ que será efetivamente utilizado} = \frac{0,8 \times 10^5}{RT} \text{ mol}$$

$$n_{O_2} \text{ na bomba calorimétrica} = \frac{2 \times 10^6 Pa \times 4 \times 10^{-4} m^3}{RT} = \frac{8 \times 10^2}{RT} \text{ mol}$$

$$n_{O_2} \text{ gasto em cada teste} = \frac{8 \times 10^2}{RT} \text{ mol}$$

$$n_{O_2} \text{ gasto em 20 testes} = \frac{20 \times 8 \times 10^2}{RT} = \frac{16 \times 10^3}{RT} \text{ mol}$$

$$\begin{cases} 1 \text{ semana} & \xrightarrow{\text{gasta}} & 16 \times 10^3/RT \text{ mol de O}_2 \\ x & \xrightarrow{\text{gasta}} & 0,8 \times 10^5/RT \text{ mol de O}_2 \end{cases}$$

$$x = \frac{0,8 \times 10^5/RT}{16 \times 10^3/RT} = \frac{80}{16} = 5 \text{ semanas (Resposta)}$$

3. Dado o gráfico ao lado:

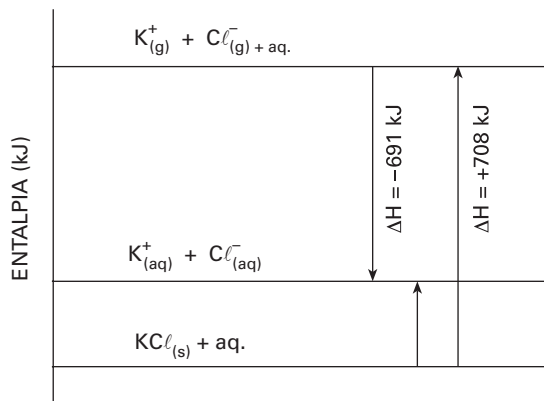
- Qual é o valor da energia reticular do $KCl_{(s)}$?
- Qual é o valor da entalpia de hidratação dos íons K^+ e Cl^- ?
- Qual é o valor da entalpia de solução do $KCl_{(s)}$?

Resolução:

$$\Delta H_{\text{sol.}} = \Delta H_{\text{ret.}} + \Delta H_{\text{hid.}}$$

$$\Delta H_{\text{sol.}} = +708 + (-691) = +17 \text{ kJ}$$

Resposta: a) +708 kJ b) -691 kJ c) +17 kJ



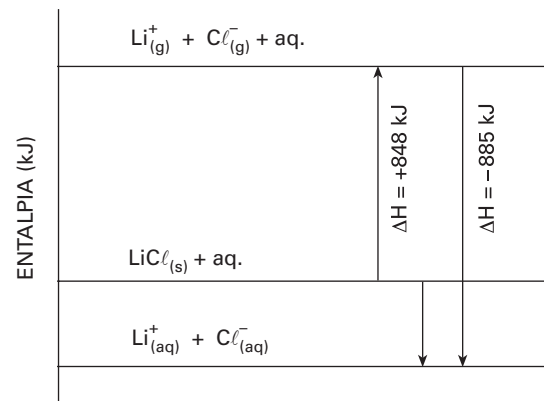
4. Dado o gráfico ao lado:

- Qual é o calor absorvido na ruptura das ligações iônicas de 1 mol de $LiCl_{(s)}$?
- Qual é o valor da entalpia de hidratação dos íons Li^+ e Cl^- ?
- Qual é o valor da entalpia de solução do $LiCl_{(s)}$?

Resolução:

$$\Delta H_{\text{sol.}} = \Delta H_{\text{ret.}} + \Delta H_{\text{hid.}} = +848 + (-885) = -37 \text{ kJ}$$

Resposta: a) +848 kJ b) -885 kJ c) -37 kJ



5. (UFPB) Na reação de dissociação representada abaixo, são quebradas as ligações entre os átomos envolvidos.



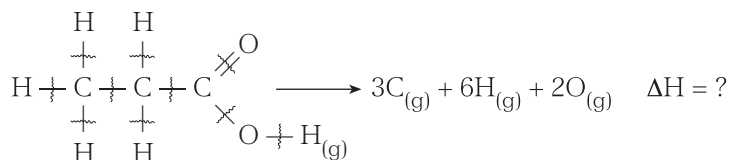
- Responda se o composto $C_3H_6O_{2(g)}$ é um ácido carboxílico ou um éster.
- Indique a estrutura de outro isômero e calcule o seu ΔH

Energia de ligação $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Dados:	C — H	414
	C — C	335
	C — O	336
	C = O	750
	O — H	461

Resolução:

Vamos calcular o ΔH da reação de dissociação supondo que o composto seja um ácido carboxílico.



5 lig. C — H quebradas \therefore absorção de $5 \times 414 = 2070$ kJ

2 lig. C — C quebradas \therefore absorção de $2 \times 335 = 670$ kJ

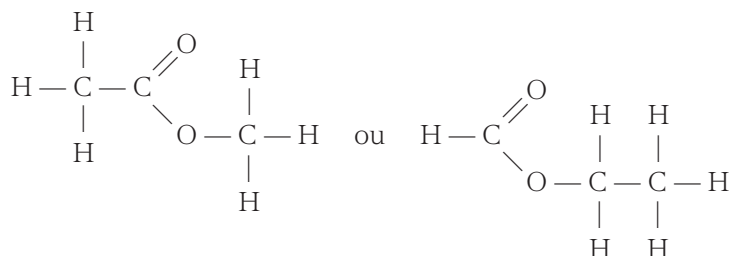
1 lig. C = O quebrada \therefore absorção de 750 kJ

1 lig. C — O quebrada \therefore absorção de 336 kJ

1 lig. O — H quebrada \therefore absorção de 461 kJ

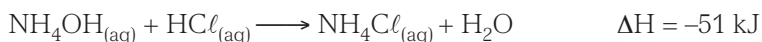
Total de energia absorvida = 4287 \therefore H = 4287 kJ

Conclusão: o composto em questão deve ser um éster:



O valor H = 4287 kJ é igual para os dois ésteres porque as ligações rompidas são as mesmas e em igual número. Fazendo-se o cálculo desse ΔH pelo mesmo processo usado para o ácido encontramos o valor $\Delta H = 4241$ kJ. (Resposta)

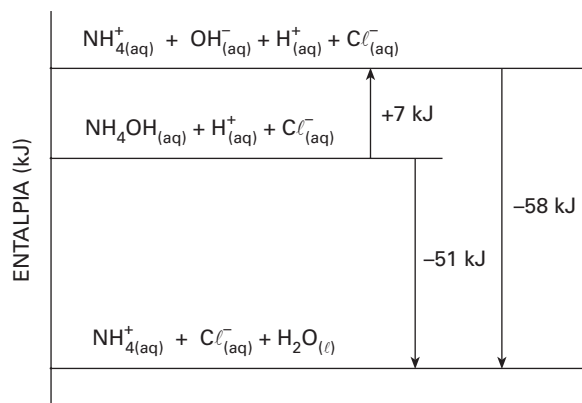
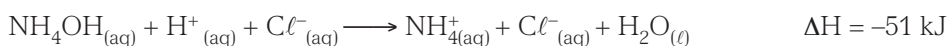
6. Dados:



Calcule o ΔH de ionização do $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$ e faça o diagrama de entalpia.

