

# **Aula 10 – Termoquímica**

*ITA – 2021*

Autor:  
**Prof. Thiago Cardoso**

*Aula 10*

# Sumário

<b>Apresentação da Aula</b> .....	<b>4</b>
<i>Termoquímica nas Provas do ITA</i> .....	4
<b>1. Energia e Entalpia</b> .....	<b>4</b>
1.1. <i>Energia Interna (U)</i> .....	4
1.1.1. Função de Estado.....	5
1.2. <i>Entalpia (H)</i> .....	6
1.3. <i>Relação entre <math>\Delta U</math> e <math>\Delta H</math></i> .....	7
1.4. <i>Diagrama de Entalpia</i> .....	8
1.5. <i>Lei de Hess</i> .....	10
1.5. <i>Entalpia Molar e Entalpia Total</i> .....	11
<b>2. Variações de Entalpia nas Reações</b> .....	<b>15</b>
2.1. <i>Entalpia de Formação</i> .....	15
2.1.1. Substâncias de Entalpia Nula.....	16
2.1.2. Calor de Formação.....	19
2.2. <i>Entalpia de Aquecimento ou Resfriamento</i> .....	21
2.2.1. Calor Sensível.....	21
2.2.2. Calor Latente.....	27
2.3. <i>Calor de Combustão</i> .....	28
2.4. <i>Calor de Dissolução</i> .....	28
2.5. <i>Energia de Ligação</i> .....	32
<b>3. Espontaneidade das Reações</b> .....	<b>40</b>
3.1. <i>Entropia</i> .....	42
3.2. <i>Equação de Clausius</i> .....	44
3.3. <i>Efeito da Temperatura sobre a Espontaneidade</i> .....	45
3.4. <i>Equilíbrio Químico</i> .....	47
<b>4. Lista de Questões Propostas</b> .....	<b>52</b>



<b>5. Gabarito.....</b>	<b>78</b>
<b>6. Lista de Questões Comentadas .....</b>	<b>79</b>



## Apresentação da Aula

A Termoquímica é o ramo da Química que estuda as transferências de calor nos processos em que acontecem transformações químicas.

Esse ramo é o responsável por estudar também a espontaneidade de reações, dizendo se as reações tendem ou não a acontecer.

### Termoquímica nas Provas do ITA

Termoquímica é um dos assuntos favoritos das provas do ITA.

É bastante comum que sejam misturados conceitos da Física em algumas questões, portanto, você precisa estar afiado em assuntos como Potência e Eletricidade.

O ITA gosta de questões bastante conceituais, cobrando bastante os conceitos de Energia Interna e Entalpia e pedindo para o aluno prever de antemão se uma reação acontece com aumento ou redução de entalpia ou entropia.

Considero um assunto com pouca teoria, mas extremamente importante devido à sua elevada incidência em questões de prova.

## 1. Energia e Entalpia

A Termoquímica é um ramo da Termodinâmica e, com isso, se aproveita de muitos de seus princípios. Nós já estudamos a Primeira e a Segunda Lei da Termodinâmica nos capítulos anteriores e você precisa estar bem afiado nelas.

### 1.1. Energia Interna (U)

Em uma amostra qualquer de material, as partículas terão energia acumulada de diversas formas:

- **Química:** armazenada na forma de ligações químicas;
- **Cinética:** devido ao fato de estarem em movimento;
- **Elétrica:** a matéria tem uma distribuição de cargas, que se reflete em

A energia interna de um material é igual à soma de todos os tipos de energia associados às suas partículas. É uma grandeza bastante difícil de se calcular, pois é muito difícil estimar todos esses termos.



Porém, o interessante nessa grandeza surge naturalmente da Primeira Lei da Termodinâmica, que trata a relação entre o calor (Q), energia interna (U) e trabalho (w).

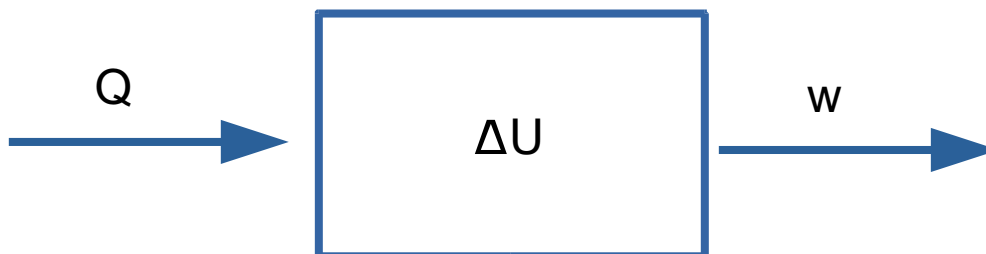


Figura 1: Ilustração da Primeira Lei da Termodinâmica

De acordo com a Primeira Lei da Termodinâmica:

$$Q = \Delta U + w$$

No caso de transformações isovolumétricas, tem-se que o trabalho envolvido é nulo. Dessa forma, pode-se escrever a respeito do calor envolvido nas transformações a volume constante ( $Q_v$ ):

$$Q_v = \Delta U$$

Com isso, podemos anotar o importante conceito.

Nas transformações a volume constante, o calor trocado com o meio é igual à variação de energia interna.

### 1.1.1. Função de Estado

É interessante observar que a Energia Interna **é uma função de estado**. Isso significa que a sua variação depende exclusiva do estado final e do estado inicial, não importando a trajetória.

Por exemplo, no caso de Gases Perfeitos monoatômicos, a energia interna é dada pela expressão.

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

Vamos supor uma transformação que leva uma amostra de 1 mol de gás ideal de (300 K, 2 atm) para (400 K, 1 atm). Essa transformação pode ser feita de várias formas diferentes, por exemplo, as mostradas nas linhas verde (superior), azul (central) e laranja (inferior) na Figura 2.

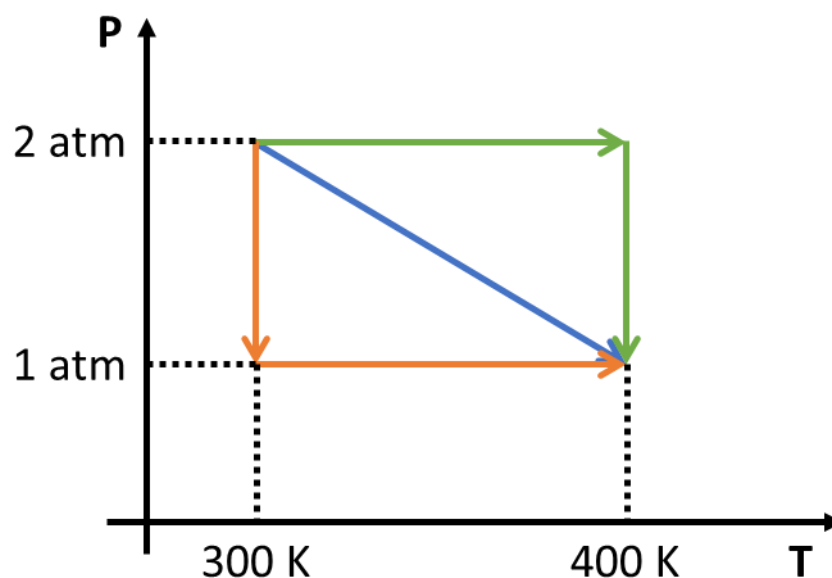


Figura 2: Transformação envolvendo uma amostra gasosa

Nos três casos, a variação de energia interna é igual e depende apenas do estado final e do estado inicial.

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR\Delta T = \frac{3}{2} \cdot 1,8,31 \cdot (400 - 300) = 1246,5 \text{ J}$$

## 1.2. Entalpia (H)

A entalpia é uma função de estado definida matematicamente, o que significa que não existe, a princípio, uma correspondência entre essa grandeza e o material em estudo.

$$H = U + PV$$

A importância da entalpia é o que acontece nos processos **a pressão constante**. O calor envolvido nas transformações a pressão constante é dado pela Primeira Lei da Termodinâmica.

$$Q_p = \Delta U + w$$

O trabalho nos processos a pressão constante é calculado pelo produto entre pressão e variação de volume.

$$w = P\Delta V = P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1$$

Analogamente, podemos dizer que a variação de energia interna no processo é:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Com isso, podemos calcular o calor envolvido nos processos a pressão constante.

$$Q_p = \Delta U + w$$

$$Q_P = (U_2 - U_1) + (PV_2 - PV_1)$$

Organizando os termos da equação:

$$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

A soma  $U + PV$  é igual à entalpia ( $H$ ) do corpo, portanto, temos:

$$Q_P = H_2 - H_1$$

$$\therefore Q_P = \Delta H$$

Sendo assim, o calor nos processos envolvidos a pressão constante é igual à variação de entalpia do processo.

Perceba a diferença entre entalpia e energia interna.

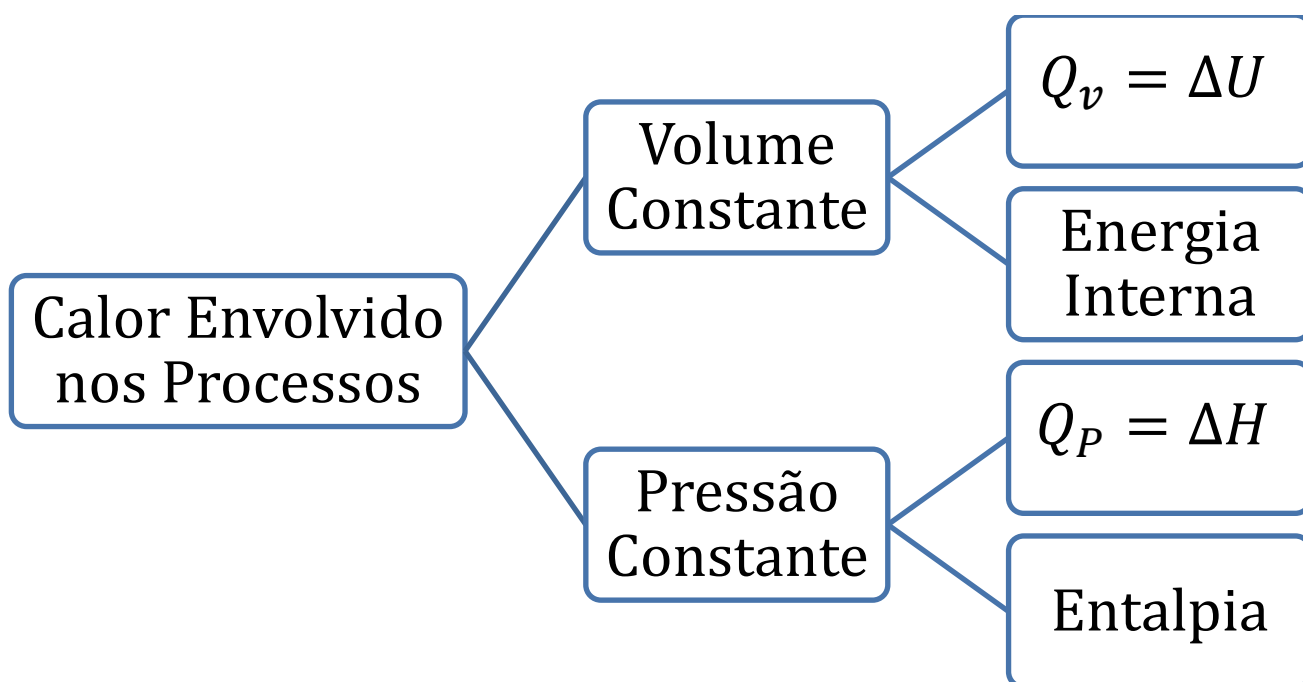


Figura 3: Calor Envolvido nos Processos a Pressão Constante e a Volume Constante

### 1.3. Relação entre $\Delta U$ e $\Delta H$

É bastante comum que você seja questionado a respeito da relação entre a variação de energia interna e a variação de entalpia em uma reação química. Da definição de entalpia, podemos escrever que:

$$H = U + PV$$

$$\therefore \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

Em uma reação química, o volume é principalmente ocupado por gases

$$PV = nRT \therefore \Delta(PV) = \Delta(n_{\text{gás}}RT)$$

Se o processo acontecer a temperatura constante, temos que:

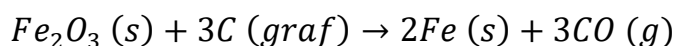
$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = \Delta n_{gás} \cdot RT$$

Com isso, podemos escrever sobre a variação de entalpia:

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

Sendo assim, teremos:

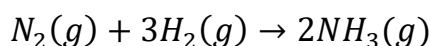
- $\Delta H > \Delta U$ , quando  $\Delta n_{gás} > 0$ , ou seja, quando ocorre aumento na quantidade de gás durante a reação. Por exemplo, a reação entre o óxido de ferro (III) e o carbono grafite:



Nessa reação, tem-se 3 mols de gás nos produtos e nenhum mol nos reagentes, portanto tem-se que houve aumento no número de mols de gás:

$$\Delta n_{gás} = 3 - 0 = 3$$

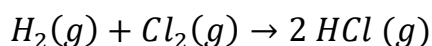
- $\Delta H < \Delta U$ , quando  $\Delta n_{gás} < 0$ , ou seja, quando ocorre redução na quantidade de gás durante a reação. Por exemplo, a síntese da amônia a partir do nitrogênio e hidrogênio gasosos.



Nessa reação, tem-se uma redução no número de mols de gás:

$$\Delta n_{gás} = 2 - 4 = -2$$

- $\Delta H \cong \Delta U$ , quando  $\Delta n_{gás} = 0$ . Isso acontece em duas situações: quando a reação envolve reagentes no estado gasoso, mas a variação do número de mols de gás entre reagentes e produtos é nulo, ou quando a reação somente envolve sólidos e líquidos.



## 1.4. Diagrama de Entalpia

Uma reação é classificada como:

- **Exotérmica:** quando libera calor para o ambiente. Tem-se, portanto,  $Q < 0$ ;
- **Endotérmica:** quando absorve calor do ambiente. Tem-se, portanto,  $Q > 0$ .

Nos processos a pressão constante, que são a maioria o calor envolvido na reação é igual à variação de entalpia entre os produtos e reagentes. Sendo assim, a reação será:

Tabela 1: Reações Endotérmicas e Exotérmicas

Exotérmica	$\Delta H < 0$
------------	----------------





Endotérmica

$\Delta H > 0$

Como a entalpia é uma função de estado, a variação de entalpia depende apenas do estado final (os produtos) e do estado inicial (os reagentes). Portanto, podemos escrever:

$$\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}}$$

A entalpia é uma forma de energia potencial química que está armazenada nas moléculas reagentes. Devido à Segunda Lei da Termodinâmica, em uma reação química, essa energia potencial tende a se reduzir e ser espalhada pelo ambiente na forma de calor.

O calor é uma forma de energia mais difusa, ou seja, mais espalhada, ele se distribui mais uniformemente pelo espaço, alinhando-se com a Segunda Lei.

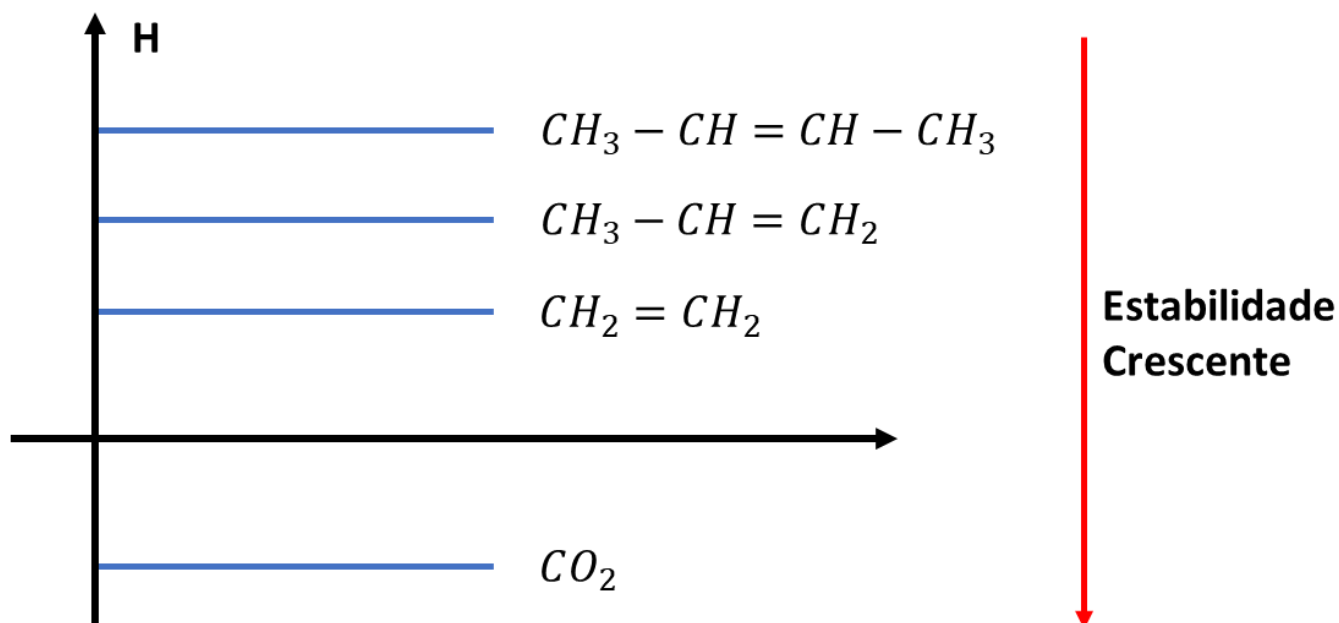


Figura 4: Diagrama de Entalpia

Uma importante conclusão derivada desse raciocínio é que, no Diagrama de Entalpia mostrado na Figura 4, as substâncias mais estáveis tendem a apresentar menor entalpia. É o caso de uma sequência de compostos formados pelo carbono, que é muito estudada em Química Orgânica.

Dentre os alcenos mostrados na Figura 4, o buteno ( $CH_3 - CH = CH - CH_3$ ) é o mais estável, enquanto que o eteno ( $CH_2 = CH_2$ ) é o menos estável.

De maneira geral, as reações tendem a acontecer espontaneamente quando são exotérmicas. No entanto, essa não é uma regra geral. É bastante **possível** que uma reação **exotérmica não** seja **espontânea**.

Mais adiante, veremos que a Energia Livre de Gibbs é o fator que realmente determina a espontaneidade de uma reação química. Porém, é importante citar que a Variação de Entalpia é a sua componente mais importante.

Por exemplo, as reações de combustão liberam abundantemente energia. Elas podem ser descritas no Diagrama de Entalpia.

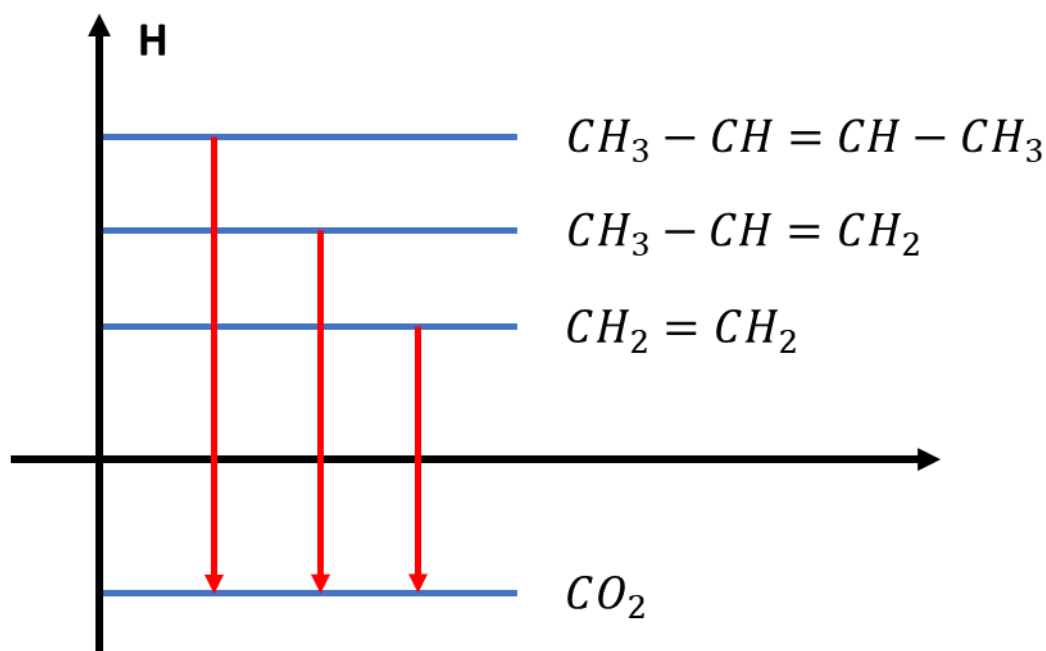


Figura 5: Diagrama de Entalpia para as Combustões de Compostos do Carbono

Como mostrado na Figura 5, a regra geral é que a combustão dos compostos mais estáveis libera menos energia.

### 1.5. Lei de Hess

Proposta pelo químico suíço Germain Henry Hess em 1840, a Lei de Hess é também um enunciado geral do Princípio da Conservação de Energia e da Primeira Lei da Termodinâmica.

Como a entalpia é uma **função de estado**, a variação de entalpia em uma reação química **é independente do caminho escolhido para a reação**.

Com isso, ao somar reações químicas, podemos também somar as variações de entalpia nelas observadas, levando em consideração duas regras:

- Se uma equação química é invertida, o sinal de  $\Delta H$  se inverte também;
- Se os coeficientes são multiplicados, deve-se multiplicar o  $\Delta H$  pelo mesmo fator.

Vejamos um exemplo. Sendo dadas as variações de entalpia observadas na combustão do carbono grafite e do



Figura 6: Germain Henry Hess  
(fonte: [4])

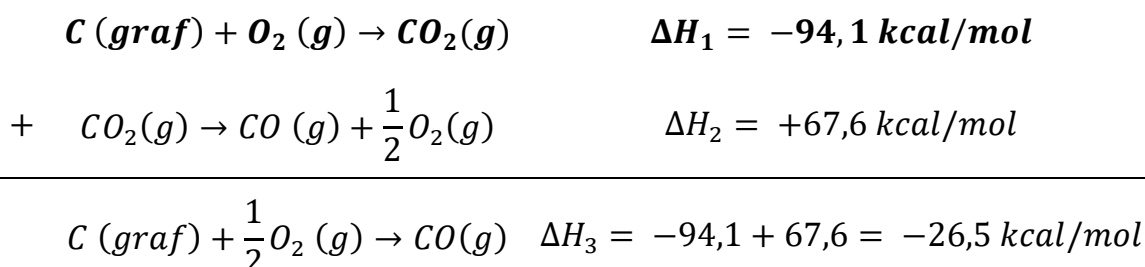
monóxido de carbono (CO), com base na Lei de Hess, qual é o calor de combustão incompleto do carbono grafite produzindo monóxido de carbono?

$C(\text{graf}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$\Delta H_1 = -94,1 \text{ kcal/mol}$
$2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$	$\Delta H_2 = -135,2 \text{ kcal/mol}$
$C(\text{graf}) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$	$\Delta H_3 = ?$

Para resolver esse problema, podemos dividir por 2 a segunda reação e inverter. Com isso, a variação de entalpia nessa reação também fica dividida por 2 e seu sinal é trocado.

$C(\text{graf}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$\Delta H_1 = -94,1 \text{ kcal/mol}$
$CO_2(g) \rightarrow CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	$\Delta H_2 = \frac{135,2}{2} = +67,6 \text{ kcal/mol}$
$C(\text{graf}) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$	$\Delta H_3 = ?$

Agora, vemos que basta somar as duas primeiras reações para obter a terceira.



Sendo assim, a combustão incompleta do carbono grafite liberando monóxido de carbono (CO) libera 26,5 kcal/mol.

## 1.5. Entalpia Molar e Entalpia Total

A quantidade de energia liberada por uma reação certamente depende da quantidade de matéria que reage. Por exemplo, a combustão de 100 g de glicose vai gerar o dobro de energia da combustão de 50 g da mesma substância.

Nesse caso, trata-se a quantidade de energia total liberada em **kJ** ou **kcal**.

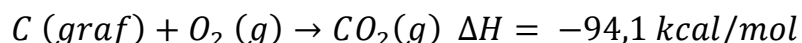
Em geral, são tabelados os valores de entalpia em **kJ/mol** ou **kcal/mol** a fim de uniformizar e facilitar as contas. Essa é a chamada **entalpia molar**, que é uma grandeza intensiva.

Para calcular o total de energia liberada por uma reação a partir da entalpia molar, devemos simplesmente multiplicar pelo número de mols envolvidos. Temos a simples e útil relação:



$$Q = n \cdot \Delta H$$

Por exemplo, sabemos que a entalpia molar de combustão do carbono grafite é dado por:



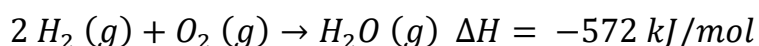
Isso significa que a combustão de 1 mol de grafite libera exatamente 94,1 kcal de energia. A combustão de 2 mols de grafite libera exatamente 188,2 kcal de energia. A combustão de 3 mols de grafite libera 282,3 kcal. E, assim, por diante.

Podemos também calcular o calor liberado na combustão de 300 g de grafite. Para isso, vamos calcular o número de mols, dividindo pela massa molar do grafite, que é igual a 12.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{300}{12} = 25 \text{ mol}$$

$$Q = n\Delta H = 25 \cdot (-94,1) = -2352,5 \text{ kcal}$$

É importante observar que o número de mols deve ser ponderado pelo coeficiente estequiométrico da substância.



Nessa situação, qual seria a energia liberada na combustão de 8 g de hidrogênio?

Para isso, vamos calcular o número de mols de hidrogênio, dividindo a massa da amostra pela massa molar do gás hidrogênio, que é igual a 2 g/mol.

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = \frac{8}{2} = 4 \text{ mol}$$

Agora, vamos aplicar a expressão conhecida, ponderando o número de mols de  $H_2$  pelo coeficiente estequiométrico.

$$Q = \frac{n_{H_2}}{2} \cdot \Delta H = \frac{8}{2} \cdot (-572) = -2288 \text{ kJ}$$



HORA DE  
**PRATICAR!**

### 1. (TFC – Inédita)

A respeito de fenômenos térmicos, pode-se afirmar que:



- a) A entalpia despreendida ou absorvida em uma reação química depende do estado inicial, final e dos estados intermediários do sistema.
- b) Uma reação exotérmica é sempre espontânea.
- c) Quando derramamos éter na mão, é de se esperar uma sensação de frio congelante, porque a evaporação de éter é um fenômeno endotérmico.
- d) A dissolução de ácido sulfúrico em água é um fenômeno bastante exotérmico, por isso, pode-se observar o esfriamento do recipiente.

### Comentários

A entalpia é uma função de estado, portanto, a sua variação independe dos estados intermediários do sistema. Depende somente dos estados inicial e final. Logo, a letra A está errada.

Embora a variação de entalpia seja um fator muito importante, ele não é o único que determina a espontaneidade de uma reação química. Portanto, a letra B está errada.

A evaporação, de fato, é um fenômeno endotérmico, pois passa o líquido para um estado de maior desorganização, com energia mais elevada. Ao absorver energia da nossa mão, ele deixa a sensação de frio. Letra C está correta.

A dissolução do ácido sulfúrico em água é, de fato, muito exotérmica. Porém, o reflexo disso é que o recipiente esquenta bastante. Logo, a letra D está errada.

### Gabarito: C

---

## 2. (TFC – Inédita)

Na síntese da amônia, temos:



Sabendo que a reação é exotérmica e é realizada a pressão constante, pode-se dizer que se verifica:

- a)  $|\Delta H| > |\Delta U|$
- b)  $|\Delta H| = |\Delta U|$
- c)  $|\Delta H| < |\Delta U|$
- d) Não é possível afirmar nada.

### Comentários

Vamos escrever a relação entre  $\Delta U$  e  $\Delta H$ .

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT$$



$$\therefore \Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot RT$$

Nessa reação, ocorre redução do número de mols de gás.

$$\Delta n = 2 - 4 = -2$$

Vamos trabalhar agora na expressão do  $\Delta U$  em função do  $\Delta H$ .

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot RT = \Delta H - (-2) \cdot RT = \Delta H + 2RT$$

Sendo assim, podemos observar a soma.

$$\Delta U = \Delta H + 2RT$$

**<0      >0**

O fato de somarmos um número positivo ao  $\Delta H$  diminui o seu módulo. Vejamos um exemplo:

$$\Delta U = -4 + 2 = -2 \therefore |\Delta U| = 2, |\Delta H| = 4$$

**Gabarito: E**

---

### 3. (TFC – Inédita)

Assinale a alternativa que apresenta uma grandeza, cujo valor depende dos estados intermediários do sistema, não apenas o final e o inicial:

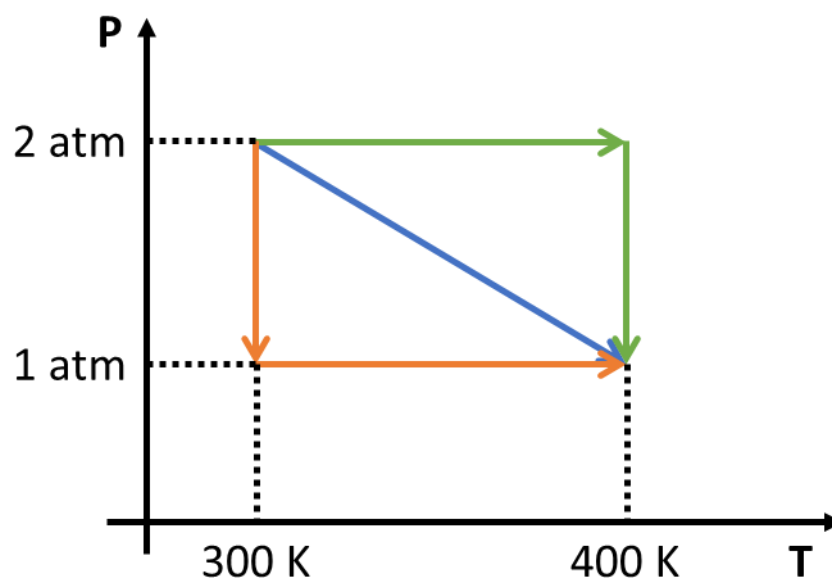
- a) Variação de Energia Interna
- b) Variação de Entalpia
- c) Variação de Energia Livre de Gibbs
- d) Trabalho

### Comentários

A energia interna, a entalpia e a Energia Livre de Gibbs são funções de estado. Portanto, suas variações em uma reação química dependem unicamente do estado final e do seu estado inicial, não sendo influenciadas pelos estados intermediários.

Já o trabalho é sim influenciado pelos estados intermediários. Como ele é calculado pela área do gráfico  $P \times V$ , ele é influenciado pelos estados intermediários, como podemos visualizar no gráfico a seguir.





Gabarito: C

## 2. Variações de Entalpia nas Reações

Agora, vem a pergunta. Nos processos mais comuns na Indústria Química, o que deve ser mais comum: os processos a volume constante ou os processos a pressão constante?

Em todos os processos ao ar livre, a pressão é constante e igual à pressão atmosférica local. Mas, além disso, é bastante comum que a pressão seja controlada em reações químicas, porque ela influencia bastante nos produtos que podem ser obtidos da reação.

É por isso que a variação de entalpia é bem mais falada do que a variação de energia interna.

E, justamente, por isso que dedicamos uma seção ao estudo da variação de entalpia nas reações químicas.

### 2.1. Entalpia de Formação

A grande importância da entalpia de formação é que ela corresponde à própria entalpia da substância, como será demonstrado nessa seção.

