



ITA 2023



TERMOQUÍMICA

AULA 12
Termoquímica

Prof. Thiago Cardoso





Sumário

| | |
|---|------------|
| Apresentação da Aula | 5 |
| Termoquímica nas Provas do ITA | 5 |
| 1. Energia e Entalpia | 5 |
| 1.1. Energia Interna (U) | 5 |
| 1.1.1. Função de Estado | 6 |
| 1.2. Entalpia (H) | 7 |
| 1.3. Relação entre ΔU e ΔH | 8 |
| 1.4. Diagrama de Entalpia | 10 |
| 1.5. Lei de Hess | 12 |
| 1.5. Entalpia Molar e Entalpia Total | 13 |
| 2. Variações de Entalpia nas Reações | 16 |
| 2.1. Entalpia de Formação | 16 |
| 2.1.1. Substâncias de Entalpia Nula | 17 |
| 2.1.2. Calor de Formação | 20 |
| 2.2. Entalpia de Aquecimento ou Resfriamento | 22 |
| 2.2.1. Calor Sensível | 22 |
| 2.2.2. Calor Latente | 27 |
| 2.3. Calor de Combustão | 30 |
| 2.3.1. Poder Calorífico | 32 |
| 2.4. Calor de Dissolução | 34 |
| 2.5. Energia de Ligação | 37 |
| 3. Espontaneidade das Reações | 44 |
| 3.1. Entropia | 46 |
| 3.2. Equação de Clausius | 47 |
| 3.3. Efeito da Temperatura sobre a Espontaneidade | 48 |
| 3.4. Equilíbrio Químico | 50 |
| 3.5. Mudanças de Estado Físico | 55 |
| 3.6. Leis de Kirchhoff | 58 |
| 4. Lista de Questões Propostas | 60 |
| 5. Gabarito | 107 |





Siga minhas redes sociais!



Prof. Thiago Cardoso



@thiagofernando.pe



Apresentação da Aula

A Termodinâmica 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.

Termodinâmica nas Provas do ITA

Termodinâmica 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 Termodinâmica 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:

- I) **Química:** armazenada na forma de ligações químicas;
- II) **Cinética:** devido ao fato de estarem em movimento;
- III) **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).

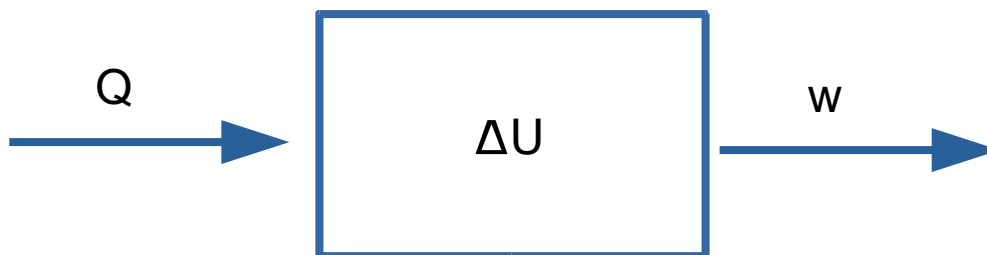


Figura 1: Ilustração da Primeira Lei da Termodinâmica

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.

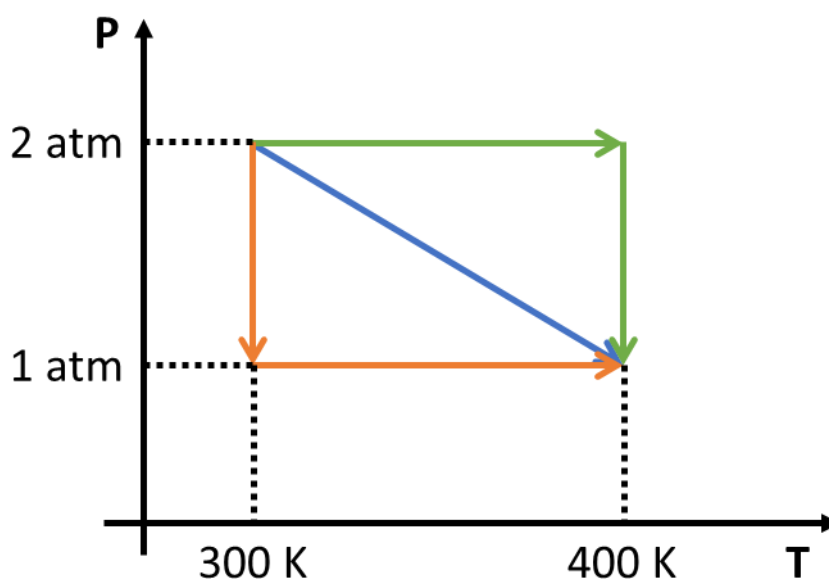


Figura 2: Transformação envolvendo uma amostra gasosa



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

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

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.

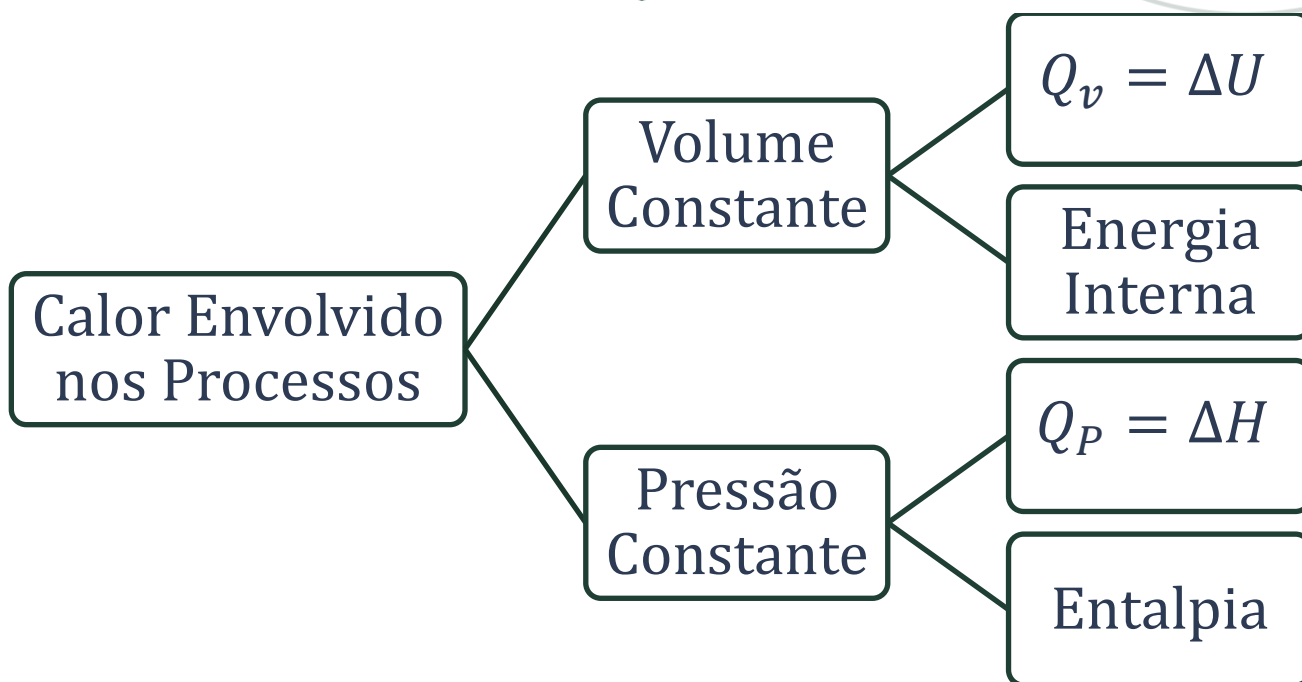


Figura 3: Calor Envolvido nos Processos a Pressão Constante e a Volume Constante

1.3. Relação entre ΔU e ΔH

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

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

Se o processo acontecer a temperatura constante, temos que:

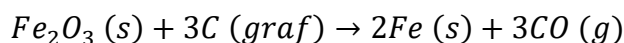
$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = \Delta n_{gás} \cdot RT$$

Com isso, podemos escrever sobre a variação de entalpia:

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

Sendo assim, teremos:

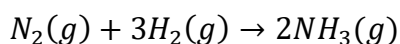
- $\Delta H > \Delta U$, quando $\Delta n_{gás} > 0$, ou seja, quando ocorre aumento na quantidade de gás durante a reação. Por exemplo, a reação entre o óxido de ferro (III) e o carbono grafite:



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:

$$\Delta n_{gás} = 3 - 0 = 3$$

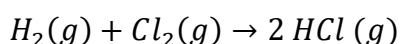
- $\Delta H < \Delta U$, quando $\Delta n_{gás} < 0$, ou seja, quando ocorre redução na quantidade de gás durante a reação. Por exemplo, a síntese da amônia a partir do nitrogênio e hidrogênio gasosos.



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. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Considere as seguintes reações:

I – Combustão do enxofre rômboico diante de ar atmosférico

II – Reação entre hidrogênio e cloro com formação de cloreto de hidrogênio à temperatura ambiente.

III – Formação de amônia a partir de nitrogênio e hidrogênio gasosos.

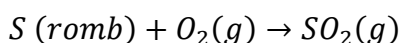
Tem-se $|\Delta H| = |\Delta U|$ em:

- Apenas I.
- Apenas I e II.
- Apenas II.
- Apenas II e III.
- I, II e III.

Comentários

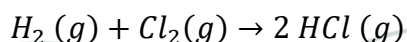
Uma reação química envolvendo gases atenderá a essa condição quando $\Delta n_{gás} = 0$.