Resolução:

$\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$ é uma base fraca e por isso na solução aquosa, a quantidade de íons $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$ e $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ é desprezível. A equação que melhor representa a reação de neutralização é:



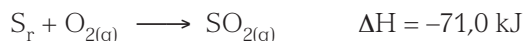
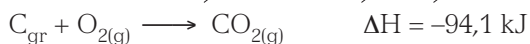
O ΔH de ionização do NH_4OH é igual a +7 kJ/mol e o diagrama de entalpia está representado acima. (Resposta)

7. (IME) A combustão completa de 0,436 g de uma mistura de carvão, na forma alotrópica de grafite e enxofre rômboico, realizada em atmosfera de oxigênio, elevou a temperatura de 2,00 L d'água do calorímetro de 24,67 °C para 25,40 °C. Desprezando as perdas de calor para as partes metálicas do calorímetro, determine a percentagem de enxofre na mistura, sabendo que:

- a) a massa específica da água é $1,00 \text{ g/cm}^3$;
 b) o calor específico da água é $1,00 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$
 c) os calores padrões de formação do CO_2 e SO_2 a 25°C são:
 $(\Delta H_f^0) \text{CO}_2 = -94,1 \text{ kcal/mol}$
 $(\Delta H_f^0) \text{SO}_2 = -71,0 \text{ kcal/mol}$

Resolução:

$$Q = mc\Delta\theta = 2,00 \text{ kg} \times 1 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times 0,73 ^\circ\text{C} = 1,46 \text{ kcal}$$



$$\left. \begin{array}{l} x \text{ mol de C}_{\text{gr}} \longrightarrow 94,1x \text{ kcal} \\ y \text{ mol de S}_{\text{r}} \longrightarrow 71,0y \text{ kcal} \end{array} \right\} \boxed{94,1x + 71,0y = 1,46} \quad (\text{I})$$

$$m_{\text{C}_{\text{gr}}} + m_{\text{S}_{\text{r}}} = \boxed{12x + 32y = 0,436} \quad (\text{II})$$

Resolvendo: $y = 0,0109 \text{ mol de S}_{\text{r}} \therefore m_{\text{S}_{\text{r}}} = 0,0109 \times 32 = 0,3488 \text{ g}$

$$\frac{m_{\text{S}_{\text{r}}}}{m_{\text{C}_{\text{gr}}} + m_{\text{S}_{\text{r}}}} = \frac{0,3488}{0,436} = 0,80 \therefore 80\% \text{ de S}_{\text{r}} \quad (\text{Resposta})$$

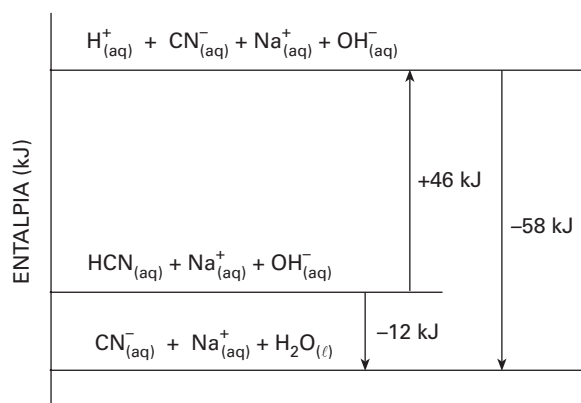
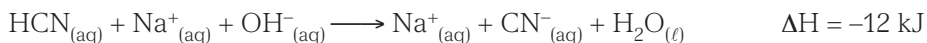
8. Dados:



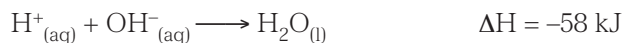
Calcule o ΔH de ionização do $\text{HCN}_{(\text{aq})}$ e faça o diagrama de entalpia.

Resolução:

A equação que melhor representa a reação de neutralização é:



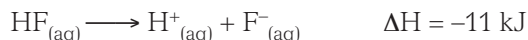
- 9.** A entalpia de neutralização do $\text{HF}_{(\text{aq})}$ pelo $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ é igual a -69 kJ . Qual o valor da entalpia de ionização do $\text{HF}_{(\text{aq})}$?



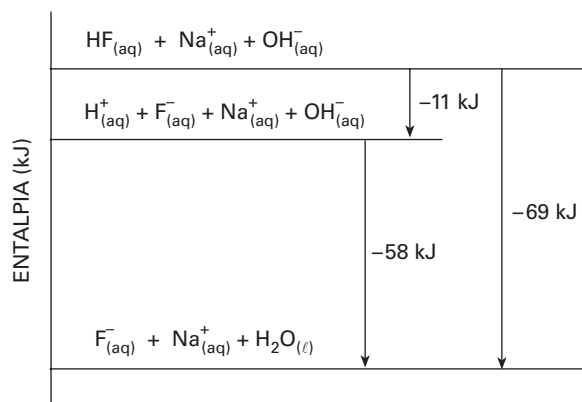
Resolução:



Como na reação foram liberados mais que 58 kJ de energia conclui-se que a ionização do $\text{HF}_{(\text{aq})}$ liberou energia e a entalpia de ionização do $\text{HF}_{(\text{aq})}$ é igual a $-(69-58) = -11\text{kJ}$



Como regra a entalpia de ionização de eletrólitos fracos é $\Delta H > 0$ (a ionização absorve calor). O $\text{HF}_{(\text{aq})}$ é uma exceção dessa regra.



Energia de ionização $\text{HF}_{(\text{aq})} = -11 \text{ kcal}$ (Resposta)

10. (ITA-adaptado) A 80 mL de solução aquosa 0,50 molar de HClO_4 , acrescenta-se um volume V de uma solução aquosa 1,00 molar de NaOH . Tanto a solução do ácido como a base da mistura encontravam-se na temperatura ambiente no ato da mistura. Foram feitas várias experiências com valores distintos de V cobrindo a faixa de 0 a 80 mL.