A Entalpia (H) das substâncias é muito difícil de se calcular previamente, porque ela depende da Energia Interna ( $H = U + PV$ ).

Na Física, o que normalmente é feito nessas situações é **definir um referencial de energia nula**. Por exemplo, no caso de um objeto sendo lançado de uma altura  $h$ , é comum se definir um plano horizontal de referência para a energia potencial.



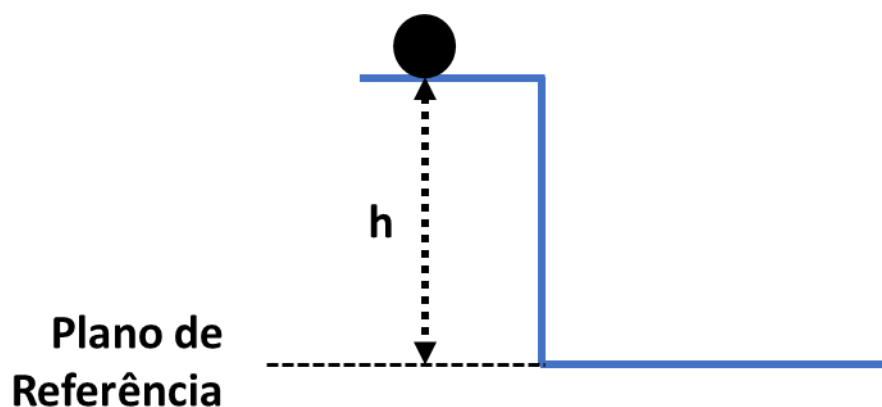


Figura 7: Exemplo de Plano de Referência

No plano horizontal, a energia potencial é nula. A partir desse plano, se definem as energias potenciais em qualquer ponto. Nesse caso, se o objeto está a uma altura  $h$  do plano, tem-se que a sua energia potencial é:

$$E = mgh$$

Perceba que a expressão  $E = mgh$  não calcula diretamente a energia potencial, mas sim a calcula através de um plano de referência.

Da mesma forma, é feito na química. Como a entalpia das substâncias não pode ser calculada diretamente, associa-se um conjunto de substâncias ao referencial de entalpia nula.

### 2.1.1. Substâncias de Entalpia Nula

Uma substância apresenta entalpia nula quando atende a quatro condições:

- É simples;
- Está na forma alotrópica mais estável;
- Está no estado padrão;
- Nas CNTP: 0 °C (ou 273 K) e 1 atm.

Vamos estudar mais profundamente essas quatro condições.

A primeira é a mais fácil de compreender. Substâncias compostas, como é o caso da água ( $H_2O$ ), glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) e do dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), não fazem parte do rol de substâncias com entalpia nula.

Sobre a forma alotrópica mais estável, precisamos nos lembrar da lista que foi estudada sobre Alotropia.



Tabela 2: Resumo das Formas Alotrópicas dos Elementos

Elemento	Formas Alotrópicas	Mais Estável
Oxigênio	Oxigênio Molecular ( $O_2$ ) e Ozônio ( $O_3$ )	Oxigênio Molecular ( $O_2$ )
Carbono	Grafite, Diamante e Fullerenos	Grafite
Enxofre	Rômbico e Monoclínico	Rômbico
Fósforo	Branco ( $P_4$ ), Vermelho ( $P_{4n}$ ) e Preto ( $P_n$ )	Preto ( $P_n$ )

Sendo assim, somente as formas alotrópicas mais estáveis de cada elemento possuem entalpia nula. No caso, o oxigênio molecular ( $O_2$ ), a grafite (C), o enxofre rômbico ( $S_{\text{romb}}$ ) e o fósforo preto.

Não possuem entalpia nula: ozônio ( $O_3$ ), diamante, fullerenos, enxofre monoclínico, fósforo branco e fósforo vermelho, porque não são as formas alotrópicas mais estáveis dos seus respectivos elementos.

O estado padrão foi estudado na Tabela Periódica. Precisamos saber que são:

- **Gasosos:** somente os gases nobres e alguns não-metais mais eletronegativos – flúor ( $F_2$ ), oxigênio ( $O_2$ ), nitrogênio ( $N_2$ ) e cloro ( $Cl_2$ );
- **Líquidos:** somente o bromo ( $Br_2$ ), o mercúrio (Hg) e o frâncio (Fr), que é radioativo;
- **Sólidos:** todos os demais, abrangendo a vasta maioria dos elementos da Tabela Periódica.

Por fim, o raciocínio da entalpia nula só vale para a temperatura de 25 °C e pressão externa de 1 atm. Essa situação é conhecida como Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP).

Apresentam entalpia nula a 25°C e 1 atm:

- $Cl_2 (g)$
- $O_2 (g)$
- $S_8 (romb)$
- $Na (s)$
- $Ar (g)$

Não apresentam entalpia nula a 25°C e 1 atm:

- $H_2O$ : é uma substância composta;
- $I_2(l)$ : o estado-padrão do iodo é sólido.
- $C (diam)$ : a forma alotrópica mais estável do carbono é a grafite, não o diamante.

Pode-se resumir as duas últimas condições como **entalpia padrão**. A entalpia padrão de uma substância, representada como  $H^0$ , é aquela verificada quando ela está no seu estado padrão a 25 °C e 1 atm.

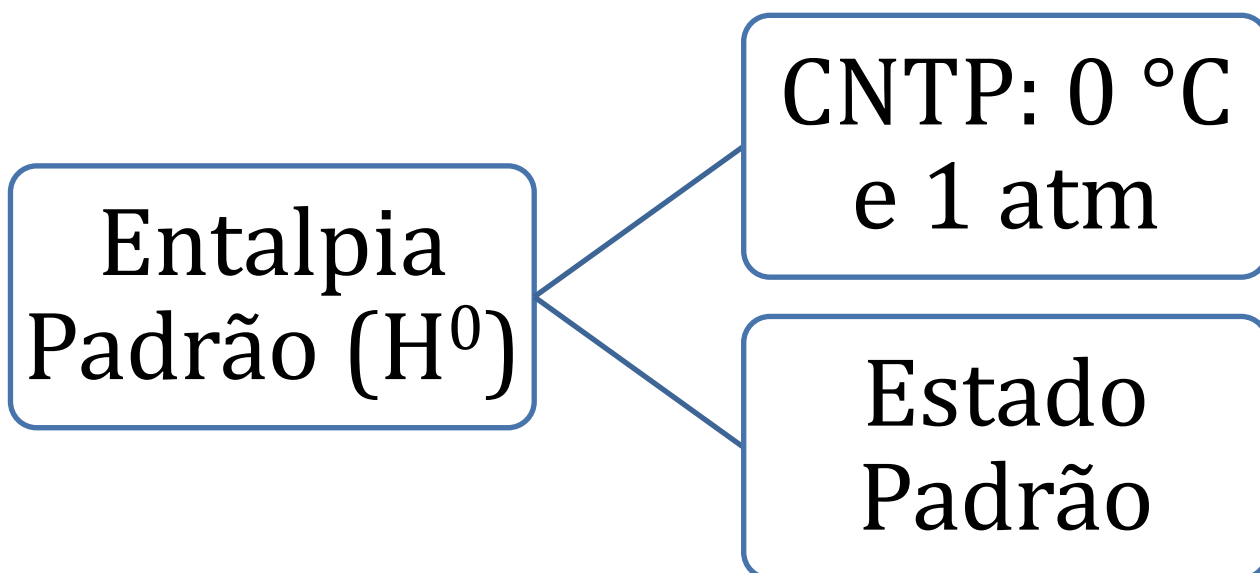


Figura 8: Entalpia Padrão

É importante não confundir três condições especiais muito utilizadas na Química, explicadas na Tabela 3, que são: as condições normais (CNTP), padrão (CPTP) e ambiente (CATP) de temperatura e pressão.

Tabela 3: Condições Comumente Utilizadas na Química

Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP)	0 °C	1 atm = 101325 Pa
Condições Padrão de Temperatura e Pressão (CPTP)	0 °C	1 bar = 10 <sup>5</sup> Pa
Condições Ambiente de Temperatura e Pressão (CATP)	25 °C	1 atm

Note que a diferença entre as condições normais (CNTP) e as condições padrão (CPTP) está apenas na pressão, que é ligeiramente mais alta nas CNTP. A CNTP usa a atmosfera (1 atm), que é a pressão atmosférica a nível do mar. Por outro lado, as CPTP utilizam o valor exato de 100.000 Pa.

Analogamente, a diferença entre condições normais (CNTP) e as ambiente (CATP) está apenas na temperatura. Nas condições ambiente, a temperatura considerada é de 25 °C.



Convém também não confundir o fato de que a entalpia padrão é medida nas CNTP, não nas condições padrão (CPTP).

Podemos simplificar o conceito de substâncias de entalpia nula da seguinte forma.

A entalpia padrão de substâncias simples na sua forma alotrópica mais estável é nula.

Preste bastante atenção, pois é bastante possível que a entalpia do oxigênio molecular (O<sub>2</sub>) seja diferente de zero. Basta que ele não esteja nas CNTP.

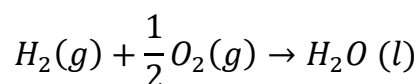
Só é possível garantir a entalpia nula nas CNTP.

### 2.1.2. Calor de Formação

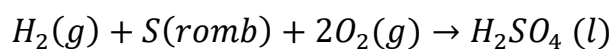
A reação de formação de uma substância é aquela que forma exatamente 1 mol daquela substância a partir de reagentes de entalpia nula, sem nenhum subproduto.

Não custa repetir que os reagentes de entalpia nula são substâncias simples, no estado padrão, na forma alotrópica mais estável, nas CNTP.

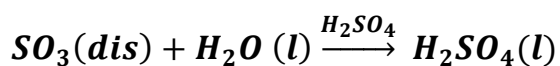
Por exemplo, a reação de formação da água (H<sub>2</sub>O) é a seguinte:



É importante esclarecer que a reação de formação não é necessariamente a reação mais comum, pela qual a substância é formada. Por exemplo, a reação de formação do ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) é a seguinte:



Porém, em escala industrial, ele não é produzido dessa forma, mas sim através da reação do trióxido de enxofre imerso em ácido sulfúrico com água.



Não é a reação de formação de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, porque não parte de substâncias simples no estado padrão

Esclarecidos esses pontos, vamos treinar escrevendo algumas reações de formação.





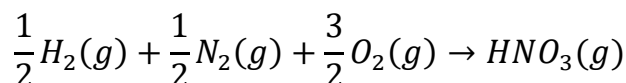
#### 4. (TFC – Inédita)

Escreva as reações de formação para as seguintes substâncias

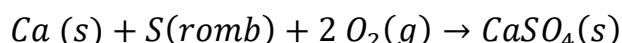
- a)  $\text{HNO}_3$
- b)  $\text{CaSO}_4$
- c)  $\text{HClO}_4$
- d)  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  (cafeína)

#### Comentários

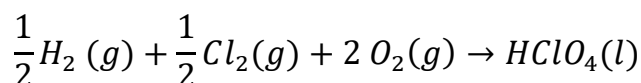
O ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) contém os átomos de hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O). Portanto, a sua formação deve partir da forma alotrópica mais estável correspondente a cada um desses elementos. No caso, são o hidrogênio molecular ( $\text{H}_2$ ), o nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ) e o oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ).



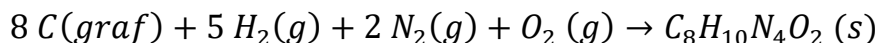
Analogamente, o sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) contém os átomos de cálcio (Ca), enxofre (S) e oxigênio (O). Portanto, a sua formação deve partir da forma alotrópica mais estável correspondente a cada um desses elementos. No caso, são: o cálcio metálico (Ca), o enxofre rômbo e o oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ).



As formas alotrópicas mais estáveis dos elementos que formam o ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) são: hidrogênio molecular ( $\text{H}_2$ ), cloro gasoso ( $\text{Cl}_2$ ) e o oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ).

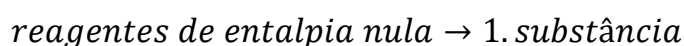


Por fim, as formas alotrópicas mais estáveis dos elementos que formam a cafeína são: carbono grafite, hidrogênio molecular ( $\text{H}_2$ ), nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ) e oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ).



#### Gabarito: discursiva

Temos que a reação de formação pode ser genericamente escrita como:



Sendo assim, a variação de entalpia envolvida nessa reação é dada por:



$$\Delta H_f^0 = H_{\text{substância}}^0 - H_{\text{reagentes}}^0$$

Como todos os reagentes são substâncias de entalpia nula nas CNTP, podemos escrever:

$$\Delta H_f^0 = H_{\text{substância}}^0$$

Daí vem a grande importância dessa categoria de reações.

## 2.2. Entalpia de Aquecimento ou Resfriamento

Um ponto importante que podemos registrar é que, quando estamos falando das CNTP, ou seja, temperatura de 0 °C e pressão de 1 atm. Nessa situação, é dito que a substância apresenta **a entalpia padrão**.

A entalpia padrão de substâncias simples na forma alotrópica mais estável é nula. Porém, a entalpia em outras condições pode variar, pois é necessário ceder energia ao corpo para aquecê-lo.

Como vimos no Capítulo sobre Diagrama de Fases, existem dois tipos de calores envolvidos no aquecimento de uma amostra de material:

- **Calor Sensível:** aumenta a temperatura de um determinado corpo, sem modificar seu estado físico;
- **Calor Latente:** modifica o estado físico de um corpo sem modificar sua temperatura.

Sendo assim, a entalpia de uma substância qualquer fora das condições padrão será:

$$H = \Delta H_f^0 + Q_s + Q_L$$

Vamos estudar os dois tipos de calores envolvidos no aquecimento ou resfriamento de um corpo.

### 2.2.1. Calor Sensível

Na Química, é muito importante a capacidade calorífica **molar** que é a quantidade de calor necessária para aquecer 1 mol da substância em 1°C.

$$Q = nc\Delta T \therefore c = \frac{Q}{n\Delta T}$$

Diz respeito à dificuldade de aquecer determinada substância. Quanto maior a capacidade calorífica, maior o calor necessário para variar a temperatura dessa substância.

O estudo dos fatores que influenciam é bastante sofisticado. Nesse material, buscamos trazer de forma o mais próxima possível do que você precisará aprender para a sua prova.



Mas, antes de prosseguir no nosso estudo, precisamos fazer uma distinção entre **calor específico** e **capacidade calorífica**.



O calor específico corresponde à quantidade de calor necessária para aquecer o corpo dividida pela variação de temperatura. É medido em unidade de massa, normalmente, o grama.

$$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \quad [J \cdot g^{-1}K^{-1}]$$

O calor específico é uma grande intensiva, ou seja, é uma característica da substância e não depende da quantidade de matéria presente na amostra.

A capacidade calorífica corresponde à razão da quantidade de calor dividida pela variação de temperatura, somente.

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad [J \cdot K^{-1}]$$

É uma grandeza extensiva, ou seja, depende da quantidade de matéria presente na amostra.

Por fim, a capacidade calorífica molar é semelhante ao calor específico, sendo que é dividida pelo número de mols. É medida em unidade de mol<sup>-1</sup>.

$$C = \frac{Q}{n \cdot \Delta T} \quad [J \cdot mol^{-1}K^{-1}]$$

É também uma grandeza intensiva. Por esse motivo, eu não gosto do nome capacidade calorífica molar. A meu ver, o nome mais adequado seria *calor específico molar*.

Porém, você deve aprender o nome que aparece nas provas.

A presença de pequenas partículas livres facilita o aumento de temperatura. As partículas livres podem facilmente se deslocar pelo material transmitindo o calor e variando a agitação térmica ao longo de toda a sua estrutura.

É o caso dos metais, que, por possuírem elétrons livres em sua estrutura, apresentam capacidades caloríficas baixas.

A Regra de Dulong-Petit estabelece que as capacidades caloríficas molares de qualquer sólido tendem a possuir a mesma capacidade calorífica molar a temperaturas mais elevadas.

$$c = 3R \cong 25 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

Como os demais sólidos se fundem a baixas temperaturas, essa regra é muito útil para os metais e sólidos covalentes.

É interessante notar que os sólidos do carbono – diamante e grafite – são importantes exceções à Regra de Dulong-Petit e possuem capacidades caloríficas bem inferiores a 25 J/(mol.K).

Tabela 4: Capacidade Calorífica de Metais e Sólidos Covalentes

Substância	Capacidade Calorífica Molar (J/(mol.K))
Diamante	6,1
Grafite	8,5
Berílio	16,4
Cobre	24,5
Prata	24,9
Ferro	25,1
Titânio	26,0
Chumbo	26,4
Mercúrio	27,9

Dentre os metais, o mercúrio apresenta a maior capacidade calorífica, tendo em vista que possui certo teor de ligações covalentes na sua estrutura, o que o faz não seguir completamente o modelo ideal de um sólido metálico.

Os gases, por sua vez, tendem a apresentar capacidades caloríficas baixas.

Nesse caso, é importante diferenciar o calor específico a pressão constante ( $c_p$ ) do calor específico a volume constante ( $c_v$ ). Como vimos, no Capítulo sobre Gases, por causa da Lei de Charles, quando eles forem aquecidos a pressão constante, eles precisam se expandir.

Portanto, o calor específico a pressão constante é sempre maior que o calor específico a volume constante. No aquecimento isobárico, o gás não só aumenta a sua energia interna, como também precisa realizar trabalho de expansão.

De acordo com a Primeira Lei da Termodinâmica.

$$Q = \Delta U + w$$

A energia interna depende da atomicidade do gás. Para gases monoatômicos e para gases diatômicos, tem-se:

$$U_{mono} = \frac{3}{2}nRT$$

$$U_{di} = \frac{5}{2}nRT$$



Na situação de aquecimento a volume constante, tem-se, para um gás monoatômico:

$$Q_v = \Delta U + w$$
$$Q_v = \frac{3}{2}nR\Delta T + 0$$
$$Q_v = \frac{3}{2}nR\Delta T$$

O calor específico a volume constante, portanto, pode ser calculado pela razão:

$$c_v = \frac{Q_v}{n\Delta T} = \frac{\frac{3}{2}nR\Delta T}{n\Delta T} = \frac{3}{2}R \cong 12,5 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

Para a situação de pressão constante, o calor específico pode ser calculado

$$Q_p = \Delta U + w$$

Em uma transformação isobárica, o trabalho pode ser calculado pela expressão:

$$w = P\Delta V$$

Da Equação de Clapeyron, podemos escrever:

$$P\Delta V = nR\Delta T$$

Substituindo na expressão do calor trocado a pressão constante, temos:

$$Q_p = \frac{3}{2}nR\Delta T + nR\Delta T = \frac{5}{2}nR\Delta T$$

Portanto, podemos obter a capacidade calorífica molar a pressão constante, dividindo o calor trocado pelo número de mols e pela variação de temperatura.

$$c_p = \frac{Q_p}{n\Delta T} = \frac{\frac{5}{2}nR\Delta T}{n\Delta T} = \frac{5}{2}R \cong 20,8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

No caso de gases diatômicos, devemos fazer contas análogas, porém, levando em consideração o fator 5/2 no cálculo da energia interna. Para o cálculo da capacidade calorífica a volume constante.

$$Q_v = \Delta U + w$$
$$Q_v = \frac{5}{2}nR\Delta T + 0$$
$$Q_v = \frac{5}{2}nR\Delta T$$
$$c_v = \frac{Q_v}{n\Delta T} = \frac{\frac{5}{2}nR\Delta T}{n\Delta T} = \frac{5}{2}R \cong 20,8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

O cálculo da capacidade calorífica a pressão constante também preserva a analogia.

$$Q_p = \Delta U + w$$





$$Q_P = \frac{5}{2}nR\Delta T + nR\Delta T = \frac{7}{2}nR\Delta T$$

$$\therefore c_P = \frac{Q_P}{n\Delta T} = \frac{\frac{7}{2}nR\Delta T}{n\Delta T} = \frac{7}{2}R \cong 29,1 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

<b>Gases Monoatômicos</b>	$c_v = \frac{3}{2}R$	$c_P = \frac{5}{2}R$
<b>Condições Padrão de Temperatura e Pressão (CPTP)</b>	$c_v = \frac{5}{2}R$	$c_P = \frac{7}{2}R$

A Tabela 5 mostra que os gases nobres, que são monoatômicos, e o ar atmosférico, que é formado basicamente por uma mistura de gases diatômicos ( $N_2$  e  $O_2$ ), têm calores específicos muito próximos dos valores esperados teoricamente. Isso acontece, porque esses gases são apolares e pouco polarizáveis, o que torna as forças intermoleculares desprezíveis.

Tabela 5: Capacidade Calorífica Molar a Pressão Constante de Gases

Substância	Capacidade Calorífica Molar (J/(mol.K))
Argônio	20,8
Hélio	20,8
Neônio	20,8
Ar (25 °C)	29,2
Metano ( $CH_4$ )	35,7
Dióxido de Carbono ( $CO_2$ )	36,9
Vapor de água (100 °C)	37,5

Quanto maior a polaridade (ou a polarizabilidade) do gás, maiores serão as forças intermoleculares na sua estrutura. Com isso, as moléculas tendem a se atrair, o que dificulta o aumento da sua agitação térmica.

Logo, o aumento de temperatura requer maior energia, portanto, a capacidade calorífica dos gases aumenta com a sua polaridade ou polarizabilidade.

Por exemplo, o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que é uma molécula bastante polarizável – já que é formado por duas ligações polares –, possui maior capacidade calorífica molar do que o metano ( $\text{CH}_4$ ), que se aproxima mais do modelo ideal de forças intermoleculares desprezíveis.

É interessante notar que o metano ( $\text{CH}_4$ ) possui atonicidade maior que o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e que a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), porém, a polarizabilidade dessas moléculas se impõe.

É interessante observar que as capacidades caloríficas dos sólidos e dos gases são relativamente próximas. **Porém, a dos líquidos se destaca.** Em geral, a capacidade calorífica molar de líquidos é muito superior às dos sólidos e gases.

No caso de líquidos, o efeito das forças intermoleculares se torna um pouco mais confuso.

O aumento das forças intermoleculares continua, de maneira, geral, sendo um fator importante para determinar o aumento da capacidade calorífica molar.

A explicação para isso é que os líquidos podem acumular energia potencial de vibração.

Porém, quando se trata das capacidades caloríficas molares, a massa molar se torna bastante importante. Por exemplo, o iso-octano (principal componente da gasolina) apresenta uma imensa capacidade calorífica molar, porém, não se destaca pela sua capacidade calorífica em massa.

O etanol ( $M = 46 \text{ g/mol}$ ) apresenta capacidade calorífica molar superior à da água ( $M = 18 \text{ g/mol}$ ), apesar de possuir interações intermoleculares mais fracas. Porém, quando avaliamos o calor específico, que é a capacidade calorífica por grama da substância, a água o supera, como era de se esperar.

Tabela 6: Capacidade Calorífica de Líquidos

Substância	Capacidade Calorífica Molar (J/(mol.K))	Calor Específico (J/(g.K))
Água	75,3	4,18
Amônia	80,1	4,70
Etanol	112	2,44
Metanol	68,6	2,14
Gasolina (iso-octano)	228	2,22

Uma interessante exceção na regra das capacidades caloríficas é a amônia, que apresenta maior capacidade calorífica que a água.

### 2.2.2. Calor Latente

O calor latente diz respeito à quantidade de calor necessária para provocar uma mudança de estado físico na matéria.

$$Q = nL$$

O calor latente de fusão (sólido para líquido) e vaporização (líquido para vapor) é sempre positivo. Isto é, o corpo sempre absorve calor na fusão e na vaporização.

O calor latente de solidificação (líquido para sólido) e liquefação (vapor para líquido) é sempre negativo. Isto é, o corpo sempre libera calor na solidificação e liquefação.

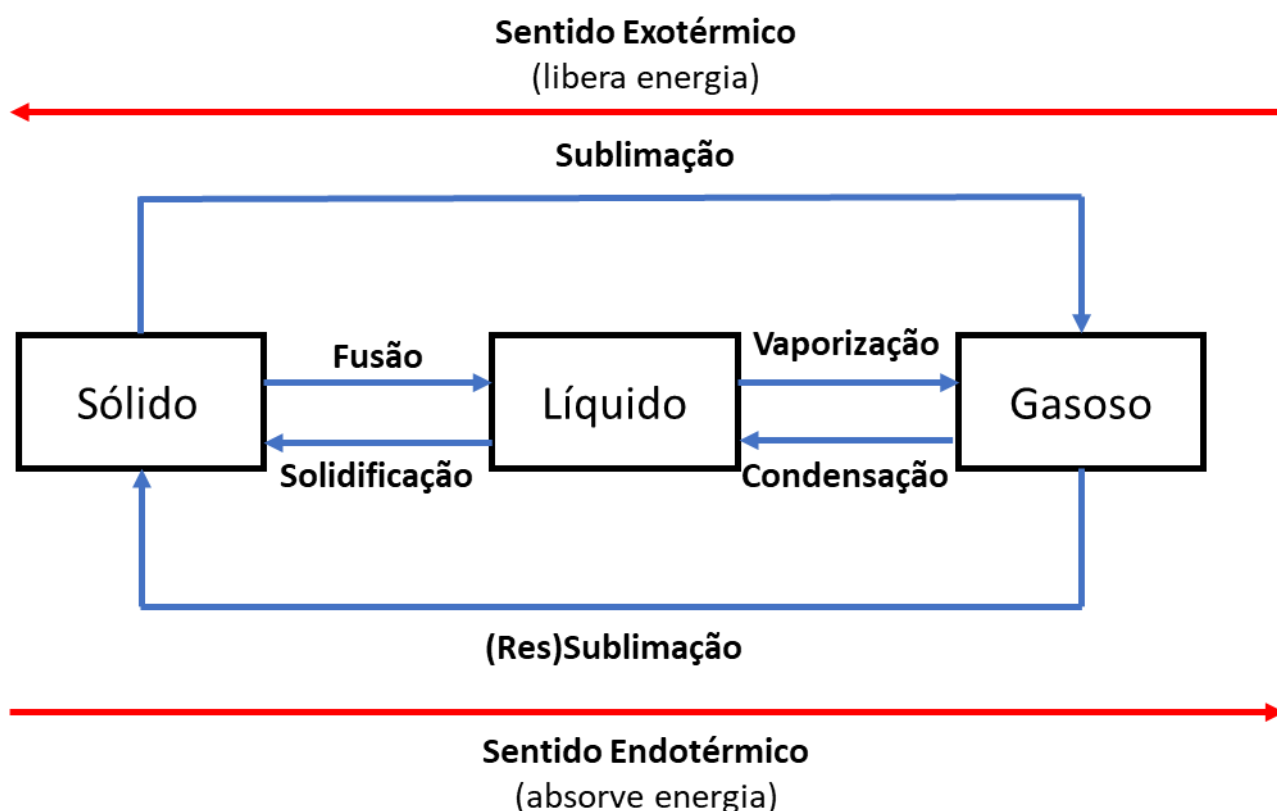


Figura 9: Mudanças de Estado e Sentidos Endotérmico e Exotérmico

Os calores latentes envolvidos em transformações inversas (fusão-solidificação, vaporização-condensação) são iguais em módulo, diferindo apenas quanto ao sinal.

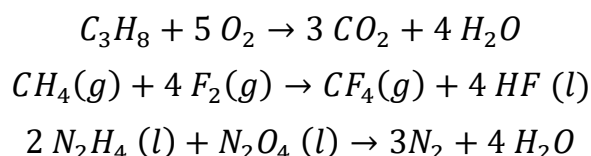
Por exemplo, o calor latente de fusão tem o mesmo módulo do calor latente de solidificação. Por isso, a energia necessária para transformar 1 kg de gelo em água é a mesma que 1 kg de água libera quando se transforma em gelo.

## 2.3. Calor de Combustão

A combustão é uma reação exotérmica de oxirredução que envolve duas substâncias:

- **Combustível:** é a substância que é oxidada;
- **Comburente:** é o agente oxidante, normalmente o oxigênio ( $O_2$ ), mas outras substâncias podem ser utilizadas.

Vejamos alguns exemplos.

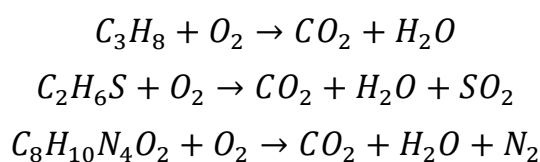


A reação da hidrazina ( $N_2H_4$ ) com o tetróxido de dinitrogênio ( $N_2O_4$ ) é utilizada para a geração de energia em foguetes. Os dois reagentes são bem interessantes, porque estão no estado líquido, o que contribui para diminuir a quantidade de espaço necessária para armazená-los. Vale lembrar que, durante uma viagem espacial, a oferta de oxigênio não é tão abundante quanto o que acontece na Terra.

Na combustão com o oxigênio, as substâncias normalmente atingem o seu máximo estado de oxidação, sendo duas notáveis exceções:

- **Nitrogênio:** normalmente produz nitrogênio gasoso ( $N_2$ ), ainda que o seu estado de oxidação original seja positivo;
- **Enxofre:** normalmente produz dióxido de enxofre ( $SO_2$ ).

Vejamos alguns exemplos de combustões envolvendo o oxigênio. Anotaremos apenas os produtos para você fixar melhor.



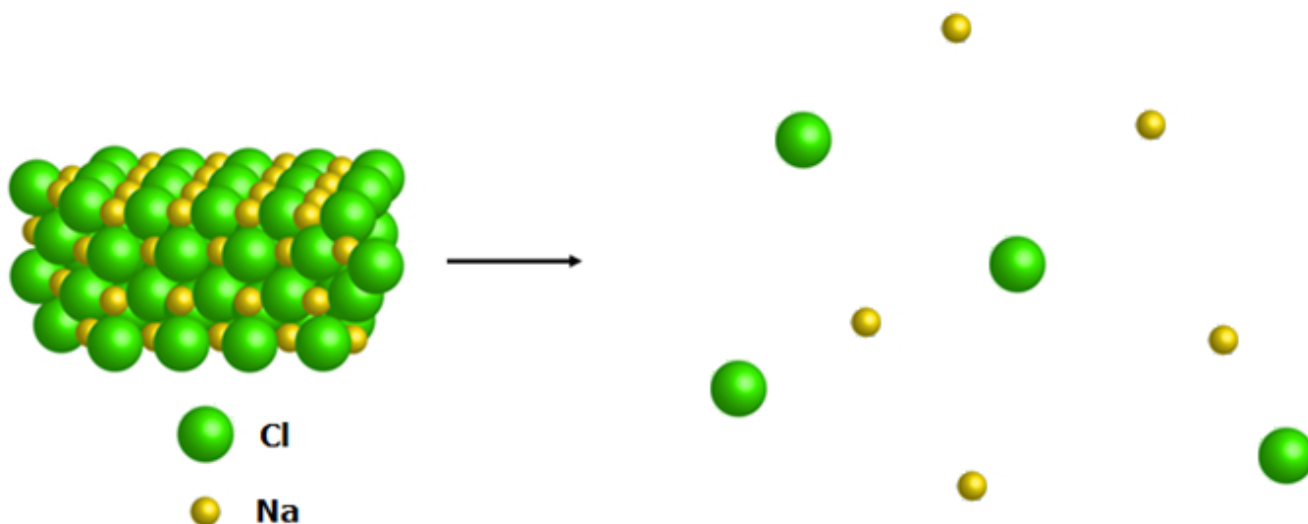
É interessante observar que o calor de combustão pode ser também utilizado para calcular a variação de entalpia de diversas reações.

