

O craqueamento (craking) é a denominação técnica de processos químicos na indústria por meio dos quais moléculas mais complexas são quebradas em moléculas mais simples. O princípio básico desse tipo de processo é o rompimento das ligações carbono-carbono pela adição de calor e/ou catalisador. Um exemplo da aplicação do craqueamento é a transformação do dodecano em dois compostos de menor massa molar, hexano e propeno (propileno), conforme exemplificado, simplificadamente, pela equação química a seguir:

$$C_{12}H_{26(\ell)} \rightarrow C_6H_{14(\ell)} + 2 C_3H_{6(g)}$$

São dadas as equações termoquímicas de combustão completa, no estado-padrão para três hidrocarbonetos:

$$\begin{split} &C_{12}H_{26(\ell)} + \frac{37}{2} \, O_{2(g)} \to 12 \, CO_{2(g)} + 13 \, H_2O_{(\ell)} & \Delta H^\circ_C = -7513,0 \, \, \text{kJ/mol} \\ &C_6H_{14(g)} + \frac{19}{2} \, O_{2(g)} \to 6 \, CO_{2(g)} + 7H_2O_{(\ell)} & \Delta H^\circ_C = -4163,0 \, \, \text{kJ/mol} \\ &C_3H_{6(g)} + \frac{9}{2} \, O_{2(g)} \to 3 \, CO_{2(g)} + 3 \, H_2O_{(\ell)} & \Delta H^\circ_C = -2220,0 \, \, \text{kJ/mol} \end{split}$$

Utilizando a Lei de Hess, pode-se afirmar que o valor da variação de entalpia-padrão para o craqueamento do dodecano em hexano e propeno, será

- a) 13896,0 kJ/mol.
- b) 1130,0 kJ/mol.
- c) + 1090,0 kJ/mol.
- d) + 1130,0 kJ/mol.
- e) + 13896,0 kJ/mol.

## Vamos reescrever as equações e pensar em uma hipótese:

(1): 
$$C_{12}H_{26(1)} + 37/2 O_{2(g)} \rightarrow 12CO_{2(g)} + 13H_2O_{(1)} \Delta H_1 = -7513 \text{ kJ/mol}$$

(2): 
$$C_6H_{14(g)} + 19/2 O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 7H_2O_{(l)}$$
  $\Delta H_2 = -4163 \text{ kJ/mol}$ 

(3): 
$$C_3H_{6(g)} + 9/2 O_{2(g)} \rightarrow 3CO_{2(g)} + 3H_2O_{(1)}$$
  $\Delta H_3 = -2220 \text{ kJ}$ 

(4): 
$$C_{12}H_{26(1)} \rightarrow C_6H_{14(1)} + 2C_3H_6$$
  $\Delta H_4 = ?$ 

Pelas posições dos hidrocarbonetos, podemos pensar assim:

$$(4) = (1) - (2) - 2.(3)$$

Testando a hipótese:

$$+ (1): C_{12}H_{26 (l)} + 37/2 O_{2 (g)} \rightarrow 12CO_{2 (g)} + 13H_{2}O_{(l)}$$

$$- (2): 6CO_{2 (g)} + 7H_{2}O_{(l)} \rightarrow C_{6}H_{14 (g)} + 19/2 O_{2 (g)}$$

$$+ -2.(3): 6CO_{2 (g)} + 6H_{2}O_{(l)} \rightarrow 2C_{3}H_{6 (g)} + 18/2 O_{2 (g)}$$

$$\begin{array}{c}
C_{12}H_{26 (l)} + 37/2 O_{2 (g)} + 12CO_{2 (g)} + 13H_{2}O_{(l)} \rightarrow 12CO_{2} \\
(g) + 13H_{2}O_{(l)} + 37/2 O_{2 (g)} + C_{6}H_{14 (g)} + 2C_{3}H_{6 (g)}
\end{array}$$

(4): 
$$C_{12}H_{26(1)} \rightarrow C_6H_{14(1)} + 2C_3H_6$$

Portanto, a hipótese estava correta e podemos utilizá-la!

$$\Delta H_4 = \Delta H_1 - \Delta H_2 - 2.\Delta H_3$$

$$\Delta H_4 = -7513 - (-4163) - 2.(-2220)$$

$$\Delta H_4 = -7513 + 4163 + 4440 = -7513 + 8603$$

$$\Delta H_4 = 1090 \text{ kJ (Letra C)}$$

Uma alternativa à utilização de combustíveis fósseis pelos automóveis são os motores a hidrogênio. Um dos desafios enfrentados no início das pesquisas sobre motores a hidrogênio, quando se pensava em tanques de gás como fonte do combustível, era minimizar o volume e ao mesmo tempo maximizar a quantidade de hidrogênio armazenado. Em um tanque de combustível cilíndrico, com volume igual a 120 L, que armazena o hidrogênio a uma temperatura de -253 °C e 3115 mmHg de pressão, o número de mols e massa de hidrogênio armazenados são respectivamente (dado R = 62,3 mmHg·L·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> e H = 1):

- a) 300 mols e 0,6 kg
- b) 30 mols e 60 kg
- c) 300 mols e 0,3 kg
- d) 23,71 mols e 47,42 kg
- e) 73,19 mols e 0,146 kg

Como a questão forneceu pressão (unidade diferente, mas ok), volume e temperatura, nós podemos utilizar a Equação de Clapeyron para descobrir o número de mols (n) e, com ele, a massa de hidrogênio! Note que, apesar da unidade de pressão não ser atm, como de costume, a constante universal dos gases é diferente. Ela está, agora, com a unidade de mmHg também, por isso tem um valor diferente do 0,082, porque este valor é para quando a pressão está em atm!