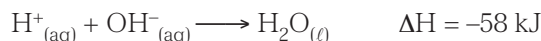
Supondo que as solução de HClO_4 e NaOH estejam na temperatura de 25°C , e que o experimento foi realizado numa garrafa térmica pedem-se:

- A temperatura final quando $V_{\text{NaOH}} = 40 \text{ mL}$
- A temperatura final quando $V_{\text{NaOH}} = 80 \text{ mL}$
- O esboço do gráfico mostrando a variação do calor liberado na reação em função de V_{NaOH} .
- O esboço do gráfico mostrando a variação da temperatura na reação em função de V_{NaOH} .

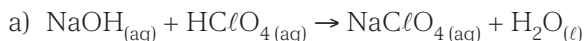
Dados: calor específico de água = $4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$

densidade da água = 1 g/mL

Considere as densidades e os calores específicos das soluções de NaOH e HClO_4 iguais aos da água



Resolução:



$$\Delta H = -58 \text{ kJ}$$

Para $V_{\text{NaOH}} = 40 \text{ mL}$ e $V_{\text{HClO}_4} = 80 \text{ mL}$, reagem 0,04 mol de cada reagente e o calor liberado será

$$0,04 \times 58 = 2,32 \text{ kJ} = 2320 \text{ J}$$

e o volume da mistura será 120 mL. A elevação da temperatura ($\Delta\theta$) produzida por 2320 J em 120 mL da solução será:

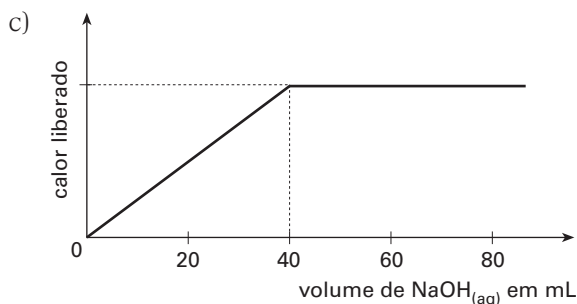
$$\Delta\theta = \frac{Q}{mc} = \frac{2320 \text{ J}}{120\text{g} \times 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 4,6\text{K} = 4,6^\circ\text{C}$$

Temperatura da mistura = $25 + 4,6 = 29,6^\circ\text{C}$. (Resposta a)

b) Para $V_{\text{NaOH}} = 80 \text{ mL}$ são liberados também 2320 J e o volume da mistura é de 160 mL.

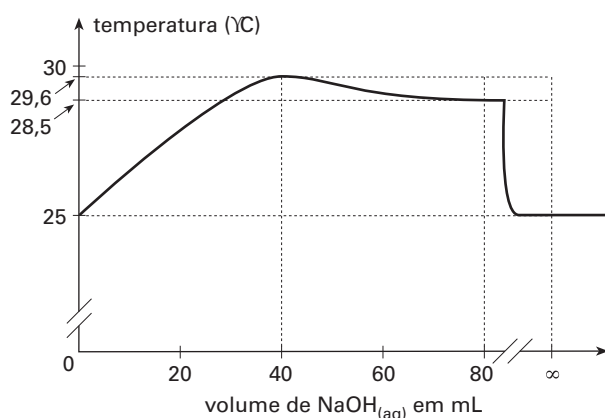
$$\Delta\theta = \frac{2320 \text{ J}}{160\text{g} \times 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 3,5\text{K} = 3,5^\circ\text{C}$$

Temperatura da mistura = $25 + 3,5 = 28,5^\circ\text{C}$. ((Resposta b))



(Resposta c)

d) A medida que V_{NaOH} varia de 0 a 40 mL a temperatura da mistura aumenta, porque aumenta o calor liberado. A temperatura atinge o valor máximo para $V_{\text{NaOH}} = 40 \text{ mL}$. Para $V_{\text{NaOH}} > 40 \text{ mL}$ a temperatura começa a abaixar porque a solução de NaOH em excesso que está sendo adicionada está à temperatura mais baixa.



(Resposta d)

Para $V_{\text{NaOH}} > 40 \text{ mL}$ quanto maior for o V_{NaOH} a temperatura final está mais próxima da temperatura inicial das soluções de HClO_4 e NaOH (25°C).

11. (ITA) Considere a energia liberada em

- I. combustão completa (estequiométrica) do octano e em
- II. célula de combustível de hidrogênio e oxigênio.

Assinale a opção que apresenta a razão CORRETA entre a quantidade de energia liberada por átomo de hidrogênio na combustão do octano e na célula de combustível.

Dados: Energias de ligação, em kJ mol^{-1} :

C — C	347	H — H	436
C — H	413	H — O	464
C = O	803	O = O	498

A () 0,280 B () 1,18 C () 2,35 D () 10,5 E () 21,0

Resolução:

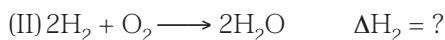


Ligações rompidas = $18 (\text{C} - \text{H}) + 7 (\text{C} - \text{C}) + 12,5 (\text{O} = \text{O})$

Energia absorvida = $18 \times 413 + 7 \times 347 + 12,5 \times 498 = 16088 \text{ kJ}$

Ligações formadas = 16 (C = O) + 18 (O — H)
 Energia liberada = 16 × 803 + 18 × 464 = -21200 kJ
 $\Delta H_1 = +16088 - 21200 = -5112$ kJ

Célula combustível:



Ligações rompidas = 2 (H — H) + 1 (O = O)

Energia absorvida = 2(436) + 1(498) = 1370 kJ

Ligações formadas = 4 (O — H)

Energia liberada = 4(464) = 1856 kJ

$\Delta H_2 = +1370 - 1856 = -486$ kJ

(I) Energia liberada por 1 mol de átomos de H na combustão de 1 mol de $C_8H_{18} = 5112/18 = 284$ kJ/mol de H

(II) Energia liberada por 1 mol de átomos de H no processo da célula de combustível = $486/4 = 121,5$ kJ/mol de H

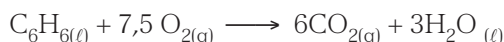
Razão I/II = $284/121,5 = 2,35$ Resposta c

12. (IME) O valor experimental para o calor liberado na queima de benzeno líquido a 25°C, com formação de dióxido de carbono e água líquida, é 780 kcal/mol. A combustão é feita em uma bomba calorimétrica a volume constante. Considerando comportamento ideal para os gases formados e $R = 2,0$ cal/mol · K, determine:

- a) o calor padrão de combustão do benzeno a 25°C
 b) se o calor calculado no item anterior é maior ou menor quando a água é formada no estado gasoso. Justifique sua resposta.