## 2.4. Calor de Dissolução

A dissolução de um composto qualquer pode ser fracionada em duas etapas. Tomaremos o cloreto de sódio ( $NaCl$ ). As duas energias importantes nesse processo são:



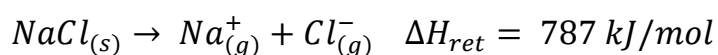
- **Energia Reticular** na primeira etapa, as interações originais presentes no soluto e no solvente são quebradas. Toda etapa que envolve quebra de ligações é **endotérmica**, e a energia necessária para que ela aconteça é a energia reticular.



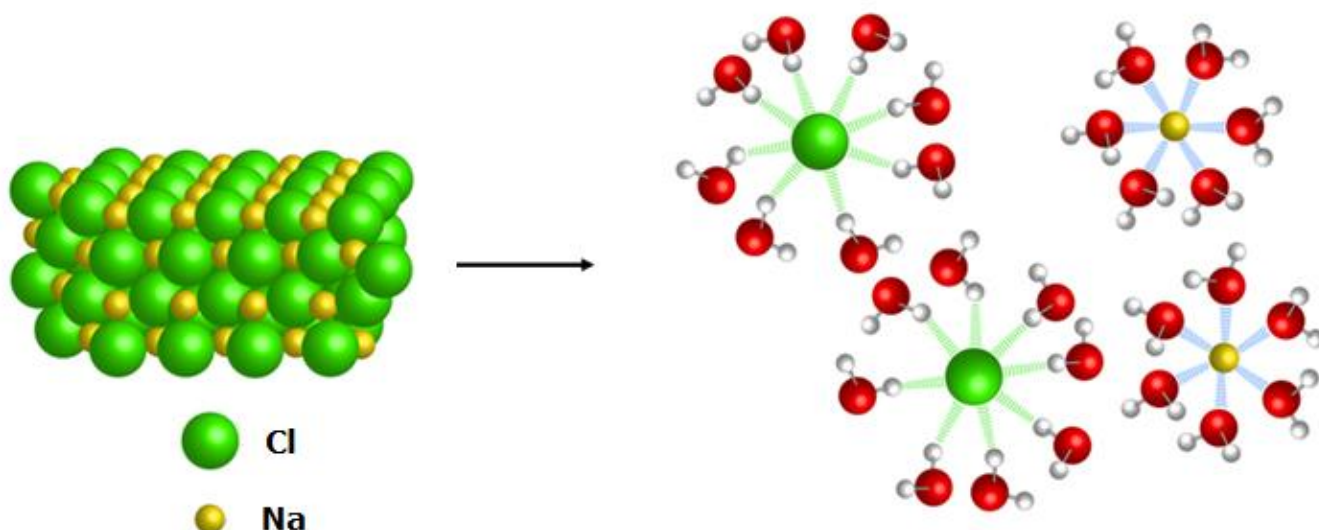
*Figura 10: Quebra das Ligações do Cristal Iônico*

Os sólidos covalentes são pouco solúveis em água, justamente porque a energia reticular deles é extremamente elevada, pois quebrar o cristal implicaria quebrar ligações covalentes, que são muito energéticas.

Quimicamente, essa etapa é descrita como a transformação do cristal em íons livres no estado gasoso.

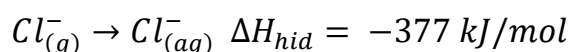


- **Energia de Solvatação:** é a energia liberada na interação entre o solvente polar e os íons provenientes do cristal.

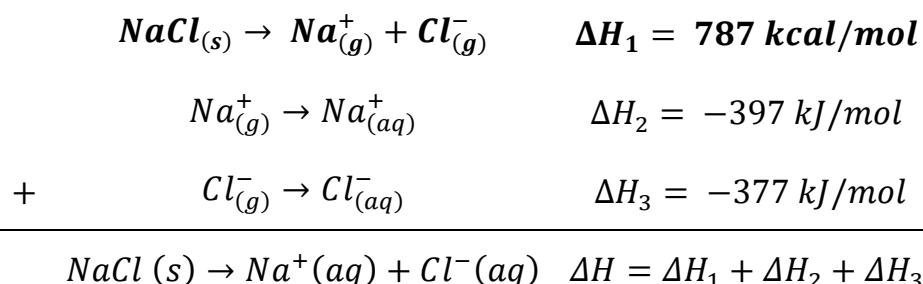


**Figura 11: Interações íon-dipolo do cloreto de sódio em água (adaptada de [4])**

Os íons, por sua vez, sofrem o processo de hidratação, interagindo com o solvente com as forças íon-dipolo. A Figura 11 mostra a interação dos íons do cloreto de sódio com a água.



Sendo assim, o processo global ocorre com pequena absorção de energia. A energia global pode ser calculada somando-se todas as etapas, devido à Lei de Hess.



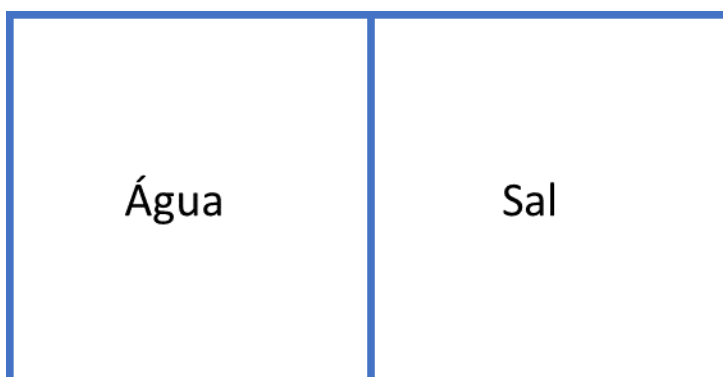
Sendo assim, a dissolução do cloreto de sódio ( $NaCl$ ) é ligeiramente endotérmica.

$$\Delta H_{NaCl} = 787 - 397 - 377 = 13 \text{ kJ/mol}$$

Um caso curioso são os gases. Na dissolução de gases, não ocorre a fase de quebra das interações do soluto, portanto, não há energia reticular.

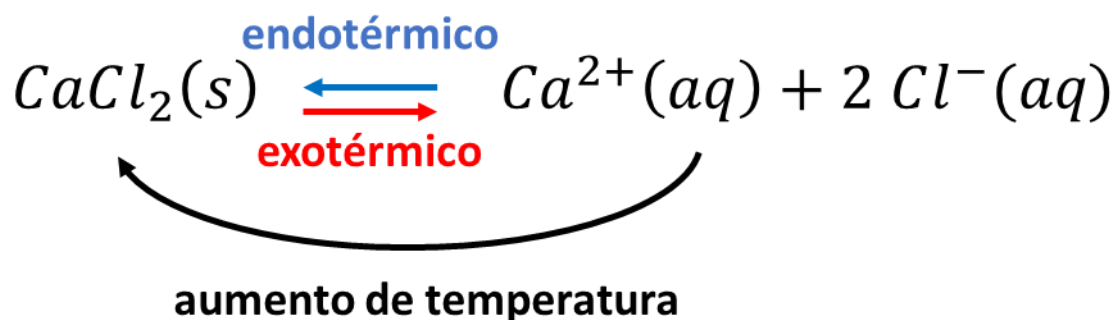
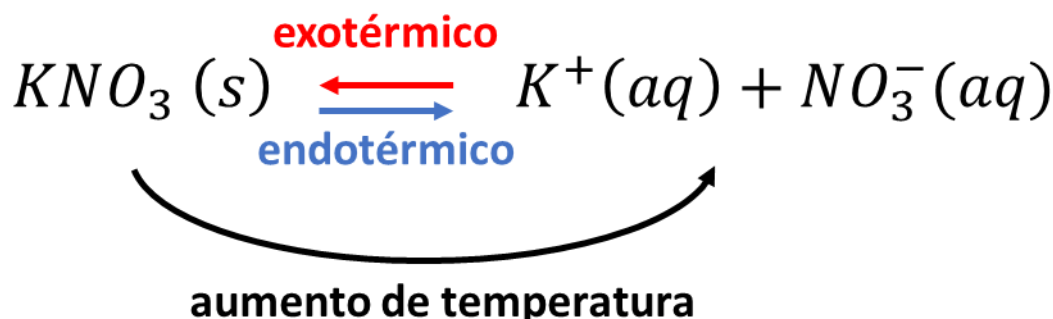
Existem sais que possuem dissolução consideravelmente exotérmica, como o cloreto de cálcio ( $CaCl_2$ ), e sais que possuem dissolução consideravelmente endotérmica, como o nitrato de potássio ( $KNO_3$ ). Esses dois sais são muito úteis na fabricação de compressas instantâneas.

Uma compressa instantânea é formada basicamente por dois compartimentos, sendo o primeiro de água e o segundo contendo um sal, que pode ser o cloreto de cálcio ou o nitrato de potássio.



Quando se amassa a compressa, o pedaço que separa os dois sais se rompe, permitindo a dissolução. Se o sal for o cloreto de cálcio, a compressa esquenta rapidamente. Se for o nitrato de potássio, ela esfria.

É importante saber também que o fato de a dissolução ser endotérmica ou exotérmica influencia a solubilidade do sal em função da temperatura. Isso se deve ao Princípio de Le Chatelier, que diz que **o aumento de temperatura sempre favorece o sentido endotérmico**.



Sendo assim, a solubilidade do nitrato de potássio aumenta com a temperatura, enquanto que a solubilidade do cloreto de cálcio diminui com a temperatura.

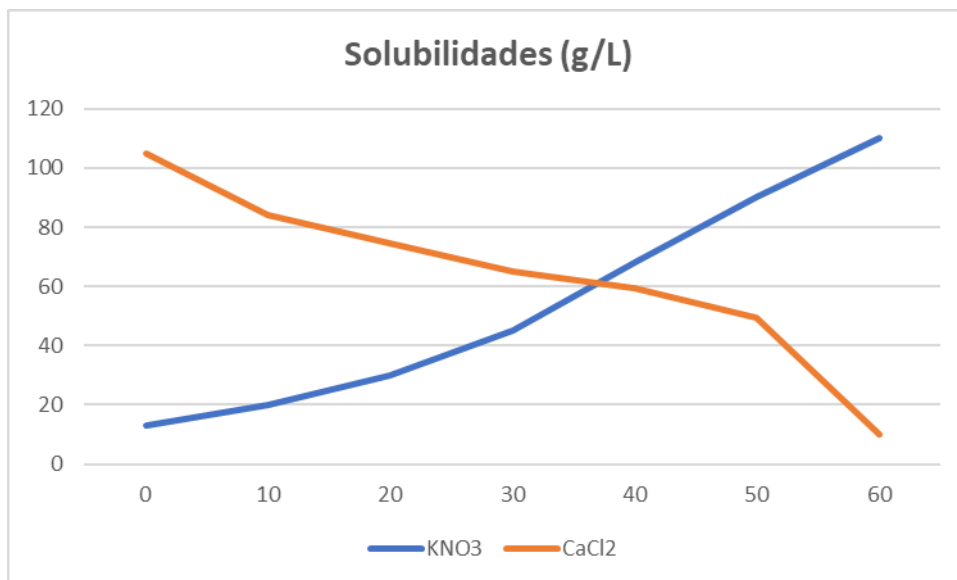


Figura 12: Comportamento das Solubilidades do Nitrato de Potássio (KNO<sub>3</sub>) e do Cloreto de Cálcio (CaCl<sub>2</sub>) em função da Temperatura

## 2.5. Energia de Ligação

A energia de ligação é a energia liberada na formação de 1 mol de ligações em moléculas no **estado gasoso**. É fundamental que as moléculas estejam no estado gasoso, pois é nessa situação que elas estão mais libertas de forças intermoleculares, que também influenciam.

A origem da Energia de Ligação já foi estudada no Capítulo sobre Ligação Covalente. Traremos a seguir um excerto em que explicamos essa teoria, para fins de revisão.



### RESUMINDO

Considere dois átomos de hidrogênio inicialmente afastados por uma distância infinita um do outro. Tomaremos essa situação como o referencial nulo de energia.

É importante notar que os dois átomos **se atraem**, porque o núcleo de um atrai o elétron do outro. Com isso, a energia potencial entre os dois átomos diminui à medida que eles se aproximam.

Um fato que influencia nessa atração é que o hidrogênio é um elemento eletronegativo. Isso significa que o seu núcleo atrai os elétrons externos.

Porém, não se pode aproximar indefinidamente os dois átomos, porque, em algum momento, a repulsão entre os núcleos começará a ser sentida. Essa repulsão faz que os átomos não consigam se aproximar mais.



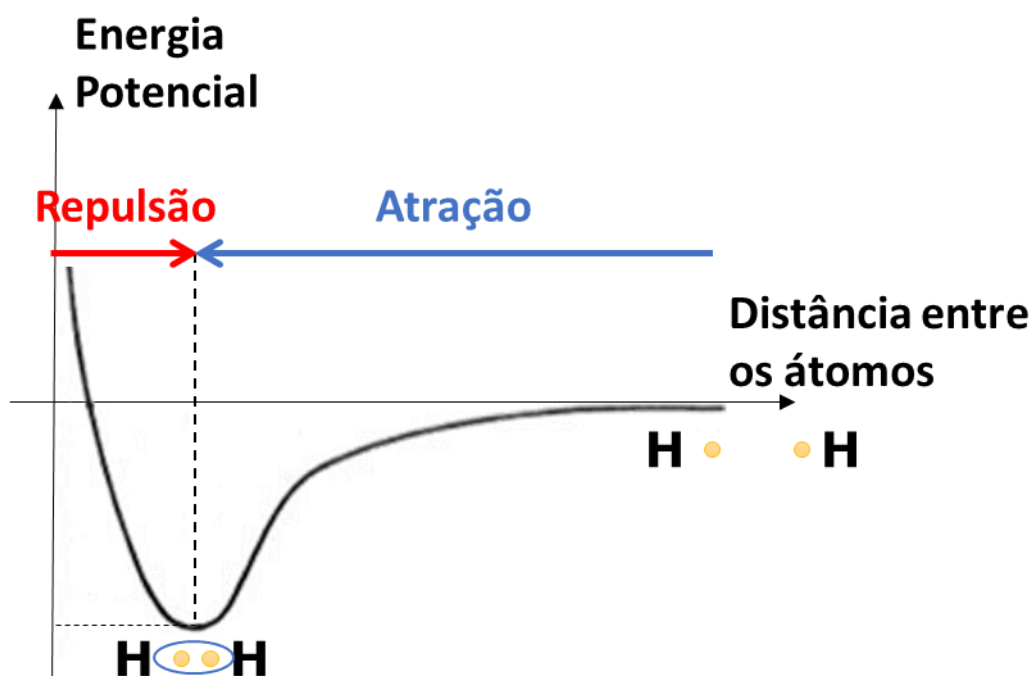


Figura 13: Atração e Repulsão entre dois átomos de Hidrogênio

No diagrama de Energia Potencial, quando tentamos aproximar mais os átomos, a energia entre eles aumenta.

Existe, portanto, uma distância em que a energia entre os dois átomos **é mínima**. Essa distância é conhecida como **distância de ligação ou comprimento de ligação**. Quando os dois átomos estão situados a exatamente essa distância, diz-se que eles **formam uma ligação covalente**.

A distância de ligação é, portanto, a distância entre dois átomos em que as forças de repulsão são iguais às forças de atração. Nessa situação, a atração não consegue mais vencer a repulsão, e os átomos não conseguem mais se aproximar espontaneamente.

A **energia de ligação**, por sua vez, é exatamente a energia necessária para **quebrar** a ligação covalente.

Na Química, quebrar uma ligação significa afastar os dois átomos por uma distância teoricamente infinita. Dizemos teoricamente, porque, em termos práticos, a algumas dezenas de nanômetros de distância, as forças de atração entre dois átomos são muito próximas de zero.

As duas grandezas: comprimento e energia de ligação podem ser visualizadas no Diagrama de Energia Potencial ilustrado na Figura 14.

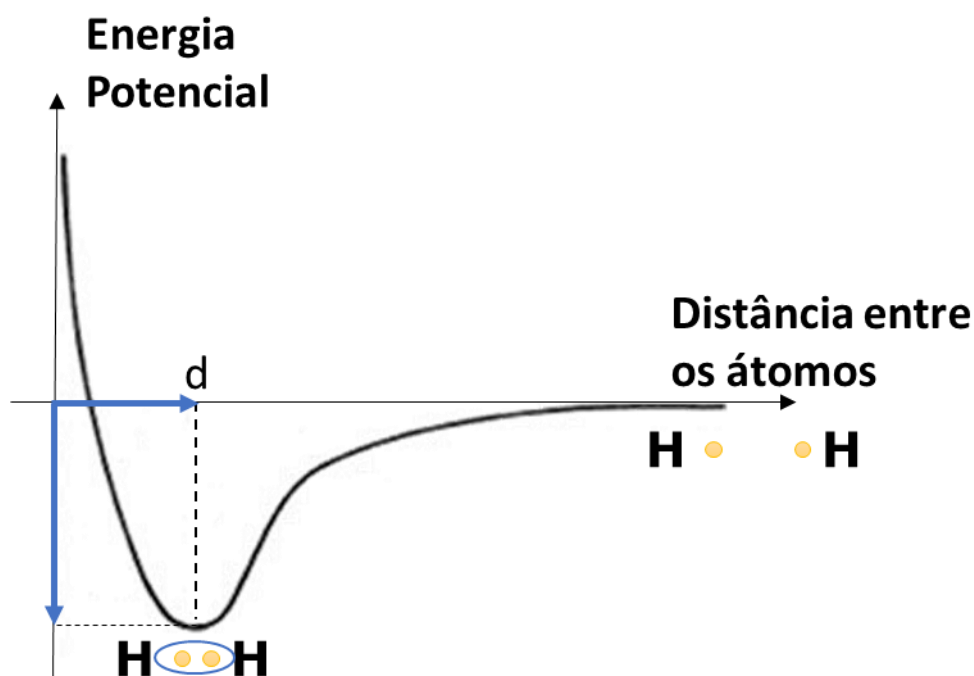


Figura 14: Diagrama de Energia Potencial na Formação de uma Ligação Covalente

É possível construir o mesmo diagrama para diversas moléculas. Cada uma delas terá um comprimento e uma distância de ligação características.

A rigor, a energia de ligação **depende** do arranjo da molécula, pois as forças de atração entre os átomos variam conforme a sua situação no composto formado.

Por exemplo, a energia de ligação sigma C – H é ligeiramente diferente no metano ( $\text{CH}_4$ ) do que é no ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Porém, de maneira geral, essas diferenças são desconsideradas – a não ser que a questão seja bastante específica sobre isso – e costuma-se considerar um valor médio.

Alguns fatores importantes que influenciam na energia de ligação que podemos destacar são:

- O aumento da ordem de ligação aumenta a energia de ligação. Sendo assim, as ligações triplas são mais energéticas que as duplas que são mais energéticas que as ligações simples.

Esse fato pode ser compreendido facilmente

Ligação	Energia de Ligação (kJ/mol)
$\text{C} - \text{C}$	346,8
$\text{C} = \text{C}$	614,2
$\text{C} \equiv \text{C}$	833,4

$C - O$	353,5
$C = O$	804,3

- O aumento na diferença de eletronegatividade entre os elementos, de maneira geral, aumenta a energia de ligação, porque ocorre a formação de cargas de sinais opostos. E essas cargas se atraem.

Dois exceções interessantes são as ligações  $C - C$  e  $C - H$ , que são particularmente fortes, apesar de serem apolares.

Ligação	Energia de Ligação (kJ/mol)
$H - H$	436,0
$H - F$	563,2
$H - Cl$	431,8
$H - Br$	366,1
$H - I$	298,7
$C - H$	413,4
$C - O$	353,5
$C = O$	804,3
$C - F$	434,3
$C - Cl$	327,2
$C - Br$	280,7
$C - I$	241,4

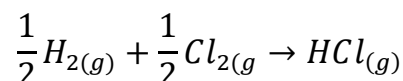
Uma ligação muito interessante é a ligação  $F - F$  que é significativamente mais fraca do que o que se poderia esperar.

O conhecimento das energias de ligação é muito útil para o cálculo da variação de entalpia em reações **no estado gasoso**.



**Exemplo:** Determine o calor de formação de  $HCl_{(g)}$

Para isso, precisamos determinar a variação de entalpia da seguinte reação

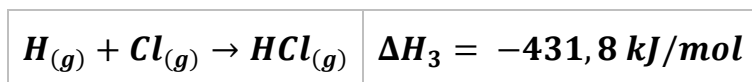


Podemos considerar a reação global como ocorrendo em duas etapas:

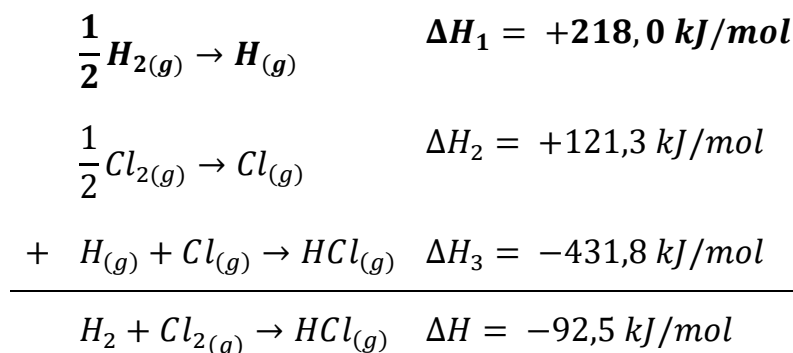
Quebra das ligações dos reagentes:

$\frac{1}{2}H_{2(g)} \rightarrow H_{(g)}$	$\Delta H_1 = +\frac{436,0}{2} \text{ kJ/mol} = 218,0 \text{ kJ/mol}$
$\frac{1}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow Cl_{(g)}$	$\Delta H_1 = +\frac{242,6}{2} \text{ kJ/mol} = +121,3 \text{ kJ/mol}$

Formação das ligações nos produtos:



Por fim, a entalpia da reação global é a soma de todas as entalpias das reações intermediárias:



HORA DE  
PRATICAR!

## 5. (TFC – Inédita)

Assinale a alternativa correta sobre as seguintes transformações a 25°C e 1 atm:

- A entalpia de combustão do diamante corresponde à entalpia de formação do gás carbônico gasoso.
- A entalpia de formação do monóxido de carbono corresponde à sua própria energia de ligação.
- A energia envolvida no processo  $Br_2(l) \rightarrow 2 Br(g)$  corresponde à energia de ligação na molécula de bromo.

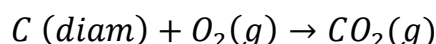


- d) A fase de hidratação de íons durante a dissolução de compostos iônicos pode ser um processo endotérmico ou exotérmico.
- e) Toda dissolução de gases é exotérmica

### Comentários

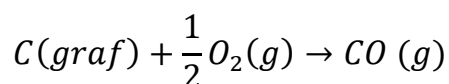
Vamos analisar cada uma das afirmações.

- a) A reação de combustão do diamante produz dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

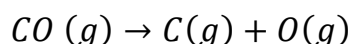


A reação acima não é de formação do dióxido de carbono, porque não parte de substâncias de entalpia nula, já que o diamante não é a forma alotrópica mais estável do carbono. Afirmação errada.

- b) A entalpia de formação do monóxido de carbono é dada pela seguinte reação.



Já a energia de ligação do CO é dada pela seguinte reação.



c) A energia de ligação deve ser medida com moléculas no estado gasoso, não no estado líquido, como está expresso no enunciado. Afirmação errada.

- d) A fase de hidratação é sempre exotérmica, pois trata a formação de interações químicas.

e) Perfeito. No caso dos gases, a dissolução é sempre exotérmica, porque, no estado gasoso, as forças intermoleculares são desprezíveis. Logo, não há a etapa endotérmica de quebra nessas interações.

### Gabarito: E

---

#### 6. (TFC – Inédita)

Calcule a energia de ligação média para a ligação C–H no metano CH<sub>4</sub> (g).

**Dados:** entalpias padrão de formação

$$CH_4(g) = -17,9 \text{ kcal/mol}$$

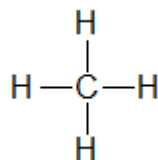
$$H(g) = +52,1 \text{ kcal/mol}$$

$$C(g) = +170,9 \text{ kcal/mol}$$

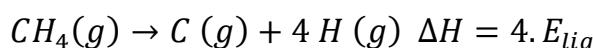
### Comentários



O metano é formado por quatro ligações C – H.



A quebra da molécula produzindo átomos isolados de carbono e hidrogênio requer, portanto, a quebra das 4 ligações. Portanto, a variação de entalpia observada nessa reação é igual a 4 vezes a energia de ligação C – H.



Podemos calcular a variação de entalpia da reação pelas entalpias de formação.

$$\Delta H = H_{produtos} - H_{reagentes} = (H_C + 4 \cdot H_H) - (H_{\text{CH}_4}) = (170,9 + 4 \cdot 52,1) - (-17,9)$$

$$\Delta H = 170,9 + 208,4 + 17,9 = 397,2 \text{ kJ/mol}$$

Aplicando a relação entre a variação de entalpia e a energia de ligação, temos:

$$E_{lig} = \frac{\Delta H}{4} = \frac{397,2}{4} = +99,3 \text{ kJ/mol}$$

**Gabarito: E**

---

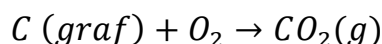
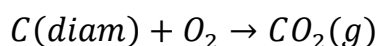
### 7. (TFC – Inédita)

O valor absoluto da entalpia de combustão do diamante é:

- a) Maior do que o valor absoluto do calor de combustão da grafita.
- b) Maior do que o valor absoluto do calor de combustão da grafita.
- c) Independente da temperatura em que é determinada.
- d) Independente da pressão permanecer ou não constante.

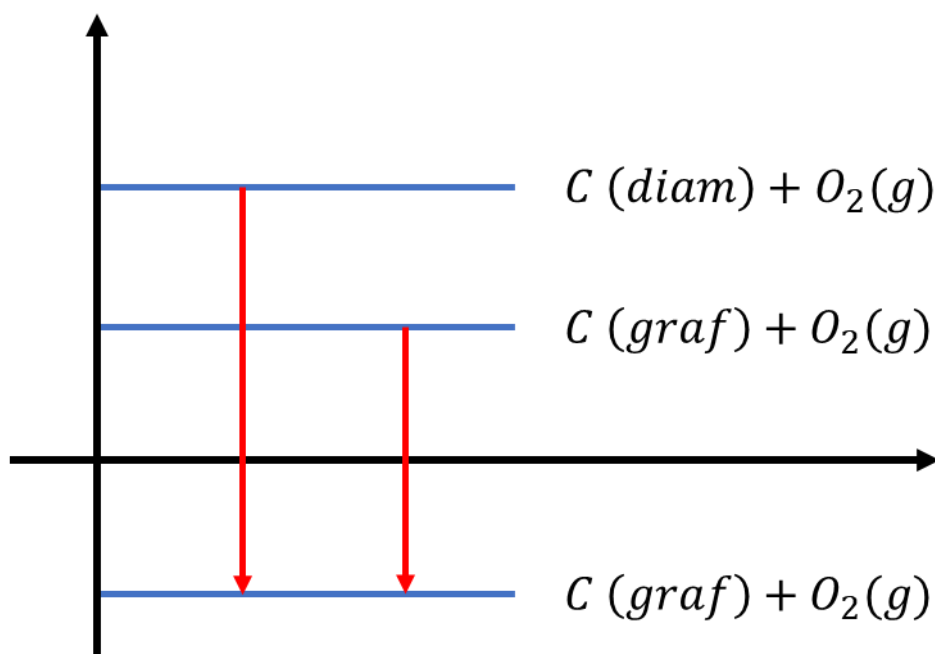
### Comentários

A reação de combustão do diamante é bastante semelhante à da grafite.



É importante observar que a grafite é a forma alotrópica mais estável do carbono. Portanto, a grafite é uma substância de entalpia nula. O diamante, por sua vez, é menos estável do que o grafite, portanto, possui entalpia maior.





Sendo assim, a combustão do diamante é mais exotérmica que a da grafite.

**Gabarito: B**

### 8. (TFC – Inédita)

Os processos a seguir são realizados isotermicamente. Classifique-os em exotérmicos ou endotérmicos, considerando que os gases participantes das reações sejam ideais.

- a)  $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$
- b)  $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$
- c)  $Cl_2(g) + 3 F_2(g) \rightarrow 2 ClF_3(g)$
- d)  $XeF_6(g) \rightarrow Xe(g) + 3 F_2(g)$
- e)  $Na(s) + 1/2 O_2(g) \rightarrow Na_2O(s)$

### Comentários

Vamos analisar

- a) A vaporização da água transporta a substância de um estado com menor liberdade de movimentação (líquido) para um estado físico com maior liberdade de movimentação (gasoso) e, portanto, com maior energia. Portanto, é um processo endotérmico.
- b) Utilizando a ideia de que a energia interna dos gases depende essencialmente do seu número de mols. Por exemplo, para gases diatômicos,  $U = 5/2 nRT$ . Sendo assim, precisamos examinar a variação do número de mols de gás na reação.

$$\Delta n_{gás} = 2 - 4 = -2 < 0$$



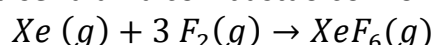
Como houve redução no número de mols de gás, houve também redução na energia interna acumulada por eles ( $\Delta U < 0$ ). Portanto, a reação é exotérmica.

c) Analogamente, calcularemos a variação do número de mols de gás observada na reação.

$$\Delta n_{gás} = 1 - 4 = -3 < 0$$

Da mesma forma que no item anterior, como houve redução no número de mols de gás, houve também redução na energia interna acumulada por eles ( $\Delta U < 0$ ). Portanto, a reação é exotérmica.

d) Observe que a reação inversa seria uma combustão com o flúor.



Como as combustões são sempre exotérmicas, essa reação é o inverso: endotérmica.

e) Trata-se de uma reação de combustão, portanto, é exotérmica.

**Gabarito: discursiva**

### 3. Espontaneidade das Reações

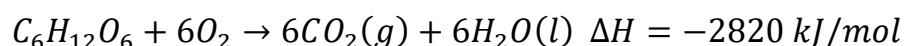
Já vimos que uma das consequências da Segunda Lei da Termodinâmica é que a entropia do Universo tende sempre a aumentar.

$$\Delta S_{UNIV} > 0$$

É importante perceber a palavra **tende**. A Segunda Lei da Termodinâmica fala de uma tendência geral dos processos espontâneos. Mas isso não significa que processos não-espontâneos não podem ocorrer.

Por exemplo, a grande maioria das reações do metabolismo do corpo humano não são espontâneas, mas elas acontecem porque **gastamos energia** para forçá-las a acontecer.

A energia é produzida nas mitocôndrias, que são as organelas responsáveis pela respiração celular, cuja reação, que é bastante exotérmica, pode ser descrita basicamente como a combustão da glicose.



Na Seção sobre Energia de Ligação, vimos que toda ligação pode ser quebrada, se for cedida uma certa quantidade de energia à molécula.

Sendo assim, se a energia da combustão da glicose não for imediatamente aproveitada, ela poderá provocar a quebra de moléculas da própria célula ou de outras partes do corpo, induzindo a formação de **radicais livres**.

Os radicais livres são átomos isolados ou trechos de moléculas com valências livres e, que, portanto, são bastante reativos. Vejamos alguns exemplos.







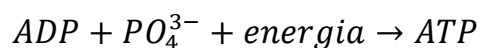
Todas as espécies químicas acima possuem em comum o fato de que possuem elétrons isolados, portanto, uma valência livre.

Esse tipo de radical livre pode facilmente atacar uma molécula ou outro radical livre desencadeando reações no corpo humano. A produção em excesso de radicais livres contribui para o envelhecimento. Para diminuir esse problema, o corpo humano tem duas estratégias:

- A quebra da molécula de glicose não é feita em uma única combustão direta, mas sim em várias etapas, compondo o chamado **Ciclo de Krebs**.