I – Vejamos a combustão do enxofre rômboico.



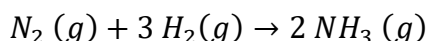
Nessa reação, tem-se 1 mol de gás nos produtos e 1 mol de gás nos reagentes. Portanto, não há variação no número de mols de gás. Portanto, nessa reação, tem-se que as duas grandezas são aproximadamente iguais. Afirmação correta.

II – O cloreto de hidrogênio é gasoso. Portanto, a reação citada tem 2 mols de gás nos produtos e 2 mols nos reagentes. Logo, a variação de entalpia é aproximadamente igual à variação de energia interna. Afirmação correta.





III – Consideremos a reação de formação da amônia.



Nesse caso, temos um número de mols de gás menor nos produtos. Portanto, haverá diferença entre a variação de entalpia e de energia interna. Afirmação incorreta.

Gabarito: B

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.

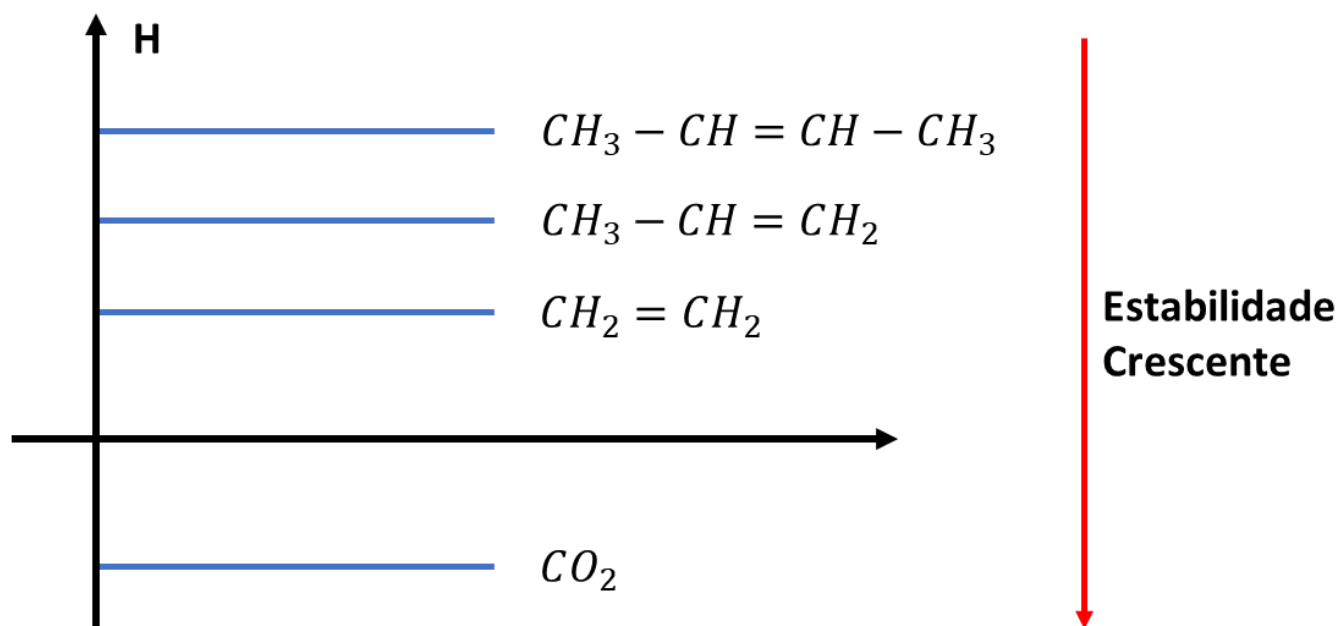


Figura 4: Diagrama de Entalpia

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.

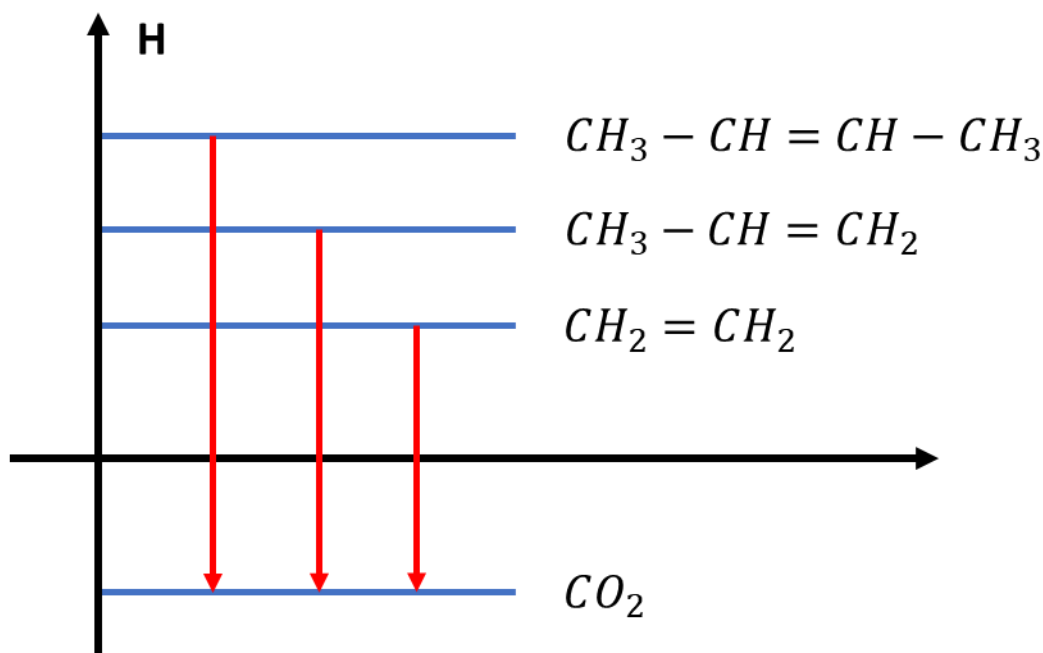


Figura 5: Diagrama de Entalpia para as Combustões de Compostos do Carbono

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:

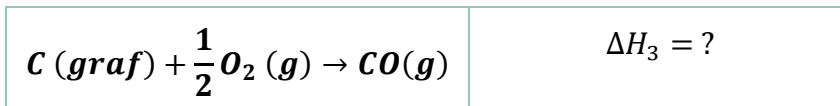
- Se uma equação química é invertida, o sinal de ΔH se inverte também;
- Se os coeficientes são multiplicados, deve-se multiplicar o ΔH pelo mesmo fator.

Vejam um exemplo. Sendo dadas as variações de entalpia observadas na combustão do carbono grafite e do monóxido de carbono (CO), com base na Lei de Hess, qual é o calor de combustão incompleto do carbono grafite produzindo monóxido de carbono?



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

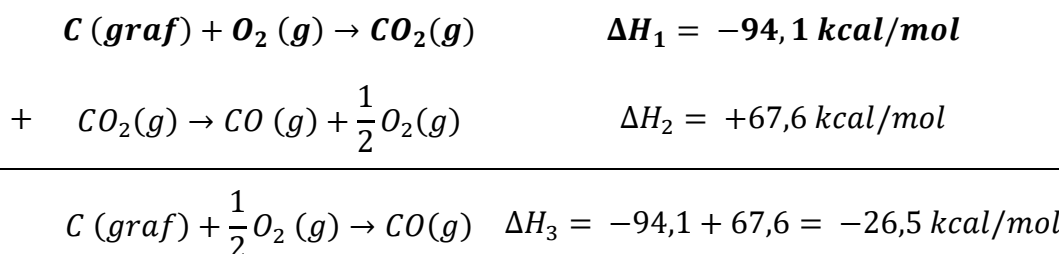
| | |
|---|--|
| $C(\text{graf}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ | $\Delta H_1 = -94,1 \text{ kcal/mol}$ |
| $2 CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g)$ | $\Delta H_2 = -135,2 \text{ kcal/mol}$ |



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.

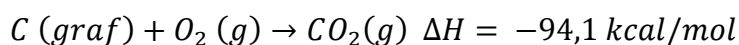
Nesse caso, trata-se a quantidade de energia total liberada em **kJ** ou **kcal**.

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.

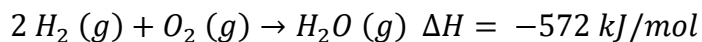
Podemos também calcular o calor liberado na combustão de 300 g de grafite. Para isso, vamos calcular o número de mols, dividindo pela massa molar do grafite, que é igual a 12.



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

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

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.

$$n_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} = \frac{8}{2} = 4 \text{ mol}$$

Agora, vamos aplicar a expressão conhecida, ponderando o número de mols de H₂ pelo coeficiente estequiométrico.

$$Q = \frac{n_{\text{H}_2}}{2} \cdot \Delta H = \frac{4}{2} \cdot (-572) = -1144 \text{ kJ}$$



2. (Estratégia Militares – 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.

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

3. (Estratégia Militares – 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 ΔU e ΔH .

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

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

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

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

Vamos trabalhar agora na expressão do ΔU em função do ΔH .

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

Sendo assim, podemos observar a soma.