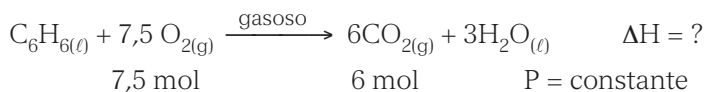
Resolução:

- a) Como a combustão foi feita a volume constante e pressão variável, o calor libertado é o ΔE e não o ΔH .



$\Delta E = -780$ kcal e $V =$ constante

Se a reação for feita a pressão constante haverá uma contração de volume gasoso equivalente a 1,5 mol de gás.



$$\tau = P\Delta V = \Delta nRT$$

$$\Delta n = 6 - 7,5 = -1,5 \text{ mol}$$

$$\tau = -1,5 \text{ mol} \times 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\text{K} = -900 \text{ cal} = -0,9 \text{ kcal}$$

$$\Delta H = \Delta E + \tau = -780 - 0,9 = -780,9 \text{ kcal}$$

O trabalho realizado na contração de volume é equivalente a -0,9 kcal. Se a combustão for realizada a volume constante (bomba calorimétrica) esse trabalho não será realizado e o calor liberado (ΔE) é igual a -780 kcal.

- b) Se a água formada na combustão estiver no estado gasoso o calor liberado será menor (em valor absoluto) que 780,9 kcal porque na passagem



13. (FUVEST) Passando acetileno por um tubo de ferro, fortemente aquecido, forma-se benzeno (um trímero do acetileno). Pode-se calcular a variação de entalpia dessa transformação, conhecendo-se as entalpias de combustão completa de acetileno e benzeno gasosos, dando produtos gasosos. Essas entalpias são, respectivamente, -1256 kJ/mol de C_2H_2 e -3168 kJ/mol de C_6H_6 .

- a) Calcule a variação de entalpia, por mol de benzeno, para a transformação de acetileno em benzeno (ΔH_1).

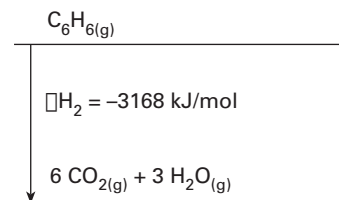
O diagrama ao lado mostra as entalpias do benzeno e de seus produtos de combustão, bem como o calor liberado na combustão (ΔH_2).

- b) Complete o diagrama ao lado para a transformação de acetileno em benzeno, considerando o calor envolvido nesse processo (ΔH_1).

Um outro trímico do acetileno é o 1,5-hexadiino. Entretanto, sua formação, a partir do acetileno, não é favorecida. Em módulo, o calor liberado nessa transformação é menor do que o envolvido na formação do benzeno.

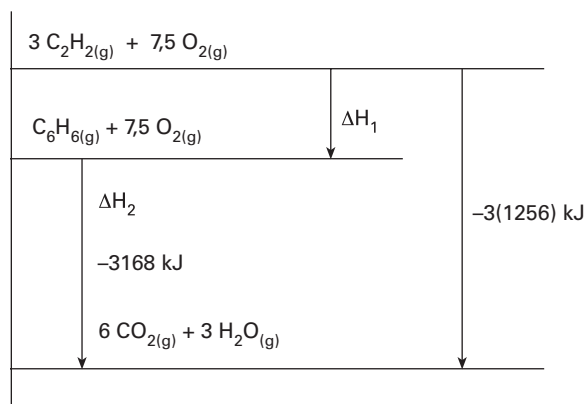
- c) No mesmo diagrama, indique onde se localizaria, aproximadamente, a entalpia do 1,5-hexadiino.

- d) Indique, no mesmo diagrama, a entalpia de combustão completa (ΔH_3) do 1,5-hexadiino gasoso, produzindo CO_2 e H_2O gasosos. A entalpia de combustão do 1,5-hexadiino, em módulo e por mol de reagente, é maior ou menor do que a entalpia de combustão do benzeno.



Resolução:

a, b) com os dados podemos construir o gráfico abaixo

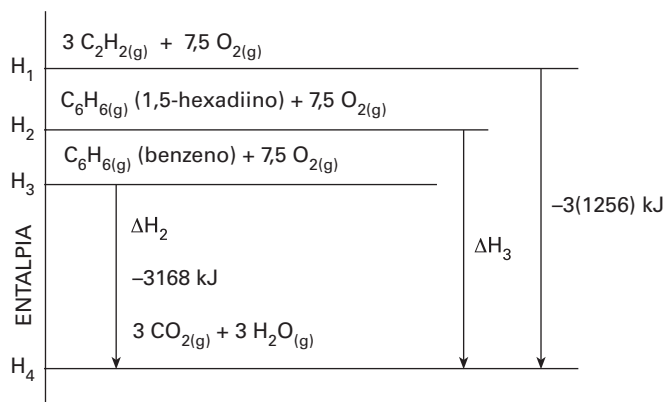


$$\Delta H_1 = -[3(1256) - 3168] = -600 \text{ kJ}$$

$$3\text{C}_2\text{H}_{2(\text{g})} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{6(\text{g})} \quad \Delta H_1 = -600\text{kJ.}$$

c, d) O enunciado da questão informa:

$|\Delta H| (3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{benzeno}) > |\Delta H| (3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 1,5\text{-hexadiino})$. No mesmo gráfico a entalpia do 1,5-hexadiino ficará acima do benzeno.



