

# Entalpia

Gabriel Braun



## 3A.1 A energia interna

A **termodinâmica** é o estudo das transformações da energia. Dois conceitos fundamentais da termodinâmica são calor e trabalho. As transferências de energia como trabalho ou calor são uma maneira de alterar a energia interna de um sistema.

### 3A.1a O sistema e a vizinhança

Para acompanhar as mudanças de energia na termodinâmica, dividimos o mundo, por conveniência, em duas partes. A região de interesse, como um frasco contendo um gás, uma mistura de reação ou uma fibra muscular, é chamada de sistema. Tudo o mais, como o banho-maria em que a mistura de reação está imersa, é chamado de vizinhança. O sistema e a vizinhança formam o universo. Existem três tipos de sistema:

- Um **sistema aberto** pode trocar matéria e energia com a vizinhança.
- Um **sistema fechado** tem uma quantidade fixa de matéria, mas pode trocar energia com a vizinhança.
- Um **sistema isolado** não pode trocar matéria nem energia.

São exemplos de sistemas abertos os motores de automóveis e o corpo humano. São exemplos de sistemas fechados as bolsas de gelo usadas no tratamento de lesões de atletas. Um sistema isolado é considerado completamente selado por paredes isolantes térmicas. Uma boa aproximação de um sistema isolado é o café quente dentro de uma garrafa térmica.

*Um sistema aberto pode trocar matéria e energia com a vizinhança. Um sistema fechado só pode trocar energia. Um sistema isolado não pode trocar nada.*

### 3A.1b O trabalho e a energia

A propriedade mais fundamental da termodinâmica é o **trabalho**,  $W$ , isto é, o processo de realizar movimento contra uma força oposta. A **energia** é a capacidade de um sistema de executar um trabalho. Um gás quente e comprimido pode realizar mais trabalho do que o mesmo gás após sofrer expansão e esfriar, logo, ele tem mais energia no começo do processo. Uma mola comprimida consegue realizar mais trabalho do que uma mola distendida, o que significa que a mola comprimida tem mais energia.

Quando um sistema executa trabalho na vizinhança, sua capacidade de executar trabalho se reduz e dizemos que sua energia diminuiu. Se o trabalho é realizado sobre um sistema aumentamos sua capacidade de executar trabalho e, portanto, sua energia aumenta:

- O trabalho é *positivo* se o sistema perde energia ao realizar trabalho sobre a vizinhança.
- O trabalho é *negativo* se energia é fornecida ao sistema quando trabalho é realizado sobre ele.

Uma visão muito importante vem da análise da natureza molecular do trabalho. Se você pudesse ver os átomos de um peso enquanto ele é levantado, veria todos eles se movendo na mesma direção, para cima. O trabalho sempre pode ser identificado como um movimento uniforme.

- O trabalho é uma forma de transferência de energia que utiliza o movimento *uniforme* dos átomos na vizinhança.

### O trabalho de expansão

Um sistema pode realizar dois tipos de trabalho. O **trabalho de expansão**,  $W_e$ , é o provocado por uma mudança no volume de um sistema. O **trabalho de não expansão** é o que não envolve variação de volume. Uma reação química em uma bateria executa trabalho de não expansão quando provoca um fluxo de corrente elétrica, e seu corpo também executa trabalho de não expansão quando se move.

O trabalho feito quando o sistema se expande por  $\Delta V$  contra uma pressão externa constante  $P_{\text{ext}}$  é:

$$\text{Trabalho de expansão: } W_e = P_{\text{ext}}\Delta V \quad (3A.1)$$

Esta expressão se aplica a todos os sistemas. Em um gás, o processo é mais fácil de visualizar, mas a expressão também se aplica a líquidos e sólidos.

### UNIDADES

- Em unidades SI, a pressão externa é expressa em pascals, e a variação de volume, em metros cúbicos:  $1 \text{ Pa m}^3 = 1 \text{ J}$ .
- Muitas vezes é mais conveniente expressar a pressão em atmosferas e o volume em litros. Neste caso:  $10 \text{ atm L} \approx 1,01 \text{ kJ}$ .

Se a pressão externa é nula ( $P_{\text{ext}} = 0$ , o vácuo), a Eq. 3A.1 afirma que  $W = 0$ ; isto é, um sistema não realiza trabalho de expansão quando se expande no vácuo, porque não existem forças que se oponham. Não há trabalho realizado quando se empurra alguma coisa mas não há resistência. A expansão contra a pressão zero é denominada **expansão livre**.

### A energia interna

A energia interna,  $U$ , é a energia armazenada em um sistema na forma de energia cinética e energia potencial. Ela inclui toda a energia de interação das partículas fundamentais que formam os átomos e a energia acumulada como movimento. As moléculas de um gás podem se mover de várias maneiras e cada modo de movimento contribui para a energia:

- A **energia translacional** é a energia de um átomo ou molécula decorrente do seu movimento no espaço.
- A **energia rotacional** é a energia decorrente do movimento rotacional de uma molécula.
- A **energia vibracional** é a energia armazenada por uma molécula na forma de oscilação de seus átomos uns em relação aos outros. A maior parte das moléculas não está vibracionalmente excitada na temperatura normal.

A energia cinética é a energia devida ao movimento. Quanto maior for a velocidade de translação e de rotação de uma molécula, maior será sua energia cinética. É possível estimar a energia armazenada em uma sistema de moléculas de gás usando o resultado da física clássica chamado de **teorema da equipartição**:

- O valor médio de cada contribuição para a energia de um mol moléculas em uma amostra na temperatura  $T$  é igual a  $\frac{1}{2}RT$ .

Por exemplo, a energia cinética translacional é a soma dos movimentos nos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Cada movimento contribui com  $\frac{1}{2}RT$  para a energia interna de uma molécula. Portanto, a energia média translacional molar,  $U_m$ , na temperatura  $T$  é:

$$U_m(\text{translação}) = \frac{3}{2}RT \quad (3A.2)$$

Gases monoatômicos possuem apenas o movimento translacional, portanto, sua energia interna molar é  $\frac{3}{2}RT$ . Uma molécula linear, como o  $\text{CO}_2$ , pode rodar em torno dos dois eixos perpendiculares à linha que une os átomos, além da rotação. Logo, a energia interna molar de um gás linear é:

$$U_m(\text{linear}) = \frac{5}{2}RT \quad (3A.3)$$

Uma molécula não linear pode rodar em torno de três eixos perpendiculares entre si. Portanto, a energia interna molar de um gás não linear é:

$$U_m(\text{não linear}) = 3RT \quad (3A.4)$$

*Trabalho é a transferência de energia de ou para um sistema. No nível molecular, o trabalho é originado por movimentos ordenados.*

### 3A.1c O calor

A energia interna de um sistema, isto é, sua capacidade de realizar trabalho, também pode ser alterada pela troca de energia com a vizinhança na forma de calor. Por exemplo, um gás em temperatura alta pode esfriar e, como resultado, ser capaz de fazer menos trabalho. O **calor** é a energia transferida em consequência de uma diferença de temperatura.

A energia na forma de calor flui de uma região de temperatura alta para uma região de temperatura baixa. Portanto, se um sistema (cujas paredes não são isolantes térmicos) está mais frio do que a vizinhança, a energia flui da vizinhança para o sistema. Em nível molecular, a transferência de energia na forma de calor ocorre quando as moléculas da vizinhança movem-se caoticamente, os átomos de objeto quente empurram os átomos da vizinhança para movimentos randômicos mais vigorosos.

- O calor é uma forma de transferência de energia que utiliza o movimento *desorganizado* dos átomos na vizinhança.

A energia transferida para um sistema é representada por  $q$ . A energia interna de um sistema se altera por transferência de energia na forma de calor:

- O calor é *positivo* se energia entra no sistema. Um processo que absorve calor é chamado de **processo exotérmico**.
- O calor é *negativo* se energia deixa o sistema. Um processo que libera calor é chamado de **processo exotérmico**.

As reações mais comuns — e todas as combustões, como as usadas nos meios de transporte e no aquecimento — são exotérmicas. As reações que absorvem calor da vizinhança são menos comuns. Certos processos físicos comuns são endotérmicos. Um exemplo é a vaporização, que é endotérmica porque é necessário fornecer calor para afastar as moléculas de um líquido umas das outras. A dissolução de nitrato de amônio em água também é endotérmica.

### A medida do calor

Existem dois tipos de limites entre um sistema e sua vizinhança:

- Uma parede **adiabática** não permite a transferência de energia como calor, mesmo que exista uma diferença de temperatura entre o sistema e a vizinhança.
- Uma parede **diatérmica** permite a transferência de energia como calor entre o sistema e a vizinhança.

### ATENÇÃO!

Um sistema com paredes adiabáticas não é necessariamente um sistema isolado: as paredes podem ser flexíveis e a energia pode ser transferida do ou para o sistema na forma de trabalho de expansão.

Em um recipiente diatérmico, o monitoramento da mudança de temperatura é um modo de medir o calor transferido e, portanto, de estimar a mudança da energia interna. Para converter uma mudança de temperatura em energia transferida como calor, você precisa conhecer a capacidade calorífica,  $C$ , isto é, a razão entre o calor fornecido e o aumento de temperatura que ele provoca:

$$C = \frac{q}{\Delta T} \quad (3A.5)$$

A transferência de energia na forma de calor é medida com um **calorímetro**, um dispositivo no qual a energia transferida é monitorada pela variação de temperatura produzida por um processo em seu interior. Um calorímetro pode ser simplesmente um vaso isolado termicamente e imerso em um banho de água, equipado com um termômetro. Uma versão mais sofisticada é o *calorímetro de bomba*. A reação ocorre dentro de um vaso selado de um metal resistente e de volume constante (a bomba), que fica imerso em água, e o aumento de temperatura do conjunto é monitorado. A capacidade calorífica é medida fornecendo uma quantidade de calor conhecida e registrando o aumento de temperatura observado. Esse processo é chamado de *calibração* do calorímetro.