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

$$<0 \quad >0$$

O fato de somarmos um número positivo ao ΔH diminui o seu módulo. Vejamos um exemplo:

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

Gabarito: E

4. (Estratégia Militares – 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

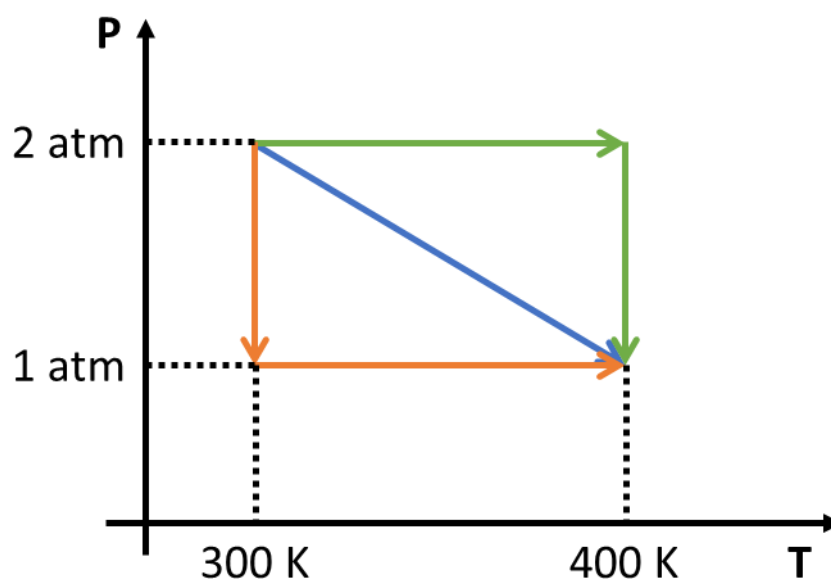


d) Trabalho

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.

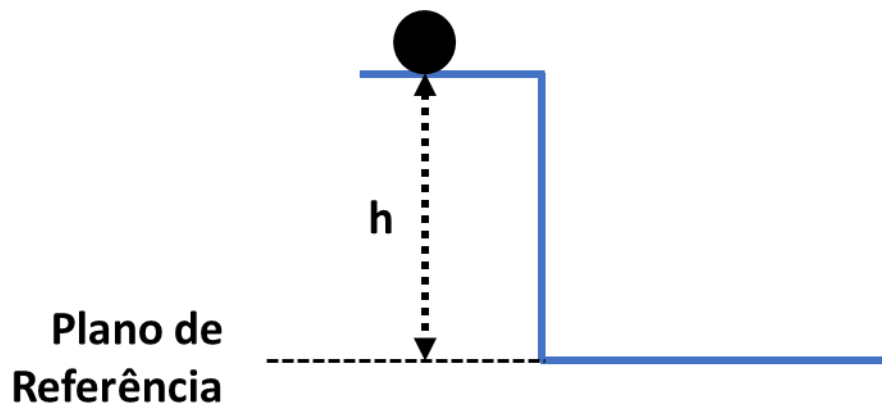


Figura 7: Exemplo de Plano de Referência

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 (H₂O), glicose (C₆H₁₂O₆) e do dióxido de enxofre (SO₂), 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 ($S_{rômb}$) 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 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 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:

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

Vale registrar uma importante exceção: o fósforo. Embora a variedade alotrópica mais estável seja o fósforo preto, na época em que foram criadas as primeiras tabelas de entalpia, a variedade alotrópica mais conhecida pelos cientistas era o fósforo branco (P_4). Por esse motivo, por uma questão histórica, até hoje, permanece aceito o fósforo branco como o representante de entalpia nula do elemento.

É interessante observar que a entalpia de formação das variedades vermelho e preto são negativas, o que mostra que, de fato, essas variedades alotrópicas são mais estáveis que o fósforo branco.

Tabela 3: Entalpia de Formação

Variedade Alotrópica Entalpia de Formação ΔH_f^0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)



| | |
|----------------------------------|-------|
| P₄ (branco) | 0 |
| P_{4n} (vermelho) | -17,6 |
| P_n (preto) | -39,3 |

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.

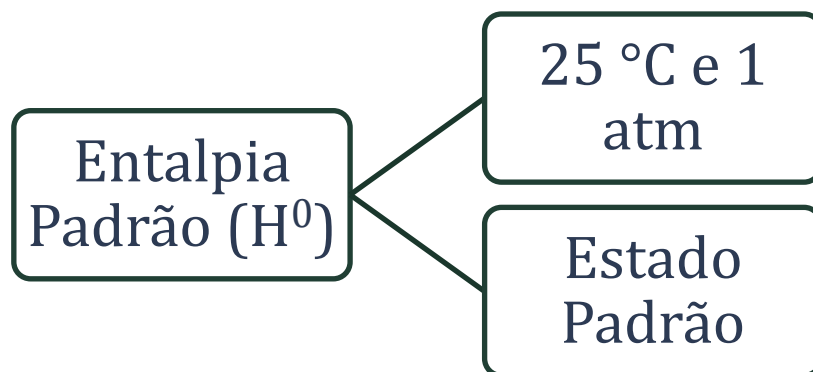


Figura 8: Entalpia Padrão

É importante não confundir três condições especiais muito utilizadas na Química, explicadas na Tabela 4, que são: as condições normais (CNTP), padrão (CPTP) e ambiente (CATP) de temperatura e pressão.

Tabela 4: 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 = 10⁵ 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 CATP, não nas condições padrão (CPTP).

Outro ponto importante é que, embora a entalpia padrão seja definida a 25 °C e 1 atm, há autores que confundem essa situação com CNTP. O correto seria dizer condições ambientes (ou CATP), porém, você vai ver em algumas referências como se a entalpia padrão fosse nas CNTP a 25 °C e 1 atm.

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 (O₂) seja diferente de zero. Basta que ele não esteja nas CNTP.

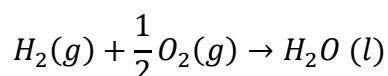
Só é possível garantir a entalpia nula nas CNTP.

2.1.2. Calor de Formação

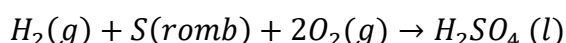
A reação de formação de uma substância é aquela que forma exatamente 1 mol daquela substância a partir de reagentes de entalpia nula, sem nenhum subproduto.

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

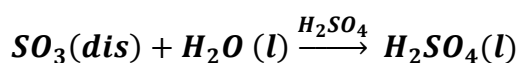
Por exemplo, a reação de formação da água (H₂O) é a seguinte:



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 (H₂SO₄) 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 H₂SO₄, porque não parte de substâncias simples no estado padrão

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



5. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Assinale a alternativa que apresenta a afirmação incorreta a respeito dos calores de formação de diversas substâncias a 25 °C e 1 atm:



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

Comentários:

Vamos relembrar as condições para que uma substância apresente entalpia nula a 25 °C e 1 atm:

- **Substâncias simples:** todas as substâncias apresentadas atendem a essa condição;
- **Estado padrão:** lembre-se que são gases apenas H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 e os gases nobres. Logo, o iodo é uma substância sólida à temperatura ambiente. Assim, a entalpia do iodo gasoso não é nula.

Gabarito: E

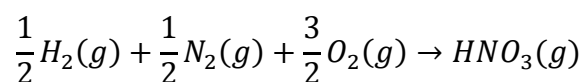
6. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Escreva as reações de formação para as seguintes substâncias

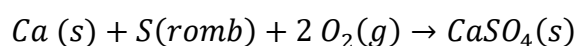
- a) HNO_3
- b) CaSO_4
- c) HClO_4
- d) $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ (cafeína)

Comentários

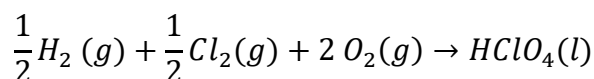
O ácido nítrico (HNO_3) contém os átomos de hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O). Portanto, a sua formação deve partir da forma alotrópica mais estável correspondente a cada um desses elementos. No caso, são o hidrogênio molecular (H_2), o nitrogênio gasoso (N_2) e o oxigênio molecular (O_2).



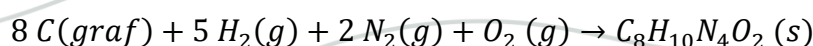
Analogamente, o sulfato de cálcio (CaSO_4) contém os átomos de cálcio (Ca), enxofre (S) e oxigênio (O). Portanto, a sua formação deve partir da forma alotrópica mais estável correspondente a cada um desses elementos. No caso, são: o cálcio metálico (Ca), o enxofre rômbo e o oxigênio molecular (O_2).



As formas alotrópicas mais estáveis dos elementos que formam o ácido perclórico (HClO_4) são: hidrogênio molecular (H_2), cloro gasoso (Cl_2) e o oxigênio molecular (O_2).



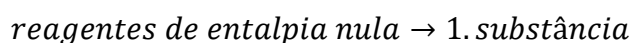
Por fim, as formas alotrópicas mais estáveis dos elementos que formam a cafeína são: carbono grafite, hidrogênio molecular (H_2), nitrogênio gasoso (N_2) e oxigênio molecular (O_2).





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**.

ESCLARECENDO!



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 grandeza 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.

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

E 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⁻¹.

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

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 5: 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.

$$Q_p = \Delta U + w$$

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

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

| | | |
|---|----------------------|----------------------|
| Gases Monoatômicos | $c_v = \frac{3}{2}R$ | $c_p = \frac{5}{2}R$ |
| Condições Padrão de Temperatura e Pressão (CPTP) | $c_v = \frac{5}{2}R$ | $c_p = \frac{7}{2}R$ |

A Tabela 6 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 6: 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 (CO₂), que é uma molécula bastante polarizável – já que é formado por duas ligações polares –, possui maior capacidade calorífica molar do que o metano (CH₄), que se aproxima mais do modelo ideal de forças intermoleculares desprezíveis.

É interessante notar que o metano (CH₄) possui atonicidade maior que o dióxido de carbono (CO₂) e que a água (H₂O), 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 g/mol) apresenta capacidade calorífica molar superior à da água (M = 18 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 7: 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.