A importância desse ciclo é que a energia não é liberada de uma única vez, mas sim de maneira gradual. Isso facilita o seu aproveitamento.

- A energia liberada em cada uma das etapas do Ciclo de Krebs é utilizada para promover a reação do difosfato de adenosina (ADP) com outro íon fosfato, formando o trifosfato de adenosina (ATP). Esquematicamente, a reação pode ser representada como:



De maneira simples, essa reação pode ser entendida com a perda de uma molécula de água ao aproximar o ADP de uma molécula de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ).



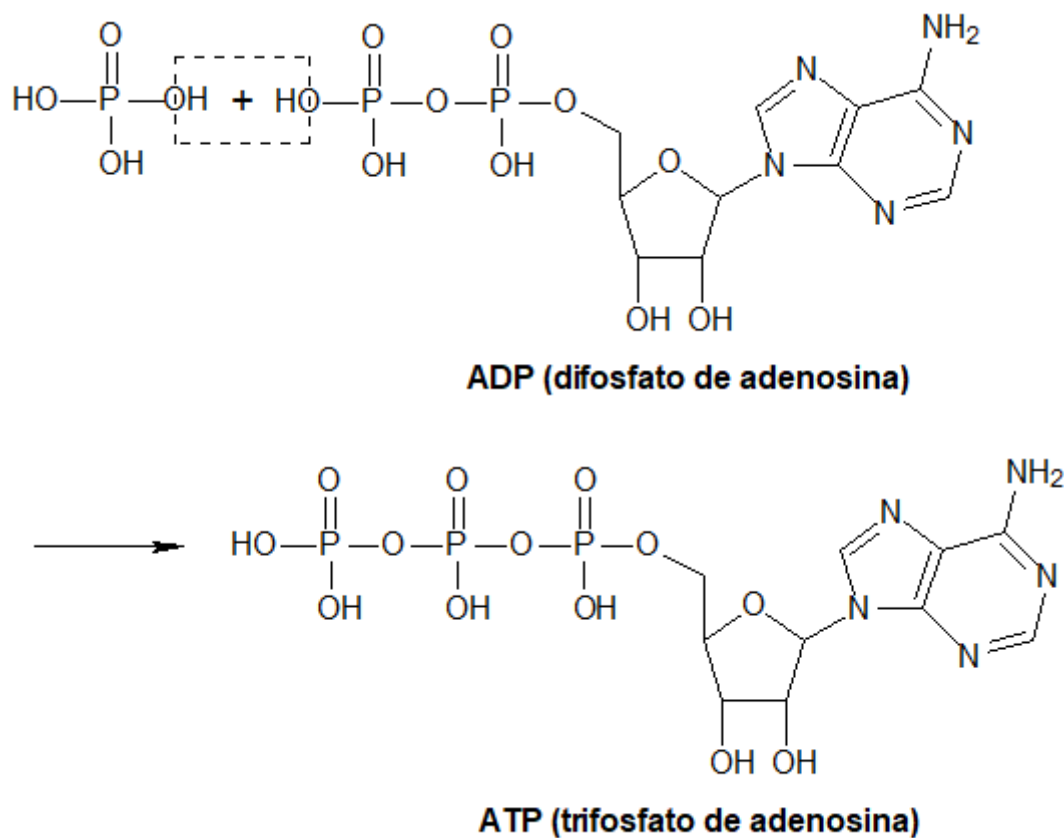


Figura 15: Reação de Formação do Trifosfato de Adenosina (ATP)

A molécula de ATP pode ser decomposta em ADP e fosfato, liberando energia, quando o corpo humano dela necessitar para o seu metabolismo.

### 3.1. Entropia

A entropia é uma medida do grau de desordem de um sistema. Ela é definida em termos da Mecânica Quântica em termos do número de possíveis microestados existentes.

Um microestado é uma possível organização do sistema. Por exemplo, no caso de um sistema gasoso.

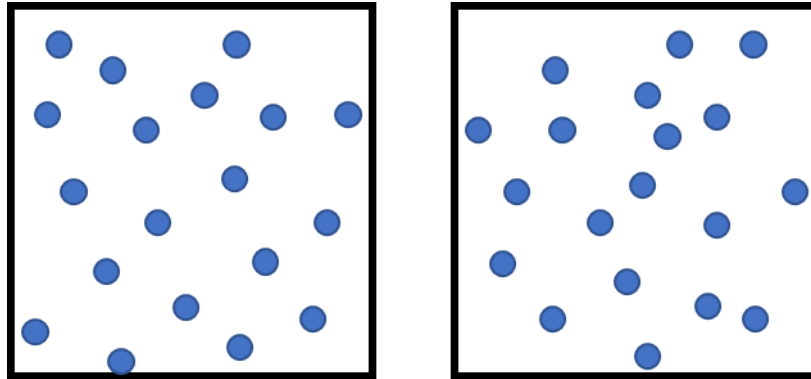


Figura 16: Dois exemplos de microestados diferentes para um sistema gasoso

As duas representações ilustradas na Figura 16 são dois microestados diferentes, pois contém o mesmo número de moléculas em um mesmo espaço, porém, elas estão organizadas de formas diferentes.

Cada um deles tem uma probabilidade  $p_i$  de acontecer. A Entropia de Boltzmann é calculada pela soma.

$$S = k \cdot \sum p_i \ln p_i$$

Na expressão,  $k$  é a Constante de Boltzmann, cujo valor é  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ .

Se considerarmos que todos os microestados são igualmente prováveis, a expressão se reduz a:

$$S = k \cdot \ln W$$

Na expressão acima,  $W$  é o número de possíveis microestados de um sistema.

É bastante complicado calcular diretamente a Entropia de Boltzmann, porém, podemos utilizar a noção de que quanto mais formas diferentes existirem para organizar um determinado sistema, maior será a sua entropia.

Por exemplo, no caso do estado sólido, não há muita liberdade de movimentação das moléculas, portanto, não existe um número muito grande de microestados possíveis. Em um sólido ideal, não existiria nenhuma liberdade de movimentação das moléculas e só haveria um único estado possível de organização.

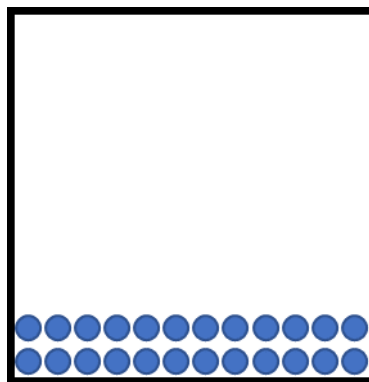


Figura 17: Estado Sólido

Aplicando a expressão de Boltzmann, teríamos  $W = 1$ .

$$S = k \cdot \ln W = k \cdot \ln(1) = 0$$

Vale ressaltar que nem mesmo no zero absoluto a entropia nula é alcançada, pois ainda existe energia residual mínima de vibração.

### 3.2. Equação de Clausius

A variação de entropia do Universo pode ser descrita como a soma da variação de entropia do sistema com a variação de entropia das vizinhanças.

$$\Delta S_{UNIV} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{vizinhança}$$

A vizinhança, a rigor, seria todo o restante do Universo. Porém, o mais comum é que os efeitos da transformação de um sistema atinjam apenas a vizinhança próxima a ele. Convém notar que as transformações solares, por liberarem quantidades absurdas de energia são capazes de afetar a vizinhança a

$$\Delta S_{vizinhança} = -\frac{\Delta H}{T}$$

Considerando um processo espontâneo, em que a entropia do Universo aumenta, podemos escrever.

$$\Delta S_{UNIV} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0$$

Como a temperatura absoluta é sempre positiva, podemos multiplicar os dois lados da inequação por ela.

$$\Delta S_{UNIV} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0$$

$$T\Delta S - \Delta H > 0$$

Podemos inverter o sinal, porém, nesse caso, também se inverte o sentido da desigualdade.

$$\therefore \Delta H - T\Delta S < 0$$

Essa expressão é conhecida como Energia Livre de Gibbs (G).

$$\therefore \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

O sinal da variação de Energia Livre de Gibbs no processo determina.

Espontâneo	$\Delta G < 0$
Não-espontâneo	$\Delta G > 0$
Equilíbrio	$\Delta G = 0$

E qualquer processo espontâneo, verifica-se decréscimo na Energia Livre de Gibbs. Mas é importante citar que o fato de um processo ser espontâneo não significa que ele vai acontecer indefinidamente até que se esgotem os reagentes.

À medida que um processo espontâneo acontece, verifica-se que a Energia Livre de Gibbs vai tendendo a zero, como veremos na próxima seção. Podemos concluir que **toda reação química em um sistema fechado tende ao equilíbrio**.

### 3.3. Efeito da Temperatura sobre a Espontaneidade

A temperatura está diretamente presente na Equação da Energia Livre de Gibbs.

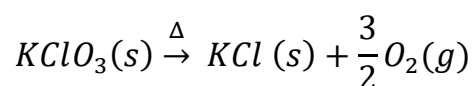
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Como, nas reações espontâneas, tem-se  $\Delta G < 0$ , a influência da temperatura depende diretamente do sinal de  $\Delta S$ . Para temperaturas muito altas, o termo  $-T\Delta S$  domina a expressão da Energia Livre.

$$\Delta G \cong -T\Delta S \text{ para } T \text{ muito alto}$$

Sendo assim, se a equação ocorrer com variação de entropia positiva ( $\Delta S > 0$ ), ela se tornará espontânea à medida que a temperatura aumenta. Um caso comum é quando a reação libera gases.

Já vimos várias reações em que um sólido ou líquido libera um gás por aquecimento. Vejamos exemplos:



Podemos anotar a seguinte regra geral:





## TOME NOTA!

O aumento de temperatura favorece o lado de maior entropia ( $\Delta S > 0$ ).

A redução de temperatura favorece o lado que libera mais energia ( $\Delta H < 0$ ).

É interessante observar que, se uma reação for exotérmica ( $\Delta H < 0$ ) e ocorrer com aumento de entropia ( $\Delta S > 0$ ), ela será espontânea em qualquer temperatura.

Analogamente, uma reação endotérmica ( $\Delta H > 0$ ) e com redução de entropia ( $\Delta S < 0$ ) não será espontânea em nenhuma temperatura.

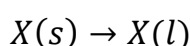
Se a reação tiver  $\Delta H$  e  $\Delta S$  com o mesmo sinal, a sua espontaneidade dependerá da temperatura. Para descobrir a faixa de temperaturas em que a reação é espontânea, basta impor a condição de espontaneidade:

$$\Delta G < 0$$
$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

Um dos exemplos mais interessantes de uma transformação que é espontânea somente a partir de uma temperatura são as mudanças de estado físico.

A fusão, que é a passagem de sólido para líquido, é uma transformação endotérmica ( $\Delta H > 0$ ), porque o estado líquido possui maior energia de movimentação das partículas, logo, é mais energético que o estado sólido; e com aumento de entropia ( $\Delta S > 0$ ), porque o estado líquido tem maior liberdade de movimentação das partículas, portanto, é mais desorganizado.

Vamos supor que, para uma determinada substâncias, tenha-se a entropia e a entalpia de fusão dadas a seguir.



Entropia de Fusão	$\Delta S = 70 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
Entalpia de Fusão	$\Delta H = 21 \text{ kJ/mol}$

Na temperatura de fusão, temos que os dois estados físicos estão em equilíbrio, portanto, tem-se que  $\Delta G = 0$ . Portanto, podemos escrever:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

É importante tomar cuidado, porque a entropia normalmente é fornecida pelos enunciados em **Joules**, enquanto que a entalpia é fornecida normalmente em **kJ**. Portanto, é preciso fazer uma conversão de unidades. Nesse caso, fazemos  $21 \text{ kJ} = 21000 \text{ J}$ . Basta multiplicar por 1000.

$$21000 - T \cdot 70 = 0$$
$$\therefore 70T = 21000 \therefore T = \frac{21000}{70} = 300 \text{ K}$$



Sendo assim, a temperatura de fusão do sólido é de 300 K (ou 27 °C).

Não se esqueça do fator de conversão entre Kelvin e graus Celsius que já vimos no Capítulo sobre Gases.

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273$$

Para temperaturas superiores a 300 K, é favorecido o lado de maior entropia, no caso, o estado líquido. Para temperaturas inferiores a 300 K, é favorecido o sentido exotérmico, no caso, a solidificação, produzindo o sólido.

### 3.4. Equilíbrio Químico

Um ponto importante a saber sobre a Energia Livre de Gibbs. Em geral, ela é medida nas condições padrão, que requerem:

- Temperatura de 0 °C e pressão externa de 1 atm;
- Concentrações molares das espécies dissolvidas iguais a 1 mol/L;
- Pressões parciais dos gases envolvidos iguais a 1 atm.

Para calcular a variação de Energia Livre de Gibbs fora dessas condições, é preciso conhecer o conceito de atividade de uma espécie química.

O conceito de atividade foi proposto pelo químico norte-americano Gilbert N. Lewis em 1907. É uma medida da “concentração efetiva” de uma espécie em uma mistura, registrando o quanto aquela mistura se afasta da idealidade.

Não precisaremos nos aprofundar nas definições formais de atividade. Para você, basta seguir as Regras Práticas:

- **Sólidos e Líquido:** sempre igual a 1
- **Substâncias Dissolvidas:** é igual à sua concentração molar dividida por 1 mol/L;
- **Gases:** é igual à sua pressão parcial dividida por 1 atm;

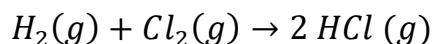
Com base na atividade dos produtos e reagentes da reação, calcula-se o Coeficiente de Ação de Massas (Q):

$$Q = \frac{\text{Atividade dos Produtos}}{\text{Atividade dos Reagentes}}$$

Nessa expressão, as atividades de cada produto e reagente deve ser elevada ao respectivo coeficiente estequiométrico.

Por exemplo, considere a reação de formação do cloreto de hidrogênio no estado gasoso, que é:





O coeficiente de ação de massas referente a essa reação é dado por:

$$Q = \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2} \cdot P_{Cl_2}}$$

O coeficiente de Ação de Massas (Q) pode ser calculada a qualquer momento, mas é interessante observar que, em uma reação espontânea, ele aumenta, porque as concentrações dos reagentes vão diminuindo, enquanto que as concentrações dos produtos aumentam.

Inicialmente, a reação progride no sentido de aumentar a pressão parcial do cloreto de hidrogênio (HCl) e reduzir as pressões parciais dos reagentes: hidrogênio (H<sub>2</sub>) e cloro (Cl<sub>2</sub>). Portanto, o numerador do coeficiente cresce, enquanto que o denominador se reduz. Logo, o coeficiente de ação de massas cresce.

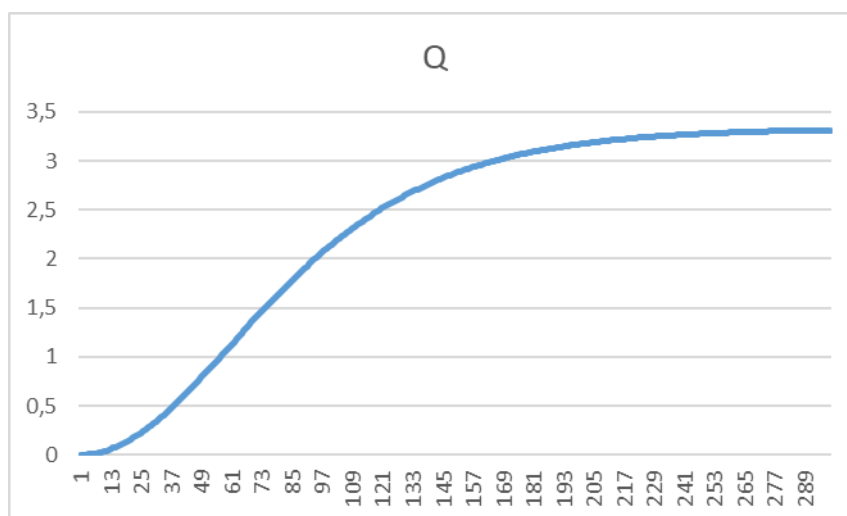


Figura 18: Comportamento do Coeficiente de Ação de Massas

À medida que o coeficiente de ação de massas cresce, a variação de Energia Livre de Gibbs produzida pela reação diminui.

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \cdot \ln Q$$

Na expressão anterior, não podemos confundir os dois  $\Delta G$ :

- **$\Delta G$** : corresponde à Variação de Energia Livre de Gibbs na situação atual do sistema reacional;
- **$\Delta G^0$** : corresponde à Variação de Energia Livre de Gibbs na condição padrão, ou seja, quando as concentrações molares das espécies dissolvidas é igual a 1 mol/L e as pressões parciais dos gases é 1 atm.

Outro ponto para você prestar atenção é que se utiliza o **logaritmo natural**, que é calculado na base igual ao Número de Euler. O número de Euler é um dos números mais importantes da Matemática e seu valor aproximado é  $e \cong 2,718$ . Convém ressaltar que, na hora da prova, os logaritmos naturais devem ser fornecidos.



Como visualizado na Figura 18, o coeficiente de ação de massa tende a um valor limite, que é conhecido como **Constante de Equilíbrio (K)**, que será mais profundamente estudada no Capítulo de Equilíbrio Químico. Por enquanto, o que você precisa saber é que a Constante de Equilíbrio é o valor limite para o Coeficiente de Ação de Massas.

O equilíbrio se caracteriza por  $\Delta G = 0$ . Dessa maneira, podemos calcular:

$$0 = \Delta G^0 - RT \cdot \ln K$$

$$\Delta G^0 = RT \cdot \ln K$$

$$\therefore \ln K = \frac{\Delta G^0}{RT}$$

$$K = e^{\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right)}$$



HORA DE  
**PRATICAR!**

### 9. (Feltre/Setsuo – 1974)

Qual dos sistemas apresenta maior entropia?

- a) 1,0g de gelo
- b) 1,0g de água líquida
- c) 1,0g de vapor d'água
- d) 0,5g de gelo + 0,5g de água
- e) 0,5g de vapor d'água + 0,5g de gelo

#### Comentários

O estado de vapor é o que apresenta maior entropia.

Sendo assim, a entropia será máxima quando toda a amostra estiver na forma de vapor.

O sistema 0,5 g de vapor de água e 0,5 g de gelo tem parte de suas moléculas organizadas no estado sólido. Portanto, apresenta maior entropia que o sistema que possui todas as moléculas na fase de vapor.

**Gabarito: C**

### 10. (TFC – Inédita)

Considere os três experimentos que ocorrem espontaneamente à temperatura de 25° C e 1 atm:



I – Conversão de diamante em grafite;

II – Liquefação de vapor d'água;

III – Ebulição de éter metílico.

Ocorre redução de Energia Livre de Gibbs em:

- a) Apenas I e II.
- b) Apenas I e III.
- c) Apenas II e III.
- d) Todos os processos.
- e) Nenhum dos processos.

### Comentários

Todo processo espontâneo ocorre com redução da energia livre. Não há exceções.

### Gabarito: D

---

#### 11. (TFC – Inédita)

A respeito das capacidades caloríficas molares de diversas substâncias, pode-se afirmar que:

- a) A capacidade calorífica da água líquida é maior que a do vapor d'água à mesma temperatura.
- b) A capacidade calorífica do ferro é menor que a da grafite.
- c) O hexano ( $C_6H_{14}$ ) deve ter maior capacidade calorífica que o heptano ( $C_7H_{16}$ ).
- d) O ácido fluorídrico líquido deve apresentar menor capacidade calorífica que o ácido bromídrico líquido.

### Comentários

Vamos analisar as afirmações:

- a) A capacidade calorífica de líquidos é sempre maior do que a de seus respectivos vapores. Afirmação correta.
- b) A capacidade calorífica da grafite é uma exceção à Regra de Dulong-Petit, de modo que é muito menor que a de outros sólidos, como o ferro. Afirmação errada.
- c) O heptano tem maior massa, portanto, apresenta maior capacidade calorífica que o hexano. Afirmação errada.
- d) Devido às forças intermoleculares, é de se esperar que o HF apresente maior capacidade calorífica do que o HBr.



**Gabarito: D**

---

**12. (TFC – Inédita)**

Determine a faixa de temperatura em que a oxidação do ferro por oxigênio é espontânea.



Substância	$\Delta H_f$ (kcal/mol)	$\Delta S$ (cal(K.mol))
Fe	0	6,49
O <sub>2</sub>	0	49,02
FeO	-64,5	12,8

**Comentários**

Primeiramente, calcularemos as variações de entalpia e entropia ocorridas na reação.

$$\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} = -64,5 - (0 + 0) = -64,5 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S = S_{\text{produtos}} - S_{\text{reagentes}} = 12,8 - (49,02 + 6,49) = -42,71 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}}$$

Agora, podemos aplicar a variação de Energia Livre de Gibbs. Devemos nos lembrar que a variação de entropia está em **cal**, portanto, precisamos multiplicar por  $10^{-3}$  a fim de igualar as unidades, passando-a para **kcal**.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -64,5 - T \cdot (-42,71) \cdot 10^{-3}$$

A reação será espontânea quando  $\Delta G < 0$ :

$$\Delta G = -64,5 + 42,71 \cdot 10^{-3} \cdot T < 0$$

$$42,71 \cdot 10^{-3} \cdot T < 64,5$$

$$\therefore T < \frac{64,5}{42,71 \cdot 10^{-3}} = 1510 \text{ K}$$

**Gabarito: T < 1510 K**

---



## 4. Lista de Questões Propostas

### CONSTANTES

Constante de Avogadro ( $N_A$ ) =  $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Faraday (F) =  $9,65 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A s mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Volume molar de gás ideal = 22,4 L (CNTP)

Carga elementar =  $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante dos gases (R) =  $8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Constante gravitacional (g) =  $9,81 \text{ m s}^{-2}$

Constante de Planck (h) =  $6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$

Velocidade da luz no vácuo =  $3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Número de Euler (e) = 2,72

### DEFINIÇÕES

Pressão: 1 atm = 760 mmHg =  $1,01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} = 760 \text{ Torr} = 1,01325 \text{ bar}$

Energia: 1 J = 1 N m =  $1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP):  $0^\circ\text{C}$  e 760 mmHg

Condições ambientes:  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm

Condições padrão: 1 bar; concentração das soluções =  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão

(s) = sólido. (l) = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso. (CM) = circuito metálico. (conc) = concentrado.

(ua) = unidades arbitrárias. [X] = concentração da espécie química em  $\text{mol L}^{-1}$



## MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )
H	1	1,01	Mn	25	54,94
Li	3	6,94	Fe	26	55,85
C	6	12,01	Co	27	58,93
N	7	14,01	Cu	29	63,55
O	8	16,00	Zn	30	65,39
F	9	19,00	As	33	74,92
Ne	10	20,18	Br	35	79,90
Na	11	22,99	Mo	42	95,94
Mg	12	24,30	Sb	51	121,76
Al	13	26,98	I	53	126,90
Si	14	28,08	Ba	56	137,33
S	16	32,07	Pt	78	195,08
Cl	17	35,45	Au	79	196,97
Ca	20	40,08	Hg	80	200,59

### 1. (TFC – Inédita)

*A respeito de fenômenos térmicos, pode-se afirmar que:*



- a) A entalpia desprendida ou absorvida em uma reação química depende do estado inicial, final e dos estados intermediários do sistema.
- b) Uma reação exotérmica é sempre espontânea.
- c) Quando derramamos éter na mão, é de se esperar uma sensação de frio congelante, porque a evaporação de éter é um fenômeno endotérmico.
- d) A dissolução de ácido sulfúrico em água é um fenômeno bastante exotérmico, por isso, pode-se observar o esfriamento do recipiente.

## 2. (TFC – Inédita)

Na síntese da amônia, temos:



Sabendo que a reação é exotérmica e é realizada a pressão constante, pode-se dizer que se verifica:

- a)  $|\Delta H| > |\Delta U|$
- b)  $|\Delta H| = |\Delta U|$
- c)  $|\Delta H| < |\Delta U|$
- d) Não é possível afirmar nada.

## 3. (TFC – Inédita)

Assinale a alternativa que apresenta uma grandeza, cujo valor depende dos estados intermediários do sistema, não apenas o final e o inicial:

- a) Variação de Energia Interna
- b) Variação de Entalpia
- c) Variação de Energia Livre de Gibbs
- d) Trabalho

## 4. (TFC – Inédita)

Escreva as reações de formação para as seguintes substâncias

- a)  $HNO_3$
- b)  $CaSO_4$
- c)  $HClO_4$



d)  $C_8H_{10}N_4O_2$  (cafeína)

### 5. (TFC – Inédita)

Assinale a alternativa correta sobre as seguintes transformações a 25°C e 1 atm:

- a) A entalpia de combustão do diamante corresponde à entalpia de formação do gás carbônico gasoso.
- b) A entalpia de formação do monóxido de carbono corresponde à sua própria energia de ligação.
- c) A energia envolvida no processo  $Br_2(l) \rightarrow 2 Br(g)$  corresponde à energia de ligação na molécula de bromo.
- d) A fase de hidratação de íons durante a dissolução de compostos iônicos pode ser um processo endotérmico ou exotérmico.
- e) Toda dissolução de gases é exotérmica

### 6. (TFC – Inédita)

Calcule a energia de ligação média para a ligação C–H no metano  $CH_4(g)$ .

**Dados:** entalpias padrão de formação

$CH_4(g) = -17,9 \text{ kcal/mol}$

$H(g) = +52,1 \text{ kcal/mol}$

$C(g) = +170,9 \text{ kcal/mol}$

### 7. (TFC – Inédita)

O valor absoluto da entalpia de combustão do diamante é:

- a) Maior do que o valor absoluto do calor de combustão da grafita.
- b) Maior do que o valor absoluto do calor de combustão da grafita.
- c) Independente da temperatura em que é determinada.
- d) Independente da pressão permanecer ou não constante.

### 8. (TFC – Inédita)

Os processos a seguir são realizados isotermicamente. Classifique-os em exotérmicos ou endotérmicos, considerando que os gases participantes das reações sejam ideais.



- a)  $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$
- b)  $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$
- c)  $CF_2(g) + 3 F_2(g) \rightarrow CF_3(g)$
- d)  $XeF_6(g) \rightarrow Xe(g) + 3 F_2(g)$
- e)  $Na(s) + 1/2 O_2(g) \rightarrow Na_2O(s)$

### 9. (Feltre/Setsuo – 1974)

Qual dos sistemas apresenta maior entropia?

- a) 1,0g de gelo
- b) 1,0g de água líquida
- c) 1,0g de vapor d'água
- d) 0,5g de gelo + 0,5g de água
- e) 0,5g de vapor d'água + 0,5g de gelo

### 10. (TFC – Inédita)

Considere os três experimentos que ocorrem espontaneamente à temperatura de 25° C e 1 atm:

I – Conversão de diamante em grafite;

II – Liquefação de vapor d'água;

III – Ebulição de éter metílico.

Ocorre redução de Energia Livre de Gibbs em:

- a) Apenas I e II.
- b) Apenas I e III.
- c) Apenas II e III.
- d) Todos os processos.
- e) Nenhum dos processos.

### 11. (TFC – Inédita)

A respeito das capacidades caloríficas molares de diversas substâncias, pode-se afirmar que:

- a) A capacidade calorífica da água líquida é maior que a do vapor d'água à mesma temperatura.
- b) A capacidade calorífica do ferro é menor que a da grafite.





- c) O hexano ( $C_6H_{14}$ ) deve ter maior capacidade calorífica que o heptano ( $C_7H_{16}$ ).
- d) O ácido fluorídrico líquido deve apresentar menor capacidade calorífica que o ácido bromídrico líquido.

## 12. (TFC – Inédita)

Determine a faixa de temperatura em que a oxidação do ferro por oxigênio é espontânea.



Substância	$\Delta H_f(kcal/mol)$	$\Delta S(cal(K.mol))$
Fe	0	6,49
$O_2$	0	49,02
FeO	-64,5	12,8

## 13. (ITA – 2019 – 2ª fase)

Uma determinada quantidade de um composto A foi misturada a uma quantidade molar três vezes maior de um composto B, ou seja  $A + 3B$ . Essa mistura foi submetida a dois experimentos de combustão (I e II) separadamente, observando-se:

I – A combustão dessa mistura  $A + 3B$  liberou 550 kJ de energia.

II – A combustão dessa mistura  $A + 3B$ , adicionada de um composto em C em quantidade correspondente a 25% em mol do total da nova mistura, liberando 814 kJ de energia.

Considerando que os compostos A, B e C não reagem entre si, determine os valores numéricos:

- a) da quantidade,, em mol, de A, B e C.
- b) do calor de combustão, em  $kJ.mol^{-1}$  do composto C

**Dados:**  $\Delta H_c(A) = -700 kJ mol^{-1}$ ;  $\Delta H_c(B) = -500 kJ mol^{-1}$

## 14. (IME – 2019 – 1ª Fase)

Considere as reações abaixo:



Assinale a alternativa correta.



- a) O decréscimo de entropia é menor na reação (I) do que na reação (II).
- b) O acréscimo de entropia na reação (I) é maior do que na reação (II).
- c) O decréscimo de entropia é menor na reação (II) do que na reação (I).
- d) O acréscimo de entropia na reação (II) é maior do que na reação (I).
- e) A variação de entropia é igual em ambas as reações.

### 15. (IME – 2016 – 1ª Fase)

Um sistema A transfere, naturalmente, uma determinada quantidade de energia, na forma de calor, para um sistema B, que envolve totalmente A. Assinale a única alternativa correta.

- a) A entropia do Universo decrescerá.
- b) A entropia do sistema A crescerá.
- c) O aumento da entropia do sistema B será maior do que o decréscimo da entropia do sistema A.
- d) O aumento da entropia do sistema B será menor do que o decréscimo da entropia do sistema A.
- e) O aumento da entropia do sistema B será necessariamente igual ao decréscimo da entropia do sistema A.

### 16. (TFC – Inédita)

A toda reação química corresponde uma variação de energia interna,  $\Delta U$ , e uma variação de entalpia,  $\Delta H$ . Explique em que condições  $\Delta U$  tem valor igual ao de  $\Delta H$ .

### 17. (USNCO – 2019 – Part I)

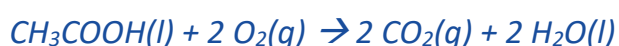
Qual é o  $\Delta H^\circ_{\text{reação}}$  para a fermentação da glicose, como mostrado abaixo?



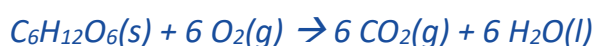
$\Delta H^\circ_{\text{reação}}?$



$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = -492,6 \text{ KJ mol}^{-1}$



$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = -874,2 \text{ KJ mol}^{-1}$



$$\Delta H^{\circ}_{\text{reação}} = -2805,0 \text{ KJ mol}^{-1}$$

- (A)  $-71,4 \text{ KJ mol}^{-1}$
- (B)  $-945,6 \text{ KJ mol}^{-1}$
- (C)  $-1438,2 \text{ KJ mol}^{-1}$
- (D)  $-5528,7 \text{ KJ mol}^{-1}$

### 18. (ITA – 2011)

Em um frasco de vidro, uma certa quantidade de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O} (\text{s})$  é adicionada uma quantidade, em excesso, de  $\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s})$ , ambos pulverizados. Quando os dois reagentes são misturados, observa-se a ocorrência de uma reação química. Imediatamente após a reação, o frasco é colocado sobre um bloco de madeira umedecido, permanecendo aderido a ele por um certo período de tempo.

Escreva a equação química balanceada que representa a reação observada. Explique por que o frasco ficou aderido ao bloco de madeira, sabendo que o processo de dissolução em água no  $\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s})$  é endotérmico.