Lembrando que Entalpia do $\text{O}_{2(\text{g})} = 0$

$$H_1 = 3 \times \text{Entalpia do } \text{C}_2\text{H}_{2(\text{g})}$$

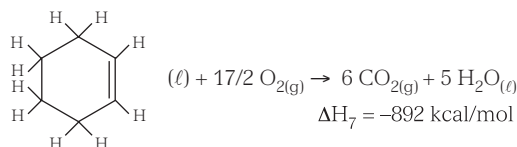
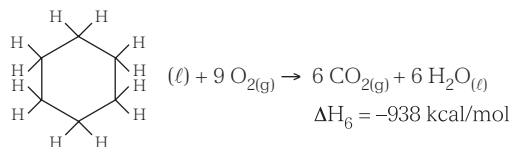
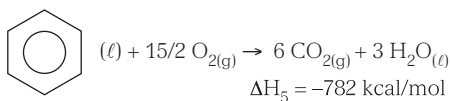
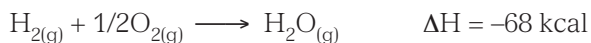
$$H_2 = \text{Entalpia do } \text{C}_6\text{H}_{6(\text{g})} - 1,5\text{-hexadiino}$$

$$H_3 = \text{Entalpia do } \text{C}_6\text{H}_{6(\text{g})} - \text{benzeno}$$

$$H_4 = 3 \times \text{Entalpia do } \text{CO}_{2(\text{g})} + 3 \times \text{Entalpia do } \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$$

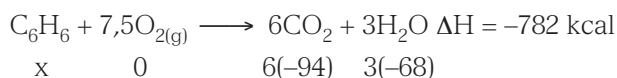
O gráfico mostra que $|\Delta H|_3 > |\Delta H|_2$, ou seja, o calor de combustão do 1,5-hexadiino é maior que o do benzeno, em módulo.

14. (IME/adaptado) Calcule a energia da ressonância do benzeno a partir dos calores de combustão seguintes.

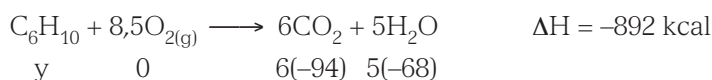


Resolução:

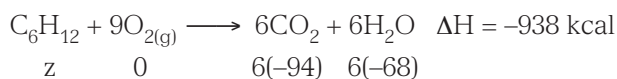
Cálculo dos calores de formação do C_6H_6 , C_6H_{10} e C_6H_{12} .



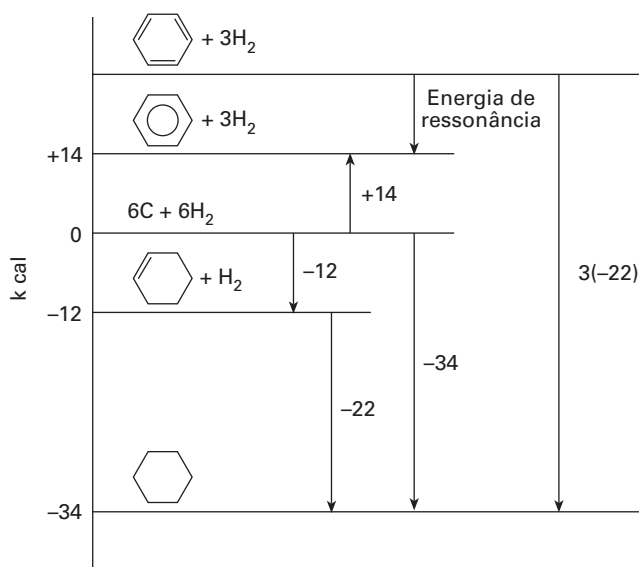
$$\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_6}^0 = +14 \text{ kcal}$$



$$\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_{10}}^0 = -12 \text{ kcal}$$



$$\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^0 = -34 \text{ kcal}$$



$$|\text{Energia de ressonância}| = |66 - (34 + 14)| = 18 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Energia de ressonância} = -18 \text{ kcal/mol}$$

O gráfico mostra que:



é uma transformação exotérmica \therefore a Energia de ressonância = -18 kcal (Resposta)

15. (IME) Calcule a mudança de energia interna, em kJ, para a reação de formação de dois moles de $\text{SOCl}_{2(g)}$ a partir de $\text{S}_{(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$ e $\text{Cl}_{2(g)}$ a 298K.

Dados:

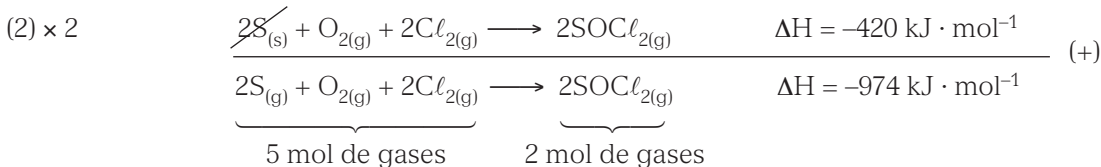
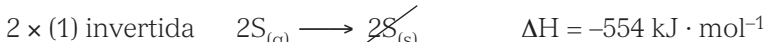
$$R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 \text{ S}_{(g)} = 277 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f \text{ SOCl}_{2(g)} = -210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta H_f \text{ SOCl}_{2(g)}$ = calor de formação ou entalpia de formação do $\text{SOCl}_{2(g)}$

Resolução:



Variação de entalpia (ΔH) é, por definição, o calor liberado ou absorvido num processo realizado à pressão constante. Na reação em questão, realizada à pressão constante, houve uma contração de volume, portanto, houve um trabalho τ realizado. Se essa reação for realizada a volume constante não será realizado esse trabalho e a variação da energia livre (ΔE) seria:

$$\Delta E = \Delta H - \tau$$

$$\tau = \Delta nRT = (2 - 5) \text{ mol} \times 8,3 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\text{K}$$

$$\tau = -7,4 \text{ kJ}$$

$$\Delta E = -964 \text{ kJ} - (-7,4) \text{ kJ} = -956,6 \text{ kJ} \quad (\text{Resposta})$$

16. (IME) Numa experiência realizada em uma bomba calorimétrica foram queimados totalmente 0,6000 g de um alceno. Observou-se no termômetro do calorímetro uma variação de temperatura de 24,00°C para 27, 52°C. O equivalente em água do calorímetro é de 2,000 kg. Em seguida, os gases da combustão foram borbulhados numa solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formando-se um sólido branco que, depois de separado e seco, apresentou uma massa de 4,170 g. Sabendo-se que a solubilidade da substância que constitui o sólido branco é tal que a precipitação é total, determine:

- a fórmula molecular do hidrocarboneto;
- o número de moles do hidrocarboneto queimado;
- o calor molar de combustão do hidrocarboneto;
- o calor da formação do hidrocarboneto, no estado gasoso, em função dos calores de formação dos produtos da combustão;
- o volume que os produtos, admitidos gasosos, ocupariam nas CNTP

Dados: entalpias de formação em kcal/mol:

$$\text{CO}_{2(g)} = -94,1 \quad \text{H}_2\text{O}_{(g)} = -57,8$$

Massas molares: $\text{CaCO}_3 = 100 \text{ g/mol}$ $\text{H}_2\text{O} = 18 \text{ g/mol}$