- d) 16 L
e) 22 L

Comentários

Se não houvesse o ventilador, o aquário absorveria um fluxo contínuo de calor capaz de aquecer 400 litros de água em 2 horas. Portanto, podemos calcular o calor recebido pela massa de água pela expressão conhecida da Termoquímica.

$$Q = mc\Delta T$$

A massa de água aquecida é de 400 litros, que é igual a 400 kg.

$$Q = mc\Delta T = 400 \cdot 10^3 \cdot 1.1 = 4 \cdot 10^5 J$$

Podemos calcular a taxa de calor recebida pela massa de água por hora.

$$\dot{Q} = \frac{4 \cdot 10^5}{2} = 2 \cdot 10^5 J/h$$

Como foi pedida a quantidade de calor para o período de 12 horas, basta multiplicar esse fluxo de calor por 12 horas.

$$Q = 12 \cdot 2 \cdot 10^5 = 24 \cdot 10^5 J$$

Esse calor deve ser contrabalanceado pela evaporação da água.

$$Q = m \cdot L$$

$$m = \frac{Q}{L} = \frac{24 \cdot 10^5}{540} \cong 0,044 \cdot 10^5 = 4,4 \cdot 10^3 = 4,4 L$$

Embora sejam bem baratos, o uso de ventiladores aumenta bastante a evaporação de água, não é? Foi por esse motivo que eu desisti de usá-los e passei a utilizar um sistema diferente para resfriar a água do meu aquário: um chiller, que funciona como um ar condicionado.

Gabarito: C

8. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Um óxido de cromo tem 68,4% do metal em massa. Assinale a alternativa que apresenta a fórmula mínima do óxido e o seu calor específico.

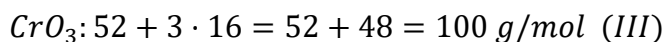
- a) CrO e 0,366 J/(mol.K)
b) Cr₂O₃ e 0,164 J/(mol.K)
c) Cr₂O₃ e 0,054 J/(mol.K)
d) CrO e 0,122 J/(mol.K)
e) CrO₃ e 0,249 J/(mol.K)

Comentários

Esse é o tipo de questão que nos induz a olhar as alternativas. Lembrando que Cr: 52 g/mol e O: 16g/mol, temos:

$$CrO: 52 + 16 = 68 \text{ g/mol (I)}$$

$$Cr_2O_3: 2 \cdot 52 + 3 \cdot 16 = 104 + 48 = 152 \text{ g/mol (II)}$$



Vamos calcular a porcentagem cromo em cada óxido:

$$p_I = \frac{52}{68} \cong 76,5 \%$$

$$p_{II} = \frac{104}{152} \cong 68,4 \%$$

$$p_{III} = \frac{52}{100} \cong 52 \%$$

Perceba que a questão trata do Cr_2O_3 . Além disso, perceba que poderíamos ter descartado, facilmente, o CrO_3 , visto que sua operação se dá em cima de uma massa molar de 100g, o que facilita a visualização da porcentagem.

Identificado o óxido, devemos lembrar da Lei de Dulong Petit, que diz que, para sólidos, o produto do calor específico pela massa molar é constante e igual a "3R". Vem:

$$c \cdot M = 3 \cdot R$$

$$c = \frac{3 \cdot R}{M} = \frac{3 \cdot 8,314}{152}$$

$$c = 0,164 \frac{J}{mol \cdot K}$$

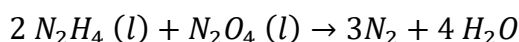
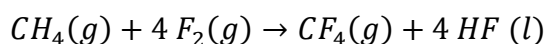
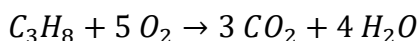
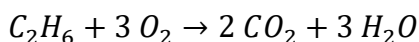
Gabarito: B

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.



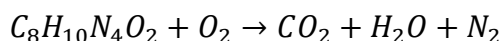
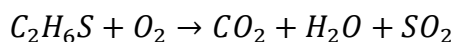
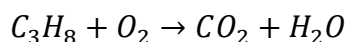
A reação da hidrazina (N_2H_4) com o tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4) é utilizada para a geração de energia em foguetes. Os dois reagentes são bem interessantes, porque estão no estado líquido, o que contribui para diminuir a quantidade de espaço necessária para armazená-los. Vale lembrar que, durante 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).

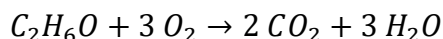
Vejamos alguns exemplos de combustões envolvendo o oxigênio. Anotaremos apenas os produtos para você fixar melhor.



Como exemplo, vamos calcular a variação de entalpia do etanol. Para isso, consideremos os dados a seguir.

Tabela 8: Calores Específicos

| Substância | Entalpia de Formação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) |
|---------------|--|
| C_2H_6O (ℓ) | -278 |
| O_2 (g) | 0 |
| H_2O (ℓ) | -286 |
| CO_2 (g) | -394 |



A variação de entalpia da reação é dada por:

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

$$\Delta H = [2 \cdot H_{CO_2} + 3 \cdot H_{H_2O}] - [H_{C_2H_6O} + 3 \cdot H_{O_2}]$$

$$\Delta H = [2 \cdot (-394) + 3 \cdot (-286)] - [(-278) + 3 \cdot 0]$$

$$\Delta H = [-788 - 858] - [(-278) + 0]$$

$$\Delta H = [-1676] + 278 = -1368 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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



9. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

O etanodiol ($C_2H_6O_2$) é uma substância muito versátil, que possui aplicações, incluindo produtos de limpeza, bebidas e combustível. O calor de combustão do etanol é igual a $-277,2 \text{ kJ/mol}$.



Sendo conhecidos os calores de formação:

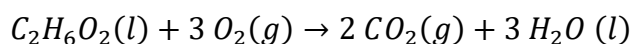
- Calor de Formação do $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$;
- Calor de Formação da $\text{H}_2\text{O}(\ell) = -287,3 \text{ kJ/mol}$

Com base nisso, o valor absoluto da entalpia de formação do etanol é igual a:

- 403,6
- 675,2
- 958,0
- 1317,5
- 1477,9

Comentários

A combustão completa do etanodiol produz dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O).



A variação de entalpia observa em uma reação pode ser calculada como a diferença entre a entalpia dos produtos e a dos reagentes.

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

Para calcular a entalpia dos produtos e dos reagentes, devemos levar em consideração seus respectivos coeficientes estequiométricos.

$$\Delta H_C = [2 \cdot H_{\text{CO}_2} + 3 \cdot H_{\text{H}_2\text{O}}] - [H_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} + H_{\text{O}_2}]$$

A entalpia de combustão do etanol foi fornecida no enunciado como $-277,2 \text{ kJ/mol}$. Também foram fornecidas as entalpias de formação do CO_2 e de H_2O . Devemos nos lembrar que a entalpia de uma substância é igual à sua própria entalpia de formação. Além disso, a entalpia do O_2 é nula, porque ele é uma substância simples no estado padrão na forma alotrópica mais estável.

$$\Delta H_C = [2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-287,3)] - [H_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} + 0] = -277,2$$

$$\Delta H_C = [-787 - 861,9] - H_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = -277,2$$

$$-1648,9 - H_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = -277,2$$

$$\therefore H_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = -1648,9 + 277,2 = -1371,7 \text{ kJ/mol}$$

Gabarito: D

2.3.1. Poder Calorífico

O poder calorífico de um combustível é a energia liberada na sua combustão por massa, em vez de por mol. Tomemos como exemplo o etanol, cujo calor de combustão foi calculado acima. Para isso, é importante calcular a massa de etanol presente em 1 mol.



$$M_{C_2H_6O} = 2.12 + 6.1 + 1.16 = 24 + 6 + 16 = 46 \text{ g/mol}$$

O calor de combustão calculado anteriormente de -1368 kJ/mol significa que 1 mol de etanol, isto é, 46 g, liberam 1368 kJ de calor durante sua combustão. Desse modo, o poder calorífico da substância pode ser calculado como a razão entre a entalpia de combustão e a sua massa molar:

$$PC = \frac{\Delta H_C}{M} = -\frac{1368}{46} \cong -29,74 \text{ kJ/g}$$

O poder calorífico é muito interessante para comparar os calores de combustão de substância bem diferentes. Por exemplo, o isoocatano (C_8H_{18}), principal composto presente na gasolina, tem um calor de combustão molar igual a -5476 kJ/mol . Porém, note que o isoocatano é um composto bem maior, com uma cadeia carbônica mais comprida do que o etanol. Então, como saber qual dos dois será o combustível mais eficiente?

A solução é justamente calcular o poder calorífico, ponderando o calor de combustão pela massa molar do composto. No caso do isoocatno, a massa molar é:

$$M_{C_8H_{18}} = 8.12 + 18.1 = 96 + 18 = 114 \text{ g/mol}$$

Então, fazendo a conta para o poder calorífico:

$$PC = \frac{\Delta H_C}{M} = -\frac{5476}{114} \cong -48,0 \text{ kJ/g}$$

Desse modo, o isoocatano tem maior poder calorífico do que o etanol. Isso significa que 1 grama de isoocatano libera maior quantidade de calor do que 1 grama de etanol.

Existe ainda mais uma sutileza sobre o poder calorífico, que trata o estado físico da água. Se a combustão for realizada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm, condições preconizadas pelas principais tabelas de entalpia, a água será liberada no estado líquido.

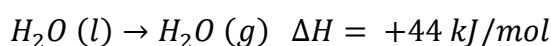
Porém, em termos reais, a maioria das combustões precisam de aquecimento para acontecer e elas liberam bastante energia. Pense, por exemplo, na queima do gás de cozinha. Embora a reação seja exotérmica, você precisa iniciá-la por meio de uma faísca elétrica ou pela chama de um palito de fósforo. Além disso, como a reação libera bastante energia, parte dela é absorvida pelas moléculas de água, que se vaporizam. A propósito, você nunca vê água líquida sendo liberada no fogão, não é mesmo?