### 19. (ITA – 2019 – 2ª fase)

Considere as variações de entalpia de processo abaixo tabeladas.

Processo	$\Delta H \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
Ionização do $\text{Na}^0$	495,8
Energia de Ligação Cl-Cl	242,6
Entalpia de Vaporização do $\text{Na}^0$	97,4
Afinidade Eletrônica do Cl	-349
Entalpia de rede do <u>NaCl</u>	-787

a) Esboce o diagrama de Born-Haber para a formação do  $\text{NaCl}(\text{s})$  a partir do  $\text{Na}^0(\text{s})$  e do  $\text{Cl}_2(\text{g})$  e calcule a variação de entalpia de formação do  $\text{NaCl}(\text{s})$ .



b) Sabe-se que o valor absoluto (em módulo) da entalpia de rede do  $\text{CaO}_{(s)}$  é maior do que a do  $\text{NaCl}_{(s)}$ . Explique por quê.

## 20. (ITA-2008)

Assinale a opção ERRADA que apresenta (em kJ/mol) a entalpia padrão de formação ( $\Delta H_f$ ) da substância a 25°C.

a)  $\Delta H_f (\text{H}_2(g)) = 0$

b)  $\Delta H_f (\text{F}_2(g)) = 0$

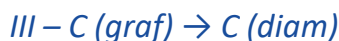
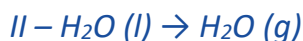
c)  $\Delta H_f (\text{N}_2(g)) = 0$

d)  $\Delta H_f (\text{Br}_2(g)) = 0$

e)  $\Delta H_f (\text{Cl}_2(g)) = 0$

## 21. (ITA – 2008)

Considere que os quatro processos químicos, descritos a seguir nos itens I a IV, são realizados isobárica e isotermicamente:



Qual das opções abaixo contém os processos químicos cuja variação de energia interna é nula?

a) Apenas I e II

b) Apenas I, II e III

c) Apenas II e III

d) Apenas III e IV

e) Nenhum processo

## 22. (ITA – 2018)

O perclorato de amônio (PA) é um dos componentes mais utilizados em propelentes de foguetes. Para aperfeiçoar seu desempenho, hidrogênio pode ser utilizado como aditivo. Considere dadas as entalpias de combustão destas espécies:  $\Delta H_{C,PA} = -189 \text{ kJ/mol}$  e  $\Delta H_{C,H_2} = -286 \text{ kJ/mol}$ .



Com base nessas informações, assinale a opção que apresenta a equação linear da variação da entalpia de combustão da mistura de PA com  $H_2$  em função da quantidade de  $H_2$ .

a)  $y = -0,48x + 189$

b)  $y = -0,48x - 189$

c)  $y = -0,48x + 208$

d)  $y = -0,97x - 189$

e)  $y = -0,97x - 208$

**23. (ITA – 2017)**

Em relação às funções termodinâmicas de estado de um sistema, assinale a proposição ERRADA.

a) A variação de energia interna é nula na expansão de  $n$  mols de um gás ideal a temperatura constante.

b) A variação de energia interna é maior do que zero em um processo endotérmico a volume constante.

c) A variação de entalpia é nula em um processo de várias etapas em que os estados inicial e final são os mesmos.

d) A variação de entropia é maior do que zero em um processo endotérmico a pressão constante.

e) A variação de entropia é nula quando  $n$  mols de um gás ideal sofrem expansão livre contra pressão externa nula.

**24. (ITA – 2018)**

Um recipiente de paredes adiabáticas e de volume constante contém duas amostras de água pura separadas por uma parede também adiabática e de volume desprezível. Uma das amostras consiste em 54 g de água a 25 °C e, a outra, em 126 g a 75 °C. Considere que a parede que separa as amostras é retirada e que as amostras de água se misturam até atingir o equilíbrio.

Sobre esse processo, são feitas as seguintes afirmações:

I – A temperatura da mistura no equilíbrio é de 323 K.

II – A variação de entalpia no processo é nula.

III – A variação de energia interna no processo é nula.



IV – A variação de entropia no processo é nula.

Assinale a opção que apresenta a(s) afirmação(ões) CORRETA(S) sobre a mistura das amostras de água.

- a) Apenas I.
- b) Apenas I e II.
- c) Apenas II e III.
- d) Apenas III e IV.
- e) Apenas IV.

**25. (IME – 2018 – 1ªFase)**

Considere as seguintes afirmativas:

- I. Uma reação química a temperatura e pressão constantes será espontânea se a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) for menor que zero.
- II. Em um sistema reacional onde a única forma de trabalho observável é o trabalho de expansão, a variação da entalpia ( $\Delta H$ ) é igual à quantidade de calor liberada ou absorvida pela reação, a pressão constante.
- III. Para uma substância simples que admite mais de uma forma alotrópica, não há variação de entalpia na conversão de uma forma em outra.

São corretas:

- a) Somente I.
- b) Somente II.
- c) Somente III.
- d) I e II.
- e) I e III.

**26. (IME – 2016 – 1ªFase)**

Um sistema é composto por dois balões idênticos resistentes, porém não inquebráveis, A e B, os quais estão conectados por meio de um tubo, também resistente, no qual se encontra uma válvula, tipo torneira. Este sistema encontra-se perfeitamente isolado termicamente do universo. Inicialmente as condições do sistema são as seguintes: temperatura constante; a válvula



encontra-se fechada; o balão A contém um mol de um gás ideal monoatômico; e o balão B encontra-se perfeitamente evacuado. No tempo  $t = 0$ , a torneira é aberta repentinamente, permitindo que o gás ideal se expanda em direção ao balão B por um orifício pequeno. Indique qual das alternativas abaixo é a correta.

- a) O balão B quebrar-se-á devido ao impacto do gás ideal, liberado bruscamente, contra sua parede.
- b) O trabalho gerado pela expansão do gás aquecerá o sistema.
- c) O gás em expansão absorverá calor da vizinhança fazendo o sistema se resfriar.
- d) O valor da variação da energia interna  $\Delta U$  da expansão será igual a zero.
- e) Na expansão, a variação da energia interna  $\Delta U$  do sistema será menor que zero.

## 27. (IME – 2015 – 1ª Fase)

Uma certa reação química a pressão e temperatura constantes apresenta uma pequena variação da Energia Livre ( $\Delta G$ ), de valor próximo de zero, uma variação positiva da entropia e ( $\Delta S$ ) uma variação negativa da entalpia ( $\Delta H$ ). Considerando-se apenas estes dados, pode-se afirmar que a reação

- a) é espontânea, a temperatura é aproximadamente igual  $\Delta G/\Delta H$  e ela nunca atinge o equilíbrio.
- b) não é espontânea, a temperatura é aproximadamente igual  $\Delta H/\Delta S$  e não há variação na composição do meio reacional.
- c) não é espontânea, a temperatura é aproximadamente igual  $\Delta G/\Delta H$  e há uma pequena variação na composição do meio reacional.
- d) é espontânea, a temperatura é aproximadamente igual  $\Delta H/\Delta S$  e há variação na composição do meio reacional.
- e) é espontânea, a temperatura é aproximadamente igual  $\Delta G/\Delta H$  e o equilíbrio é atingido.

## 28. (IME – 2014)

A variação de entropia de um sistema fechado constituído por um gás ideal, quando sofre uma transformação, pode ser calculada pela expressão genérica:



$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

em que os subscritos 1 e 2 representam dois estados quaisquer. Assinale a única afirmativa correta.

- a) Se o estado inicial 1 é diferente do estado final 2, a variação da entropia do gás ideal não depende da quantidade de gás presente no sistema.
- b) Se a mudança de estado é isotérmica, a variação da entropia é dada por  $\Delta S = -n c_p \ln \frac{p_2}{p_1}$
- c) Se o sistema realiza um processo cíclico, a variação de entropia é positiva.
- d) Se a mudança de estado é isobárica, a variação de entropia é dada por  $\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
- e) Se a mudança de estado é isocórica, a variação da entropia do sistema é nula.

## 29. (ITA – 2016)

Considere a expansão de um gás ideal inicialmente contido em um recipiente de 1 L sob pressão de 10 atm. O processo de expansão pode ser realizado de duas maneiras diferentes, ambas à temperatura constante:

- I. Expansão em uma etapa, contra a pressão externa constante de 1 atm, levando o volume final do recipiente a 10 L.
- II. Expansão em duas etapas: na primeira, o gás expande contra a pressão externa constante de 5 atm até atingir um volume de 2 L; na segunda etapa, o gás expande contra uma pressão constante de 1 atm atingindo o volume final de 10 L.

Com base nestas informações, assinale a proposição CORRETA.

- a) O trabalho realizado pelo gás é igual nos dois processos de expansão.
- b) O trabalho realizado no primeiro processo é metade do trabalho realizado no segundo processo.
- c) A variação da energia interna do gás é igual em ambos os processos.
- d) A variação da energia interna do gás no primeiro processo é metade da do segundo processo.
- e) O calor trocado pelo gás é igual em ambos os processos.





### 30. (ITA – 2011)

São descritos abaixo dois experimentos, I e II, nos quais há sublimação completa de uma mesma quantidade de dióxido de carbono no estado sólido a 25 °C:

I. O processo é realizado em um recipiente hermeticamente fechado, de paredes rígidas e indeformáveis.

II. O processo é realizado em cilindro provido de um pistão, cuja massa é desprezível e se desloca sem atrito.

A respeito da variação da energia interna do sistema ( $\Delta U$ ), calor ( $q$ ) e trabalho ( $w$ ), nos experimentos I e II, assinale a opção que contém a afirmação ERRADA.

- a)  $q_I > 0$
- b)  $|w_{II}| > |w_I|$
- c)  $\Delta U_I > \Delta U_{II}$
- d)  $|w_{II}| \neq 0$
- e)  $\Delta U_{II} = q_{II}$

### 31. (ITA – 2014)

Considere três cubos maciços de 2 cm de aresta, constituídos, respectivamente, de Cr, Ni e Ti puros. Os três cubos são aquecidos até 80 °C e cada cubo é introduzido em um béquer contendo 50 g de água a 10 °C. Com base nas informações constantes da tabela abaixo, assinale a opção que apresenta a relação CORRETA entre as temperaturas dos cubos, quando o conteúdo de cada béquer atingir o equilíbrio térmico.

Substância	Massa específica ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Calor específico ( $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
H <sub>2</sub> O	1,00	4,18
Ti	4,54	0,52
Cr	7,18	0,45
Ni	8,90	0,44

- a)  $T_{Cr} > T_{Ni} > T_{Ti}$
- b)  $T_{Ni} = T_{Ti} > T_{Cr}$
- c)  $T_{Ni} > T_{Cr} > T_{Ti}$



d)  $T_{Ti} > T_{Cr} > T_{Ni}$

e)  $T_{Ti} > T_{Cr} = T_{Ni}$

### 32. (ITA – 2016)

Considere as entalpias padrão de formação dos seguintes compostos:

	CH <sub>4</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)
$\Delta H_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-74,81	zero	-393,51	-285,83

Sabendo que a capacidade calorífica da água, à pressão constante, vale  $75,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  e que sua entalpia de vaporização é igual a  $40,66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , assinale a alternativa que melhor corresponda ao número de mols de metano necessários para vaporizar 1 L de água pura, cuja temperatura inicial é  $25^\circ\text{C}$ , ao nível do mar.

a) 1,0

b) 2,0

c) 2,9

d) 3,8

e) 4,7

### 33. (ITA – 2013)

100 gramas de água líquida foram aquecidos utilizando o calor liberado na combustão completa de 0,25 gramas de etanol. Sabendo que a variação da temperatura da água foi de  $12,5^\circ\text{C}$ , assinale a alternativa que apresenta o valor CORRETO para a entalpia molar de combustão do etanol. Considere que a capacidade calorífica da água é igual a  $4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  e que a energia liberada na combustão do etanol foi utilizada exclusivamente no aquecimento da água.

a) -961 kJ

b) -5,2 kJ

c) +4,2 kJ

d) +5,2 kJ

e) +961 kJ

### 34. (ITA – 2013)

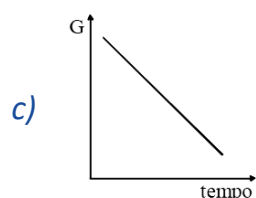
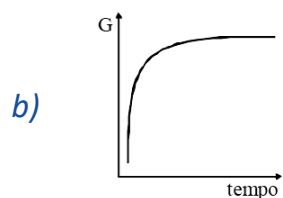
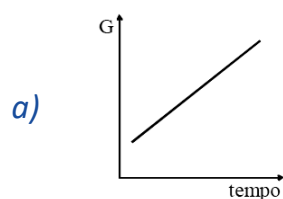


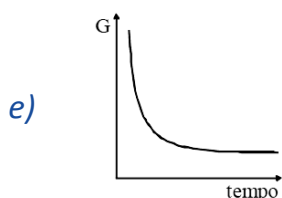
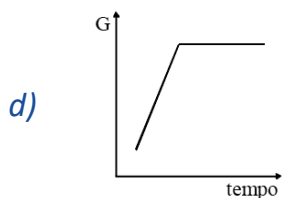
Assinale a opção que apresenta a afirmação CORRETA.

- a) Um paciente com calor de  $42^{\circ}\text{C}$  apresenta-se febril.
- b) A adição de energia térmica à água líquida em ebulição sob pressão ambiente causa um aumento na sua capacidade calorífica.
- c) Na temperatura de  $-4^{\circ}\text{C}$  e pressão ambiente, 5g de água no estado líquido contêm uma quantidade de energia maior do que a de 5g de água no estado sólido.
- d) A quantidade de energia necessária para aquecer 5g de água de  $20^{\circ}\text{C}$  até  $25^{\circ}\text{C}$  é igual àquela necessária para aquecer 25g de água no mesmo intervalo de temperatura e pressão ambiente.
- e) Sob pressão ambiente, a quantidade de energia necessária para aquecer massas iguais de alumínio (calor específico  $0,89\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) e de ferro (calor específico  $0,45\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), respectivamente, de um mesmo incremento de temperatura,  $\Delta T$ , é aproximadamente igual.

### 35. (ITA – 2015)

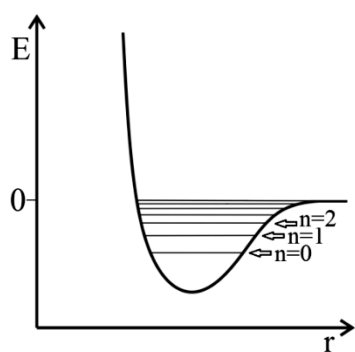
Considere a reação química hipotética realizada em sistema fechado a pressão e temperatura constantes representada pela equação  $X+Y \rightleftharpoons W+Z$ . Supondo que no início da reação haja apenas os reagentes X e Y, e considerando um intervalo de tempo que se estende de  $t = 0$  até um instante  $t$  após o equilíbrio ter sido atingido, assinale a opção que apresenta a variação da energia livre de Gibbs.





### 36. (ITA – 2015)

Para uma molécula diatômica, a energia potencial em função da distância internuclear é representada pela figura ao lado. As linhas horizontais representam os níveis de energia vibracional quanticamente permitidos para uma molécula diatômica. Uma amostra contendo um mol de moléculas diatômicas idênticas, na forma de um sólido cristalino, pode ser modelada como um conjunto de osciladores para os quais a energia potencial também pode ser representada qualitativamente pela figura. Em relação a este sólido cristalino, são feitas as seguintes proposições:



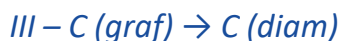
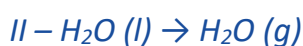
- I. À temperatura de 0 K, a maioria dos osciladores estará no estado vibracional fundamental, cujo número quântico vibracional,  $n$ , é igual a zero.
- II. À temperatura de 0 K, todos os osciladores estarão no estado vibracional fundamental, cujo número quântico vibracional,  $n$ , é igual a zero.
- III. O movimento vibracional cessa a 0 K.
- IV. O movimento vibracional não cessa a 0 K.
- V. O princípio de incerteza de Heisenberg será violado se o movimento vibracional cessar.

Das proposições acima estão CORRETAS

- a) apenas I e III.
- b) apenas II e III.
- c) apenas I, IV e V.
- d) apenas II, IV e V.
- e) apenas II, III e V.

**37. (ITA – 2008)**

Considere que os quatro processos químicos, descritos a seguir nos itens I a IV, são realizados isobárica e isotermicamente:



Qual das opções abaixo contém os processos químicos cuja variação de energia interna é nula?

- a) Apenas I e II
- b) Apenas I, II e III
- c) Apenas II e III
- d) Apenas III e IV
- e) Nenhum processo

**38. (ITA – 2014)**

Considere que 1 mol de uma substância sólida está em equilíbrio com seu respectivo líquido na temperatura de fusão de  $-183 \text{ }^\circ\text{C}$  e a 1 atm. Sabendo que a variação de entalpia de fusão dessa substância é  $6,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , assinale a opção que apresenta a variação de entropia, em  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- a)  $-20$
- b)  $-33$
- c)  $+50$
- d)  $+67$
- e)  $+100$



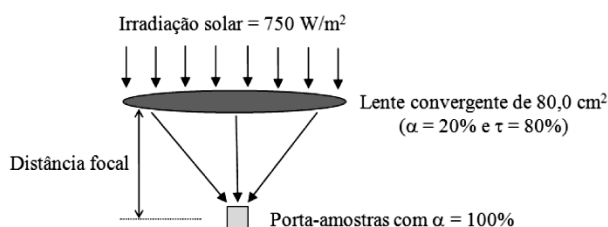
### 39. (IME – 2011)

A entalpia de fusão de uma determinada substância é  $200 \text{ kJ/kg}$ , e seu ponto de fusão normal é  $27^\circ\text{C}$ . Após a solidificação de  $3 \text{ kg}$  do material, pode-se afirmar que a entropia desse sistema:

- a) diminuiu  $2 \text{ kJ/K}$ .
- b) diminuiu  $600 \text{ kJ/K}$ .
- c) não variou.
- d) aumentou  $2 \text{ kJ/K}$ .
- e) aumentou  $600 \text{ kJ/K}$ .

### 40. (IME – 2013 – 1ª Fase)

O dispositivo a seguir utiliza a radiação solar para quantificar variações em propriedades termodinâmicas. Este dispositivo é composto por uma lente convergente e por um porta-amostras. A lente possui área útil de  $80,0 \text{ cm}^2$ , absortividade ( $\alpha$ ) de  $20\%$  e transmissividade ( $\tau$ ) de  $80\%$ . O porta-amostras possui absortividade de  $100\%$  e volume variável, operando à pressão constante de  $1,0 \text{ atm}$ .



Em um procedimento experimental, injetou-se  $0,100 \text{ mol}$  de uma substância pura líquida no porta-amostras do dispositivo. Em seguida, mediu-se um tempo de  $15,0 \text{ min}$  para a vaporização total da amostra, durante o qual a irradiação solar permaneceu constante e igual a  $750 \text{ W/m}^2$ . Nesse processo, a temperatura do porta-amostras estabilizou-se em  $351 \text{ K}$ . No experimento, o calor sensível da amostra e a radiação emitida pelo porta-amostras são desprezíveis. Pode-se concluir que na vaporização total da substância, as variações de entalpia molar padrão e de entropia molar padrão são, respectivamente:

- a)  $4,32 \text{ kJ/mol}$  e  $12,3 \text{ J/(mol K)}$
- b)  $5,40 \text{ kJ/mol}$  e  $15,4 \text{ J/(mol K)}$
- c)  $43,2 \text{ kJ/mol}$  e  $123 \text{ J/(mol K)}$

- d) 54,0 kJ/mol e 154 J/(mol K)
- e) 31,6 kJ/mol e 90,0 J/(mol K)

**41. (ITA – 2015)**

Para determinar a entalpia de vaporização do composto hipotético  $MX_4$  (l), o mesmo foi colocado num recipiente equipado com uma serpentina de aquecimento resistivo, a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  e sob pressão de 1,0 bar. Para a manutenção da temperatura, foi utilizada uma fonte de 30 V com passagem de corrente de 900 mA durante 30 s, tendo sido vaporizados 2,0 g de  $MX_4$  (l). Sabendo que a massa molar desse composto é  $200\text{ g mol}^{-1}$ , assinale a opção que apresenta a entalpia molar de vaporização em  $\text{kJ mol}^{-1}$ , a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

- a) 4,1
- b) 8,1
- c) 81
- d) 405
- e) 810

**42. (IME RJ/2017/1ªFase)**

Para o grafite,  $\rho = 2250\text{ kg/m}^3$ ,  $H^0 = 0$  e  $S^0 = 5,7 \times 10^{-3}\text{ kJ/(mol.K)}$ . Para o diamante,  $\rho = 3500\text{ kg/m}^3$ ,  $H^0 \neq 0$  e  $S^0 = 2,4 \times 10^{-3}\text{ kJ/(mol.K)}$ . Na conversão do grafite em diamante,  $\Delta G^0 = 2900\text{ kJ/mol}$ . Com base nestas informações, é correto afirmar que:

- a) grafite e diamante são exemplos de carbono puro, mas não são formas alotrópicas de um mesmo elemento.
- b) em altas pressões, o diamante é menos estável que o grafite.
- c) o diamante pode se transformar, de forma espontânea, em grafite.
- d) a conversão do grafite em diamante é exotérmica.
- e) altas pressões favorecem a formação de grafite.

**43. (ITA-2012)**

Considere a reação de combustão do composto X, de massa molar igual a 27,7 g/mol, representada pela seguinte equação química balanceada:

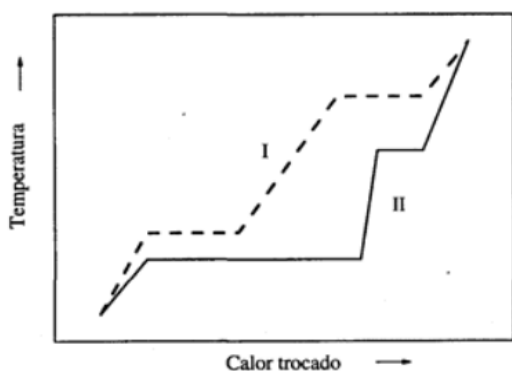


Calcule o valor numérico, em kJ, da quantidade de calor liberado na combustão de:

- a)  $1,0 \cdot 10^3$  g de X
- b)  $1,0 \cdot 10^2$  mol de X
- c)  $2,6 \cdot 10^{22}$  moléculas de X
- d) Uma mistura de 10,0g de X e 10,0g de  $O_2$

**44. (ITA - 2007)**

Amostras de massas iguais de duas substâncias, I e II, foram submetidas independentemente a um processo de aquecimento em atmosfera inerte e a pressão constante. O gráfico abaixo mostra a variação da temperatura em função do calor trocado entre cada uma das amostras e a vizinhança.



**Dados:**  $\Delta H_f$  e  $\Delta H_v$  representavam as variações de entalpia de fusão e de vaporização, respectivamente, e  $c_p$  é o calor específico. Assinale a opção **Errada** em relação à comparação das grandezas termodinâmicas.

- a)  $\Delta H_f (I) < \Delta H_f (II)$
- b)  $\Delta H_v (I) < \Delta H_v (II)$
- c)  $c_{p,I} (s) < c_{p,II} (s)$
- d)  $c_{p,I} (g) < c_{p,II} (g)$
- e)  $c_{p,II} (l) < c_{p,I} (l)$

**45. (ITA – 2013)**



Em um gráfico de pressão versus volume, represente o diagrama do ciclo idealizado por Carnot (máquina térmica) para uma transformação cíclica, ininterrupta, e sem perdas de calor e de trabalho, e vice-versa. Identifique e denomine as quatro etapas dessa transformação cíclica.

**46. (USNCO – 2019 – Part I)**

A solubilidade do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  em água a 298 K é  $0,175 \text{ mol L}^{-1}$ , e sua solubilidade decresce com o aumento da temperatura. Quais são os sinais do  $\Delta H^\circ$  e do  $\Delta S^\circ$  para a dissolução do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ?

- (A)  $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ > 0$
- (B)  $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ < 0$
- (C)  $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ > 0$
- (D)  $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ < 0$

**47. (USNCO – 2019 – Part I)**

Um sistema confinado em um recipiente rígido e bem isolado sofre uma mudança espontânea. Qual declaração sobre o sistema deve ser verdadeira?

- (A) A sua energia livre de Gibbs aumenta durante a mudança.
- (B) A sua energia livre de Gibbs decresce durante a mudança.
- (C) A sua entropia aumenta durante a mudança.
- (D) A sua entropia decresce durante a mudança.

**48. (USNCO – 2019 – Part I)**

Qual o  $\Delta G$  para a decomposição do  $\text{CaCO}_3$  a 298K e à uma pressão parcial de  $\text{CO}_2$  de  $4,00 \cdot 10^{-4}$  bar?



$\Delta G_{\text{reação}}(298 \text{ K}, P_{\text{CO}_2} = 0,400 \text{ mbar}) = ?$

Composto	$\text{CaCO}_3 (\text{s})$	$\text{CaO} (\text{s})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$
$\Delta G_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	- 1129	- 604	- 394

- a)  $-131 \text{ KJ mol}^{-1}$
- b)  $112 \text{ KJ mol}^{-1}$
- c)  $131 \text{ KJ mol}^{-1}$



d)  $150 \text{ KJ mol}^{-1}$

**49. (USNCO – 2019 – Part I)**

Uma amostra de 10,0 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $M = 85,05$ ) é adicionada a 100,0 g de  $\text{H}_2\text{O}$  num recipiente bem isolado. Tanto o sólido como a água estão inicialmente a  $24,00^\circ\text{C}$ , mas após o  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  se dissolver, a temperatura da mistura é de  $17,11^\circ\text{C}$ . Qual o  $\Delta H_{\text{reação}}$  para a dissolução do  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ ? Suponha que o calor específico da solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  é o mesmo que o da água pura,  $4,184 \text{ J.g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

a)  $-3,17 \text{ KJ mol}^{-1}$

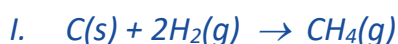
b)  $0,559 \text{ KJ mol}^{-1}$

c)  $3,17 \text{ KJ mol}^{-1}$

d)  $25,4 \text{ KJ mol}^{-1}$

**50. (ITA – 2012)**

Considere as reações representadas pelas seguintes equações químicas:



Assinale a opção que apresenta a(s) reação(ões) química(s) na(s) qual(is) há uma variação negativa de entropia.

a) Apenas I

b) Apenas II e IV

c) Apenas II e III e IV

d) Apenas III

e) Apenas IV

**51. (ITA – 2011)**

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  $\text{kJ mol}^{-1}$ :

$\text{C} - \text{C}$  347

$\text{C} - \text{H}$  413

$\text{C} = \text{O}$  803

$\text{H} - \text{H}$  436

$\text{H} - \text{O}$  464

$\text{O} = \text{O}$  498

a) 0,280

b) 1,18

c) 2,35

d) 10,5

e) 21,0

**Obs.:** O octano ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) apresenta a seguinte fórmula estrutural plana  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ .

52. (IME-2014)

1,00 kg de carbonato de cálcio, na temperatura de 298 K, é introduzido em um forno que opera a 101 kPa. O forno é então aquecido até a temperatura  $T_c$ , na qual ocorrerá a calcinação do carbonato de cálcio. Sabendo-se que o módulo da variação da energia livre de Gibbs da reação de calcinação à temperatura  $T_c$  é igual a 10,7 kJ/mol, **determine a temperatura de calcinação  $T_c$  e a quantidade de calor necessária** à completa calcinação do carbonato. Despreze os efeitos de mistura e considere que, para o sistema reacional, aplicam-se as seguintes equações:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H = \Delta H_{f0} + cp\Delta T$$

$$\Delta S = \Delta S_{f0} + cp\Delta T$$

**Dados:** Entalpias e entropias de formação a 298 K e capacidades caloríficas médias:



Substância	$\Delta H_f^0 \left( \frac{kJ}{mol} \right)$	$\Delta S_f^0 \left( \frac{J}{mol \cdot K} \right)$	$C_p \left( \frac{J}{mol \cdot K} \right)$
$CO_{2(g)}$	-394	213	54,0
$CaO_{(s)}$	-636	39,0	56,0
$CaCO_{3(s)}$	-1207	94,0	110

### 53. (ITA-2015)

São feitas as seguintes comparações sobre as capacidades caloríficas molares de diferentes substâncias puras, todas à temperatura ambiente:

I – A capacidade calorífica da água é menor que a do peróxido de hidrogênio.

II – A capacidade calorífica do bromo é menor que a do tetracloreto de carbono.

III – A capacidade calorífica do metanol é menor que a do mercúrio.

Assinale a opção que apresenta a(s) comparação(ões) CORRETA(S).

- a) Apenas I
- b) Apenas I e II
- c) Apenas II
- d) Apenas II e III
- e) Apenas III

### 54. (ITA-2012)

A tabela mostra a variação de entalpia de formação nas condições-padrão a 25 °C de algumas substâncias. Calcule a variação da energia interna de formação, em  $kJ \cdot mol^{-1}$ , nas condições-padrão dos compostos tabelados. Mostre os cálculos realizados.

Substância	$\Delta H_f^0 (kJ \cdot mol^{-1})$
$AgCl(s)$	-127
$CaCO_3(s)$	-1207
$H_2O(l)$	-286
$H_2S(g)$	-20
$NO_2(g)$	+34

Dado:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot L / (\text{mol} \cdot K) = 8,31 \text{ J} / (\text{mol} \cdot K)$





## 5. Gabarito

- |   |                |                        |
|---|----------------|------------------------|
| 1. C  | 18. A          | 37. A                  |
| 2. E  | 19. discursiva | 38. D                  |
| 3. C  | 20. D          | 39. A                  |
| 4. discursiva   | 21. A          | 40. C                  |
| 5. E  | 22. D          | 41. C                  |
| 6. E  | 23. E          | 42. C                  |
| 7. B  | 24. C          | 43. discursiva         |
| 8. discursiva   | 25. D          | 44. A                  |
| 9. C  | 26. D          | 45. discursiva         |
| 10. D   | 27. D          | 46. D                  |
| 11. D   | 28. D          | 47. C                  |
| 12. $T < 1510 \text{ K}$  | 29. C          | 48. B                  |
| 13. $A = 0,25 \text{ mol}$ ; $B = 0,75 \text{ mol}$ ; $C = 0,25 \text{ mol}$ ; $\Delta H = -792 \text{ kJ/mol}$ | 30. E          | 49. D                  |
| 14. C   | 31. C          | 50. A                  |
| 15. C   | 32. C          | 51. C                  |
| 16. discursiva  | 33. A          | 52. $1052,5 \text{ K}$ |
| 17. A   | 34. C          | 53. B                  |
|   | 35. E          | 54. discursiva         |
|   | 36. D          |                        |



## 6. Lista de Questões Comentadas

### 13. (ITA – 2019 – 2ª fase)

Uma determinada quantidade de um composto A foi misturada a uma quantidade molar três vezes maior de um composto B, ou seja  $A + 3B$ . Essa mistura foi submetida a dois experimentos de combustão (I e II) separadamente, observando-se:

I – A combustão dessa mistura  $A + 3B$  liberou 550 kJ de energia.

II – A combustão dessa mistura  $A + 3B$ , adicionada de um composto em C em quantidade correspondente a 25% em mol do total da nova mistura, liberando 814 kJ de energia.

Considerando que os compostos A, B e C não reagem entre si, determine os valores numéricos:

a) da quantidade, em mol, de A, B e C.

b) do calor de combustão, em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  do composto C

**Dados:**  $\Delta H_c(A) = -700 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_c(B) = -500 \text{ kJ mol}^{-1}$

### Comentários

O calor liberado numa reação química é igual ao produto do número de mols reagentes pela entalpia molar da reação.