É importante lembrar que a perda de calor em uma reação é ganha pelo calorímetro; isto é,  $Q_{\text{cal}} = -Q$ . O calor pelo calorímetro é encontrado usando a fórmula:

$$q = -Q_{\text{cal}} = -C_{\text{cal}}\Delta T \quad (3A.6)$$

em que  $C_{\text{cal}}$  é a capacidade calorífica do calorímetro. Observe que, se  $\Delta T$  é positivo, indicando que a temperatura do calorímetro subiu, então  $Q$  é negativo, mostrando que a energia foi liberada na forma de calor pela reação.

**EX. 3A.1** Cálculo da energia interna de reação a partir de dados calorimétricos em volume constante

Um calorímetro de volume constante foi calibrado com uma reação que libera 2 kJ de calor em 0,1 L de uma solução colocada no calorímetro, resultando em um aumento de temperatura de 4 °C.

Em um experimento posterior, 50 mL de uma solução 0,2 M de HCl e 50 mL de uma solução 0,2 M de NaOH foram misturados no mesmo calorímetro e a temperatura subiu 1,2 °C.

Calcule  $\Delta U$  para o segundo experimento.

**Etapa 1.** Calibração. Calcule a capacidade calorífica do calorímetro.

De  $Q = -Q_{\text{cal}} = -C_{\text{cal}}\Delta T$ , no primeiro experimento:

$$C_{\text{cal}} = \frac{2 \text{ kJ}}{4 \text{ }^\circ\text{C}} = 0,5 \text{ kJ K}^{-1}$$

**Etapa 2.** Calcule a energia interna de reação.

Como nenhum trabalho é realizado,  $\Delta U = Q$ .

De  $Q = -Q_{\text{cal}} = -C_{\text{cal}}\Delta T$ , no segundo experimento:

$$\Delta U = Q = -(0,5 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}) \times 1,2 \text{ K} = -0,6 \text{ kJ}$$

*Calor é a transferência de energia que ocorre em consequência de uma diferença de temperatura. No nível molecular, o calor é originado por movimentos desordenados.*

*Trabalho e calor são modos equivalentes de um sistema trocar energia. A primeira lei da termodinâmica afirma que a energia interna de um sistema isolado é constante.*

**3A.1e As funções de estado**

De acordo com a primeira lei, mesmo que um sistema passe por uma série de mudanças, a energia interna se manterá invariável quando ele retornar a seu estado inicial. Resumimos essas declarações dizendo que a energia interna é uma **função de estado**, uma propriedade cujo valor depende somente do estado atual do sistema e não da maneira como o estado foi atingido. A pressão, o volume, a temperatura e a densidade de um sistema também são funções de estado.

A importância das funções de estado na termodinâmica é que, como elas só dependem do estado atual do sistema, qualquer alteração de valor é independente do modo como a mudança foi feita. Uma função de estado é como a altitude em uma montanha. Podemos escolher vários caminhos diferentes entre dois pontos da montanha, mas a mudança de altitude entre os dois pontos será sempre a mesma, independentemente do caminho. Da mesma forma, se você aumentar a temperatura de 100 g de água, originalmente em 25 °C, até 60 °C, a energia interna variará de uma certa quantidade. Se, todavia, você aquecer a mesma massa de água de 25 °C até a temperatura de fervura, deixando vaporizar toda a água, condensar o vapor e resfriar o condensado até 60 °C, a variação total da energia interna é exatamente a mesma do processo anterior.

Como a energia interna é uma função de estado, qualquer caminho conveniente entre os estados inicial e final de um sistema pode ser escolhido, e é possível calcular  $\Delta U$  para aquele caminho. O resultado terá o mesmo valor de  $\Delta U$  que teria o caminho real entre os dois estados, mesmo que este último seja tão complicado que não permita o cálculo direto de  $\Delta U$ . Em alguns casos, seus conhecimentos intuitivos sobre o comportamento das moléculas vão ajudá-lo a identificar a variação de energia interna de um processo sem ter de calculá-la. Por exemplo, quando um gás ideal se expande isotermicamente, suas moléculas continuam a se mover na mesma velocidade média. Como não existem forças entre as moléculas, sua energia potencial total também permanece a mesma, ainda que a separação média tenha aumentado. Como a energia cinética total e a energia potencial total não mudam, a energia interna do gás também não muda:

- $\Delta U = 0$  para a expansão (ou compressão) isotérmica de um gás ideal.

Portanto, quando o volume de uma amostra de um gás ideal muda, por qualquer caminho entre dois estados, desde que a temperatura dos estados inicial e final seja a mesma, sabemos imediatamente que  $\Delta U = 0$ .

*A mudança na função de estado entre dois estados é independente do caminho entre eles. A energia interna é uma função de estado. O trabalho e o calor não são.*

**3A.1d A primeira lei da termodinâmica**

Quando um sistema realiza apenas trabalho,  $W$ , a variação da energia interna (a energia total do sistema) é  $\Delta U = -W$ , e que quando um sistema troca energia apenas na forma de calor,  $Q$ , então  $\Delta U = Q$ . Em geral, a variação de energia interna de um sistema fechado é o resultado dos dois tipos de transferência. Assim, podemos escrever

$$\text{Primeira Lei da Termodinâmica: } \Delta U = Q - W \quad (3A.7)$$

O calor e o trabalho são formas de transferência de energia e, portanto, de variação da energia interna de um sistema. Um sistema é como um banco de energia, cujas reservas são medidas como energia interna, e os depósitos e as retiradas ocorrem como calor ou trabalho. A Eq. 3A.7 é uma declaração *completa* de como variações da energia interna de um sistema fechado de composição constante podem ser obtidas:

- A única forma de mudar a energia interna de um sistema fechado é transferir energia para ele na forma de calor ou trabalho.

Se o sistema está isolado, nem isso é possível, e a energia interna não pode mudar. Esta conclusão é denominada **primeira lei da termodinâmica**:

- A energia interna de um sistema isolado é constante.

**3A.2 A entalpia**

Em química, a maior parte das reações químicas ocorre em recipientes abertos para a atmosfera e, portanto, em pressão constante de cerca de 1 atm. Esses sistemas podem se expandir ou contrair livremente. Se um gás se forma, ele trabalha contra a atmosfera para ocupar espaço. Embora nenhum pistão esteja envolvido, trabalho é realizado. Nesse sentido, uma função de estado que medisse

as variações de energia em pressão constante considerando automaticamente as perdas de energia como trabalho de expansão durante a transferência de calor seria muito útil.

### 3A.2a As transferências de calor sob pressão constante

A função de estado que permite medir as perdas de energia na forma de trabalho de expansão durante a transferência de calor em pressão constante é chamada de **entalpia**,  $H$ . A entalpia é definida como

$$\text{Definição de entalpia: } H = U + PV \quad (3A.8)$$

em que  $U$ ,  $P$  e  $V$  são a energia interna, a pressão e o volume do sistema. A entalpia é uma função de estado porque,  $U$ ,  $P$  e  $V$  são funções de estado. Uma consequência dessa definição é que a variação da entalpia de um sistema é igual ao calor liberado ou absorvido em pressão constante.

#### DEM. 3A.1 Calor liberado sob pressão constante

Considere um *processo sob pressão constante* no qual a variação de energia interna é  $\Delta U$  e a do volume é  $\Delta V$ . Da definição de entalpia na Eq. 3A.8, a variação de entalpia é:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Agora, escreva  $\Delta U = Q - W$ , em que  $Q$  é a energia fornecida ao sistema na forma de calor e  $W$  é a energia fornecida na forma de trabalho:

$$\Delta H = Q - W + P\Delta V$$

Agora, suponha que o sistema não consiga realizar trabalho, a não ser de expansão. Nesse caso  $W = P_{\text{ext}}\Delta V$ , portanto:

$$\Delta H = Q - P_{\text{ext}}\Delta V + P\Delta V$$

Por fim, como o sistema está aberto para a atmosfera ou em um recipiente que permite a mudança de volume, a pressão é igual à pressão externa, isto é,  $P_{\text{ext}} = P$ , e os últimos dois termos se cancelam para dar  $\Delta H = Q$ .

Para um sistema que só consegue realizar trabalho de expansão contra uma pressão constante,

$$\Delta H = Q_p \quad (3A.9)$$

Onde  $Q_p$  representa o calor trocado em pressão constante. Como as reações químicas geralmente ocorrem em pressão constante em reatores abertos para a atmosfera, o calor que elas fornecem ou utilizam pode ser igualado à variação de entalpia do sistema. Logo, se uma reação é estudada em um calorímetro aberto para a atmosfera, o aumento de temperatura observado pode ser usado como medida da variação de entalpia que acompanha a reação. Por exemplo, uma se uma reação libera 1 kJ de calor em pressão constante, então  $\Delta H = Q_p = -1$  kJ.

- Em um processo endotérmico em pressão constante, energia entra no sistema na forma de calor e a entalpia do sistema *umenta* dessa mesma quantidade:  $\Delta H < 0$ .
- Em um processo exotérmico em pressão constante, energia deixa o sistema forma de calor e a entalpia do sistema *diminui* dessa mesma quantidade:  $\Delta H > 0$ .