É por isso que, embora teoricamente, o estado físico padrão da água seja o líquido, é bastante comum haver a liberação de água no estado gasoso durante as combustões. A vaporização da água acaba por reduzir a energia total liberada na combustão. Então, existem duas grandezas:

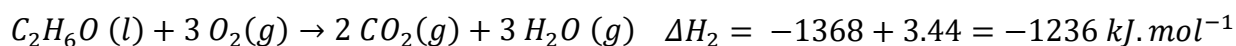
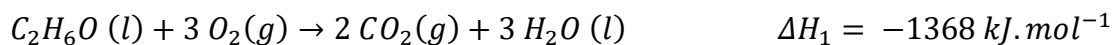
- **Poder Calorífico Superior:** considera a liberação de água líquida;
- **Poder Calorífico Inferior:** considera a liberação de vapor de água.

Nesse material em PDF e nas questões de prova, a princípio, sempre se fala do poder calorífico superior, que é o estado preconizado pelas CNTP a não ser que seja indicado expressamente o termo “poder calorífico inferior” ou o estado gasoso das moléculas de água. Portanto, na ausência de alguma especificação no momento da prova, considere a formação de água no estado líquido durante as condições.

Para calcular a diferença entre os dois, devemos conhecer o calor de vaporização da água, que é igual a $+44 \text{ kJ/mol}$.



Desse modo, para cada molécula de água liberada na combustão, haverá uma diferença de 44 kJ/mol . Vamos, então, usar a Lei de Hess para calcular o poder calorífico inferior do etanol.



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.

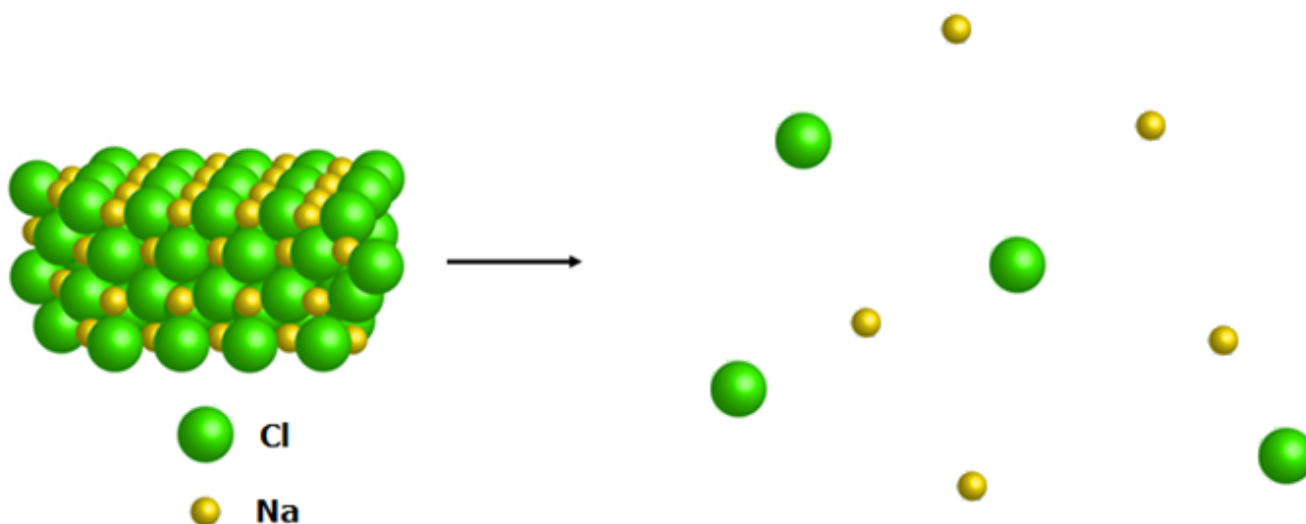
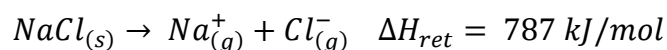


Figura 10: Quebra das Ligações do Cristal Iônico

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.

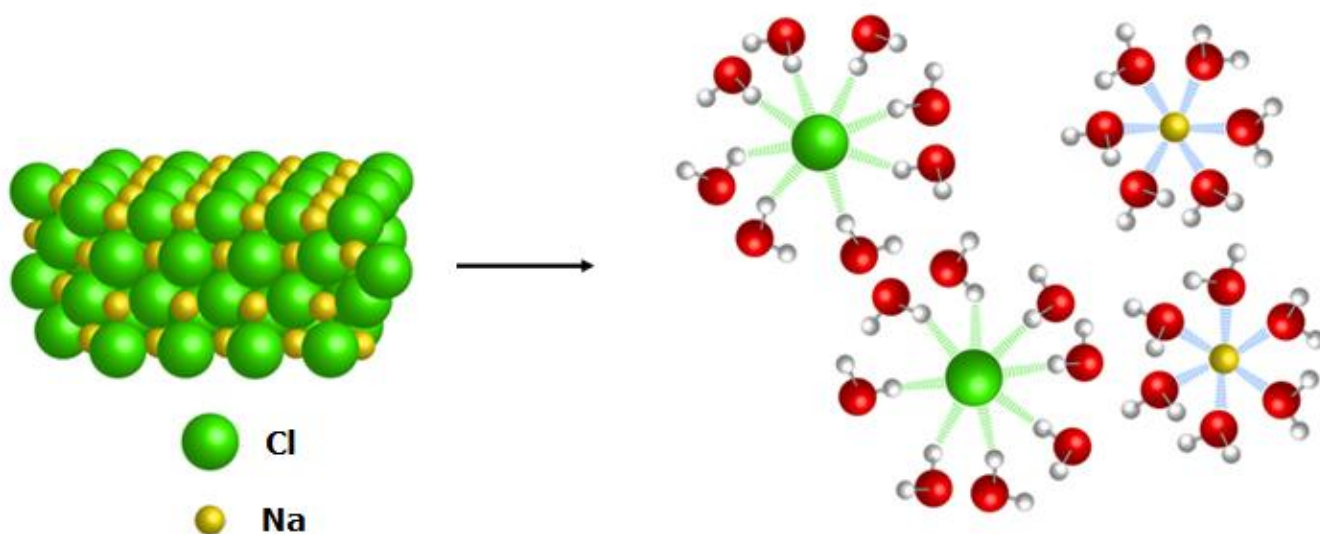
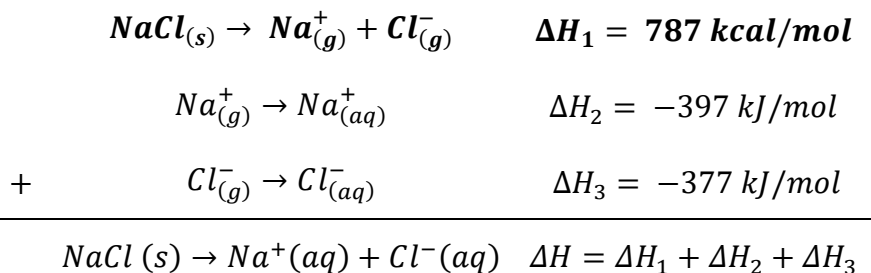


Figura 11: Interações íon-dipolo do cloreto de sódio em água (adaptada de [4])

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.



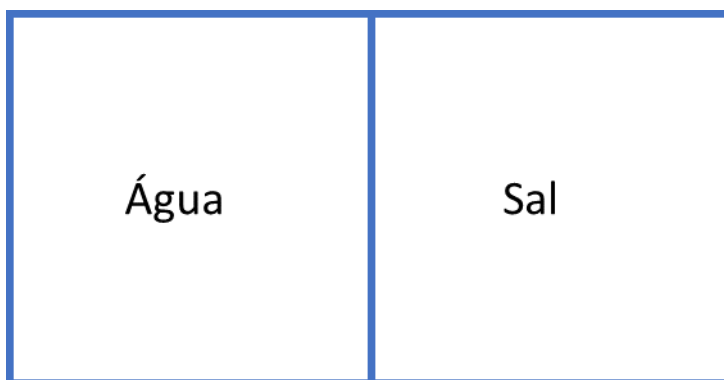
Sendo assim, a dissolução do cloreto de sódio ($NaCl$) é ligeiramente endotérmica.

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

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.