Se foram queimados o número de mols  $n_A$  do reagente A e  $n_B$  do reagente B, o calor liberado na combustão é:

a) Se foram queimados o número de mols  $n_A$  do reagente A e  $n_B$  do reagente B, o calor liberado na combustão é:

$$\begin{aligned} Q &= n_A \Delta H_A + n_B \Delta H_B = -550 \\ n_A(-700) + n_B(-500) &= -550 \\ 700n_A + 500n_B &= 550 \end{aligned}$$

Simplificando por 50, temos:

$$14n_A + 10n_B = 11$$

Agora, devemos aplicar que o número de mols do reagente B é igual a 3 vezes que o número de mols do reagente A, temos:

$$\begin{aligned} 14n_A + 10 \cdot 3n_A &= 11 \\ 14n_A + 30n_A &= 11 \\ 44n_A &= 11 \\ \therefore n_A &= \frac{11}{44} = 0,25 \text{ mol} \end{aligned}$$



Já o número de mols do reagente B é igual ao triplo do número de mols do reagente A.

$$n_B = 3n_A = 3 \cdot 0,25 = 0,75 \text{ mol}$$

Ao se adicionar o reagente C à mistura, o calor liberado na combustão passou a 814 kJ, sendo que 550 kJ já eram provenientes da mistura A + 3B.

Podemos, mais uma vez, relacionar o calor liberado na queima com os calores de combustão molares dos reagentes.

$$Q_C = n_C \Delta H_C = -(814 - 550) = -264$$

Como sabemos que o número de mols de C corresponde a 25% do total da mistura, podemos calcular essa quantidade.

$$n_C = 0,25 \cdot (n_A + n_B + n_C)$$

$$n_C = 0,25 \cdot (0,25 + 0,75 + n_C)$$

$$n_C = 0,25 \cdot (1 + n_C)$$

$$n_C = 0,25 + 0,25n_C$$

$$n_C - 0,25n_C = 0,25$$

$$0,75n_C = 0,25 \therefore n_C = \frac{0,25}{0,75} = \frac{1}{3} \text{ mol}$$

b) Com base na equação de combustão e no número de mols calculado, podemos calcular o calor molar de combustão para o reagente C.

$$n_C \Delta H_C = -264$$

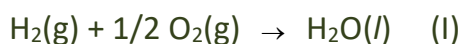
$$\frac{1}{3} \Delta H_C = -264$$

$$\therefore \Delta H_C = -264 \cdot 3 = -792 \text{ kJ/mol}$$

**Gabarito: A = 0,25 mol; B = 0,75 mol; C = 0,25 mol;  $\Delta H = -792$  kJ/mol**

#### 14. (IME – 2019 – 1ª Fase)

Considere as reações abaixo:



Assinale a alternativa correta.





- a) O decréscimo de entropia é menor na reação (I) do que na reação (II).
- b) O acréscimo de entropia na reação (I) é maior do que na reação (II).
- c) O decréscimo de entropia é menor na reação (II) do que na reação (I).
- d) O acréscimo de entropia na reação (II) é maior do que na reação (I).
- e) A variação de entropia é igual em ambas as reações.

### Comentários

A questão fala sobre entropia. É importante lembrar que a entropia depende fundamental do número de mols de gás.

Na reação (I), tem-se:

$$\Delta n_{gás} = 0 - 1,5 = -1,5$$

Na reação (II), tem-se:

$$\Delta n_{gás} = 1 - 1,5 = -0,5$$

Sendo assim, em ambas as reações, verifica-se decréscimo de entropia, sendo que é mais acentuado na reação (I) e menor na reação (II).

### Gabarito: C

---

#### 15. (IME – 2016 – 1ª Fase)

Um sistema A transfere, naturalmente, uma determinada quantidade de energia, na forma de calor, para um sistema B, que envolve totalmente A. Assinale a única alternativa correta.

- a) A entropia do Universo decrescerá.
- b) A entropia do sistema A crescerá.
- c) O aumento da entropia do sistema B será maior do que o decréscimo da entropia do sistema A.
- d) O aumento da entropia do sistema B será menor do que o decréscimo da entropia do sistema A.
- e) O aumento da entropia do sistema B será necessariamente igual ao decréscimo da entropia do sistema A.

### Comentários

O processo é espontâneo, portanto, implica aumento na entropia do Universo. Logo, a letra A está errada.



Como o sistema A está perdendo energia, é provável que ele perca entropia. Logo, a letra B está errada.

Por fim, vamos analisar a variação de entropia do Universo verificada no processo, que poderia ser descrita como a soma das entropias dos dois sistemas.

$$\Delta S_{UNIV} = \Delta S_A + \Delta S_B$$

Como a entropia do Universo aumenta, o aumento de entropia do sistema B deve ser maior que o decréscimo de entropia do sistema A, como preconiza a letra C, que é o nosso gabarito.

**Gabarito: C**

---

### 16. (TFC – Inédita)

A toda reação química corresponde uma variação de energia interna,  $\Delta U$ , e uma variação de entalpia,  $\Delta H$ . Explique em que condições  $\Delta U$  tem valor igual ao de  $\Delta H$ .

#### Comentários

As reações somente envolvem significativas variações de volume e, portanto, trabalho considerável quando envolvem variação no número de mols de gás.

Portanto, nas reações que envolvem somente sólidos e líquidos ou nas reações em que o número de mols de gás se mantém inalterado, não há diferenças entre as duas grandezas.

**Gabarito: discursiva**

---

### 17. (USNCO – 2019 – Part I)

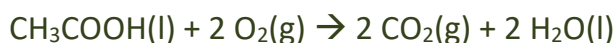
Qual é o  $\Delta H^\circ_{\text{reação}}$  para a fermentação da glicose, como mostrado abaixo?



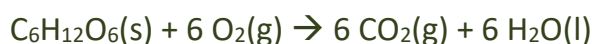
$$\Delta H^\circ_{\text{reação}}?$$



$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = -492,6 \text{ KJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = -874,2 \text{ KJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = -2805,0 \text{ KJ mol}^{-1}$$

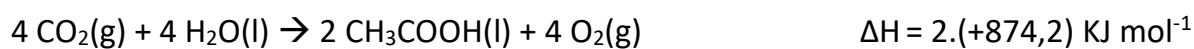
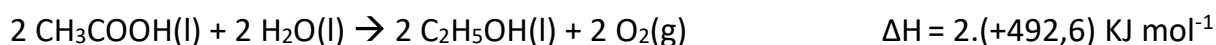
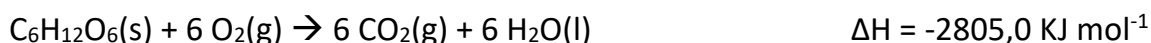


- (A)  $-71,4 \text{ KJ mol}^{-1}$
- (B)  $-945,6 \text{ KJ mol}^{-1}$
- (C)  $-1438,2 \text{ KJ mol}^{-1}$
- (D)  $-5528,7 \text{ KJ mol}^{-1}$

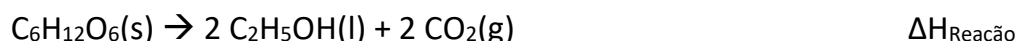
**Comentários:**

Trata-se de uma questão de Lei de Hess. Devemos combinar as equações químicas fornecidas de modo a obter a equação geral procurada na questão.

Vamos manipular equações, não esquecendo de inverter o sinal do valor da variação de entalpia quando invertemos as reações.



Somando as equações acima, obtemos a reação global:



Somando então todos os valores de  $\Delta H$  indicados, temos:

$$\Delta H_{\text{Reação}} = -2805,0 + 2 \cdot 492,6 + 2 \cdot 874,2 = -71,4 \text{ KJ mol}^{-1}.$$

**Gabarito: A**

**18. (ITA – 2011)**

Em um frasco de vidro, uma certa quantidade de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$  é adicionada uma quantidade, em excesso, de  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ , ambos pulverizados. Quando os dois reagentes são misturados, observa-se a ocorrência de uma reação química. Imediatamente após a reação, o frasco é colocado sobre um bloco de madeira umedecido, permanecendo aderido a ele por um certo período de tempo.



Escreva a equação química balanceada que representa a reação observada. Explique por que o frasco ficou aderido ao bloco de madeira, sabendo que o processo de dissolução em água no  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  é endotérmico.

### Comentários

O cozimento dos alimentos envolve reações químicas que absorvem bastante energia. Como o processo ocorre a pressão constante, a energia cedida ao sistema é uma medida da entalpia que nele é consumida.

As letras B e C estão erradas, porque não ocorre variação de temperatura, portanto, não se pode falar em capacidade térmica nem em calor específico. Como também não ocorre mudança de estado, não se pode falar em calor latente.

O erro da letra E é mais sutil, porque a energia interna é o calor absorvida na condição de volume constante.

**Gabarito: A**

### 19. (ITA – 2019 – 2ª fase)

Considere as variações de entalpia de processo abaixo tabeladas.

Processo	$\Delta H \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
Ionização do $\text{Na}^0$	495,8
Energia de Ligação Cl-Cl	242,6
Entalpia de Vaporização do $\text{Na}^0$	97,4
Afinidade Eletrônica do Cl	-349
Entalpia de rede do $\text{NaCl}$	-787

a) Esboce o diagrama de Born-Haber para a formação do  $\text{NaCl}(\text{s})$  a partir do  $\text{Na}^0(\text{s})$  e do  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$  e calcule a variação de entalpia de formação do  $\text{NaCl}(\text{s})$ .

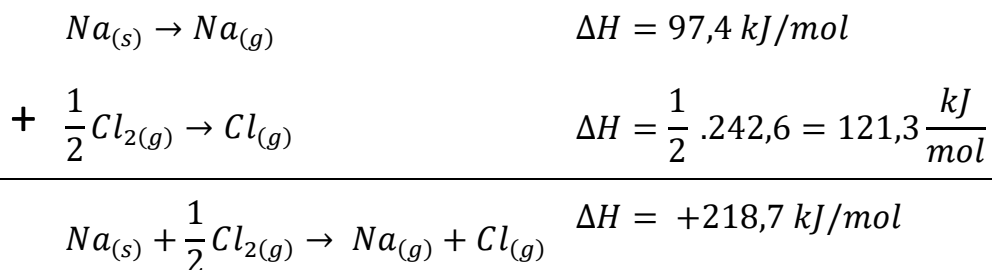
b) Sabe-se que o valor absoluto (em módulo) da entalpia de rede do  $\text{CaO}(\text{s})$  é maior do que a do  $\text{NaCl}(\text{s})$ . Explique por quê.

### Comentários

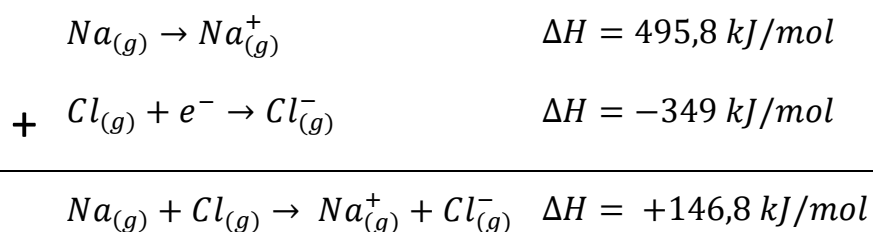
a) Para esboçar o Ciclo de Born-Haber referente a esse processo, convém dividi-lo em etapas.



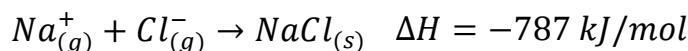
Na primeira etapa, consideraremos a vaporização do sódio metálico e a quebra da ligação do cloro.



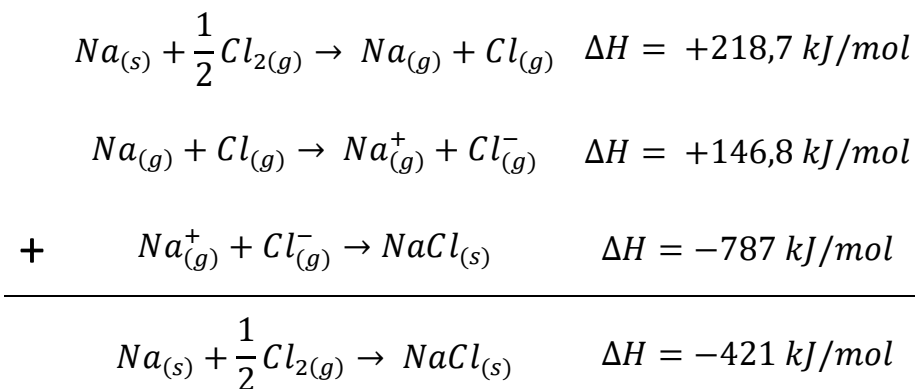
Na segunda etapa, consideraremos a energia de ionização do sódio e a afinidade eletrônica do cloro.



Por fim, na terceira etapa, consideraremos a formação da entalpia de rede do cristal.



A variação total de energia do processo é a soma das três etapas.



Agora, vamos esboçar o Ciclo de Born-Haber associado ao processo.



- b) A energia envolvida na atração de duas partículas carregadas depende de suas cargas e da distância entre elas. Como o cristal de CaO é formado por cargas +2 e -2, que são maiores que as cargas do cristal de NaCl, é esperado que a sua energia de rede seja realmente superior à do cloreto de sódio.

**Gabarito: discursiva**

---

### 20. (ITA-2008)

Assinale a opção ERRADA que apresenta (em kJ/mol) a entalpia padrão de formação ( $\Delta H_f$ ) da substância a 25°C.

- a)  $\Delta H_f (\text{H}_2(\text{g})) = 0$
- b)  $\Delta H_f (\text{F}_2(\text{g})) = 0$
- c)  $\Delta H_f (\text{N}_2(\text{g})) = 0$
- d)  $\Delta H_f (\text{Br}_2(\text{g})) = 0$
- e)  $\Delta H_f (\text{Cl}_2(\text{g})) = 0$

### Comentários

Devemos nos lembrar que substâncias simples no estado padrão na variedade alotrópica mais estável apresentam entalpia nula.

Todas as substâncias apresentadas são simples e estão na variedade alotrópica mais estável. Precisamos analisar somente o estado padrão a 25 °C e 1 atm.

Devemos nos lembrar que os únicos elementos líquidos da Tabela Periódica nas CNTP são: o bromo, o mercúrio e o frâncio.

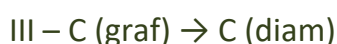
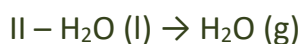
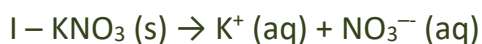
Sendo assim, o bromo gasoso não apresenta entalpia de formação nula, pois o estado padrão do bromo é o líquido.

**Gabarito: D**

---

### 21. (ITA – 2008)

Considere que os quatro processos químicos, descritos a seguir nos itens I a IV, são realizados isobárica e isotermicamente:



Qual das opções abaixo contém os processos químicos cuja variação de energia interna é nula?

- a) Apenas I e II
- b) Apenas I, II e III
- c) Apenas II e III
- d) Apenas III e IV
- e) Nenhum processo

### Comentários

O cozimento dos alimentos envolve reações químicas que absorvem bastante energia. Como o processo ocorre a pressão constante, a energia cedida ao sistema é uma medida da entalpia que nele é consumida.

As letras B e C estão erradas, porque não ocorre variação de temperatura, portanto, não se pode falar em capacidade térmica nem em calor específico. Como também não ocorre mudança de estado, não se pode falar em calor latente.

O erro da letra E é mais sutil, porque a energia interna é o calor absorvida na condição de volume constante.

### Gabarito: A

---

#### 22. (ITA – 2018)

O perclorato de amônio (PA) é um dos componentes mais utilizados em propelentes de foguetes. Para aperfeiçoar seu desempenho, hidrogênio pode ser utilizado como aditivo. Considere dadas as entalpias de combustão destas espécies:  $\Delta H_{c,PA} = -189$  kJ/mol e  $\Delta H_{c,H_2} = -286$  kJ/mol..

Com base nessas informações, assinale a opção que apresenta a equação linear da variação da entalpia de combustão da mistura de PA com H<sub>2</sub> em função da quantidade de H<sub>2</sub>.

- a)  $y = -0,48x + 189$
- b)  $y = -0,48x - 189$
- c)  $y = -0,48x + 208$
- d)  $y = -0,97x - 189$
- e)  $y = -0,97x - 208$

### Comentários



O enunciado não foi muito claro, pois deveria ter dito que  $x$  é a fração molar (em percentual) de hidrogênio na mistura.

O que a questão deseja é obter o calor de combustão da mistura ( $y$ ) como uma função linear da fração molar de hidrogênio ( $x$ ), em que os coeficientes  $A$  e  $B$  devem ser determinados.

$$y = Ax + B$$

Quando  $x = 0$ , o calor de combustão da mistura deve ser igual ao próprio calor de combustão do perclorato de amônio puro, que foi fornecido no enunciado.

$$y = A \cdot 0 + B = B = -189 \therefore B = -189$$

Quando  $x = 100$ , ou seja o hidrogênio ocupa 100% da amostra, o calor de combustão da mistura deve ser igual ao próprio calor de combustão do hidrogênio.

$$y = Ax + B$$

$$y(100) = -286$$

$$A \cdot 100 - 189 = -286$$

$$\therefore 100 \cdot A = -286 + 189 = -97$$

$$\therefore A = -\frac{97}{100} = -0,97$$

Sendo assim, a equação linear pedida é:

$$y = -0,97x - 189$$

## Gabarito: D

### 23. (ITA – 2017)

Em relação às funções termodinâmicas de estado de um sistema, assinale a proposição ERRADA.

- a) A variação de energia interna é nula na expansão de  $n$  mols de um gás ideal a temperatura constante.
- b) A variação de energia interna é maior do que zero em um processo endotérmico a volume constante.
- c) A variação de entalpia é nula em um processo de várias etapas em que os estados inicial e final são os mesmos.
- d) A variação de entropia é maior do que zero em um processo endotérmico a pressão constante.
- e) A variação de entropia é nula quando  $n$  mols de um gás ideal sofrem expansão livre contra pressão externa nula.





## Comentários

Vamos analisar cada uma das afirmações:

a) A energia interna de um gás ideal só depende da temperatura. Portanto, se não houve variação de temperatura, não houve variação na energia interna. Afirmação correta.

b) Como o processo acontece a volume constante, o calor absorvido é igual à variação de energia interna. Portanto, podemos dizer sim que  $Q = \Delta U$ . Como  $Q > 0$ , temos que  $\Delta U > 0$ . Afirmação correta.

c) Como a entalpia é uma função de estado, a sua variação pode ser medida simples como a diferença entre o estado final e o inicial. Como eles são idênticos, de fato, não há variação de entalpia. Afirmação correta.

d) Da Equação da Energia Livre de Gibbs, temos:

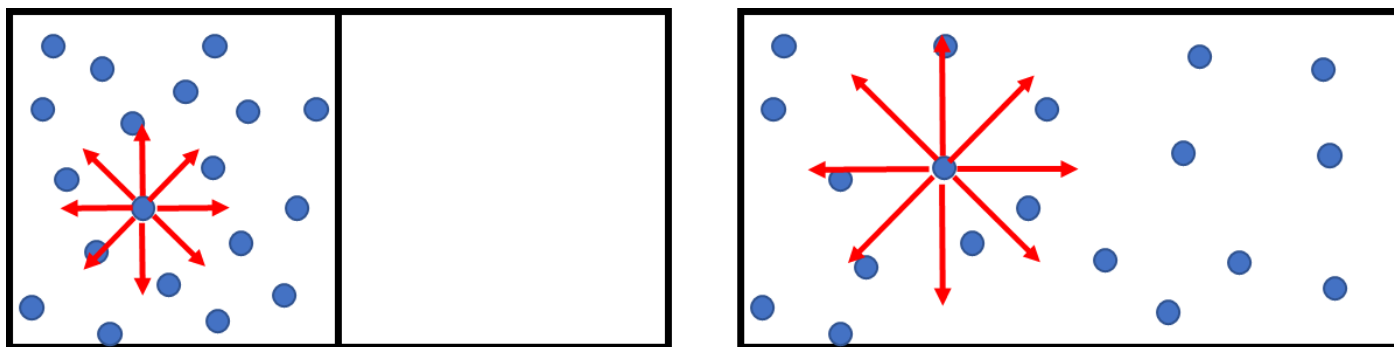
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$\therefore \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

Considerando que o processo é endotérmico, portanto,  $\Delta H > 0$ , se o processo for espontâneo ou, no mínimo, reversível, temos que  $\Delta G \leq 0$ , portanto:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} > 0$$

Logo, de fato, há aumento na entropia do sistema. Afirmação correta.

e) Na expansão livre, as moléculas de gás ganham maior espaço para a movimentação, portanto, há um aumento no número de microestados. Logo, há também aumento na entropia. Afirmação errada.



Gabarito: E

24. (ITA – 2018)

Um recipiente de paredes adiabáticas e de volume constante contém duas amostras de água pura separadas por uma parede também adiabática e de volume desprezível. Uma das amostras consiste em 54 g de água a 25 °C e, a outra, em 126 g a 75 °C. Considere que a parede que separa as amostras é retirada e que as amostras de água se misturam até atingir o equilíbrio. Sobre esse processo, são feitas as seguintes afirmações:

- I – A temperatura da mistura no equilíbrio é de 323 K.
- II – A variação de entalpia no processo é nula.
- III – A variação de energia interna no processo é nula.
- IV – A variação de entropia no processo é nula.

Assinale a opção que apresenta a(s) afirmação(ões) CORRETA(S) sobre a mistura das amostras de água.

- a) Apenas I.
- b) Apenas I e II.
- c) Apenas II e III.
- d) Apenas III e IV.
- e) Apenas IV.

### Comentários

Como o recipiente tem paredes adiabáticas, o calor trocado com o meio externo é nulo. OU seja, tem-se  $Q = 0$ .

Isso significa que todo o calor perdido pela amostra de água mais quente é absorvido pela amostra mais fria, até que elas atinjam o equilíbrio térmico. Seja  $T$  a temperatura final do sistema.

O calor recebido pela amostra mais fria é dado por:

$$Q_1 = m_1 c (T - T_1) = 54 \cdot c (T - 25)$$

O calor perdido pela amostra mais quente é dado por:

$$Q_2 = m_2 c (T_2 - T) = 126 \cdot c \cdot (75 - T)$$

Como o recipiente é adiabático, o calor

$$Q_1 = Q_2$$
$$54 \cdot c \cdot (T - 25) = 126 \cdot c \cdot (75 - T)$$

Simplificando por 9, temos:

$$6 \cdot (T - 25) = 14 \cdot (75 - T)$$



Simplificando por 2:

$$3.(T - 25) = 7.(75 - T)$$

$$3T - 75 = 525 - 7T$$

$$3T + 7T = 525 + 75$$

$$10T = 600 \therefore T = \frac{600}{10} = 60 \text{ } ^\circ\text{C}$$

A temperatura em Kelvin pode ser obtida somando 273:

$$T = 60 + 273 = 333 \text{ K}$$

Portanto, a afirmação I está errada.

Como o processo envolve apenas líquidos, a variação de energia interna é aproximadamente igual à entalpia e ambas são iguais ao calor trocado com o meio.

$$Q = \Delta H = \Delta U = 0$$

Logo, as afirmações II e III estão corretas.

O processo aconteceu com aumento de entropia, porque houve distribuição mais igualitária da energia térmica presente nas partículas. Logo, a afirmação IV está errada.

**Gabarito: C**

---

### 25. (IME – 2018 – 1ª Fase)

Considere as seguintes afirmativas:

- I. Uma reação química a temperatura e pressão constantes será espontânea se a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) for menor que zero.
- II. Em um sistema reacional onde a única forma de trabalho observável é o trabalho de expansão, a variação da entalpia ( $\Delta H$ ) é igual à quantidade de calor liberada ou absorvida pela reação, a pressão constante.
- III. Para uma substância simples que admite mais de uma forma alotrópica, não há variação de entalpia na conversão de uma forma em outra.

São corretas:

- a) Somente I.
- b) Somente II.



- c) Somente III.
- d) I e II.
- e) I e III.

### Comentários

Vamos analisar cada uma das afirmações:

I – Perfeito. A Energia Livre de Gibbs é o fator que determina a espontaneidade de uma reação química. Quando  $\Delta G < 0$ , a reação será espontânea.

II – Perfeito. Nos processos a pressão constante, a variação de entalpia é igual ao calor liberado ou absorvido pelo sistema.

III – Como as formas alotrópicas são diferentes, elas terão energias diferentes, portanto, haverá sim variação de entalpia na conversão entre elas. Afirmação errada.

### Gabarito: D

---

#### 26. (IME – 2016 – 1ª Fase)

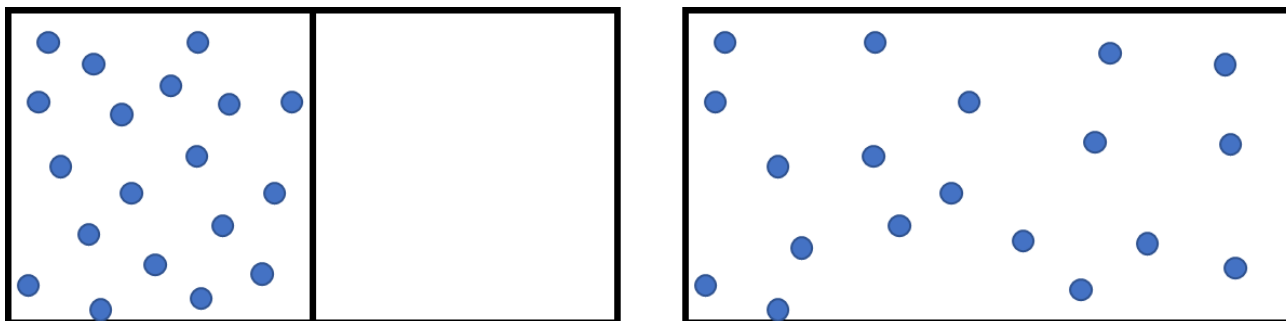
Um sistema é composto por dois balões idênticos resistentes, porém não inquebráveis, A e B, os quais estão conectados por meio de um tubo, também resistente, no qual se encontra uma válvula, tipo torneira. Este sistema encontra-se perfeitamente isolado termicamente do universo. Inicialmente as condições do sistema são as seguintes: temperatura constante; a válvula encontra-se fechada; o balão A contém um mol de um gás ideal monoatômico; e o balão B encontra-se perfeitamente evacuado. No tempo  $t = 0$ , a torneira é aberta repentinamente, permitindo que o gás ideal se expanda em direção ao balão B por um orifício pequeno. Indique qual das alternativas abaixo é a correta.

- a) O balão B quebrar-se-á devido ao impacto do gás ideal, liberado bruscamente, contra sua parede.
- b) O trabalho gerado pela expansão do gás aquecerá o sistema.
- c) O gás em expansão absorverá calor da vizinhança fazendo o sistema se resfriar.
- d) O valor da variação da energia interna  $\Delta U$  da expansão será igual a zero.
- e) Na expansão, a variação da energia interna  $\Delta U$  do sistema será menor que zero.

### Comentários

Quando aberta a torneira, o gás fará uma expansão contra o vácuo.





Como o recipiente B está evacuado, não existe nenhuma pressão resistindo à expansão do gás. Logo, não há trabalho de expansão. Portanto, a letra B está errada.

Como o sistema está isolado termicamente do Universo, não há trocas de calor, portanto, a letra C está errada.

Da Primeira Lei da Termodinâmica, temos que:

$$Q = \Delta U + w$$

Já vimos que não há calor nem trabalho envolvidos, portanto, podemos concluir que a variação de energia interna no processo é nula.

$$0 = \Delta U + 0 \therefore \Delta U = 0$$

Portanto, a letra D está correta. E a letra E está errada, já que presume que há variação negativa de energia interna.

Por fim, não podemos garantir que o balão B se quebrará. Não há garantias sobre se a pressão exercida pelo gás sobre ele será suficiente para rompê-lo. Logo, a letra A está errada.

**Gabarito: D**

### 27. (IME – 2015 – 1ª Fase)

Uma certa reação química a pressão e temperatura constantes apresenta uma pequena variação da Energia Livre ( $\Delta G$ ), de valor próximo de zero, uma variação positiva da entropia e ( $\Delta S$ ) uma variação negativa da entalpia ( $\Delta H$ ). Considerando-se apenas estes dados, pode-se afirmar que a reação

- a) é espontânea, a temperatura é aproximadamente igual  $\Delta G/\Delta H$  e ela nunca atinge o equilíbrio.
- b) não é espontânea, a temperatura é aproximadamente igual  $\Delta H/\Delta S$  e não há variação na composição do meio reacional.
- c) não é espontânea, a temperatura é aproximadamente igual  $\Delta G/\Delta H$  e há uma pequena variação na composição do meio reacional.
- d) é espontânea, a temperatura é aproximadamente igual  $\Delta H/\Delta S$  e há variação na composição do meio reacional.

e) é espontânea, a temperatura é aproximadamente igual  $\Delta G/\Delta H$  e o equilíbrio é atingido.

### Comentários

Considerando a expressão da Energia Livre de Gibbs.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Como  $\Delta H < 0$  e  $T\Delta S > 0$ , temos que os dois termos contribuem para que a reação seja espontânea. Portanto, ela será espontânea a qualquer temperatura, considerando as concentrações padrão.

Como a reação é espontânea, as letras B e C estão erradas.

É um excesso dizer que o equilíbrio nunca é atingido. Na verdade, o equilíbrio nunca é atingido nas concentrações padrão. Porém, à medida que a reação ocorre, ela tenderá ao equilíbrio, porque todas as reações em sistema fechado tendem ao equilíbrio. Portanto, a letra A está errada.

Como o enunciado forneceu que  $\Delta G \cong 0$ , podemos calcular a temperatura.

$$0 = \Delta H - T\Delta S \therefore \Delta H = T\Delta S \therefore T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Encontramos o gabarito. Porém, é interessante observar que tal temperatura calculada é negativa, porque é a razão de um número negativo por um positivo. Portanto, seria impossível de ser atingida, logo, a situação descrita no enunciado é impossível.

### Gabarito: D

---

#### 28. (IME – 2014)

A variação de entropia de um sistema fechado constituído por um gás ideal, quando sofre uma transformação, pode ser calculada pela expressão genérica:

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

em que os subscritos 1 e 2 representam dois estados quaisquer. Assinale a única afirmativa correta.

a) Se o estado inicial 1 é diferente do estado final 2, a variação da entropia do gás ideal não depende da quantidade de gás presente no sistema.



- b) Se a mudança de estado é isotérmica, a variação da entropia é dada por  $\Delta S = -nc_p \ln \frac{P_2}{P_1}$
- c) Se o sistema realiza um processo cíclico, a variação de entropia é positiva.
- d) Se a mudança de estado é isobárica, a variação de entropia é dada por  $\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
- e) Se a mudança de estado é isocórica, a variação da entropia do sistema é nula.

### Comentários

Vamos analisar as afirmações citadas.

- a) A variação de entropia é sim dependente da quantidade de gás presente no sistema. O parâmetro  $n$  está bem presente na equação. Afirmação errada.
- b) Para uma transformação isotérmica, temos  $T_2/T_1 = 1$ , portanto, o logaritmo natural se anula, restando apenas o segundo termo.

$$\Delta S = -nR \cdot \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right)$$

Afirmação errada, pois o enunciado trocou o  $R$  por  $c_p$ .