*A entalpia é uma função de estado. A variação de entalpia é igual ao calor fornecido ao sistema em pressão constante.*

### 3A.2b As capacidades caloríficas dos gases

O aumento de temperatura e, portanto, a capacidade calorífica dependem das condições de aquecimento, porque, em pressão constante, parte do calor é usada para realizar o trabalho de expansão e para elevar a temperatura do sistema. A definição de capacidade calorífica tem de ser mais precisa.

Desde que não seja realizado trabalho de não expansão e que nenhuma outra mudança ocorra, o calor transferido em volume constante pode ser identificado com a variação da energia interna,  $\Delta U = Q_V$ . Esta igualdade pode ser combinada com  $C = q/\Delta T$  para dar a **capacidade calorífica em volume constante**,  $C_V$ , como:

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (3A.10)$$

Do mesmo modo, como o calor transferido sob pressão constante pode ser identificado com a variação de entalpia,  $\Delta H$ , é possível definir a **capacidade calorífica em pressão constante**,  $C_P$ , como:

$$C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad (3A.11)$$

As capacidades caloríficas molares correspondentes são essas quantidades divididas pela quantidade de substância e são representadas por  $C_{V,m}$  e  $C_{P,m}$ .

As capacidades caloríficas em volume constante e em pressão constante de um sólido têm valores comparáveis. O mesmo ocorre com os líquidos, mas não com os gases. A diferença reflete o fato de que os gases se expandem muito mais do que os sólidos e líquidos quando aquecidos, assim, um gás perde mais energia quando aquecido sob pressão constante do que um sólido ou um líquido. É possível obter uma relação quantitativa simples entre  $C_{V,m}$  e  $C_{P,m}$  para um gás ideal.

#### DEM. 3A.2 Relação entre $C_V$ e $C_P$ para o gás ideal

Para um gás ideal, o termo  $PV$  da equação  $H = U + PV$  pode ser substituído por  $nRT$ , então,  $H = U + nRT$ . Quando uma amostra de um gás ideal é aquecida, a entalpia, a energia interna e a temperatura mudam, e

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

A capacidade calorífica em pressão constante pode ser expressa como:

$$C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U + nR\Delta T}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + nR = C_V + nR$$

Para obter a relação entre as duas capacidades caloríficas molares, basta dividir esta expressão por  $n$ .

O cálculo mostra que as duas capacidades caloríficas molares de um gás ideal estão relacionadas pela expressão

$$C_{P,m} = C_{V,m} + R \quad (3A.12)$$

A capacidade calorífica em pressão constante é maior do que em volume constante porque em pressão constante nem todo o calor fornecido é usado para aumentar a temperatura: parte volta à vizinhança como trabalho de expansão.

TAB. 3A.1 Capacidades caloríficas dos gases

	átomos	lineares	não lineares
$C_{V,m}$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$3R$
$C_{P,m}$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$4R$

A relação entre as capacidades caloríficas e as propriedades moleculares é explorada usando o teorema da equipartição, mostrada na Tab. 3A.1. Observe que a capacidade calorífica molar aumenta com a complexidade molecular. A capacidade calorífica de moléculas não lineares é maior do que a de moléculas lineares, porque as moléculas não lineares podem rodar em torno de três eixos, em vez de dois.

*A capacidade calorífica molar de um gás ideal em pressão constante é maior do que em volume constante.*

### 3A.2c A entalpia e o estado físico

As moléculas de um sólido ou de um líquido ficam permanecem unidas devido às atrações intermoleculares:

- Mudanças de fase em que as atrações entre moléculas são reduzidas, como a fusão ou a vaporização, requerem energia e são, portanto, endotérmicas.
- Mudanças de fase que aumentam o contato entre as moléculas, como a condensação ou a solidificação, são exotérmicas porque energia é liberada quando as moléculas se aproximam e podem interagir mais entre si.

Quando as transições de fase ocorrem, como é mais comum, em pressão constante, a transferência de calor que acompanha a mudança de fase é igual à variação de entalpia da substância.

Em uma dada temperatura, a fase vapor de uma substância tem mais energia e, portanto, maior entalpia do que a fase líquido. A diferença de entalpia molar entre os estados líquido e vapor de uma substância é chamada de **entalpia de vaporização**,  $\Delta H_{\text{vap}}$ :

$$\Delta H_{\text{vap}} = H_{\text{gás}} - H_{\text{líquido}} \quad (3A.13)$$

Todas as entalpias de vaporização são positivas. A entalpia de vaporização mede a energia necessária para separar moléculas no estado líquido e levá-las a um estado livre no vapor. Assim, compostos com interações intermoleculares fortes, como ligações hidrogênio, tendem a ter as mais altas entalpias de vaporização.

A variação de entalpia molar que acompanha a fusão é chamada de **entalpia de fusão**,  $\Delta H_{\text{fus}}$ , da substância:

$$\Delta H_{\text{fus}} = H_{\text{líquido}} - H_{\text{sólido}} \quad (3A.14)$$

A fusão, com uma única exceção conhecida (hélio), é endotérmica, logo, todas as entalpias de fusão são positivas. A entalpia de fusão da água em 0 °C é 6 kJ mol<sup>-1</sup>. Vaporizar a mesma quantidade de água requer muito mais energia (acima de 40 kJ). Na fusão, as moléculas podem se mover mais facilmente, mas permanecem próximas e, portanto, as interações entre elas são quase tão fortes como as do sólido.

A **entalpia de solidificação** é a variação de entalpia molar quando um líquido se transforma em sólido. Como a entalpia é uma função de estado, a entalpia de solidificação de uma amostra de água deve ser a mesma depois de congelada e fundida como estava antes. Portanto, a entalpia de solidificação de uma substância é o negativo da entalpia de fusão. A variação de entalpia

para o inverso de qualquer processo é o valor negativo da variação de entalpia para o processo direto:

$$\Delta H_{\text{inverso}} = -\Delta H_{\text{direto}}$$

A sublimação é a conversão direta de um sólido em vapor. A entalpia de sublimação,  $\Delta H_{\text{sub}}$ , é a variação de entalpia molar que ocorre quando o sólido sublima:

$$\Delta H_{\text{fus}} = H_{\text{vapor}} - H_{\text{sólido}}$$

Como a entalpia é uma função de estado, a entalpia de sublimação de uma substância é a mesma, tanto se a transição ocorre em uma etapa (diretamente de sólido a gás) quanto em duas etapas (primeiro de sólido a líquido, depois de líquido a gás). Portanto, a entalpia de sublimação de uma substância deve ser igual à soma das entalpias de fusão e de vaporização:

$$\Delta H_{\text{sub}} = H_{\text{fus}} + H_{\text{vap}}$$

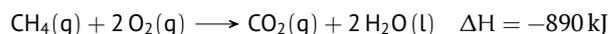
*A variação de entalpia de uma reação inversa é o negativo do valor da reação direta. As variações de entalpia podem ser somadas para obter a entalpia de um processo global.*

## 3A.3 A termoquímica

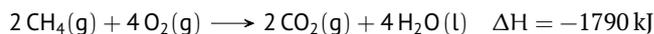
Os mesmos princípios usados para discutir as variações de entalpia em processos físicos são válidos para as transformações químicas. As entalpias das reações químicas são importantes em muitas áreas da química, como a seleção de materiais para bons combustíveis, o projeto de instalações químicas e o estudo dos processos bioquímicos. Em muitos casos, é importante conhecer a capacidade de uma reação de produzir calor (como na queima de um combustível).

### 3A.3a A entalpia de reação

Qualquer reação química é acompanhada por transferência de energia, comumente na forma de calor. A reação completa com o oxigênio, por exemplo, é chamada de **combustão**, como na combustão do metano, o componente principal do gás natural. A calorimetria mostra que a queima de 1 mol de CH<sub>4</sub>(g) produz 890 kJ de calor em 298 K e 1 bar. Esse valor é expresso da seguinte forma:

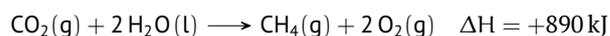


Essa expressão completa é uma **equação termoquímica** e consiste em uma equação química associada à expressão da **entalpia de reação**, isto é, a variação de entalpia do processo correspondente. Os coeficientes estequiométricos indicam o número de mols de cada reagente que dá a variação de entalpia registrada. No caso apresentado, a variação de entalpia é a que resulta da reação completa de 1 mol de CH<sub>4</sub> e 2 mol de O<sub>2</sub>. Se a mesma reação for escrita com todos os coeficientes dobrados, então a variação de entalpia seria duas vezes maior, porque a equação representaria a combustão do dobro da quantidade de metano:



Observe que, embora a queima ocorra em temperaturas elevadas, o valor de  $\Delta H$  dado aqui é determinado pela diferença de entalpia entre produtos e reagentes, medida em 298 K.

A primeira lei da termodinâmica diz que, como a entalpia é uma função de estado, a variação de entalpia do processo inverso (uma reação química, por exemplo) é o negativo da variação de entalpia do processo direto. Para a reação inversa:

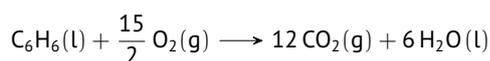


**EX. 3A.2** Cálculo da entalpia de reação a partir de dados calorimétricos em pressão constante

Uma amostra de 0,117 g de benzeno,  $C_6H_6$ , foi queimada com excesso de oxigênio em um calorímetro de pressão constante calibrado cuja capacidade calorífica é  $600 \text{ J K}^{-1}$ . A temperatura do calorímetro aumentou  $8^\circ\text{C}$ .

Calcule a entalpia de combustão do benzeno.