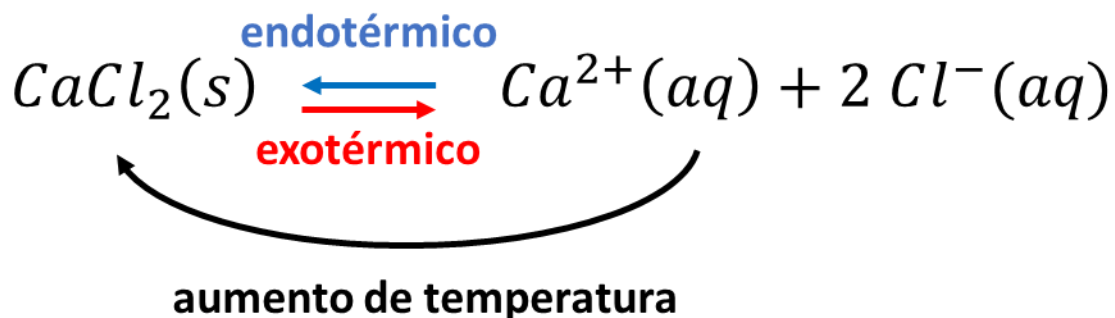
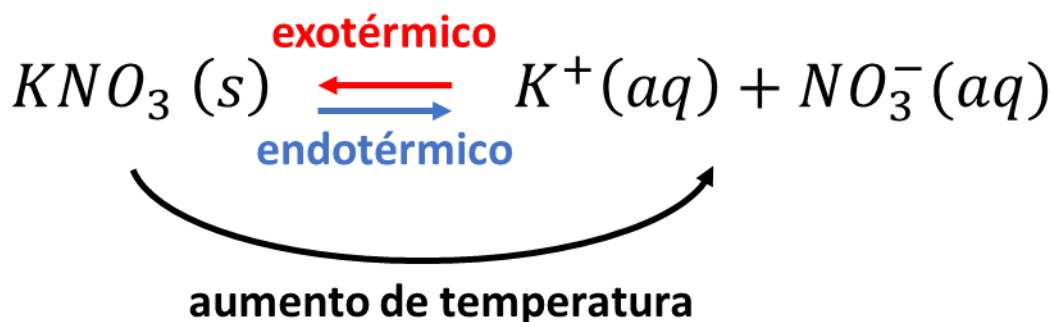
Existem sais que possuem dissolução consideravelmente exotérmica, como o cloreto de cálcio ($CaCl_2$), e sais que possuem dissolução consideravelmente endotérmica, como o nitrato de potássio (KNO_3). Esses dois sais são muito úteis na fabricação de compressas instantâneas.

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.

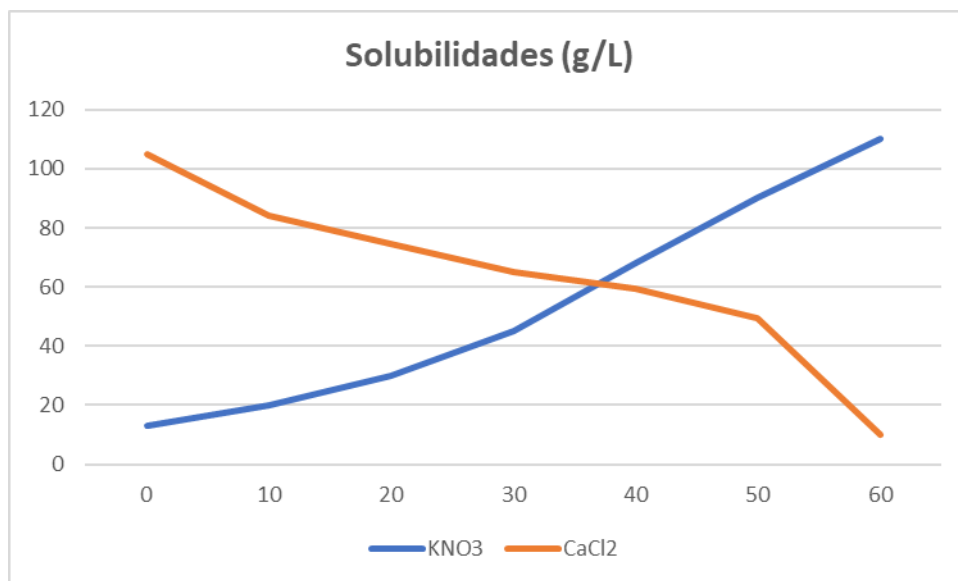


Figura 12: Comportamento das Solubilidades do Nitrato de Potássio (KNO₃) e do Cloreto de Cálcio (CaCl₂) em função da Temperatura

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.



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.

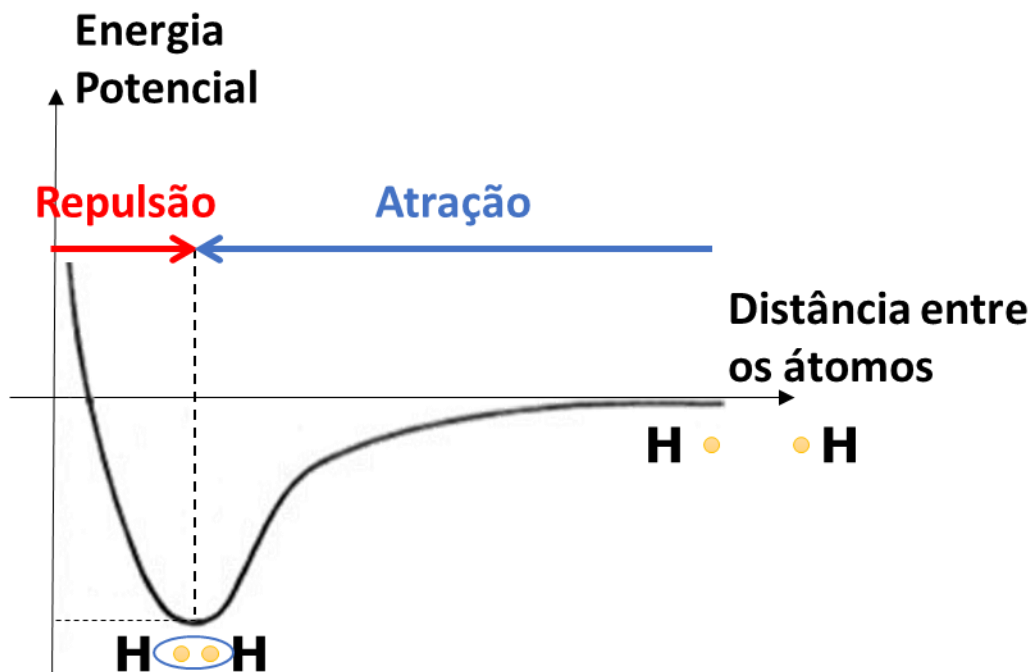


Figura 13: Atração e Repulsão entre dois átomos de Hidrogênio

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.

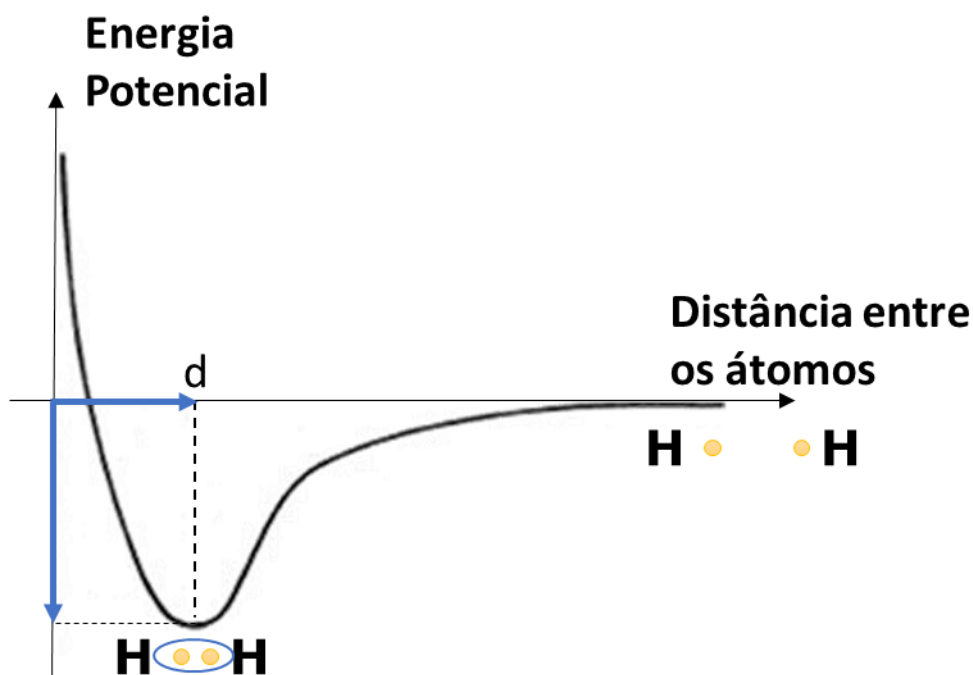


Figura 14: Diagrama de Energia Potencial na Formação de uma Ligação Covalente

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 (CH₄) do que é no ácido acético (CH₃COOH).

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) |
|---------|-----------------------------|
| C – C | 346,8 |
| C = C | 614,2 |
| C ≡ 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.

Duas exceções interessantes são as ligações C – C e C – H, que são particularmente fortes, apesar de serem apolares.

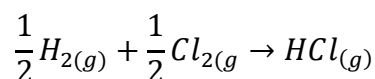
| Ligação | Energia de Ligação (kJ/mol) |
|---------------|-----------------------------|
| <i>H – H</i> | 436,0 |
| <i>H – F</i> | 563,2 |
| <i>H – Cl</i> | 431,8 |
| <i>H – Br</i> | 366,1 |
| <i>H – I</i> | 298,7 |
| <i>C – H</i> | 413,4 |
| <i>C – O</i> | 353,5 |
| <i>C = O</i> | 804,3 |
| <i>C –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

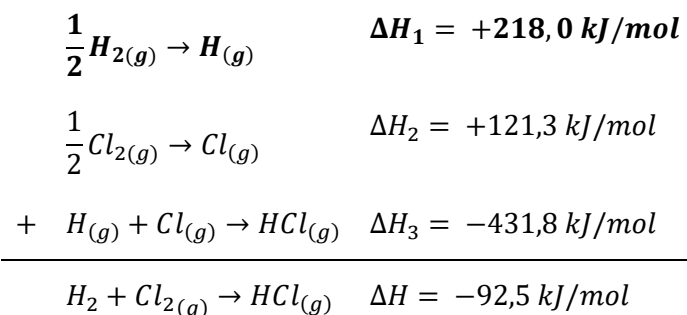
| | |
|---|--|
| $\frac{1}{2}H_{2(g)} \rightarrow H_{(g)}$ | $\Delta H_1 = +\frac{436,0}{2} \text{ kJ/mol} = 218,0 \text{ kJ/mol}$ |
| $\frac{1}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow Cl_{(g)}$ | $\Delta H_1 = +\frac{242,6}{2} \text{ kJ/mol} = +121,3 \text{ kJ/mol}$ |



Formação das ligações nos produtos:



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



10. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

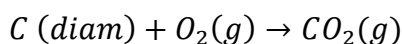
Assinale a alternativa correta sobre as seguintes transformações a 25°C e 1 atm:

- 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

Comentários

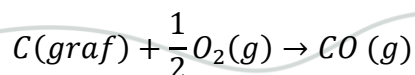
Vamos analisar cada uma das afirmações.