- c) A entropia é uma função de estado, portanto, em um processo cíclico, a variação de entropia é nula. Afirmação errada.
- d) Em uma mudança de estado isobárica, o segundo termo se anula, pois  $P_2/P_1 = 1$ , logo o logaritmo natural é igual a 0.

$$\Delta S = nc_p \cdot \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - nR \cdot \ln(1) = nc_p \cdot \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

Afirmação correta.

- e) Uma mudança de estado isocórica pode envolver variação da temperatura ou da pressão. Ambas as variações provocam alterações na entropia. Afirmação errada.

### Gabarito: D

#### 29. (ITA – 2016)

Considere a expansão de um gás ideal inicialmente contido em um recipiente de 1 L sob pressão de 10 atm. O processo de expansão pode ser realizado de duas maneiras diferentes, ambas a temperatura constante:

- I. Expansão em uma etapa, contra a pressão externa constante de 1 atm, levando o volume final do recipiente a 10 L.



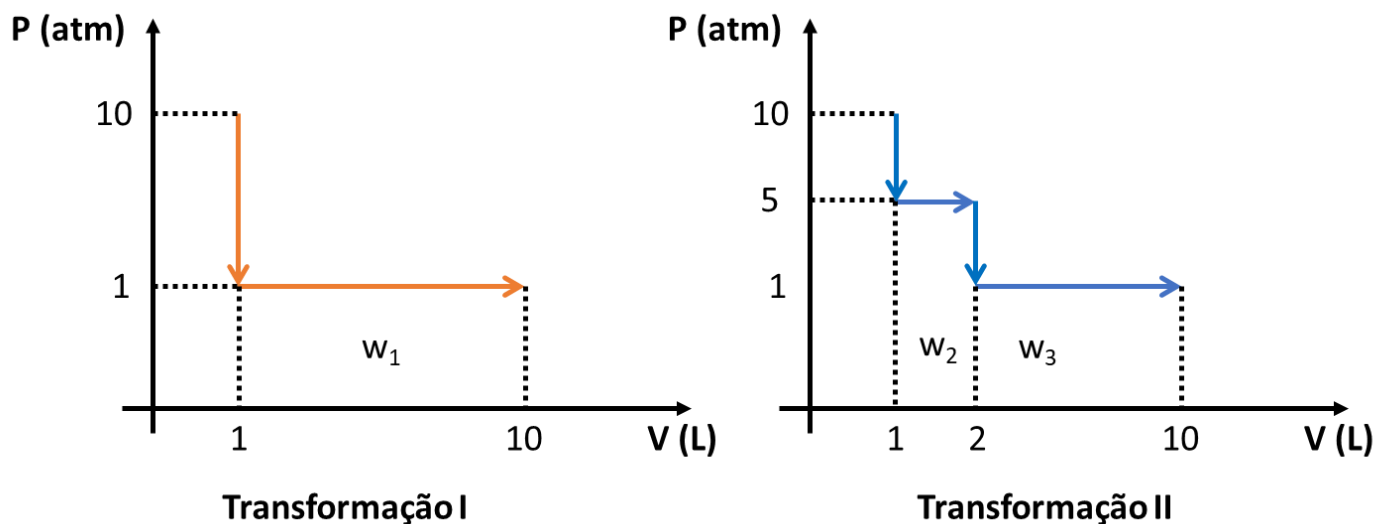
II. Expansão em duas etapas: na primeira, o gás expande contra a pressão externa constante de 5 atm até atingir um volume de 2 L; na segunda etapa, o gás expande contra uma pressão constante de 1 atm atingindo o volume final de 10 L.

Com base nestas informações, assinale a proposição CORRETA.

- a) O trabalho realizado pelo gás é igual nos dois processos de expansão.
- b) O trabalho realizado no primeiro processo é metade do trabalho realizado no segundo processo.
- c) A variação da energia interna do gás é igual em ambos os processos.
- d) A variação da energia interna do gás no primeiro processo é metade da do segundo processo.
- e) O calor trocado pelo gás é igual em ambos os processos.

### Comentários

- a) O trabalho não é uma função de estado. Ele depende dos estados intermediários da transformação, pois é calculada pela área abaixo do gráfico.



Como as áreas debaixo do diagrama P x V nas duas transformações são diferentes, o trabalho é diferente.

- b) Podemos calcular os trabalhos pela expressão do trabalho da isobárica.

Para a transformação I, temos:

$$w_I = w_1 = P\Delta V = 1 \cdot (10 - 1) = 1 \cdot 9 = 9 \text{ atm} \cdot \text{L}$$

Para a transformação II, temos:





$$w_{II} = w_1 + w_2 = 5 \cdot (2 - 1) + 1 \cdot (10 - 2) = 5.1 + 1.8 = 13 \text{ atm.L}$$

Sendo assim, o trabalho na primeira transformação não é igual à metade da segunda. Afirmação errada.

- c) Como a energia interna é uma função de estado, ela só depende do estado final e do estado inicial. Como ambas as transformações envolvem o mesmo estado final e o mesmo estado inicial, de fato, a variação de energia interna é igual em ambos os processos. Afirmação correta.
- d) A variação de energia interna é igual nos dois processos, porque ela é uma função de estado. Afirmação errada.
- e) O calor não é uma função de estado. Pela Primeira Lei da Termodinâmica, podemos escrever que:

$$Q = \Delta U + w$$

Entre o processo I e o II, o  $\Delta U$  é igual, porém, o trabalho é diferente. Logo, o calor trocado na transformação I será diferente do calor trocado na transformação II. Afirmação errada.

**Gabarito: C**

### 30. (ITA – 2011)

São descritos abaixo dois experimentos, I e II, nos quais há sublimação completa de uma mesma quantidade de dióxido de carbono no estado sólido a 25 °C:

- I. O processo é realizado em um recipiente hermeticamente fechado, de paredes rígidas e indeformáveis.
- II. O processo é realizado em cilindro provido de um pistão, cuja massa é desprezível e se desloca sem atrito.

A respeito da variação da energia interna do sistema ( $\Delta U$ ), calor ( $q$ ) e trabalho ( $w$ ), nos experimentos I e II, assinale a opção que contém a afirmação ERRADA.

- a)  $q_I > 0$
- b)  $|w_{II}| > |w_I|$
- c)  $\Delta U_I > \Delta U_{II}$
- d)  $|w_{II}| \neq 0$
- e)  $\Delta U_{II} = q_{II}$



## Comentários

O processo I acontece a volume constante, enquanto que o processo II acontece a pressão constante. Com base nisso, vamos analisar as afirmativas.

- O processo de sublimação é endotérmico, porque o estado gasoso tem maior energia do que o estado sólido. Logo,  $q_1 > 0$ . Afirmativa correta.
- Em II, existe trabalho de expansão, enquanto que, em I, não existe, porque o volume é constante. Afirmativa correta.
- A variação de energia interna em II pode ser calculada como:

$$Q_{II} = \Delta U_{II} + w_{II} \therefore \Delta U_{II} = Q_{II} - w_{II}$$

O processo I ocorre a volume constante, portanto, o calor absorvido é igual à variação de energia interna no processo.

$$Q_I = \Delta U_I$$

Os calores absorvidos são iguais, tendo em vista que é a mesma massa sublimando na mesma temperatura.

$$\therefore Q_I = Q_{II} = \Delta U_I$$

Substituindo na expressão do  $\Delta U_{II}$ .

$$\Delta U_{II} = \Delta U_I - w_{II}$$

Como o trabalho é de expansão, ele é positivo, logo.

$$\therefore \Delta U_{II} < \Delta U_I$$

Afirmativa correta.

- Em II, ocorre trabalho de expansão. Afirmativa correta.
- O processo II ocorre a pressão constante, portanto, o calor absorvido é igual à variação de entalpia, não à variação de energia interna. Afirmativa errada.

## Gabarito: E

### 31. (ITA – 2014)

Considere três cubos maciços de 2 cm de aresta, constituídos, respectivamente, de Cr, Ni e Ti puros. Os três cubos são aquecidos até 80 °C e cada cubo é introduzido em um béquer contendo 50 g de água a 10 °C. Com base nas informações constantes da tabela abaixo, assinale a opção que apresenta a relação CORRETA entre as temperaturas dos cubos, quando o conteúdo de cada béquer atingir o equilíbrio térmico.



Substância	Massa específica ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Calor específico ( $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
H <sub>2</sub> O	1,00	4,18
Ti	4,54	0,52
Cr	7,18	0,45
Ni	8,90	0,44

- a)  $T_{\text{Cr}} > T_{\text{Ni}} > T_{\text{Ti}}$
- b)  $T_{\text{Ni}} = T_{\text{Ti}} > T_{\text{Cr}}$
- c)  $T_{\text{Ni}} > T_{\text{Cr}} > T_{\text{Ti}}$
- d)  $T_{\text{Ti}} > T_{\text{Cr}} > T_{\text{Ni}}$
- e)  $T_{\text{Ti}} > T_{\text{Cr}} = T_{\text{Ni}}$

### Comentários

Essa questão está muito mais para uma questão de Física do que de Química.

Quando o cubo aquecido entra em contato com a água, a sua variação de temperatura depende da sua capacidade calorífica. Utilizando o princípio de que, no equilíbrio térmico, a temperatura do metal será igual à temperatura da água.

$$m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{metal}} \cdot \Delta T_{\text{metal}}$$
$$\therefore \Delta T_{\text{metal}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{metal}}}$$

A capacidade calorífica é igual ao produto da massa pelo calor específico, que foi fornecido no enunciado. Portanto, precisamos calcular essa propriedade física para cada uma das amostras metálicas.

O volume do cubo pode ser calculado pela expressão conhecida da Geometria.

$$V = a^3 = 2^3 = 8 \text{ cm}^3$$

A massa de metal pode ser calculada multiplicando-se a densidade pelo volume.

$$m_{\text{Ti}} = dV = 4,54 \cdot 8 = 36,32 \text{ g}$$

$$m_{\text{Cr}} = dV = 7,18 \cdot 8 = 57,44 \text{ g}$$

$$m_{\text{Ni}} = dV = 8,90 \cdot 8 = 71,20 \text{ g}$$

De posse das massas, basta multiplicar pelo calor específico para chegar à capacidade calorífica.

$$C_{\text{Ti}} = m_{\text{Ti}} \cdot c_{\text{Ti}} = 36,32 \cdot 0,52 = 18,89 \text{ J/K}$$

$$C_{\text{Cr}} = m_{\text{Cr}} \cdot c_{\text{Cr}} = 57,44 \cdot 0,45 = 25,85 \text{ J/K}$$



$$C_{Ni} = m_{ni} \cdot c_{Ni} = 71,20 \cdot 0,44 = 31,33 \text{ J/K}$$

Como o titânio possui menor capacidade calorífica, esse metal sofrerá maior variação de temperatura ao ser colocado na água. Portanto, o titânio é o metal que mais se resfriará. Analogamente, o níquel, por possuir maior capacidade calorífica, será o metal que menos se resfriará. Portanto, podemos concluir que:

$$T_{Ni} > T_{Cr} > T_{Ti}$$

### Gabarito: C

---

### 32. (ITA – 2016)

Considere as entalpias padrão de formação dos seguintes compostos:

	CH <sub>4</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)
$\Delta H_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-74,81	zero	-393,51	-285,83

Sabendo que a capacidade calorífica da água, à pressão constante, vale  $75,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  e que sua entalpia de vaporização é igual a  $40,66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , assinale a alternativa que melhor corresponda ao número de mols de metano necessários para vaporizar 1 L de água pura, cuja temperatura inicial é  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , ao nível do mar.

- a) 1,0
- b) 2,0
- c) 2,9
- d) 3,8
- e) 4,7

### Comentários

Primeiramente, precisamos calcular o calor necessário para vaporizar 1 litro de água pura. Vale lembrar que essa vaporização acontece em duas etapas:

- É necessário aquecer a água de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , que é a temperatura de ebulição. Essa etapa requer calor sensível;
- A vaporização propriamente dita, que consome o calor latente.



O calor sensível envolvido pode ser calculado pela seguinte expressão, que leva em conta o número de mols de água, já que foi fornecida a capacidade calorífica molar.

$$Q_S = nc \cdot \Delta T$$

O número de mols de água presentes em 1 litro pode ser calculada dividindo-se a massa de água presente (1000 g) pela massa molar.

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{1000}{2.1 + 1.16} = \frac{1000}{18}$$

Agora, podemos calcular o calor sensível necessário para o processo. É importante destacar as unidades empregadas. Em Termoquímica, é necessária muita atenção nas conversões de unidades, principalmente as de energia que, ora são usadas como kJ, ora são usadas como J

$$Q_S = nc \cdot \Delta T = \frac{1000}{18} \text{ mol} \cdot 75,9 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}} (100 - 25)^\circ\text{C} = \frac{1000}{18} \cdot 75,9 \cdot 75 \text{ J}$$

Podemos simplificar por 3, já que 75,9 e 75 são ambos divisíveis por 3.

$$Q_S = \frac{1000}{2} \cdot 25,3 \cdot 25 = 500 \cdot 25,3 \cdot 25 = 316250 \text{ J} = 316,25 \text{ kJ}$$

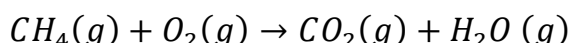
Precisamos também calcular o calor latente necessário para a vaporização da água.

$$Q_L = n \cdot L = \frac{1000}{18} \text{ mol} \cdot 40,66 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 2258,89 \text{ kJ}$$

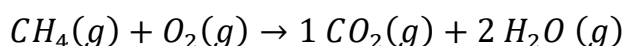
Sendo assim, o calor necessário para vaporizar 1 litro de água partindo da temperatura ambiente de 25 °C é dado pela soma do calor sensível com o calor latente.

$$Q_{H_2O} = Q_S + Q_L = 316,25 + 2258,89 = 2575,14 \text{ kJ}$$

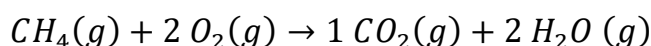
Esse calor advém da combustão do metano.



Precisamos balancear a equação fornecida. Para isso, precisamos de 1 CO<sub>2</sub> e 2 H<sub>2</sub>O nos produtos para equilibrar os carbonos e hidrogênios do reagente.



Temos, portanto, quatro mols de oxigênio nos produtos. Logo, precisamos de 2 O<sub>2</sub> nos reagentes para balancear.



Agora, podemos aplicar que o calor liberado na reação é igual à variação de entalpia, já que o processo acontece a pressão constante.

$$\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} = 2 \cdot H_{H_2O} + H_{CO_2} - (H_{CH_4} + 2 \cdot H_{O_2})$$

Basta substituir os valores fornecidos.

$$\Delta H = 2 \cdot (-285,83) + (-393,51) - (-74,81 + 2 \cdot 0)$$

$$\Delta H = -571,66 - 393,51 + 74,81 = -890,36 \text{ kJ/mol}$$



O calor total liberado na combustão do metano é igual ao número de mols queimados multiplicado pela variação de entalpia molar da reação.

$$Q_{CH_4} = n_{CH_4} \cdot \Delta H_{CH_4} = -890,36 \cdot n_{CH_4}$$

Considerando que todo o calor liberado pelo metano tenha sido absorvido pela água, podemos escrever:

$$Q_{CH_4} + Q_{H_2O} = 0$$

Substituindo os valores encontrados, temos:

$$-890,36 \cdot n_{CH_4} + 2575,14 = 0$$

$$\therefore n_{CH_4} = \frac{2575,14}{890,36} \cong 2,89 \cong 2,9$$

**Gabarito: C**

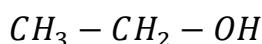
### 33. (ITA – 2013)

100 gramas de água líquida foram aquecidos utilizando o calor liberado na combustão completa de 0,25 gramas de etanol. Sabendo que a variação da temperatura da água foi de 12,5°C, assinale a alternativa que apresenta o valor CORRETO para a entalpia molar de combustão do etanol. Considere que a capacidade calorífica da água é igual a 4,18 kJ·kg<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup> e que a energia liberada na combustão do etanol foi utilizada exclusivamente no aquecimento da água.

- a) -961 kJ
- b) -5,2 kJ
- c) +4,2 kJ
- d) +5,2 kJ
- e) +961 kJ

### Comentários

A questão trata um método de determinação experimental de calores de combustão. Vale lembrar que o aluno deve saber a fórmula molecular do etanol. Será mais fácil quando você aprender Química Orgânica, pois você será de construir a estrutura.



Porém, como já fizemos várias questões com o etanol, optei por manter o enunciado original. A fórmula molecular do etanol é, portanto, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O.



O calor necessário para aquecer a água é dado pela expressão do calor sensível. O enunciado foi impreciso, pois o dado fornecido foi o calor específico em grama, não a capacidade calorífica. De qualquer forma, como foi fornecido em grama, podemos usar a expressão

$$Q_{H_2O} = m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot \Delta T = 0,14,18.12,5 = 5,225 \text{ kJ}$$

O calor liberado na combustão do etanol é igual ao produto do número de mols de etanol que foram queimados pela entalpia molar de combustão. Além disso, devemos nos lembrar que o calor liberado na combustão do etanol é igual ao calor absorvido pela água, porém, com o sinal oposto.

$$Q_{etanol} = n_{etanol} \cdot \Delta H_C \therefore \Delta H_C = \frac{Q_{etanol}}{n_{etanol}} = -\frac{5,225}{n_{etanol}}$$

O número de mols de etanol pode ser calculado pela razão entre a massa presente e a massa molar.

$$n_{etanol} = \frac{m_{etanol}}{M_{C_2H_6O}} = \frac{0,25}{2.12 + 6.1 + 1.16} = \frac{0,25}{46}$$

Substituindo na expressão da entalpia molar de combustão.

$$\therefore \Delta H_C = -\frac{5,225}{\frac{0,25}{46}} = -\frac{5,225.46}{0,25} = -961,4 \text{ kJ/mol}$$

## Gabarito: A

---

### 34. (ITA – 2013)

Assinale a opção que apresenta a afirmação CORRETA.

- a) Um paciente com calor de 42°C apresenta-se febril.
- b) A adição de energia térmica à água líquida em ebulição sob pressão ambiente causa um aumento na sua capacidade calorífica.
- c) Na temperatura de -4°C e pressão ambiente, 5g de água no estado líquido contêm uma quantidade de energia maior do que a de 5g de água no estado sólido.
- d) A quantidade de energia necessária para aquecer 5g de água de 20°C até 25°C é igual àquela necessária para aquecer 25g de água no mesmo intervalo de temperatura e pressão ambiente.
- e) Sob pressão ambiente, a quantidade de energia necessária para aquecer massas iguais de alumínio (calor específico  $0,89\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) e de ferro (calor específico  $0,45\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), respectivamente, de um mesmo incremento de temperatura,  $\Delta T$ , é aproximadamente igual.



## Comentários

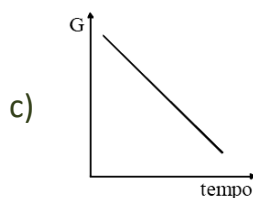
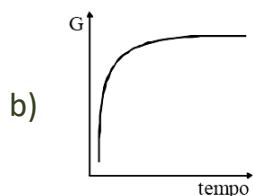
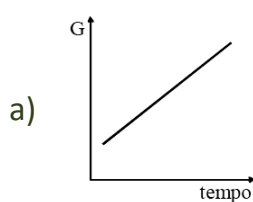
Primeiramente, precisamos calcular o calor necessário para vaporizar 1 litro de água pura. Vale lembrar que essa vaporização acontece em duas etapas:

- O paciente não apresenta o calor de 42 °C, mas sim a temperatura. Afirmação errada.
- A adição de energia térmica provoca um aumento de temperatura, não de capacidade calorífica. Afirmação errada.
- O líquido sempre apresenta maior liberdade de movimentação das moléculas e, portanto, maior quantidade de energia do que o respectivo sólido. Afirmação correta.
- A quantidade de energia é uma grande intensiva, portanto, depende da quantidade de matéria. Quanto mais água, mais energia será gasta para aquecê-la. Afirmação errada.
- Como o calor específico do alumínio é maior que o ferro, o alumínio precisará de mais energia que o ferro para ser aquecido.

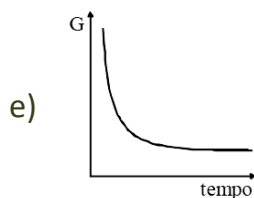
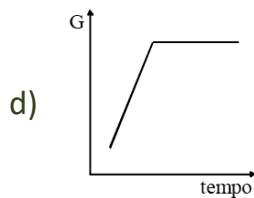
## Gabarito: C

### 35. (ITA – 2015)

Considere a reação química hipotética realizada em sistema fechado a pressão e temperatura constantes representada pela equação  $X+Y \rightleftharpoons W+Z$ . Supondo que no início da reação haja apenas os reagentes X e Y, e considerando um intervalo de tempo que se estende de  $t = 0$  até um instante  $t$  após o equilíbrio ter sido atingido, assinale a opção que apresenta a variação da energia livre de Gibbs.



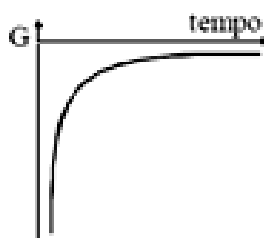




### Comentários

Considerando o processo espontâneo, inicialmente, tem-se  $\Delta G < 0$ . À medida que a reação prossegue, a variação de Energia Livre de Gibbs se torna menos negativa e se aproxima de zero.

Na verdade, o  $\Delta G$  começa em um valor negativo e vai aumentando até chegar em  $\Delta G = 0$ , que é o momento em que a reação atinge o equilíbrio.



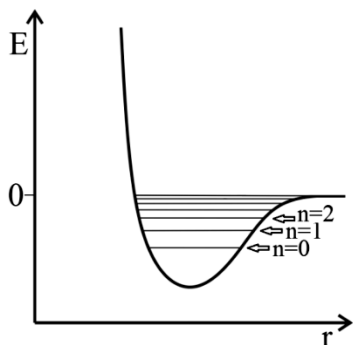
Sendo assim, a meu ver, a questão deveria ter sido anulada. Infelizmente, o ITA optou pelo gabarito letra E.

Note que a letra E supõe que o processo inicialmente não é espontâneo. Nesse caso, até poderíamos ter o gráfico mostrado, desde que a reação acontecesse no sentido inverso. Porém, tal situação é impossível, tendo em vista que os produtos W e Z não estão inicialmente presentes.

**Gabarito: E**

### 36. (ITA – 2015)

Para uma molécula diatômica, a energia potencial em função da distância internuclear é representada pela figura ao lado. As linhas horizontais representam os níveis de energia vibracional quanticamente permitidos para uma molécula diatômica. Uma amostra contendo um mol de moléculas diatômicas idênticas, na forma de um sólido cristalino, pode ser modelada como um conjunto de osciladores para os quais a energia potencial também pode ser representada qualitativamente pela figura. Em relação a este sólido cristalino, são feitas as seguintes proposições:



- I. À temperatura de 0 K, a maioria dos osciladores estará no estado vibracional fundamental, cujo número quântico vibracional,  $n$ , é igual a zero.
- II. À temperatura de 0 K, todos os osciladores estarão no estado vibracional fundamental, cujo número quântico vibracional,  $n$ , é igual a zero.
- III. O movimento vibracional cessa a 0 K.
- IV. O movimento vibracional não cessa a 0 K.
- V. O princípio de incerteza de Heisenberg será violado se o movimento vibracional cessar.

Das proposições acima estão CORRETAS

- a) apenas I e III.
- b) apenas II e III.
- c) apenas I, IV e V.
- d) apenas II, IV e V.
- e) apenas II, III e V.

### Comentários

Questão bastante interessante e de altíssimo nível de profundidade por parte do ITA a respeito das teorias sobre o zero absoluto.

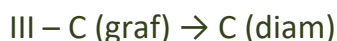
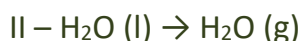
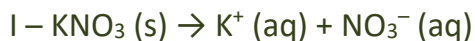
No zero absoluto, todos os osciladores entram no estado vibracional fundamental ( $n = 0$ ), em que a energia de vibração é mínima, mas não é nula. Portanto, a afirmação II está correta, enquanto que a I está errada.

O movimento vibracional não pode cessar a 0 K entre outras coisas, porque violaria o Princípio da Incerteza de Heisenberg. Logo, as afirmações IV e V estão corretas, e a III está errada.

**Gabarito: D**

### 37. (ITA – 2008)

Considere que os quatro processos químicos, descritos a seguir nos itens I a IV, são realizados isobárica e isotermicamente:



Qual das opções abaixo contém os processos químicos cuja variação de energia interna é nula?

- a) Apenas I e II
- b) Apenas I, II e III
- c) Apenas II e III
- d) Apenas III e IV
- e) Nenhum processo

### Comentários

É muito difícil um processo em que a variação de energia interna seja nula.

No item I, a dissolução do nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ), também conhecido como salitre, é um processo endotérmico.

No item II, a evaporação da água é também um processo endotérmico, já que o vapor tem mais energia do que o líquido.

No item III, o diamante, por ser menos estável que o grafite, possui maior nível de energia interna. Portanto, o processo também é endotérmico.

O item IV traz uma combustão, e todas as combustões são exotérmicas.

Portanto, os processos I, II e III são endotérmicos; e o processo IV é exotérmico.

### Gabarito: A

### 38. (ITA – 2014)

Considere que 1 mol de uma substância sólida está em equilíbrio com seu respectivo líquido na temperatura de fusão de  $-183^\circ\text{C}$  e a 1 atm. Sabendo que a variação de entalpia de fusão



dessa substância é  $6,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , assinale a opção que apresenta a variação de entropia, em  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- a) -20
- b) -33
- c) + 50
- d) + 67
- e) + 100

### Comentários

Como o sólido está em equilíbrio com o líquido exatamente na temperatura de fusão, podemos aplicar que a variação de energia livre de Gibbs no processo é nula.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$0 = \Delta H - T \cdot \Delta S \therefore \Delta H = T\Delta S$$

A entalpia de fusão foi fornecida ( $6,0 \text{ kJ/mol}$ ). É conveniente lembrar que a fusão (transformação de sólido em líquido) é um processo endotérmico, porque o líquido é um estado físico mais energético. Vale lembrar também a questão das unidades. A entropia foi pedida em Joules, mas a entalpia foi fornecida em quilojoules. Portanto, podemos utilizar que  $6,0 \text{ kJ/mol} = 6000 \text{ J/mol}$ .

$$6000 = (-183 + 273) \cdot \Delta S$$

$$6000 = 90 \cdot \Delta S$$

$$\Delta S = \frac{6000}{90} \cong +67$$

**Gabarito: D**

### 39. (IME – 2011)

A entalpia de fusão de uma determinada substância é  $200 \text{ kJ/kg}$ , e seu ponto de fusão normal é  $27^\circ\text{C}$ . Após a solidificação de  $3 \text{ kg}$  do material, pode-se afirmar que a entropia desse sistema:

- a) diminuiu  $2 \text{ kJ/K}$ .
- b) diminuiu  $600 \text{ kJ/K}$ .
- c) não variou.
- d) aumentou  $2 \text{ kJ/K}$ .



e) aumentou 600 kJ/K.

### Comentários

No ponto de fusão, ocorre o equilíbrio entre os dois estados físicos, portanto, temos  $\Delta G = 0$ .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$0 = \Delta H - T\Delta S \therefore \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Vale lembrar que a solidificação é a transformação de líquido em sólido, portanto, é um processo exotérmico ( $\Delta H < 0$ ).

Podemos calcular a variação de entropia por quilograma da substância aplicando a expressão previamente deduzida, com o sinal apropriado para a variação de entalpia.

$$\Delta S_{por\ kg} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{-200\ kJ/kg}{(27 + 273)K} = \frac{-200}{300}\ kJ/(K \cdot kg)$$

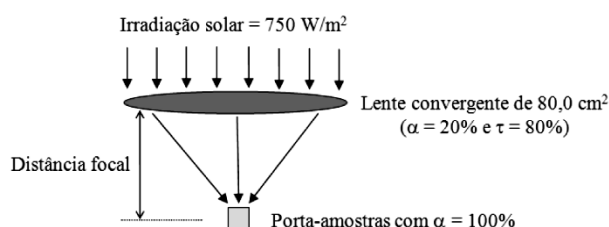
A variação de entropia global do processo pode ser obtida multiplicando-se a variação de entropia por quilograma pela massa em quilogramas do material.

$$\Delta S = m \cdot \Delta S_{por\ kg} = 3 \cdot \frac{-200}{300} = -2\ kJ/K$$

### Gabarito: A

#### 40. (IME – 2013 – 1ª Fase)

O dispositivo a seguir utiliza a radiação solar para quantificar variações em propriedades termodinâmicas. Este dispositivo é composto por uma lente convergente e por um porta-amostras. A lente possui área útil de  $80,0\text{ cm}^2$ , absortividade ( $\alpha$ ) de 20% e transmissividade ( $\tau$ ) de 80%. O porta-amostras possui absortividade de 100% e volume variável, operando à pressão constante de 1,0 atm.



Em um procedimento experimental, injetou-se 0,100 mol de uma substância pura líquida no porta-amostras do dispositivo. Em seguida, mediu-se um tempo de 15,0 min para a vaporização total da amostra, durante o qual a irradiação solar permaneceu constante e igual a  $750\text{ W/m}^2$ . Nesse processo, a temperatura do porta-amostras estabilizou-se em 351 K. No experimento, o

calor sensível da amostra e a radiação emitida pelo porta-amostras são desprezíveis. Pode-se concluir que na vaporização total da substância, as variações de entalpia molar padrão e de entropia molar padrão são, respectivamente:

- a) 4,32 kJ/mol e 12,3 J/(mol K)
- b) 5,40 kJ/mol e 15,4 J/(mol K)
- c) 43,2 kJ/mol e 123 J/(mol K)
- d) 54,0 kJ/mol e 154 J/(mol K)
- e) 31,6 kJ/mol e 90,0 J/(mol K)

### Comentários

Trata-se de uma questão avançadíssima para ser de primeira fase. Além de ser um sistema bem sofisticado, essa questão requer alguns conhecimentos de Física, como intensidade de radiação e potência.

A lente convergente recebe uma potência de radiação solar igual ao produto da intensidade de radiação pela sua área.

$$P = IA = 750.80.10^{-4} = 60000.10^{-4} = 6 \text{ W}$$

O calor recebido pela lente é igual ao produto da potência pelo tempo que ela passou recebendo a radiação. Como o tempo foi fornecido em minutos, é preciso convertê-lo em segundos, multiplicando por 60.

$$Q_{lente} = Pt = 6.15.60 = 5400 \text{ J}$$

O dispositivo apresentado focaliza parte da radiação solar, sendo capaz de transmitir apenas 80% da luz que recebe ao porta-amostras. Por sua vez, o porta-amostras absorve toda a radiação que recebe. Sendo assim, a quantidade de calor que chega à amostra é dada por:

$$Q = \tau. Q_{lente} = 0,80.5400 = 4320 \text{ J}$$

Esse calor é responsável por vaporizar a substância. Como foi vaporizado 0,100 mol, podemos concluir que a entalpia molar de vaporização é igual a:

$$\Delta H = \frac{Q}{n} = \frac{4320}{0,100} = 43200 \text{ J/mol} = 43,2 \text{ kJ/mol}$$

Vale ressaltar que a variação de entalpia é realmente positiva, pois a vaporização é um fenômeno endotérmico, já que o vapor é um estado mais energético que o estado líquido.

Como o sistema estabilizou na temperatura de 351 K, essa é a temperatura de ebulição da substância, em que se verifica o equilíbrio entre os estados líquido e sólido. Sendo assim, nessa



temperatura, a variação de Energia Livre de Gibbs é igual a zero. Com base nisso, podemos calcular a variação de entropia pedida.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$
$$\Delta H = T\Delta S \therefore \Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{43200}{351} \cong 123 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

Também é de se esperar que a variação de entropia seja positiva, já que o estado gasoso é o estado em que as partículas possuem maior liberdade de movimentação, portanto, maior entropia.