**Etapa 1.** Escreva a reação de combustão do benzeno.



**Etapa 2.** Calcule o calor transferido para o calorímetro.

$$\text{De } q = -Q_{\text{cal}} = -C_{\text{cal}}\Delta T$$

$$q = -(600 \frac{\text{J}}{\text{K}}) \times (8 \text{ K}) = -4,8 \text{ kJ}$$

**Etapa 3.** Calcule a quantidade de benzeno que reagiu.

$$\text{De } n = m/M$$

$$n = \frac{0,117 \text{ g}}{78 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,5 \text{ mmol}$$

**Etapa 4.** Calcule a entalpia de combustão por mol.

$$\Delta H = \frac{-4,8 \text{ kJ}}{1,5 \text{ mmol}} = -3,2 \text{ MJ mol}^{-1}$$

A variação na entalpia é negativa, o que é esperado dado que as reações de combustão são exotérmicas.

**A relação entre entalpia e energia de reação**

Um calorímetro de pressão constante e um calorímetro de bomba medem variações de funções de estado diferentes: em volume constante, a transferência de calor é interpretada como  $\Delta U$  e, em pressão constante, como  $\Delta H$ . Pode vir a ser necessário converter o valor medido de  $\Delta U$  em  $\Delta H$ . Por exemplo, é fácil medir o calor liberado pela combustão da glicose em um calorímetro de bomba, que tem volume constante, mas para usar essa informação no cálculo de variações de energia no metabolismo, que ocorre em pressão constante, é necessário usar a entalpia de reação.

No caso de reações em que gases não são produzidos nem consumidos, a diferença entre  $\Delta H$  e  $\Delta U$  é desprezível e podemos considerar  $\Delta H \approx \Delta U$ . Entretanto, se um gás é formado na reação, muito trabalho é realizado para dar lugar aos produtos gasosos, de modo que a diferença pode ser significativa. Uma vez mais, se os gases se comportam idealmente, a lei dos gases ideais pode ser usada para relacionar os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta U$ .

**DEM. 3A.3** Relação entre  $\Delta H$  e  $\Delta U$ 

Suponha que a quantidade de molécula de gás ideal nos reagentes seja  $n_{\text{gás},1}$ . A entalpia inicial é:

$$H_1 = U_1 + P_1 V_1 = U_1 + n_{\text{gás},1} RT$$

Depois que a reação se completou, a quantidade de moléculas de gás ideal produzidas é  $n_{\text{gás},2}$ . A entalpia final é:

$$H_2 = U_2 + P_2 V_2 = U_2 + n_{\text{gás},2} RT$$

A diferença é:

$$\Delta H = \Delta U + (n_{\text{gás},2} - n_{\text{gás},1}) RT$$

Concluimos que:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gás}} RT \quad (3A.15)$$

em que  $\Delta n_{\text{gás}}$  é a variação da quantidade de moléculas de gás na reação.

**O QUE ESTA EQUAÇÃO REVELA?**

- Menos energia pode ser obtida na forma de calor sob pressão constante do que em volume constante, porque o sistema tem de usar energia para expandir o volume e acomodar os gases produzidos.

**EX. 3A.3** Cálculo da entalpia de reação a partir de dados calorimétricos em volume constante

Uma amostra de 1 mmol de glicose,  $C_6H_{12}O_6$ , foi queimada com excesso de oxigênio em um calorímetro de volume constante. A reação gerou 2,6 kJ de calor em 400 K.

Calcule a entalpia de combustão da glicose.

**Etapa 1.** Escreva a reação de combustão da glicose.



**Etapa 2.** Calcule a energia interna de combustão por mol.

$$\Delta U = \frac{-2,6 \text{ J}}{1 \text{ mmol}} = -2600 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Etapa 3.** Calcule a variação no número de mols de gás por mol de reação.

$$\Delta n_{\text{gás}} = 12 - 6 = 6$$

**Etapa 4.** Calcule a entalpia de combustão por mol.

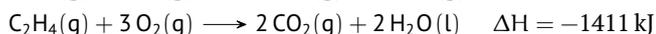
$$\text{De } \Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gás}} RT$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= (-2600 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 6 \times (8,3 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{K mol}}) \times (400 \text{ K}) \\ &= -2585 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

**3A.3b As entalpias padrão de reação**

Como o calor liberado ou absorvido em uma reação depende dos estados físicos dos reagentes e produtos, é necessário especificar

o estado de cada substância. Por exemplo, ao descrever a combustão do eteno, podemos escrever duas equações termoquímicas diferentes para dois conjuntos diferentes de produtos:



Na primeira reação, a água é produzida como vapor, e na segunda, como líquido. O calor produzido é diferente nos dois casos. A entalpia do vapor de água é  $44 \text{ kJ mol}^{-1}$  maior do que a da água líquida, em  $25^\circ\text{C}$ . Como resultado, um excesso de  $88 \text{ kJ mol}^{-1}$  permanece armazenado no sistema se vapor de água é formado.

A entalpia de reação depende também das condições (como a pressão). A **entalpia padrão de reação**,  $\Delta H^\circ$ , é a entalpia de reação quando os reagentes, em seus estados padrão, isto é, na sua forma pura, em exatamente 1 bar, transformam-se em produtos, também em seus estados padrão. A maior parte dos dados termodinâmicos é registrada para 298 K. A temperatura não faz parte da definição dos estados padrão. Um estado padrão pode ser definido em qualquer temperatura.

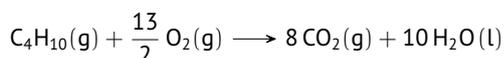
Um tipo especial de reação que desempenha um papel importante na termodinâmica, assim como no mundo real, é a combustão. Conhecer o calor que pode ser obtido com a queima de um combustível é importante na avaliação de fontes de energia. A **entalpia padrão de combustão**,  $\Delta H_c^\circ$ , é a variação da entalpia por mol de uma substância queimada em uma reação de combustão em condições padrão.

#### EX. 3A.4 Cálculo do calor liberado por um combustível

**Calcule** a massa de oxigênio necessária para fornecer 330 kJ de calor por combustão com butano.

$$\bullet \Delta H_c(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -2860 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Etapa 1.** Escreva a reação de combustão do butano.



**Etapa 2.** Converta o calor liberado necessário na quantidade de oxigênio.

$$n = \frac{13}{2} \times \frac{330 \text{ kJ}}{2860 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} = 0,75 \text{ mol}$$

**Etapa 3.** Converta a quantidade de oxigênio em massa.

De  $m = nM$

$$m = 0,75 \text{ mol} \times 32 \text{ g mol}^{-1} = \mathbf{24 \text{ g}}$$

*O calor absorvido ou liberado por uma reação pode ser tratado como um reagente ou um produto em um cálculo estequiométrico.*

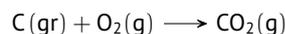
### 3A.3c A Lei de Hess

A entalpia é uma função de estado, logo, o valor de  $\Delta H$  é independente do caminho entre os estados inicial e final. Vimos que a variação de entalpia pode ser expressa como a soma das variações de entalpia de uma série de etapas. O mesmo aplica-se a reações químicas e, nesse contexto, ela é conhecida como **lei de Hess**:

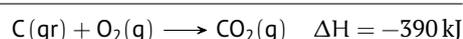
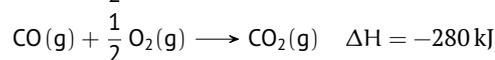
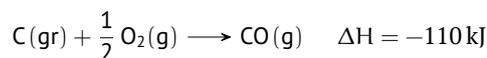
- A entalpia total da reação é a soma das entalpias de reação das etapas em que a reação pode ser dividida.

A lei de Hess aplica-se mesmo que as reações intermediárias ou a reação total não possam ser realizadas na prática. Isto é, elas podem ser *hipotéticas*. Conhecidas as equações balanceadas de cada etapa e sabendo que a soma dessas equações é igual à equação da reação de interesse, a entalpia de reação pode ser calculada a partir de qualquer sequência conveniente de reações.

Como exemplo da lei de Hess, considere a oxidação do carbono, na forma de grafita, representado por C(gr), a dióxido de carbono



Pode-se imaginar que essa reação aconteça em duas etapas: a oxidação do carbono a monóxido de carbono, seguida da oxidação do monóxido de carbono a dióxido de carbono. A equação da reação total é a soma das equações das etapas intermediárias:



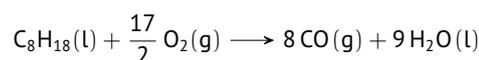
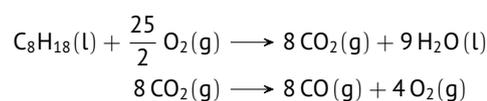
#### EX. 3A.5 Cálculo da entalpia de reação usando a lei de Hess

A gasolina, que contém octano, pode queimar até monóxido de carbono se o fornecimento de ar for reduzido.

**Calcule** a entalpia de combustão incompleta do octano líquido formando monóxido de carbono e água líquida.

$$\bullet \Delta H_c^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) = -5,5 \frac{\text{MJ}}{\text{mol}} \quad \bullet \Delta H_c^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -280 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

**Etapa 1.** Escreva a reação de interesse como uma composição das reações fornecidas.



**Etapa 2.** Calcule a entalpia de reação.

$$\Delta H_r^\circ = \left\{ (-5500) - 8(-280) \right\} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$= \mathbf{-3260 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

*Equações termoquímicas podem ser combinadas para dar a equação termoquímica da reação total.*

### 3A.3d As entalpias padrão de formação

Existem milhões de reações possíveis, e seria impraticável listar cada uma com sua entalpia padrão de reação. Os químicos, porém, inventaram uma alternativa engenhosa. Inicialmente, eles registram a **entalpia padrão de formação** das substâncias. Depois, combinam essas quantidades para obter a entalpia da reação desejada.