- a) A reação de combustão do diamante produz dióxido de carbono (CO_2).



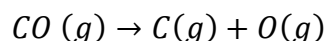
A reação acima não é de formação do dióxido de carbono, porque não parte de substâncias de entalpia nula, já que o diamante não é a forma alotrópica mais estável do carbono. Afirmação errada.

- 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

11. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

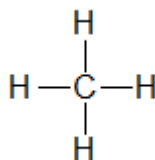
Calcule a energia de ligação média para a ligação C–H no metano CH₄ (g).

Dados: entalpias padrão de formação

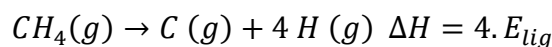


Comentários

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.

$$\Delta H = H_{produtos} - H_{reagentes} = (H_C + 4 \cdot H_H) - (H_{CH_4}) = (170,9 + 4 \cdot 52,1) - (-17,9)$$

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

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

12. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

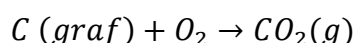
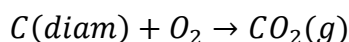
O valor absoluto da entalpia de combustão do diamante é:



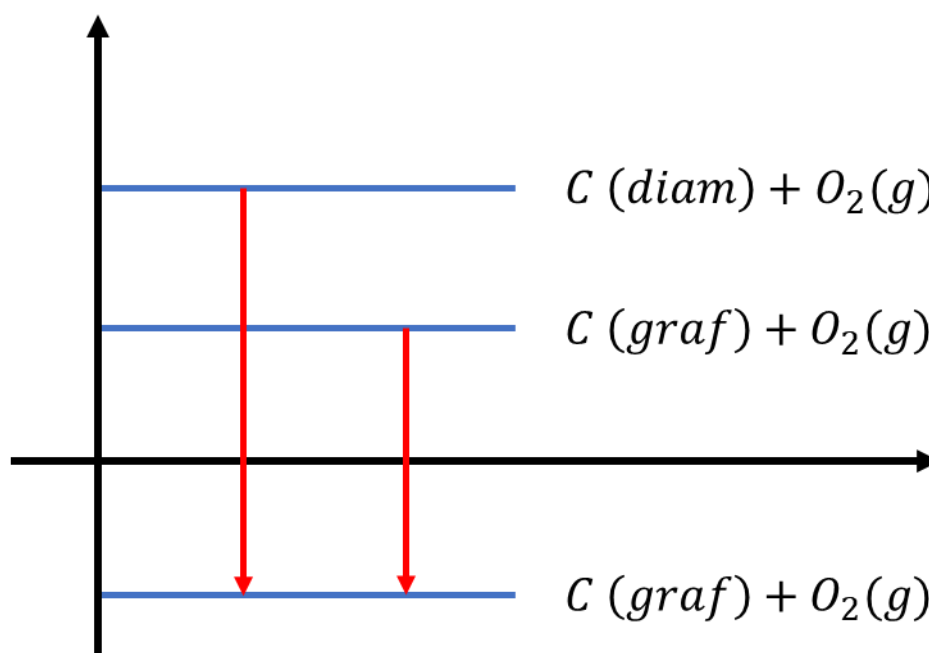
- a) Maior do que o valor absoluto do calor de combustão da grafita.
- b) Maior do que o valor absoluto do calor de combustão da grafita.
- c) Independente da temperatura em que é determinada.
- d) Independente da pressão permanecer ou não constante.

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

13. (Estratégia Militares – 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) $CF_4(g) + 3 F_2(g) \rightarrow CF_3F(g)$
- 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 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.
- 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.

$$\Delta n_{gás} = 2 - 4 = -2 < 0$$

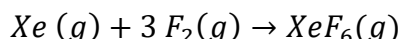
Como houve redução no número de mols de gás, houve também redução na energia interna acumulada por eles ($\Delta U < 0$). Portanto, a reação é exotérmica.

- 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.

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



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

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

Gabarito: discursiva

3. Espontaneidade das Reações

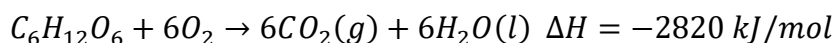
Já vimos que uma das consequências da Segunda Lei da Termodinâmica é que a entropia do Universo tende sempre a aumentar.

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

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.



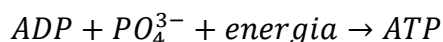
Todas as espécies químicas acima possuem em comum o fato de que possuem elétrons isolados, portanto, uma valência livre.

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). Esquemáticamente, 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).

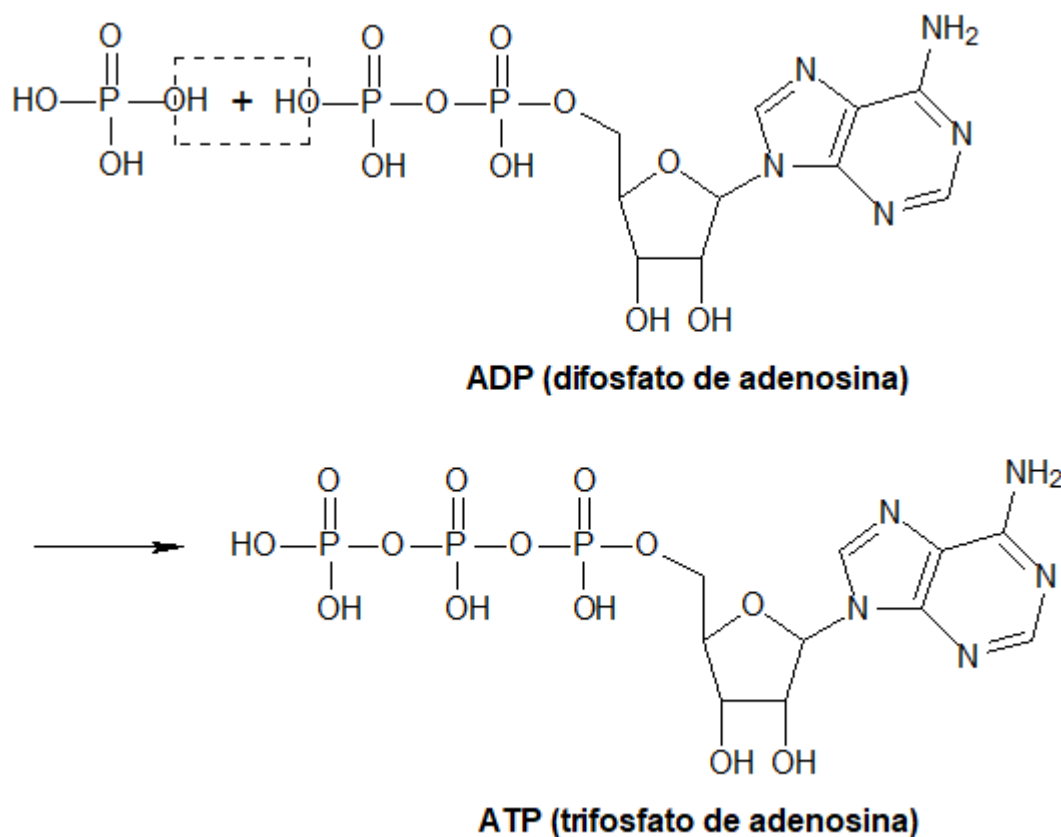


Figura 15: Reação de Formação do Trifosfato de Adenosina (ATP)

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.

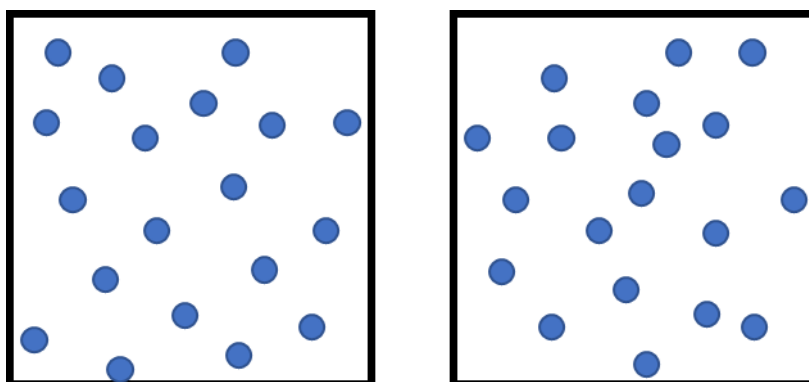


Figura 16: Dois exemplos de microestados diferentes para um sistema gasoso

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.

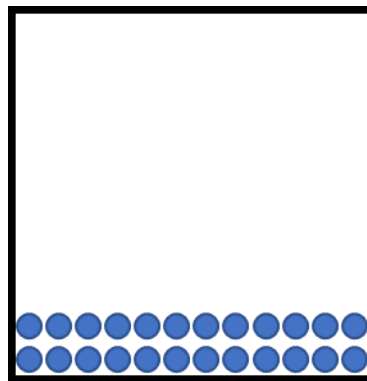


Figura 17: Estado Sólido

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



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

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.