Resolução:

$$a) n_{\text{CaCO}_3} = \frac{4,170 \text{ g}}{100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0417 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{CO}_2} = n_{\text{C}} = 0,0417 \text{ mol}$$

$$m_{\text{C}} = 0,0417 \text{ mol} \times 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,5004 \text{ g}$$

$$m_{\text{H}} = 0,6000 \text{ g} - 0,5004 \text{ g} = 0,0996 \text{ g}$$

$$n_{\text{H}} = 0,0996 \text{ mol} \quad \therefore \text{C}_{0,0417}\text{H}_{0,0996} = \text{C}_1\text{H}_{2,388} = \text{C}_1\text{H}_{2,388} \times 5 = \text{C}_5\text{H}_{11,94} = \text{C}_5\text{H}_{12}$$

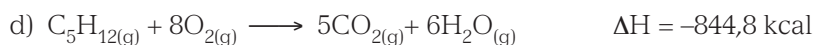
A fórmula mínima é também a fórmula molecular, pois, não pode existir $(\text{C}_5\text{H}_{12})_n$ com $n > 1$. Não existe polímero de alcano.

$$\text{b) } n_{\text{C}_5\text{H}_{12}} \text{ queimado} = \frac{0,6000 \text{ g}}{72 \text{ g/mol}} = 0,0083 \text{ mol}$$

$$\text{c) } \Delta\theta = 27,52^\circ\text{C} - 24,00^\circ\text{C} = 3,52^\circ\text{C}$$

$$Q = 2,000 \cancel{\text{ kg}} \times 1 \text{ kcal} \cdot \cancel{\text{ kg}^{-1}} \cdot \cancel{\text{ }^\circ\text{C}^{-1}} \times 3,52 \cancel{\text{ }^\circ\text{C}} = 7,04 \text{ kcal}$$

$$\left. \begin{array}{l} (0,6000/72) \text{ mol C}_5\text{H}_{12} \text{ ————— } 7,04 \text{ kcal} \\ 1 \text{ mol C}_5\text{H}_{12} \text{ ————— } x \end{array} \right\} x = 844,8 \text{ kcal/mol}$$



$$(5H_{\text{CO}_2}^0 + 6H_{\text{H}_2\text{O}}^0) - (H_{\text{C}_5\text{H}_{12}}^0 + 8H_{\text{O}_2}^0) = -844,8 \text{ kcal}$$

$$[5(-94,1) + 6(-57,8)] - H_{\text{C}_5\text{H}_{12}}^0 = -844,8 \text{ kcal}$$

$$H_{\text{C}_5\text{H}_{12}}^0 = 27,5 \text{ kcal/mol}$$



$$n_{\text{CO}_{2(\text{g})}} + n_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}} = 11 \times 0,00833 = 0,09163 \text{ mol}$$

$$V = 0,09163 \text{ mol} \times 22,4 \text{ mol/L} = 2,05 \text{ L (CNTP)}$$

17. (IME) Uma mistura de metano e ar atmosférico, a 298 K e 1 atm, entra em combustão num reservatório adiabático, consumindo completamente o metano. O processo ocorre a pressão constante e os produtos formados (CO_2 , H_2O , N_2 e O_2) permanecem em fase gasosa. Calcule a temperatura final do sistema e a concentração molar final de vapor d'água, sabendo-se que a pressão inicial do CH_4 é de 1/16 atm e a do ar é de 15/16 atm. Considere o ar atmosférico constituído somente por N_2 e O_2 e o trabalho de expansão desprezível.

Dados:

$$\text{constante universal dos gases: } R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{entalpia de formação a 298K: } \text{CO}_{2(\text{g})} = -94,050 \text{ cal/mol}$$

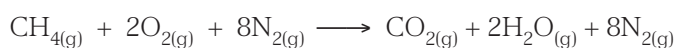
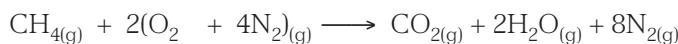
$$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = -57,800 \text{ cal/mol}$$

$$\text{CH}_{4(\text{g})} = -17,900 \text{ cal/mol}$$

variação de entalpia ($H_T^0 - H_{298\text{K}}^0$) em cal/mol:

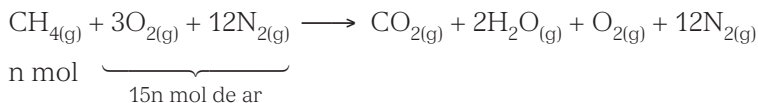
T(K)	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{N}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$
1700	17580	13740	10860	11470
2000	21900	17260	13420	14150

Resolução:



$$\underbrace{\begin{array}{l} n \text{ mol} \quad 2n \text{ mol} \quad 8n \text{ mol} \\ \hline 11 n \text{ mol} \end{array}}$$

Se a proporção em mol de CH₄ e ar fosse a estequiométrica n_{CH₄} seria 1/11 do total de P_{CH₄} seria 1/11 da pressão inicial. Como P_{CH₄} inicial é 1/16 atm e P_{ar} inicial é 15/16 atm significa que na mistura inicial há excesso de ar. Para satisfazer os dados da questão a equação da reação deve ser:



P_{inicial} = 1 atm ∴ P_{CH₄} = 1/16 atm e P_{ar} = 15/16 atm.

Como a reação ocorre em reservatório adiabático, todo o calor liberado na reação é absorvido pelos produtos da reação produzindo a elevação da temperatura no reservatório onde ela ocorre.

Os dados da questão não permitem calcular a quantidade em mol de CH₄ na mistura inicial porque não foi dado o volume do reservatório.

Sabemos apenas que na mistura inicial a proporção em mol é de 1 CH₄ : 15(ar). A temperatura final no reservatório não depende das quantidades iniciais de metano e ar, mas só depende da proporção entre eles.

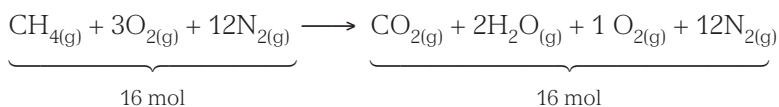
Vamos calcular o ΔH da reação a 298K para 1 mol de CH₄ e 15 mol de ar.

$$\Delta H_{298K} = [\text{H}_{\text{CO}_2} + 2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}] - [\text{H}_{\text{CH}_4}] = -94050 + 2(-57800) - (-17900)$$

$$\Delta H_{298K} = -191750 \text{ cal/mol de CH}_4$$

Esse seria a quantidade de calor liberada à pressão constante.

Como a reação é realizada à volume constante o calor liberado é o ΔE. Neste caso porém ΔH = ΔE porque na reação não há variação de quantidade em mol de gases.