TAB. 3A.2 Formas mais estáveis dos elementos a 25 °C e 1 bar

Elemento	Forma mais estável
H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , Xe	Gás
Br <sub>2</sub> , Hg	Líquido
C	Grafite
Na, Fe, I <sub>2</sub>	Sólido

A entalpia padrão de formação,  $\Delta H_f^\circ$ , de uma substância é a entalpia padrão da reação por mol de fórmula unitária da formação de uma substância a partir de seus elementos na sua *forma mais estável*, como na reação de formação do etanol:



em que C (gr) significa grafita, a forma mais estável do carbono na temperatura normal. A equação química que corresponde à entalpia padrão de formação de uma substância tem um só produto com o coeficiente estequiométrico igual a 1 (o que implica a formação de 1 mol de substância). Algumas vezes, como aqui, coeficientes fracionários são necessários para os reagentes. Como as entalpias padrão de formação são expressas em quilojoules por mol da substância de interesse, neste caso  $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = -278 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Observe também como a variação da entalpia é informada, de maneira que uma espécie e seu estado (líquido, neste caso) sejam representadas na forma correta.

A partir da definição anterior, temos que a entalpia padrão de formação de um elemento na sua forma mais estável é zero. Por exemplo, a entalpia padrão de formação de C (gr) é zero porque  $\text{C}(\text{gr}) \longrightarrow \text{C}(\text{gr})$  é uma *reação vazia* (isto é, nada muda). Neste caso,  $\Delta H_f^\circ(\text{C}, \text{gr}) = 0$ . A entalpia de formação de um elemento em uma forma que não é a mais estável, entretanto, é diferente de zero. Por exemplo, a conversão do carbono da grafita (a forma mais estável) em diamante é endotérmica:



A entalpia padrão de formação do diamante é, portanto, registrada como  $\Delta H_f^\circ(\text{C}, \text{diamante}) = +1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Para saber como combinar entalpias padrão de formação a fim de obter uma entalpia padrão de reação, imagine que, para executar a reação, os reagentes são antes convertidos nos elementos em suas formas mais estáveis e, depois, os produtos são formados a partir desses elementos. A entalpia padrão de reação da primeira etapa é o valor negativo das entalpias padrão de formação de todos os reagentes (os reagentes estão sendo *decompostos* em seus elementos constituintes), e da segunda etapa é a soma das entalpias padrão de formação de todos os produtos, ambas em função da quantidade presente:

$$\Delta H^\circ = \sum_{\text{produtos}} n\Delta H_f^\circ - \sum_{\text{reagentes}} n\Delta H_f^\circ$$

Nessa expressão, os valores de  $n$  são os coeficientes estequiométricos da equação química.

### EX. 3A.6 Cálculo da entalpia padrão de reação a partir das entalpias padrão de formação

A produção de aço a partir do minério de ferro é representada pela reação:



Calcule a entalpia padrão de redução do óxido de ferro.

$$\bullet \Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = -824 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \bullet \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

**Etapla 1.** Calcule a entalpia padrão de reação.

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

$$\Delta H_r^\circ = 3\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - 2\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}))$$

logo,

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \left\{ 3(-394) - 2(-824) \right\} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &= +466 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

As entalpias padrão de formação podem ser combinadas para dar a entalpia padrão de qualquer reação.

### 3A.3e A entalpia de reação e a temperatura

Em alguns casos, você conhece a entalpia de reação de uma temperatura mas precisa do valor para outra temperatura. As entalpias dos reagentes e produtos aumentam com a temperatura. Se a entalpia total dos reagentes aumenta mais do que a dos produtos quando a temperatura se eleva, então a entalpia de reação de uma reação exotérmica fica mais negativa, como na Fig. ???. Por outro lado, se a entalpia dos produtos aumenta mais do que a dos reagentes quando a temperatura se eleva, então a entalpia de reação fica menos negativa. O aumento de entalpia de uma substância quando a temperatura cresce depende de sua capacidade calorífica sob pressão constante,  $C_p = \Delta H/\Delta T$ .

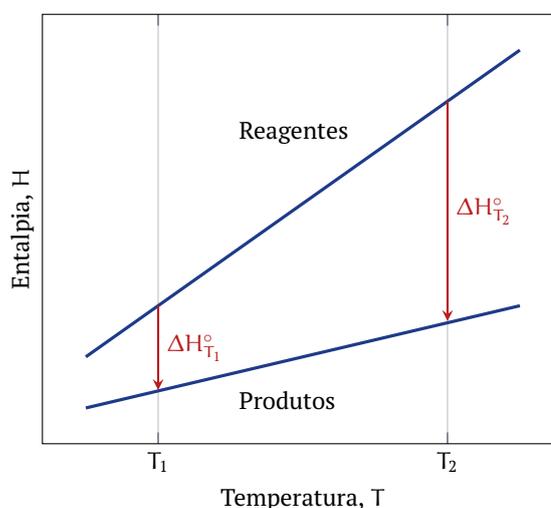


FIG. 3A.1 Se a capacidade calorífica dos reagentes é maior do que a dos produtos, a entalpia dos reagentes crescerá mais rapidamente com o aumento de temperatura. Se a reação é exotérmica, como neste caso, a entalpia de reação ficará mais negativa.

Para calcular a entalpia de reação em uma temperatura diferente, podemos aproveitar o fato de que a entalpia é função de estado para propor um caminho alternativo:

1. Levar os reagentes da temperatura de interesse até 298 K.
2. Conduzir a reação em 298 K.
3. Levar os produtos de 298 K até a temperatura de interesse.

Como os estados inicial e final são os reagentes e produtos na temperatura de interesse, esse processo possui a mesma variação de entalpia do que a reação na temperatura de interesse, temos:

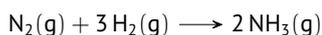
$$\text{Lei de Kirchhoff: } \Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + (T_2 - T_1) \times \Delta C_P \quad (3A.16)$$

em que  $\Delta C_P$  é a diferença entre as capacidades caloríficas em pressão constante dos produtos e reagentes:

$$\Delta C_P = \sum_{\text{produtos}} nC_P - \sum_{\text{reagentes}} nC_P$$

### EX. 3A.7 Cálculo da entalpia de reação em uma temperatura diferente

A entalpia padrão de formação da amônia,



é  $-92 \text{ kJ mol}^{-1}$  em 298 K.

Calcule a entalpia de síntese de amônia a  $425 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

- $C_P(\text{N}_2, \text{g}) = 29 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $C_P(\text{H}_2, \text{g}) = 28 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $C_P(\text{NH}_3, \text{g}) = 35 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$

**Etapa 1.** Calcule  $\Delta C_P$ .

$$\text{De } \Delta C_P = \sum_{\text{produtos}} nC_P - \sum_{\text{reagentes}} nC_P,$$

$$\Delta C_P = 2C_{P,\text{NH}_3} - C_{P,\text{N}_2} - 3C_{P,\text{H}_2}$$

logo,

$$\Delta C_P = \left\{ 2(35) - (29) - 3(28) \right\} \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} = -43 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

**Etapa 2.** Calcule a entalpia de reação  $425 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$$\text{De } \Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + (T_2 - T_1) \times \Delta C_P,$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{425^{\circ}\text{C}}^{\circ} &= (-92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + (400 \text{ K}) \times (-43 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}) \\ &= -102 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Como a diferença entre  $\Delta H_{T_2}^{\circ}$  e  $\Delta H_{T_1}^{\circ}$  depende da diferença das capacidades caloríficas dos reagentes e produtos — uma diferença que normalmente é pequena — na maior parte dos casos, a entalpia de reação varia muito pouco com a temperatura e, para pequenas diferenças de temperatura, pode ser tratada como constante.

A variação da entalpia padrão de reação com a temperatura é dada pela lei de Kirchhoff.

## Nível I

**3A.01** Considere os sistemas:

1. Café em uma garrafa térmica de ótima qualidade.
2. Líquido refrigerante na serpentina de uma geladeira.
3. Um calorímetro de bomba no qual benzeno é queimado.
4. Gasolina queimando no motor de um automóvel.

**Assinale** a alternativa com a classificação *correta* dos sistemas, respectivamente.

- A** isolado; fechado; aberto; isolado
- B** aberto; isolado; fechado; isolado
- C** isolado; aberto; fechado; isolado
- D** isolado; fechado; isolado; aberto
- E** isolado; isolado; fechado; aberto

**3A.02** Considere as proposições:

1. A energia interna de um sistema aberto pode ser aumentada adicionando massa ao sistema, realizado trabalho sobre o sistema e transferindo calor ao sistema.
2. A energia interna de um sistema fechado pode ser aumentada realizado trabalho sobre o sistema ou transferindo calor ao sistema.
3. A energia interna de um sistema fechado pode ser aumentada apenas transferindo calor ao sistema.
4. A energia interna de um sistema isolado não pode ser alterada.

**Assinale** a alternativa que relaciona as proposições *incorretas*.

- A** 3
- B** 4
- C** 1 e 3
- D** 2 e 3
- E** 3 e 4

**3A.03** Os gases se expandem, nos quatro cilindros de um motor de automóvel, de 0,2 L a 2,2 L durante um ciclo de ignição. Cada ciclo de ignição dura cerca de 1 s e o virabrequim exerce uma força constante equivalente à pressão de 10 atm sobre os gases.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do trabalho realizado pelo motor em um minuto.

- A** 18 kJ
- B** 29 kJ
- C** 46 kJ
- D** 75 kJ
- E** 121 kJ

**3A.04** A água expande-se ao congelar. Uma amostra de 100 g de água congela a  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e estoura um cano que exerce pressão oposta de 1080 atm.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do trabalho realizado pela amostra de água.