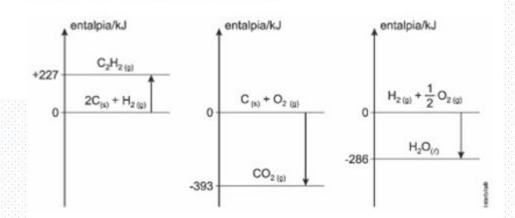
$$T = -253$$
 °C =  $(-253 + 273)$  K = 20 K  
PV = nRT  
 $3115.120 = n.62,3.20$   
 $n = (3115.120)/(62,3.20) = 3115.6/62,3$   
 $n = 18690/62,3 = 186900/623$   
 $n = 300$  mols

A massa molar do Hidrogênio ( $H_2$ ) é: 2.1 = 2 g/mol. Assim, a sua massa vale: m = n.MM = 300.2 = 600g = 0.6 kg (Letra A)

O  $\Delta H$  da combustão completa de 1 mol de acetileno,  $C_2H_{2(g)}$ , produzindo  $CO_{2(g)}$  e  $H_2O_{(\ell)}$  é

Analise os três diagramas de entalpia.

- a) +1.140 kJ.
- b) +820 kJ.
- c) -1.299 kJ.
- d) -510 kJ.
- e) -635 kJ.



Essa questão de entalpia é interessante, porque traz uma forma diferente de mostrar as reações e as suas entalpias. Analisando os diagramas, temos:

(1): 
$$2C_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{2(g)}$$
  $\Delta H_1 = +227 \text{ kJ}$   
(2):  $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$   $\Delta H_2 = -393 \text{ kJ}$   
(3):  $H_{2(g)} + 1/2 O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$   $\Delta H_3 = -286 \text{ kJ}$ 

Olhando as reações, é possível perceber que são reações de formação!! Então, as entalpias também são de formação. Com isso em mente, fica mais fácil de calcular a entalpia de combustão, porque é só fazer:

Reação de combustão:

$$C_2H_{2 (g)} + 5/2 O_{2 (g)} \rightarrow 2CO_{2 (g)} + H_2O_{(l)} \Delta H = ?$$

$$\Delta H = 2.\Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_1 - (5/2).\Delta H_{oxig\hat{e}nio}$$

$$\Delta H = 2.(-393) + (-286) - (227) - (5/2).0$$

$$\Delta H = -786 - 286 - 227 - 0$$

$$\Delta H = -1299 \text{ kJ (Letra C)}$$

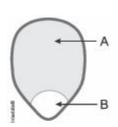
Um grão de milho de pipoca, visto a olho nu, apresenta duas regiões distintas, representadas por A e B na figura. Em A, ocorre o tecido acumulador de amido, usado, pela planta, para nutrir o embrião. Em B, os tecidos vegetais possuem maior teor de água. Ao ser aquecida, parte da água transforma-se em vapor, aumentando a pressão interna do grão. Quando a temperatura atinge 177 °C, a pressão se toma suficiente para romper o grão, que vira uma pipoca.

Um estudo feito por um grupo de pesquisadores determinou que o interior do grão tem 4,5 mg de água da qual, no momento imediatamente anterior ao seu rompimento, apenas 9% está na fase vapor, atuando como um gás ideal e ocupando 0,1 mL. Dessa forma, foi possível calcular a pressão  $P_{final}$  no momento imediatamente anterior ao rompimento do grão.

A associação correta entre região do milho e Pfinal é dada por:

## Note e adote:

- Constante universal dos gases: R = 0,082 L atm/(K mol);
- K = °C + 273;
- Massas molares (g/mol): H = 1; O = 16.
- a) A = endosperma e Pfinal = 8,3 atm.
- b) B = endosperma e Pfinal = 5,9 atm.
- c) A = xilema e Pfinal = 22,1 atm.
- d) B = xilema e Pfinal = 5,9 atm.
- e) B = endosperma e Pfinal = 92,0 atm.



O enunciado afirma que temos 4,5mg de água no milho. No entanto, antes de virar pipoca, somente 9% está na forma de vapor, ocupando 0,1mL. Assim, é possível calcular a pressão por meio da Equação de Clapeyron (gases ideais):

$$\begin{split} m_{\text{água total}} &= 4,5 \text{mg} = 4,5.10^{-3} \text{g} \\ m_{\text{água vapor}} &= m_{\text{água total}}.9\% = 4,5.10^{-3} \cdot (9/100) = 40,5.10^{-3}/100 \\ m_{\text{água vapor}} &= 40,5.10^{-3}.10^{-2} = 40,5.10^{-5} \text{ g} \\ MM_{\text{água}} &= 2.\text{MM}_{\text{hidrogênio}} + \text{MM}_{\text{oxigênio}} = 2.1 + 16 = 18 \text{ g/mol} \end{split}$$

n = m/MM = 
$$40,5.10^{-5}/18 = 2,25.10^{-5}$$
 mols  
T =  $177^{\circ}$ C =  $(177 + 273)$  K =  $450$ K  
V =  $0,1$  mL =  $0,1.10^{-3}$  L =  $10^{-1}.10^{-3}$  =  $10^{-4}$  L  
PV = nRT  
P. $10^{-4}$  =  $2,25.10^{-5}.0,082.450$   
P. $10^{-4}$  =  $2,25.10^{-5}.36,9$   
P. $10^{-4}$  =  $83,025.10^{-5}$   
P =  $83,025.10^{-5}/10^{-4}$   
P =  $83,025.10^{-5}.10^{4}$   
P =  $83,025.10^{-1}$   
P =  $8,3025$  atm  
P  $\approx 8,3$  atm (Letra A)