Com os dados da questão podemos calcular o calor absorvido pelos 16 mol dos produtos quando a temperatura varia de (298K a 1700K) e de (298K a 2000K).

	1CO _{2(g)}	2H ₂ O _(g)	12N _{2(g)}	1 O _{2(g)}	Total
298K → 1700K	17580	2(13740)	12(10860)	11470	186850 cal
298K → 2000K	21900	2(17260)	12(13420)	14150	231610 cal

Se o calor liberado na reação fosse igual a 186850 cal a temperatura final seria 1700K e se fosse 231610 cal seria de 2000K. Como na reação foram liberados 191750 cal:

$$\left\{ \begin{array}{l} (1700 \rightarrow 2000) = 300K \text{ _____ } (231610 - 186850) = 44760 \text{ cal} \\ \text{ATK} \text{ _____ } (191750 - 186850) = 4900 \text{ cal} \end{array} \right.$$

$$\Delta T = \frac{4900 \times 300}{44760} = 33K \quad \therefore \text{ temperatura final} = 1733K \quad (\text{Resposta})$$

Vejam agora a [H₂O_(g)] final na mistura em mol/L. Para 16n mol da mistura final temos n mol de CO_{2(g)}, 2n mol de H₂O_(g), 12n mol de N_{2(g)} e n mol de O_{2(g)}.

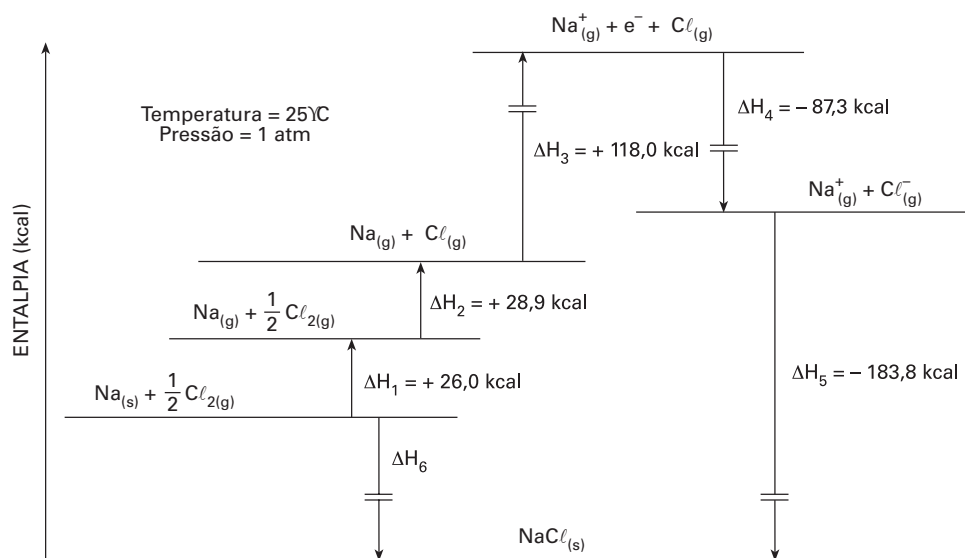
Cálculo de P a 1733K

$$\frac{1}{298} = \frac{P}{1733} \quad \therefore P = 5,82 \text{ atm}$$

$$\text{Volume de } 16n \text{ mol da mistura} = \frac{16n R T}{P} = \frac{16n \times 0,082 \times 1733}{5,82} = 390 \text{ nL}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_{(g)}] = \frac{2n \text{ mol}}{390 \text{ nL}} = 5,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (\text{Resposta})$$

18. Dado o ciclo de Born-Haber, esquematizado abaixo:



É correto afirmar:

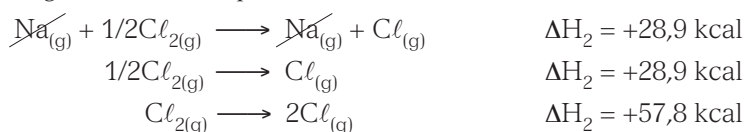
- 1) A entalpia da ligação de $Cl - Cl$ é igual a $+28,9 \text{ kcal mol}^{-1}$.
- 2) A transferência de um elétron de um orbital 3s do átomo de sódio no estado gasoso para um orbital 3p do átomo de cloro no estado gasoso libera energia.
- 3) A sublimação de 23 g de sódio metálico consome 26,0 kcal.
- 4) ΔH_3 é a primeira energia de ionização do sódio.
- 5) A variação da entalpia envolvida na transformação de 1 mol de átomos de cloro no estado gasoso em um mol de íons de cloreto no estado gasoso é dada por ΔH_4 .

Dados: massas molares: ${}_{11}\text{Na} = 23 \text{ g/mol}$; ${}_{17}\text{Cl} = 35,5 \text{ g/mol}$

Resolução:

1) Incorreto

O gráfico mostra que:



Entalpia de ligação $Cl - Cl = +57,8 \text{ kcal}$

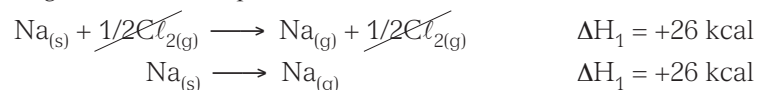
2) Incorreto



A passagem do elétron do átomo de Na para o átomo de Cl absorve energia.

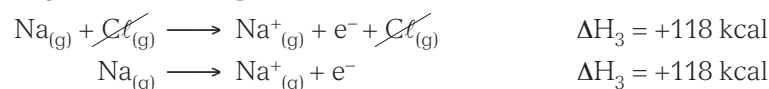
3) Correto

O gráfico mostra que:



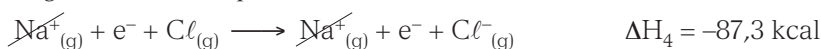
4) Correto

O gráfico mostra que:



5) Correto

O gráfico mostra que:

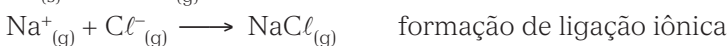


19. Com relação às informações fornecidas no ciclo de Born-Haber, é correto afirmar:

- 1) No diagrama estão representados os processos de quebra ou de formação de pelo menos três tipos de ligações químicas: covalente, iônica e metálica.
- 2) $\Delta H_6 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$
- 3) A energia necessária para formar 1 mol de íons de cloreto e 1 mol de íons de sódio, ambos no estado gasoso, a partir de 1 mol de cloreto de sódio sólido, é igual a +183,8 kcal.
- 4) A variação da entalpia da reação $\text{NaCl}_{(s)} \longrightarrow \text{Na}_{(s)} + 1/2\text{Cl}_{2(g)}$, é igual a -98,2 kcal.
- 5) A formação de 1 mol de íons de sódio e 1 mol de íons de cloreto, ambos no estado gasoso, a partir de sódio metálico e gás cloro, é um processo exotérmico.