- A** 1,2 kJ
- B** 1,5 kJ
- C** 1,8 kJ
- D** 2,2 kJ
- E** 2,6 kJ

**Dados**

- $\rho(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 1,00 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
- $\rho(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 0,90 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

**3A.05** O calor liberado na combustão em volume constante do ácido benzoico,  $C_6H_5COOH$ , que é muito usado para calibrar calorímetros, é  $-3,2 MJ mol^{-1}$ . Quando 6,1 g de ácido benzoico foram queimados em um calorímetro, a temperatura aumentou  $10^\circ C$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da capacidade calorífica do calorímetro.

- A**  $7,7 kJ K^{-1}$       **B**  $11 kJ K^{-1}$       **C**  $16 kJ K^{-1}$   
**D**  $23 kJ K^{-1}$       **E**  $33 kJ K^{-1}$

**3A.06** Um calorímetro de volume constante foi calibrado com uma reação que libera 3,5 kJ de calor em 0,2 L de uma solução colocada no calorímetro, resultando em um aumento de temperatura de  $7^\circ C$ . Em um experimento posterior, 100 mL de uma solução 0,2 M de KOH foram misturados no mesmo calorímetro e a temperatura subiu  $2^\circ C$ .

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima a variação de energia interna da mistura devido à reação de neutralização.

- A**  $-0,83 kJ$       **B**  $-1 kJ$       **C**  $-1,2 kJ$   
**D**  $-1,4 kJ$       **E**  $-1,7 kJ$

**3A.07** Em uma câmara de combustão, a variação de energia interna total produzida pela queima de um combustível é  $-250 kJ$ . O sistema de resfriamento que circunda a câmara absorve 90 kJ na forma de calor.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do trabalho que pode ser realizado pelo combustível na câmara.

- A** 98 kJ      **B** 160 kJ      **C** 263 kJ      **D** 431 kJ      **E** 707 kJ

**3A.08** Um aquecedor elétrico de 100 W opera por 20 min para aquecer um gás ideal em um cilindro. Ao mesmo tempo, o gás se expande de 1 L até 6 L contra uma pressão atmosférica constante de 20 atm.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da variação de energia interna do gás.

- A** 68 kJ      **B** 110 kJ      **C** 177 kJ      **D** 285 kJ      **E** 458 kJ

**3A.09** Em um cilindro, provido de um pistão móvel sem atrito, é realizada a combustão completa de carbono. A temperatura no interior do cilindro é mantida constante desde a introdução dos reagentes até o final da reação.

- A variação da energia interna do sistema é igual a zero.
- O sistema não realiza trabalho.
- A quantidade de calor trocada entre o sistema e a vizinhança é igual a zero.
- A variação da entalpia do sistema é igual à variação da energia interna.

**Assinale** a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

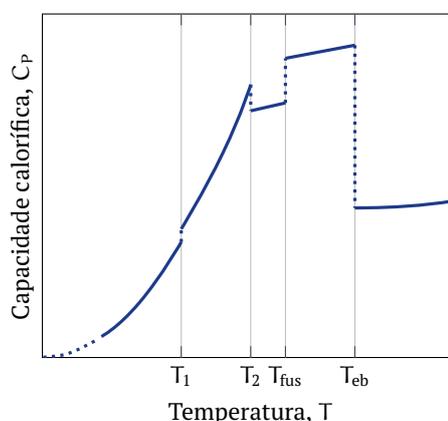
- A** 2      **B** 4      **C** 2 e 4  
**D** 1, 2 e 4      **E** 2, 3 e 4

**3A.10** Em uma reação endotérmica sob pressão constante, 30 kJ de energia entram no sistema na forma de calor. Os produtos ocuparam menos volume do que os reagentes e 40 kJ de energia entraram no sistema na forma de trabalho executado pela atmosfera exterior sobre ele.

**Assinale** a alternativa correta.

- A**  $\Delta U = -70 kJ$  e  $\Delta H = -70 kJ$   
**B**  $\Delta U = -70 kJ$  e  $\Delta H = -30 kJ$   
**C**  $\Delta U = +30 kJ$  e  $\Delta H = +70 kJ$   
**D**  $\Delta U = +70 kJ$  e  $\Delta H = +30 kJ$   
**E**  $\Delta U = +70 kJ$  e  $\Delta H = +70 kJ$

**3A.11** A variação da capacidade calorífica de uma substância com a temperatura é mostrada a seguir



Considere as proposições:

- A substância apresenta mais de uma fase sólida.
- A capacidade calorífica da substância é menor no estado gasoso do que no estado líquido.
- Caso a substância se mantenha no estado líquido em temperaturas inferiores a  $T_{fus}$ , a capacidade calorífica da substância líquida é maior que a capacidade calorífica da fase sólida metastável em temperaturas inferiores a  $T_{fus}$ .
- A capacidade calorífica de *qualquer* fase aumenta com o aumento da temperatura.

**Assinale** a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1, 2 e 3      **B** 1, 2 e 4      **C** 1, 3 e 4  
**D** 2, 3 e 4      **E** 1, 2, 3 e 4

**3A.12** Considere a transferência de 500 J de energia uma amostra de 0,9 mol de  $O_2$  em 298 K e 1 atm forma de calor. O processo é conduzido em dois reatores distintos:

- Reator fechado de paredes rígidas e indeformáveis.
- Reator tubular provido de um pistão com massa desprezível e que se desloca sem atrito.

Considere as proposições:

- O gás é aquecido até 52 °C no primeiro reator.
- O aumento na temperatura é menor do segundo reator.
- A variação de entalpia no primeiro reator foi de 700 J
- A variação de entalpia no segundo reator foi de 500 J

**Assinale** a alternativa que relaciona as proposições corretas.

- A** 1, 2 e 3      **B** 1, 2 e 4      **C** 1, 3 e 4  
**D** 2, 3 e 4      **E** 1, 2, 3 e 4

**3A.13** Uma amostra de benzeno,  $C_6H_6$ , foi aquecida até 80 °C, seu ponto de ebulição. O aquecimento continuou até que mais 15 kJ fossem fornecidos. Como resultado, 39 g de benzeno, em ebulição, foram vaporizados.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da entalpia de vaporização do benzeno no ponto de ebulição.

- A** 30 kJ mol<sup>-1</sup>      **B** 45 kJ mol<sup>-1</sup>      **C** 67 kJ mol<sup>-1</sup>  
**D** 100 kJ mol<sup>-1</sup>      **E** 150 kJ mol<sup>-1</sup>

**3A.14** Em 1750, Joseph Black fez um experimento que levou à descoberta das entalpias de fusão. Ele colocou duas amostras de 150 g de água em 0 °C (uma amostra sólida e outra líquida) em uma sala mantida na temperatura constante de 5 °C. Em seguida, ele observou o tempo necessário para que cada amostra chegasse à temperatura final. O líquido chegou a 5 °C após 30 min. O gelo, porém, levou 10,5 h para atingir 5 °C. Ele concluiu que a diferença de tempo necessária para chegar à mesma temperatura final correspondia à diferença de calor necessária para aumentar as temperaturas necessárias.

**Determine** a entalpia de fusão do gelo.

**Dados**

$$C_{P,m}(H_2O, l) = 75,3 \frac{J}{Kmol}$$

**3A.15** A sublimação completa de uma mesma quantidade de dióxido de carbono no estado sólido a 25 °C é conduzido em dois reatores distintos:

- Reator fechado de paredes rígidas e indeformáveis.
- Reator tubular provido de um pistão com massa desprezível e que se desloca sem atrito.

Considere as proposições:

- O processo no primeiro reator ocorre com absorção de calor.
- O trabalho realizado é maior no segundo reator.
- A variação de energia interna é maior no primeiro reator.
- A variação de energia interna é igual ao calor no segundo reator.

**Assinale** a alternativa que relaciona as proposições *incorretas*.

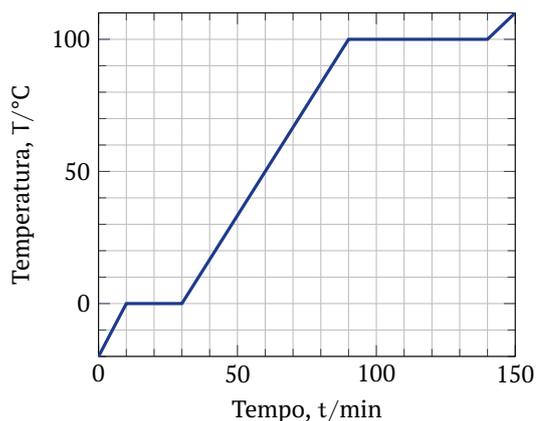
- A** 3      **B** 4      **C** 1 e 4      **D** 2 e 4      **E** 3 e 4

**3A.16** A entalpia de fusão do metal sódio é 3 kJ mol<sup>-1</sup> em 25 °C e a entalpia de sublimação é 100 kJ mol<sup>-1</sup> na mesma temperatura.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da entalpia de vaporização de 1 g de sódio em 25 °C.

- A** 3,2 kJ      **B** 4,2 kJ      **C** 5,6 kJ      **D** 7,4 kJ      **E** 9,8 kJ

**3A.17** A curva de aquecimento com taxa constante de energia para uma substância com apenas uma fase sólida é mostrada a seguir:



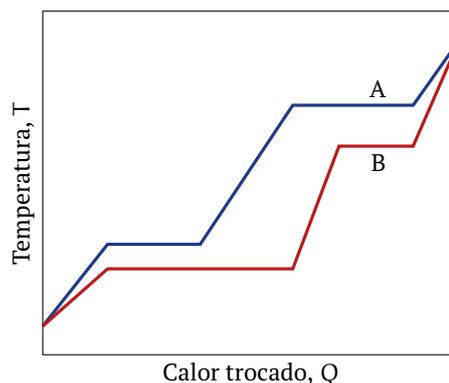
Considere as proposições:

- Nos primeiros 10 min ocorre aumento da energia cinética.
- De 10 min a 20 min ocorre aumento de energia potencial.
- A entalpia de fusão da substância é menor que sua entalpia de vaporização.
- A capacidade calorífica do sólido é maior que a capacidade calorífica do líquido.