**Gabarito: C**

#### 41. (ITA – 2015)

Para determinar a entalpia de vaporização do composto hipotético  $\text{MX}_4$  (l), o mesmo foi colocado num recipiente equipado com uma serpentina de aquecimento resistivo, a  $80^\circ\text{C}$  e sob pressão de 1,0 bar. Para a manutenção da temperatura, foi utilizada uma fonte de 30 V com passagem de corrente de 900 mA durante 30 s, tendo sido vaporizados 2,0 g de  $\text{MX}_4$  (l). Sabendo que a massa molar desse composto é  $200 \text{ g mol}^{-1}$ , assinale a opção que apresenta a entalpia molar de vaporização em  $\text{kJ mol}^{-1}$ , a  $80^\circ\text{C}$ .

- a) 4,1
- b) 8,1
- c) 81
- d) 405
- e) 810

#### Comentários

A energia consumida para a vaporização do material pode ser calculada com base na Física. A potência dissipada por uma tensão e corrente elétrica é dada por  $P = UI$ . O calor dissipado será igual à potência multiplicada

$$Q = Pt = U \cdot I \cdot t = 30 \cdot 0,9 \cdot 30 = 810 \text{ J}$$

O número de mols que foram vaporizados pode ser calculado dividindo-se a massa pela massa molar.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2}{200} = 0,01 \text{ mol}$$

Considerando que todo o calor dissipado seja consumido na vaporização do composto  $\text{MX}_4$ , temos que:

$$Q = n \cdot \Delta H \therefore \Delta H = \frac{Q}{n} = \frac{810}{0,01} = 81000 = 81 \text{ kJ/mol}$$



**Gabarito: C**

---

**42. (IME RJ/2017/1ªFase)**

Para o grafite,  $\rho = 2250 \text{ kg/m}^3$ ,  $H^0 = 0$  e  $S^0 = 5,7 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol.K})$ . Para o diamante,  $\rho = 3500 \text{ kg/m}^3$ ,  $H^0 \neq 0$  e  $S^0 = 2,4 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol.K})$ . Na conversão do grafite em diamante,  $\Delta G^0 = 2900 \text{ kJ/mol}$ . Com base nestas informações, é correto afirmar que:

- a) grafite e diamante são exemplos de carbono puro, mas não são formas alotrópicas de um mesmo elemento.
- b) em altas pressões, o diamante é menos estável que o grafite.
- c) o diamante pode se transformar, de forma espontânea, em grafite.
- d) a conversão do grafite em diamante é exotérmica.
- e) altas pressões favorecem a formação de grafite.

**Comentários**

- a) O diamante e o grafite são sim variedades alotrópicas distintas do carbono, já que são substâncias simples do mesmo elemento. Afirmação errada.
- b) Altas pressões favorecem o sólido de menor volume, portanto, maior densidade, que, no caso, é o diamante, não a grafite. Afirmação errada.
- c) Com os dados fornecidos pelo enunciado, temos que a transformação de grafite em diamante não é espontânea, portanto, a reação é espontânea no sentido inverso. Afirmação correta.
- d) Podemos calcular aplicando a expressão da Energia Livre de Gibbs.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\therefore \Delta H = \Delta G + T\Delta S = 2900 + (25 + 273) \cdot (S_{diam} - S_{graf})$$

$$\Delta H = 2900 + (298) \cdot (2,4 \cdot 10^{-3} - 5,7 \cdot 10^{-3})$$

$$\Delta H = 2900 - (298) \cdot 3,3 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta H = 2900 - 983 \cdot 10^{-3} = 2900 - 0,983 \cong 2899 \text{ kJ/mol}$$

Sendo assim, a conversão de grafite em diamante é bastante endotérmica. Afirmação errada.

- e) Como visto, altas pressões favorecem o diamante, por ter maior densidade. Afirmação errada.

**Gabarito: C**

---





### 43. (ITA-2012)

Considere a reação de combustão do composto X, de massa molar igual a 27,7 g/mol, representada pela seguinte equação química balanceada:



Calcule o valor numérico, em kJ, da quantidade de calor liberado na combustão de:

- a)  $1,0 \cdot 10^3$  g de X
- b)  $1,0 \cdot 10^2$  mol de X
- c)  $2,6 \cdot 10^{22}$  moléculas de X
- d) Uma mistura de 10,0g de X e 10,0g de  $O_2$

### Comentários

O calor liberado na combustão de um certo número de mols de X é igual ao produto desse número de mols pelo calor de combustão molar.

$$Q = n \cdot \Delta H_c$$

a) Devemos converter a massa de X em número de mols. Para isso, basta dividir pela massa molar.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,0 \cdot 10^3}{27,7}$$

$$Q = n \cdot \Delta H_c = \frac{1,0 \cdot 10^3}{27,7} \cdot (-2035) = -73466 \text{ kJ}$$

b) Aqui podemos aplicar diretamente a expressão fornecida.

$$Q = 1 \cdot 10^2 \cdot (-2035) = -203500 \text{ kJ}$$

c) Devemos converter o número de moléculas em número de mols. Para isso, basta dividir pelo Número de Avogadro.

$$Q = \frac{2,6 \cdot 10^{22}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot (-2035) = 87,9 \text{ kJ}$$

d) Nesse caso, devemos descobrir o reagente limitante. A proporção estequiométrica da reação é:

1 mol de X para 3 mols de  $O_2$

27,7g de X para 96g de  $O_2$

Portanto, X está em excesso, de modo que todo o oxigênio é consumido. A massa de X que reage é:

$$\frac{m}{27,7} = \frac{10}{96} \therefore m = 2,88g$$

Sendo assim, o calor liberado é:

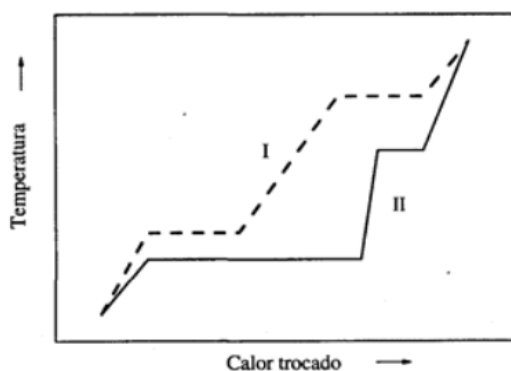


$$Q = \frac{m}{M} \cdot \Delta H_c = \frac{2,88}{27,7} \cdot (-2035) = -211,6 \text{ kJ}$$

**Gabarito: discursiva**

**44. (ITA - 2007)**

Amostras de massas iguais de duas substâncias, I e II, foram submetidas independentemente a um processo de aquecimento em atmosfera inerte e a pressão constante. O gráfico abaixo mostra a variação da temperatura em função do calor trocado entre cada uma das amostras e a vizinhança.



**Dados:**  $\Delta H_f$  e  $\Delta H_v$  representavam as variações de entalpia de fusão e de vaporização, respectivamente, e  $c_p$  é o calor específico. Assinale a opção **Errada** em relação à comparação das grandezas termodinâmicas.

- a)  $\Delta H_f (I) < \Delta H_f (II)$
- b)  $\Delta H_v (I) < \Delta H_v (II)$
- c)  $c_{p,I} (s) < c_{p,II} (s)$
- d)  $c_{p,I} (g) < c_{p,II} (g)$
- e)  $c_{p,II} (l) < c_{p,I} (l)$

**Comentários**

O cozimento dos alimentos envolve reações químicas que absorvem bastante energia. Como o processo ocorre a pressão constante, a energia cedida ao sistema é uma medida da entalpia que nele é consumida.

As letras B e C estão erradas, porque não ocorre variação de temperatura, portanto, não se pode falar em capacidade térmica nem em calor específico. Como também não ocorre mudança de estado, não se pode falar em calor latente.

O erro da letra E é mais sutil, porque a energia interna é o calor absorvida na condição de volume constante.

**Gabarito: A**

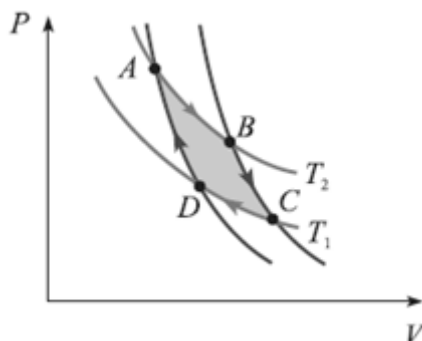
---

**45. (ITA – 2013)**

Em um gráfico de pressão *versus* volume, represente o diagrama do ciclo idealizado por Carnot (máquina térmica) para uma transformação cíclica, ininterrupta, e sem perdas de calor e de trabalho, e vice-versa. Identifique e denomine as quatro etapas dessa transformação cíclica.

**Comentários**

O ciclo de Carnot é uma máquina térmica cíclica em que ocorrem quatro transformações: duas isotérmicas e duas adiabáticas, alternadamente.



- A – B: Expansão isotérmica.
- B – C: Expansão adiabática.
- C – D: Compressão isotérmica.
- D – A: Compressão adiabática.

**Gabarito: discursiva**

---

**46. (USNCO – 2019 – Part I)**

A solubilidade do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  em água a 298 K é  $0,175 \text{ mol L}^{-1}$ , e sua solubilidade decresce com o aumento da temperatura. Quais são os sinais do  $\Delta H^\circ$  e do  $\Delta S^\circ$  para a dissolução do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ?

- (A)  $\Delta H^\circ > 0$ ,  $\Delta S^\circ > 0$
- (B)  $\Delta H^\circ > 0$ ,  $\Delta S^\circ < 0$
- (C)  $\Delta H^\circ < 0$ ,  $\Delta S^\circ > 0$
- (D)  $\Delta H^\circ < 0$ ,  $\Delta S^\circ < 0$

## Comentários

Se a solubilidade da substância decresce com o aumento da temperatura, sua dissolução é exotérmica ( $\Delta H^\circ < 0$ ). Pois, do contrário, o efeito observado seria o aumento da solubilidade proporcional ao aumento da temperatura. Já eliminamos, portanto, as alternativas A e B.

Em geral, a dissolução de sais é um processo acompanhado por uma variação positiva de entropia, uma vez que a dissolução representa um aumento no grau de desordem do sistema (os íons que estavam aprisionados na estrutura cristalina do sal se tornam livres em solução).

A desordem do sistema, porém, varia com os tipos de íons que compõem o sal considerado. No caso do Li, a densidade de carga é alta, pois trata-se de um íon pequeno. Portanto, a solvatação do íon  $\text{Li}^+$  ocorrerá de modo mais intenso.

Dessa forma, o íon de  $\text{Li}^+$  hidratado terá mobilidade reduzida e também “aprisionará” as moléculas de água responsáveis pela sua hidratação. A desordem do sistema, então, está diminuindo, de modo que para a dissolução do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\Delta S^\circ < 0$ .

## Gabarito: D

---

### 47. (USNCO – 2019 – Part I)

Um sistema confinado em um recipiente rígido e bem isolado sofre uma mudança espontânea. Qual declaração sobre o sistema deve ser verdadeira?

- (A) A sua energia livre de Gibbs aumenta durante a mudança.
- (B) A sua energia livre de Gibbs decresce durante a mudança.
- (C) A sua entropia aumenta durante a mudança.
- (D) A sua entropia decresce durante a mudança.

#### Comentários:

Pela segunda lei da termodinâmica, a entropia de um sistema isolado sempre aumenta num processo espontâneo. Logo, a alternativa C está correta e a D está errada.

Já a variação de energia livre de Gibbs corresponde a uma medida que envolve a variação da entropia total de um sistema junto com a sua vizinhança, em condições de pressão e temperatura



constantes. Assim, a energia de Gibbs só diminui nos processos espontâneos, à temperatura e à pressão constantes.

Ou seja, em alguns processos, a análise da variação de energia livre de Gibbs (trabalho máximo de não expansão realizável por um sistema à pressão e temperatura constantes) não faz sentido, devido às condições em que são realizados. Por isso, nada podemos afirmar acerca das afirmativas A e B.

**Gabarito: C**

#### 48. (USNCO – 2019 – Part I)

Qual o  $\Delta G$  para a decomposição do  $\text{CaCO}_3$  a 298K e à uma pressão parcial de  $\text{CO}_2$  de  $4,00 \cdot 10^{-4}$  bar?



$$\Delta G_{\text{reação}}(298 \text{ K}, P_{\text{CO}_2} = 0,400 \text{ mbar}) = ?$$

Composto	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta G_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	-1129	-604	-394

- a)  $-131 \text{ KJ mol}^{-1}$
- b)  $112 \text{ KJ mol}^{-1}$
- c)  $131 \text{ KJ mol}^{-1}$
- d)  $150 \text{ KJ mol}^{-1}$

#### Comentários:

Vamos utilizar a tabela para calcular o  $\Delta G^0$  da reação, uma vez que os dados da tabela foram calculados na temperatura de 298 K e na pressão de 1 atm.

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{produtos}} - \sum \Delta G_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta G = (-604) + (-394) - (-1129)$$

$$\Delta G = 131 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Da termodinâmica, temos:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K, \text{ com } R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$



$$\text{Logo, } \Delta G = \Delta G^0 + (8,314).(298).\ln K$$

$$\text{Mas } K = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{atm}}^0 = 0,4 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Logo, } \ln K = \ln(0,4 \cdot 10^{-3}) = -7,82$$

Portanto,

$$\Delta G = \Delta G^0 + (8,314).(298).\ln K = 131 - 19,4 = 112 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

**Gabarito: B**

#### 49. (USNCO – 2019 – Part I)

Uma amostra de 10,0 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $M = 85,05$ ) é adicionada a 100,0 g de  $\text{H}_2\text{O}$  num recipiente bem isolado. Tanto o sólido como a água estão inicialmente a  $24,00^\circ\text{C}$ , mas após o  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  se dissolver, a temperatura da mistura é de  $17,11^\circ\text{C}$ . Qual o  $\Delta H_{\text{reação}}$  para a dissolução do  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ ? Suponha que o calor específico da solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  é o mesmo que o da água pura,  $4,184 \text{ J.g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

- a)  $-3,17 \text{ KJ mol}^{-1}$
- b)  $0,559 \text{ KJ mol}^{-1}$
- c)  $3,17 \text{ KJ mol}^{-1}$
- d)  $25,4 \text{ KJ mol}^{-1}$

#### Comentários

Trata-se de uma questão de termoquímica. A temperatura da solução irá diminuir pois a dissolução do sal é endotérmica, ou seja, absorve energia. Dessa forma, temos:

$$m_{\text{solução}} = m_{\text{sal}} + m_{\text{água}} = 10 + 100 = 110 \text{ g}$$

Conforme o enunciado, o calor específico da solução é igual ao calor específico da água. Logo, o calor liberado pela solução é dado por:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T = 110 \cdot (4,184) \cdot (17,11 - 24) = -3,17 \text{ KJ}$$

O calor liberado pela água é igual, em módulo, ao calor absorvido pela reação:

$$Q_{\text{reação}} = -Q = 3,17 \text{ KJ}$$

Esse calor, porém, corresponde ao liberado pela dissolução de 10,0 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .



$$n_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{NO}_3}}{M_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} = \frac{10}{85,05} = 0,117578 \text{ mol}$$

Logo, para 1 mol de sal, temos:

$$\Delta H_{\text{reação}} = \frac{Q_{\text{reação}}}{n_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} = 26,96 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

O valor mais próximo do encontrado é o da alternativa D.

## Gabarito: D

---

### 50. (ITA – 2012)

Considere as reações representadas pelas seguintes equações químicas:

- I.  $\text{C(s)} + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$
- II.  $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
- III.  $2\text{NI}_3(\text{s}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{I}_2(\text{g})$
- IV.  $2\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{g})$

Assinale a opção que apresenta a(s) reação(ões) química(s) na(s) qual(is) há uma variação negativa de entropia.

- a) Apenas I
- b) Apenas II e IV
- c) Apenas II e III e IV
- d) Apenas III
- e) Apenas IV

### Comentários

A variação de entropia de uma reação depende fundamental da variação de número de mols de gás, pois os gases são as substâncias de maior entropia.

Quanto maior o número de mols de gás, maior a entropia do sistema. Analisaremos cada uma das afirmações isoladamente.

$$\text{I} - \Delta n_{\text{gás}} = 1 - 3 = -2$$



$$\text{II} - \Delta n_{\text{gás}} = 1,5 - 1 = 0,5$$

$$\text{III} - \Delta n_{\text{gás}} = 4 - 2 = 2$$

$$\text{IV} - \Delta n_{\text{gás}} = 3 - 2 = 1$$

Perceba que houve redução no número de mols de gás apenas em I, portanto, essa é a única reação em que ocorreu redução de entropia.

### Gabarito: A

---

#### 51. (ITA – 2011)

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  $\text{kJ mol}^{-1}$ :

C – C 347

C – H 413

C = O 803

H – H 436

H – O 464

O = O 498

- a) 0,280
- b) 1,18
- c) 2,35
- d) 10,5
- e) 21,0





**Obs.:** O octano ( $C_8H_{18}$ ) apresenta a seguinte fórmula estrutural plana  $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ .

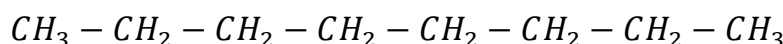
## Comentários

Questão muito interessante para trabalhar a Energia de Ligação.

Primeiramente, é preciso entender o que o enunciado pede. Não devemos calcular simplesmente o calor de combustão dos compostos pedidos: octano ( $C_8H_{18}$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ), mas sim os calores de combustão por átomo de hidrogênio presente nos compostos. Como o octano tem 18 átomos de hidrogênio e o hidrogênio tem 2, devemos calcular as seguintes razões:

$$x = \frac{\Delta H_{C_8H_{18}}}{18}$$
$$y = \frac{\Delta H_{H_2}}{2}$$

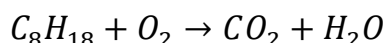
A molécula de octano apresenta a seguinte fórmula estrutural.



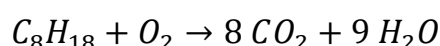
Nela é possível identificar:

- 7 ligações C – C;
- 18 ligações C – H

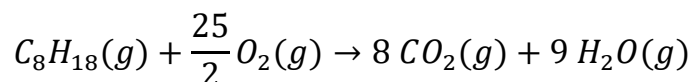
Na combustão da combustão, temos:



Podemos balancear a equação. Como são 8 mols de carbono e 18 mols de hidrogênio nos reagentes, podemos balancear a reação colocando os coeficientes 8  $CO_2$  e 9  $H_2O$ .



Com a equação escrita, apareceram 25 mols de oxigênio nos produtos, portanto, precisamos do coeficiente  $25/2 O_2$  nos reagentes para balancear.



A variação de entalpia pode ser calculada como a diferença entre as energias de ligação.

$$\Delta H = E_{\text{ligação}}^{\text{reagentes}} - E_{\text{ligação}}^{\text{produtos}}$$

A energia de ligação dos reagentes é igual à soma das energias de ligação do  $C_8H_{18}$ , que é formado por 7 ligações C – C e 18 ligações C – H, com a energia de ligação do oxigênio. Para a energia de ligação do oxigênio, precisamos considerar que a reação envolve  $25/2$  mols e que cada molécula  $O_2$  é formada por uma ligação dupla O=O. Sendo assim, podemos escrever:



$$E_{\text{ligação}}^{\text{reagentes}} = E_{\text{ligação}}^{\text{C}_8\text{H}_{18}} + \frac{25}{2} \cdot E_{\text{ligação}}^{\text{O}_2} = 7 \cdot E_{\text{C-C}} + 18 \cdot E_{\text{C-H}} + \frac{25}{2} \cdot E_{\text{O=O}}$$

$$E_{\text{ligação}}^{\text{reagentes}} = 7.347 + 18.413 + \frac{25}{2} \cdot 498 = 2429 + 7434 + 6225 = 16088 \text{ kJ/mol}$$

A energia de ligação dos produtos deve ser calculada como a soma das energias de ligação do CO<sub>2</sub> e da H<sub>2</sub>O. Vale lembrar que a molécula CO<sub>2</sub> é formada por duas ligações duplas C = O e que a molécula H<sub>2</sub>O é formada por duas ligações duplas H – O.

$$E_{\text{ligação}}^{\text{produtos}} = 8 \cdot E_{\text{ligação}}^{\text{CO}_2} + 9 \cdot E_{\text{ligação}}^{\text{H}_2\text{O}} = 8 \cdot 2 \cdot E_{\text{C=O}} + 9 \cdot 2 \cdot E_{\text{O-H}}$$

$$E_{\text{ligação}}^{\text{produtos}} = 8 \cdot 2 \cdot 803 + 9 \cdot 2 \cdot 464 = 12848 + 8352 = 21200 \text{ kJ/mol}$$

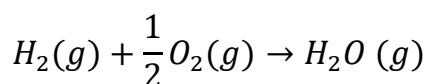
Dessa forma, podemos calcular a variação de entalpia da reação pela diferença entre as energias de ligação entre os reagentes e os produtos.

$$\Delta H_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = E_{\text{ligação}}^{\text{reagentes}} - E_{\text{ligação}}^{\text{produtos}} = 16088 - 21200 = -5112 \text{ kJ/mol}$$

Como o octano apresenta 18 átomos de hidrogênio, precisamos calcular a energia ligação por átomo de hidrogênio que é:

$$x = \frac{\Delta H_{\text{C}_8\text{H}_{18}}}{18} = -\frac{5112}{18} = -284 \text{ kJ/mol}$$

Podemos fazer o mesmo para a combustão do hidrogênio, cuja equação correspondente é:



A energia de ligação dos reagentes é igual à soma das energias de ligação do hidrogênio e do oxigênio. Precisamos levar em consideração que o hidrog

$$E_{\text{ligação}}^{\text{reagentes}} = E_{\text{ligação}}^{\text{H}_2} + \frac{1}{2} \cdot E_{\text{ligação}}^{\text{O}_2} = E_{\text{H-H}} + \frac{1}{2} \cdot E_{\text{O=O}} = 436 + \frac{1}{2} \cdot 498 = 436 + 249$$

$$E_{\text{ligação}}^{\text{reagentes}} = 685 \text{ kJ/mol}$$

A energia de ligação dos produtos

$$E_{\text{ligação}}^{\text{produtos}} = E_{\text{ligação}}^{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot E_{\text{H-O}} = 2 \cdot 464 = 928 \text{ kJ/mol}$$

A variação de entalpia pode ser calculada de maneira semelhante, pela diferença entre a energia de ligação nos reagentes e dos produtos.

$$\Delta H = E_{\text{ligação}}^{\text{reagentes}} - E_{\text{ligação}}^{\text{produtos}} = 685 - 928 = -243 \text{ kJ/mol}$$

Como cada molécula H<sub>2</sub> possui dois átomos de hidrogênio, devemos dividir por dois para obter a variação de entalpia por átomo de hidrogênio.

$$y = \frac{\Delta H_{\text{H}_2}}{2} = \frac{-243}{2} = -121,5 \text{ kJ/mol}$$

Por fim, podemos calcular a razão solicitada pelo enunciado.

$$\frac{x}{y} = \frac{284}{121,5} \cong 2,33$$

A questão foi bem interessante. Seu único problema é que o octano é líquido à temperatura ambiente, portanto, não se poderia calcular o seu calor de combustão a partir das energias de ligação. Porém, certamente, você não vai brigar com a questão.

## Gabarito: C

### 52. (IME-2014)

1,00 kg de carbonato de cálcio, na temperatura de 298 K, é introduzido em um forno que opera a 101 kPa. O forno é então aquecido até a temperatura  $T_c$ , na qual ocorrerá a calcinação do carbonato de cálcio. Sabendo-se que o módulo da variação da energia livre de Gibbs da reação de calcinação à temperatura  $T_c$  é igual a 10,7 kJ/mol, **determine a temperatura de calcinação  $T_c$  e a quantidade de calor necessária** à completa calcinação do carbonato. Despreze os efeitos de mistura e considere que, para o sistema reacional, aplicam-se as seguintes equações:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H = \Delta H_f^0 + c_p\Delta T$$

$$\Delta S = \Delta S_f^0 + \frac{c_p\Delta T}{T}$$

**Dados:** Entalpias e entropias de formação a 298 K e capacidades caloríficas médias:

Substância	$\Delta H_f^0 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$	$\Delta S_f^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right)$	$C_p \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right)$
$\text{CO}_{2(\text{g})}$	-394	213	54,0
$\text{CaO}_{(\text{s})}$	-636	39,0	56,0
$\text{CaCO}_{3(\text{s})}$	-1207	94,0	110

### Comentários

Questão muito interessante para trabalhar a Energia de Ligação.

Inicialmente, calcularemos as entalpias e as entropias de formação das substâncias na temperatura  $T_c$ .

$$H_{\text{CO}_2} = \Delta H_f^0 + c_p\Delta T = -394 + 0,054(T_c - 298)$$

$$H_{\text{CaO}} = -636 + 0,056(T_c - 298)$$

$$H_{\text{CaCO}_3} = -1207 + 0,110(T_c - 298)$$

O mesmo vale para as entropias:



$$T_C S_{CO_2} = 0,213T_C + 0,054(T_C - 298)$$

$$T_C S_{CaO} = 0,039T_C + 0,056(T_C - 298)$$

$$T_C S_{CaCO_3} = 0,094 + 0,110(T_C - 298)$$

Sendo assim, a variação de Energia Livre na reação é dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T_C \Delta S$$

$$\Delta H = -394 - 636 - (-1207) + [0,054 + 0,056 - 0,110](T_C - 298)$$

$$\Delta H = 177 \text{ kJ/mol}$$

$$T_C \Delta S = 213T_C + 39T_C - 94T_C + [0,054 + 0,056 + 0,110](T_C - 298)$$

$$T_C \Delta S = 158T_C$$

Portanto:

$$\Delta G = 177 - 0,158T_C = 10,7$$

$$T_C = 1052,5 \text{ K}$$

**Gabarito: 1052,5 K**

### 53. (ITA-2015)

São feitas as seguintes comparações sobre as capacidades caloríficas molares de diferentes substâncias puras, todas à temperatura ambiente:

I – A capacidade calorífica da água é menor que a do peróxido de hidrogênio.

II – A capacidade calorífica do bromo é menor que a do tetracloreto de carbono.

III – A capacidade calorífica do metanol é menor que a do mercúrio.

Assinale a opção que apresenta a(s) comparação(ões) CORRETA(S).

- a) Apenas I
- b) Apenas I e II
- c) Apenas II
- d) Apenas II e III
- e) Apenas III

### Comentários

As questões que envolvem capacidade calorífica molar tendem a ser muito difíceis. Analisemos os itens com cuidado.

I – No caso de líquidos, sabemos que a massa molar e as interações intermoleculares influenciam na capacidade calorífica molar. Em termos de forças intermoleculares, tanto o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) como a água ( $H_2O$ ) formam pontes de hidrogênio. Já em termos de massa, o



peróxido de hidrogênio é mais pesado. Sendo assim, a capacidade calorífica do  $H_2O_2$  é maior que a da  $H_2O$ . Comparação correta.

Segundo dados experimentais, a capacidade calorífica da água ( $75,3 \text{ J/K.mol}$ ) é realmente menor que a do peróxido de hidrogênio ( $89,1 \text{ J/K.mol}$ ).

II – O bromo ( $Br_2$ ) e o tetracloreto de carbono ( $CCl_4$ ) são ambos líquidos. Em relação às massas molares, podemos calcular para as duas substâncias a fim de termos uma comparação.

$$M_{Br_2} = 2.79 = 158 \text{ g/mol}$$

$$M_{CCl_4} = 1.12 + 4.35,5 = 154 \text{ g/mol}$$

Como as massas molares são muito próximas, prevalece o fato de que o tetracloreto de carbono é mais polarizável que o bromo, porque é formado por 4 ligações polares. E, de fato, os dados experimentais apontam para isso, pois a capacidade calorífica do bromo é  $75,7 \text{ J/K.mol}$ , enquanto que a do tetracloreto de carbono é de  $131,8 \text{ J/K.mol}$ . Comparação correta.

III – O mercúrio é um metal, portanto, tende a seguir a Regra de Dulong-Petit. Já o metal é um líquido comum, logo, deve apresentar capacidade calorífica bem superior. De fato, as capacidades caloríficas molares determinadas experimentalmente confirmam esse fato: mercúrio ( $28,0 \text{ J/K.mol}$ ) e metanol ( $81,6 \text{ J/K.mol}$ ). Comparação errada.

**Gabarito: B**

#### 54. (ITA-2012)

A tabela mostra a variação de entalpia de formação nas condições-padrão a  $25^\circ\text{C}$  de algumas substâncias. Calcule a variação da energia interna de formação, em  $\text{kJ. mol}^{-1}$ , nas condições-padrão dos compostos tabelados. Mostre os cálculos realizados.

Substância	$\Delta H_f^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$
$AgCl(s)$	-127
$CaCO_3(s)$	-1207
$H_2O(l)$	-286
$H_2S(g)$	-20
$NO_2(g)$	+34

**Dado:**  $R = 0,082 \text{ atm.L}/(\text{mol.K}) = 8,31 \text{ J}/(\text{mol.K})$

#### Comentários

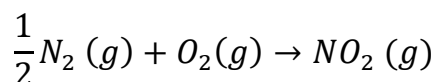
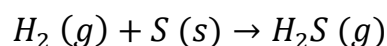
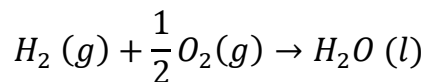
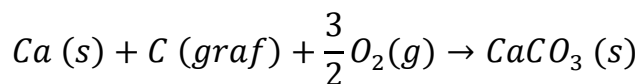
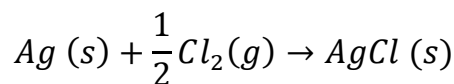
A relação entre  $\Delta U$  e  $\Delta H$  é dada por:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + \Delta n. RT$$

$$\therefore \Delta U = \Delta H - \Delta n. RT$$

Para calcular as variações de número de mols de gás, podemos





Com base nas reações, podemos calcular as variações de número de mols de gás.

$$\Delta n_{AgCl} = 0 - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$$

$$\Delta n_{CaCO_3} = 0 - \frac{3}{2} = -\frac{3}{2}$$

$$\Delta n_{H_2O} = 0 - \frac{3}{2} = -\frac{3}{2}$$

$$\Delta n_{H_2S} = 1 - 1 = 0$$

$$\Delta n_{NO_2} = 1 - \frac{3}{2} = -\frac{1}{2}$$

Para facilitar, vamos calcular o produto  $RT$  antecipadamente.

$$RT = 8,31 \cdot (25 + 273) = 8,31 \cdot 298 = 2476 \cong 2,48 \text{ kJ/mol}$$

E, agora, podemos calcular as variações de energia interna pedidas.

$$\Delta U_{AgCl} = \Delta H_{AgCl} - \Delta n \cdot RT = -127 - \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot 2,48 = -126 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U_{CaCO_3} = \Delta H_{CaCO_3} - \Delta n \cdot RT = -1207 - \left(-\frac{3}{2}\right) \cdot 2,48 = -1203 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U_{H_2O} = \Delta H_{H_2O} - \Delta n \cdot RT = -286 - \left(-\frac{3}{2}\right) \cdot 2,48 \cong -282 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta U_{H_2S} = \Delta H_{H_2S} - \Delta n \cdot RT = -20 - (0) \cdot 2,48 = -20 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U_{NO_2} = \Delta H_{NO_2} - \Delta n \cdot RT = 34 - \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot 2,48 = 35,2 \text{ kJ/mol}$$

**Gabarito: discursiva**