Resolução:

1) Correto



2) Correto

$$\Delta H_6 = 26,0 + 28,9 + 118,0 - 87,3 - 183,8 = -98,2 \text{ kcal}$$

O gráfico mostra que

$$|\Delta H_6| + \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = |\Delta H_5| + |\Delta H_6|$$

$$98,2 + 26,0 + 28,9 + 118,0 = 87,3 + 183,8$$

$$271,1 = 271,1$$

3) Correto

O gráfico mostra que:

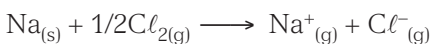


4) Correto

$$\Delta H_6 = -98,2 \text{ kcal (já justificado)}$$

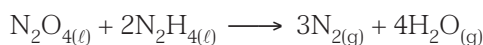
5) Incorreto

O gráfico mostra que:



$$\Delta H = 26,0 + 28,9 + 118,0 - 87,3 = +85,6 \text{ kcal processo endotérmico}$$

20. (UnB-DF) Os foguetes são projéteis impulsionados pela ejeção de gases quentes através de um bocal. Os gases quentes provêm de uma reação entre uma substância combustível e uma substância oxidante. O módulo de descida na Lua, da missão Apollo, utilizou um sistema que envolvia a reação representada pela seguinte equação para a produção dos gases quentes:



Com base nessas informações e considerando que o ΔH da referida reação é igual a -2000 kJ, julgue os itens que seguem.

- 1) A energia dos produtos é menor que a energia dos reagentes.
- 2) Nessa equação, a substância N_2H_4 é o oxidante.

3) O valor de ΔH da reação pode ser calculado pela expressão $\Delta H = [H(N_2O_4) + 2H(N_2H_4)] - [3H(N_2) + 4H(H_2O)]^{(*)}$

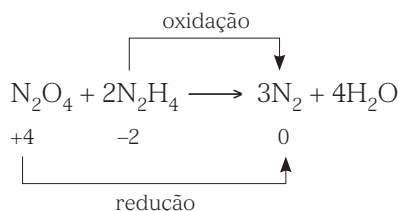
4) No módulo de descida na Lua, o combustível e o oxidante estavam no estado sólido.

(*) no item (3) todos H representam entalpia.

Resolução:

Item 1. Correto. Como a reação é exotérmica ($\Delta H = -2000$ kJ) a energia dos produtos é menor que a dos reagentes.

Item 2. Incorreto.



N_2O_4 é o oxidante e N_2H_4 é o redutor.

Item 3. Incorreto

$$\Delta H = [3H_{N_2} + 4H_{H_2O}] - [H_{N_2O_4} + 2H_{N_2H_4}] \quad (H \text{ é entalpia})$$

Item 4. Incorreto. A equação da reação dada no enunciado da questão mostra que o oxidante (N_2O_4) e o combustível (N_2H_4) estão no estado líquido (ℓ)

21. (IME) Uma mistura de metano e etileno foi queimada em um recipiente, com volume constante de 3,0 litros, em presença de excesso de oxigênio, saturado em vapor d'água, de forma a que fosse obtida a combustão completa e para garantir que a água formada ficasse no estado líquido.

A combustão foi realizada a 25°C , liberando 242,7 kcal, registrando-se uma redução na pressão de 16,3 atm.

Determine: o número de moles de metano e etileno presentes na mistura inicial.

Dados: Entalpia de formação (H_f^0)

$$H_2O_{(\text{líquida})} = -68,3 \text{ kcal/mol}$$

$$CO_{2(\text{gasoso})} = -94,1 \text{ kcal/mol}$$

$$CH_{4(\text{gasoso})} = -17,9 \text{ kcal/mol}$$

$$C_2H_{4(\text{gasoso})} = +12,5 \text{ kcal/mol}$$

$$R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Resolução



$$1 \text{ mol} \quad 2 \text{ mol} \quad 1 \text{ mol}$$

$$x \text{ mol} \quad 2x \text{ mol} \quad x \text{ mol}$$



$$1 \text{ mol} \quad 3 \text{ mol} \quad 2 \text{ mol}$$

$$y \text{ mol} \quad 3y \text{ mol} \quad 2y \text{ mol}$$

$$\Delta H_1 = [(-94,1) + 2(-68,3)] - [-17,9 + 0] = -212,8 \text{ kcal/mol de } CH_4$$

$$\Delta H_2 = [2(-94,1) + 2(-68,3)] - [-12,5 + 0] = -337,3 \text{ kcal/mol de } C_2H_4$$

Como a reação foi realizada a volume constante precisamos calcular os respectivos ΔE .

$$\Delta E_1 = \Delta H_1 - \tau_1 \quad \tau_1 = \Delta n_1 RT = (1 - 3) \times 2 \times 298 \cong -1200 \text{ cal} = -1,2 \text{ kcal}$$

$$\Delta E_1 = -212,8 - (-1,2) = -211,6 \text{ kcal/mol de } CH_4$$

$$\Delta E_2 = \Delta H_2 - \tau_2 \quad \tau_2 = (2 - 4) \times 2 \times 298 \cong -1200 \text{ cal} = -1,2 \text{ kcal}$$

$$\Delta E_2 = -337,3 - (-1,2) = -336,1 \text{ kcal/mol de } C_2H_4$$

$$\left. \begin{array}{l} x \text{ mol de CH}_4 \longrightarrow 211,6x \text{ kcal} \\ y \text{ mol de C}_2\text{H}_4 \longrightarrow -336,1y \text{ kcal} \end{array} \right\} 211,6x + 336,1y = 242,7$$

$$\Delta n = \frac{PV}{RT} = \frac{16,3 \text{ atm} \times 3,0 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 2 \text{ mol}$$

$$\Delta n = [(3x + 4y) - (x + 2y)] \quad \therefore 2 = 2x + 2y \quad \therefore x + y = 1$$

Resolvendo o sistema de equação:

$$\left. \begin{array}{l} x = 0,75 \quad \therefore 0,75 \text{ mol de CH}_4 \\ y = 0,25 \quad \therefore 0,25 \text{ mol de C}_2\text{H}_4 \end{array} \right\} \text{Resposta}$$