**Assinale** a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1      **B** 3      **C** 1 e 3  
**D** 1, 2 e 3      **E** 1, 3 e 4

**3A.18** Amostras de massas iguais de duas substâncias, A e B, foram submetidas independentemente a um processo de aquecimento em atmosfera inerte e sob pressão constante. A curva de aquecimento das amostras é apresentada a seguir:



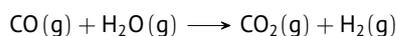
Considere as proposições:

1. A entalpia de fusão de A é menor que a de B.
2. A entalpia de vaporização de A é menor que a de B.
3. A capacidade calorífica de A(s) é menor a de B(s).
4. A capacidade calorífica de A(l) é maior a de B(l).

**Assinale** a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1 e 3      **B** 1 e 4      **C** 3 e 4  
**D** 1, 3 e 4      **E** 1, 2, 3 e 4

**3A.19** Considere a reação de monóxido de carbono com vapor d'água para produzir os gases dióxido de carbono e hidrogênio:



Em um experimento 1,4 g de monóxido de carbono reagem com excesso de vapor d'água em um calorímetro de bomba eleva a temperatura do calorímetro de 22,0 °C a 22,7 °C. A capacidade calorífica total do calorímetro é 3 kJ K<sup>-1</sup>.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da energia interna de reação.

- A** -7,8 kJ mol<sup>-1</sup>      **B** -12 kJ mol<sup>-1</sup>      **C** -18 kJ mol<sup>-1</sup>  
**D** -28 kJ mol<sup>-1</sup>      **E** -42 kJ mol<sup>-1</sup>

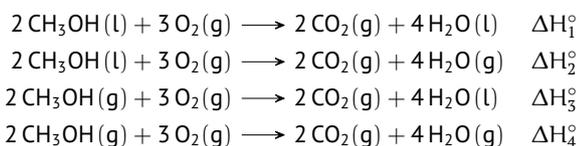
**3A.20** Na combustão do enxofre, o produto da oxidação normalmente é SO<sub>2</sub>, mas SO<sub>3</sub> também pode se formar em condições específicas. Quando uma amostra de 0,62 g de enxofre foi queimada com oxigênio ultrapuro em um calorímetro de bomba de capacidade calorífica 5,3 kJ K<sup>-1</sup>, a temperatura aumentou 1,14 °C. Todo enxofre foi consumido na reação.

**Determine** a razão entre o dióxido de enxofre e o trióxido de enxofre produzido.

**Dados**

- $\Delta H_f^\circ(\text{SO}_2, \text{g}) = -297 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{SO}_3, \text{g}) = -396 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

**3A.21** Considere as equações termoquímicas em 25 °C:



**Assinale** a alternativa *correta*.

- A**  $|\Delta H_2^\circ| > |\Delta H_4^\circ| > |\Delta H_1^\circ| > |\Delta H_3^\circ|$   
**B**  $|\Delta H_3^\circ| > |\Delta H_1^\circ| > |\Delta H_2^\circ| > |\Delta H_4^\circ|$   
**C**  $|\Delta H_1^\circ| > |\Delta H_4^\circ| > |\Delta H_2^\circ| > |\Delta H_3^\circ|$   
**D**  $|\Delta H_4^\circ| > |\Delta H_3^\circ| > |\Delta H_2^\circ| > |\Delta H_1^\circ|$   
**E**  $|\Delta H_3^\circ| > |\Delta H_1^\circ| > |\Delta H_4^\circ| > |\Delta H_2^\circ|$

**3A.22** O poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI) são definidos como a energia liberada na combustão completa de uma substância formando água líquida e gasosa, respectivamente.

O PCS do etanol é 30 MJ kg<sup>-1</sup>

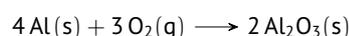
**Assinale** a alternativa que mais se aproxima do PCI do etanol.

- A** 21 MJ kg<sup>-1</sup>      **B** 27 MJ kg<sup>-1</sup>      **C** 30 MJ kg<sup>-1</sup>  
**D** 33 MJ kg<sup>-1</sup>      **E** 39 MJ kg<sup>-1</sup>

**Dados**

- $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 40,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

**3A.23** A reação de combustão do alumínio foi estudada como parte de uma pesquisa para usar alumínio em pó como combustível de foguetes.



A combustão de 27 g de alumínio produziu 3870 kJ de calor em 1200 °C sob condições de volume constante.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da entalpia de combustão de 1 mol de alumínio em 1200 °C.

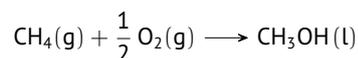
- A** -3890 kJ mol<sup>-1</sup>      **B** -3880 kJ mol<sup>-1</sup>  
**C** -3870 kJ mol<sup>-1</sup>      **D** -3860 kJ mol<sup>-1</sup>  
**E** -3850 kJ mol<sup>-1</sup>

**3A.24** O ácido benzoico, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH, é muito usado para calibrar calorímetros. O calor liberado na combustão em volume constante dessa substância é 3,2 MJ mol<sup>-1</sup>. Quando uma pastilha de 2,44 g de ácido benzoico é queimada em um calorímetro fechado com 100 mL de volume útil, a temperatura aumentou 4 °C.

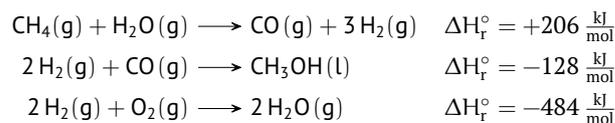
O mesmo calorímetro foi usado para determinar a entalpia de combustão do explosivo RDX, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Quando uma amostra de 7,4 g de RDX foi queimada nesse calorímetro em 25 °C a temperatura aumentou 4,4 °C.

**Determine** a entalpia de combustão do RDX.

**3A.25** O metanol é um combustível líquido de queima limpa, que está sendo considerado como um substituto da gasolina. O metanol pode ser produzido pela reação controlada do oxigênio do ar com metano:



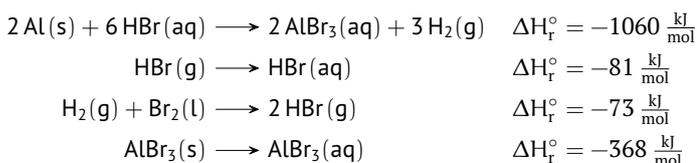
Considere as reações:



**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da entalpia de reação do metano e oxigênio formando etanol.

- A** -100 kJ mol<sup>-1</sup>      **B** -164 kJ mol<sup>-1</sup>      **C** -269 kJ mol<sup>-1</sup>  
**D** -443 kJ mol<sup>-1</sup>      **E** -727 kJ mol<sup>-1</sup>

**3A.26** Considere as reações:



**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da entalpia de formação do brometo de alumínio anidro,  $\text{AlBr}_3$ .

- A**  $-293 \text{ kJ mol}^{-1}$       **B**  $-510 \text{ kJ mol}^{-1}$   
**C**  $-888 \text{ kJ mol}^{-1}$       **D**  $-1550 \text{ kJ mol}^{-1}$   
**E**  $-2690 \text{ kJ mol}^{-1}$

**3A.27** **Assinale** a alternativa que mais se aproxima da entalpia padrão de combustão da glicose.

- A**  $-1,3 \text{ MJ mol}^{-1}$     **B**  $-1,7 \text{ MJ mol}^{-1}$     **C**  $-2,2 \text{ MJ mol}^{-1}$   
**D**  $-2,8 \text{ MJ mol}^{-1}$     **E**  $-3,6 \text{ MJ mol}^{-1}$

**Dados**

- $\Delta H_f^\circ(\text{glicose}, s) = -1270 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, g) = -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

**3A.28** A entalpia de combustão da ureia,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , um dos subprodutos do metabolismo das proteínas, é  $-632 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

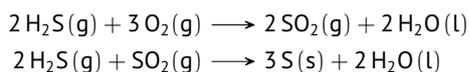
**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da entalpia padrão de formação da ureia

- A**  $-39 \text{ kJ mol}^{-1}$     **B**  $-67 \text{ kJ mol}^{-1}$     **C**  $-114 \text{ kJ mol}^{-1}$   
**D**  $-194 \text{ kJ mol}^{-1}$     **E**  $-330 \text{ kJ mol}^{-1}$

**Dados**

- $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, g) = -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

**3A.29** O petróleo bruto com frequência é contaminado pelo gás sulfeto de hidrogênio, que é venenoso. O processo Claus para a extração de enxofre do petróleo bruto tem duas etapas:



Todo dióxido de enxofre formado na primeira etapa é consumido na segunda.

- a. Apresente** a equação química global do processo.  
**b. Determine** a variação de entalpia associada à produção de 60 kg de enxofre.

**Dados**

- $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{S}, g) = -20,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

**3A.30** O consumo global anual de energia é cerca de 100 terawatts-ano, sendo 30% desse valor proveniente da queima de combustíveis fósseis. Considere que os combustíveis fósseis são compostos majoritariamente por octano, contendo 10 ppm de enxofre. Apenas 80% da energia liberada na combustão completa pode ser aproveitada.

**Determine** a massa de dióxido de enxofre formada por hora devido à queima de combustíveis fósseis.

**Dados**

- $\Delta H_f^\circ(\text{octano}, l) = -250 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, g) = -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

**3A.31** O trinitrotolueno (TNT),  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$ , é um explosivo. Em princípio ele poderia ser usado como combustível de foguetes, com os gases formados na decomposição saindo para dar o impulso necessário. Na prática, é claro, ele seria *extremamente* perigoso como combustível, porque é sensível ao choque.

**Assinale** a alternativa que mais se aproxima da densidade de entalpia (entalpia liberada por litro de combustível na reação de combustão) do TNT.

- A**  $12 \text{ MJ L}^{-1}$       **B**  $24 \text{ MJ L}^{-1}$       **C**  $36 \text{ MJ L}^{-1}$   
**D**  $48 \text{ MJ L}^{-1}$       **E**  $60 \text{ MJ L}^{-1}$

**Dados**

- $\rho(\text{TNT}, s) = 1,65 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{TNT}, s) = -67 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, g) = -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

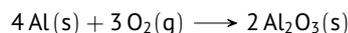
**3A.32** O gás de síntese é uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio, metano e alguns gases incombustíveis que é produzida no refino do petróleo. Um certo gás de síntese contém, por volume, 40% de monóxido de carbono, 25% de gás hidrogênio e 10% de gases incombustíveis. A diferença é devido ao metano. Suponha que o gás está sob 1 atm e 298 K.

**Determine** o volume desse gás que deve ser queimado para elevar em 5 °C a temperatura de 5,5 L de água.

**Dados**

- $\Delta H_f^\circ(\text{CO}, g) = -111 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, g) = -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4, g) = -74,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l) = 75,3 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$

**3A.33** A entalpia da reação:



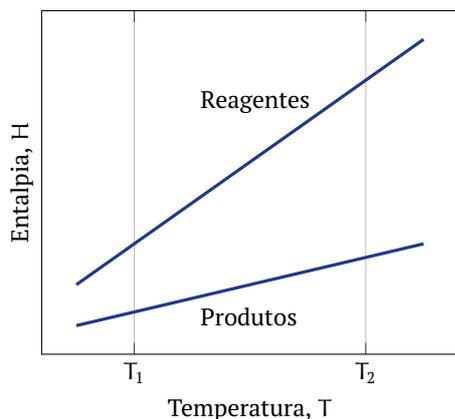
é  $-3350 \text{ kJ mol}^{-1}$  em 298 K.

**Determine** a entalpia da reação em 1000 °C.

**Dados**

- $C_{p,m}(\text{Al}_2\text{O}_3, s) = 79,0 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
- $C_{p,m}(\text{Al}, s) = 24,4 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
- $C_{p,m}(\text{O}_2, g) = 29,4 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$

**3A.34** A variação da entalpia com a temperatura para os reagentes e produtos de uma reação é mostrada a seguir:



Considere as proposições:

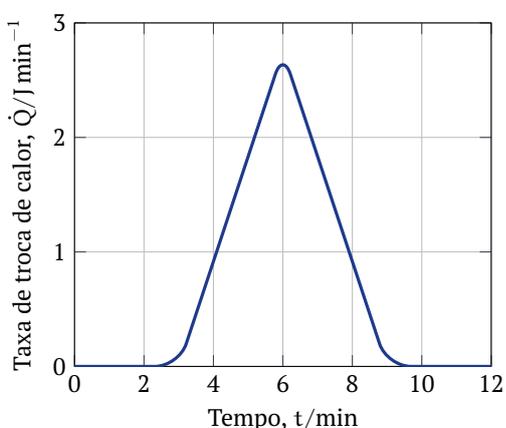
1. A capacidade calorífica dos reagentes é maior que a dos produtos em  $T_1$ .
2. A reação ocorre com liberação de calor entre  $T_1$  e  $T_2$ .
3. A entalpia de reação aumenta com o aumento de temperatura.
4. A capacidade calorífica dos reagentes e dos produtos aumenta com o aumento da temperatura.

**Assinale** a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1 e 2      **B** 1 e 4      **C** 2 e 4  
**D** 1, 2 e 4      **E** 1, 2, 3 e 4

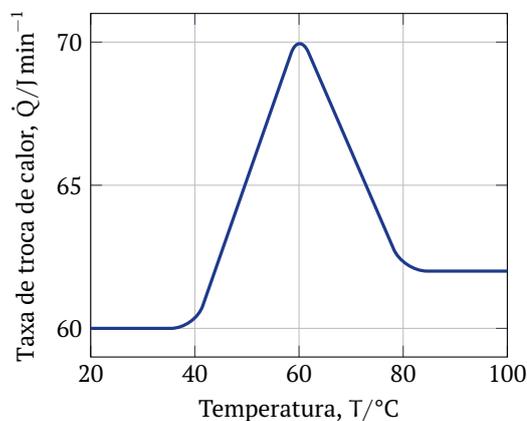
### Nível III

**3A.35** 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.

**3A.36** Uma amostra contendo 1 g da proteína e uma amostra de alumínio são colocadas em um equipamento de calorimetria diferencial. 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.

**3A.37** Uma massa de óxido de ferro(II),  $\text{FeO}$ , é aquecida até  $1273 \text{ K}$  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  $4,2 \text{ kJ}$  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  $1273 \text{ K}$**

- $\Delta H_f^\circ(\text{FeO}, \text{s}) = -265 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -250 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -112 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

**3A.38** A ustulação da blenda de zinco é conduzida em  $1350 \text{ K}$  em um reator do tipo leito fluidizado. Sulfeto de zinco,  $\text{ZnS}$ , e quantidade estequiométrica de ar são adicionados em fluxo contínuo a  $77^\circ \text{C}$ . Nessa temperatura, a reação libera  $460 \text{ kJ}$  de calor por mol de sulfeto reduzido, formando óxido de zinco e dióxido de enxofre.

- Verifique** se a reação é autossustentável em  $1350 \text{ K}$ .
- Determine** maior a fração mássica possível de  $\text{SiO}_2$  na blenda para que a reação seja autossustentável em  $1350 \text{ K}$ .

**Dados em  $1350 \text{ K}$**

- $C_{p,m}(\text{SiO}, \text{s}) = 80 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
- $C_{p,m}(\text{ZnS}, \text{g}) = 60 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
- $C_{p,m}(\text{O}_2, \text{g}) = 40 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
- $C_{p,m}(\text{N}_2, \text{g}) = 30 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$

**3A.39** 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

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(C_8H_{18}, l) &= -250 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} & \Delta H_f^\circ(H_2O, g) &= -242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta H_f^\circ(CO_2, g) &= -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} & C_{P,m}(O_2, g) &= 30 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \\ C_{P,m}(N_2, g) &= 30 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} & C_{P,m}(H_2O, g) &= 40 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \\ C_{P,m}(CO_2, g) &= 40 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \end{aligned}$$

**3A.40** 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. As entalpias padrão das substâncias considerando o estado de referência em 298 K são apresentadas a seguir:

$H^\circ / \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$O_2(g)$	$N_2(g)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$
1700 K	11,5	10,9	13,7	17,6
2000 K	14,1	13,4	17,3	21,9

Considere que a capacidade calorífica é constante na faixa de temperaturas 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

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(CH_4, g) &= -18 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} & \Delta H_f^\circ(H_2O, g) &= -58 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\ \Delta H_f^\circ(CO_2, g) &= -94 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

**3A.41** 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

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(CO_2, g) &= -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} & \Delta H_f^\circ(CO, g) &= -112 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ C_{P,m}(O_2, g) &= 30 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} & C_{P,m}(N_2, g) &= 30 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \\ C_{P,m}(CO, g) &= 30 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} & C_{P,m}(CO_2, g) &= 40 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \end{aligned}$$

**3A.42** 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,  $C_8H_{18}$ , 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

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(C_8H_{18}, l) &= -250 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} & \Delta H_f^\circ(H_2O, g) &= -242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta H_f^\circ(CO_2, g) &= -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} & \Delta H_f^\circ(CO, g) &= -112 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ C_{P,m}(O_2, g) &= 30 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} & C_{P,m}(N_2, g) &= 30 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \\ C_{P,m}(CO, g) &= 30 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} & C_{P,m}(H_2O, g) &= 40 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \\ C_{P,m}(CO_2, g) &= 40 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \end{aligned}$$

### Gabarito: Nível I

3A.01 D	3A.02 A	3A.03 E	3A.04 A	3A.05 C	3A.06 B
3A.07 B	3A.08 B	3A.09 C	3A.10 D	3A.11 E	3A.12 E
3A.13 A	3A.15 B	3A.16 B	3A.17 C	3A.18 D	3A.19 E
3A.21 E	3A.22 B	3A.23 B	3A.25 B	3A.26 B	3A.27 D
3A.28 E	3A.31 B	3A.34 D			

3A.14 7,5 kJ mol <sup>-1</sup>	3A.20 6	3A.24 -2,1 $\frac{\text{MJ}}{\text{mol}}$
3A.29 $-5 \times 10^5$ kJ	3A.30 16 ton	3A.32 7 L
3A.33 $-3375$ kJ mol <sup>-1</sup>		

### Gabarito: Nível III

- endotérmica.
  - a proteína desnaturada deve possuir maior capacidade calorífica.
  - 60 J
- o processo é autossustentável em 1350 K.
  - 55%
- 10 178 K
  - 1074 K
- 0,125
  - 1734 K
- 127,5 L s<sup>-1</sup>
  - 2,47% CO<sub>2</sub>, 15,52% O<sub>2</sub>, 0,27% CO, 78,66% N<sub>2</sub>, 3,08% H<sub>2</sub>O.
  - 1100 K
  - 770 K