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

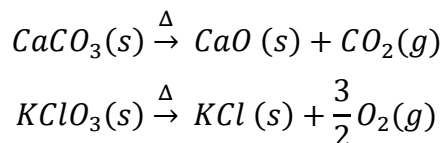
Como, nas reações espontâneas, tem-se $\Delta G < 0$, a influência da temperatura depende diretamente do sinal de ΔS . Para temperaturas muito altas, o termo $-T\Delta S$ domina a expressão da Energia Livre.

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

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:



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 ΔH e ΔS 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:

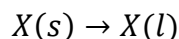
$$\Delta G < 0$$

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

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 | $\Delta H = 21 \text{ kJ}/\text{mol}$ |

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:

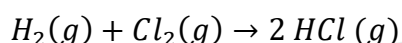
- **Sólidos e Líquido:** sempre igual a 1
- **Substâncias Dissolvidas:** é igual à sua concentração molar dividida por 1 mol/L;
- **Gases:** é igual à sua pressão parcial dividida por 1 atm;

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

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

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 (H₂) e cloro (Cl₂). Portanto, o numerador do coeficiente cresce, enquanto que o denominador se reduz. Logo, o coeficiente de ação de massas cresce.

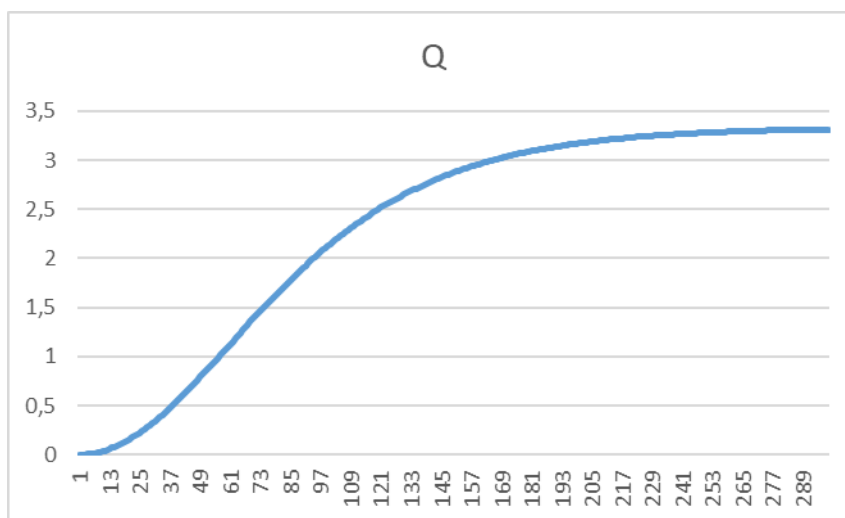


Figura 18: Comportamento do Coeficiente de Ação de Massas

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 ΔG :

- **ΔG** : corresponde à Variação de Energia Livre de Gibbs na situação atual do sistema reacional;
- **ΔG^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:

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

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



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

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



14. (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

15. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Considere os três experimentos que ocorrem espontaneamente à temperatura de 25º 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

16. (Estratégia Militares – 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 (C₆H₁₄) deve ter maior capacidade calorífica que o heptano (C₇H₁₆).
- 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

17. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

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



| Substância | ΔH_f (kcal/mol) | ΔS (cal(K.mol)) |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|
| Fe | 0 | 6,49 |
| O₂ | 0 | 49,02 |
| FeO | -64,5 | 12,8 |



Comentários

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

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

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

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



3.5. Mudanças de Estado Físico

A variação de energia livre de Gibbs pode ser utilizada para avaliar as mudanças de estado, relacionando os parâmetros de variação de entalpia e entropia observadas. Vamos nos recordar que, quando passamos de um estado de maior agregação para um estado de menor agregação, a transformação necessariamente é **endotérmica e ocorre com aumento de entropia**.

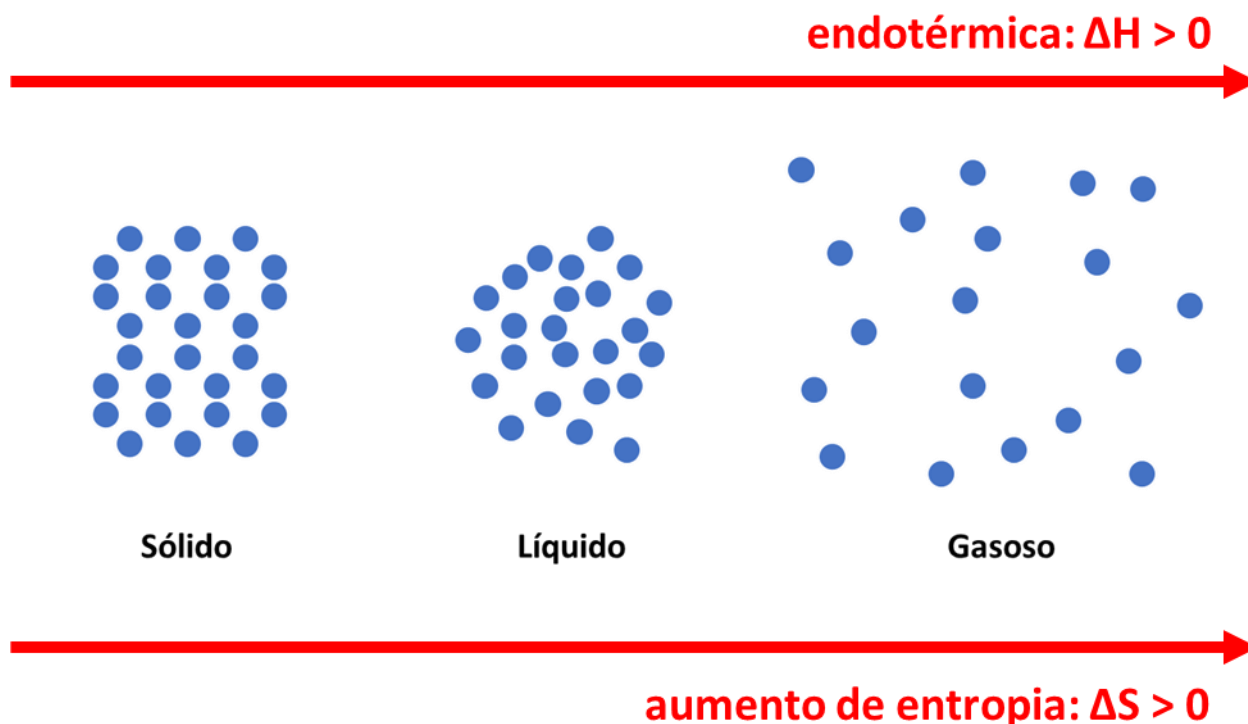


Figura 19: Mudanças de estado físico

Como essas transformações ocorrem com aumento de entropia e são endotérmicas, a sua ocorrência depende da temperatura a que o sistema está submetido. É exatamente como nós já havíamos aprendido no estudo dos estados físicos.

Outro conhecimento importante que vimos é que as curvas de mudança de estado marcam exatamente os pontos de equilíbrio entre dois estados físicos. Assim, a temperatura de fusão corresponde a um estado de equilíbrio entre os estados sólido e líquido. Na Termoquímica, o equilíbrio significa que a variação de energia livre de Gibbs no processo é igual a zero.

Tomemos como exemplo a fusão da água, cuja entalpia é igual a +7,3 kJ. É positiva, tendo em vista que passar do estado sólido para o estado líquido sempre requer aquecimento. Além disso, sabemos que a temperatura de fusão dessa substância é igual a 0 °C (ou 273 K). Assim, podemos calcular a variação de entropia envolvida no processo pela equação:

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

Na temperatura de 273 K, teremos:

$$0 = 5700 - 273 \cdot \Delta S$$

É importante destacar que a entropia geralmente é fornecida em $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, portanto, é útil converter a entalpia de fusão de joules para quilojoules.

$$5700 = 273 \cdot \Delta S$$



$$\therefore \Delta S = \frac{5700}{273} = 20,88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Portanto, a fusão da água acontece com aumento de entropia de $20,88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. O aumento de entropia já era esperado, tendo em vista que o estado sólido é um estado de maior agregação, isto é, maior ordenação do que o estado líquido.

Poderíamos fazer o mesmo para a vaporização da água, que ocorre na temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (ou 373 K) com variação de entalpia igual a $+44 \text{ kJ/mol}$. Na temperatura de 373 K , podemos escrever:

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

$$0 = 44000 - 373 \cdot \Delta S$$

$$\therefore \Delta S = \frac{44000}{373} \cong 118 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

No caso das transformações que envolvem vapores, há ainda outra situação de bastante interesse. É possível calcular também a variação de energia livre de Gibbs para a variação à temperatura ambiente de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (ou 298 K). Para isso, considerando constantes as variações de entalpia e entropia, teríamos:

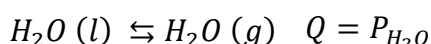
$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G^0 = 44000 - 298 \cdot 118$$

$$\Delta G^0 = 44000 - 35164 = 8836 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A variação de energia livre de Gibbs é positiva, o que mostra que a vaporização não é endotérmica nas condições padrão. Porém, vale lembrar que as condições padrão supõem que a pressão parcial dos gases é igual a 1 atm . Então, essa conta realizada acima só prova que a pressão de vapor da água é menor que 1 atm à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Podemos, então, utilizá-la para calcular a pressão de vapor da água nessa temperatura. Para isso, vamos considerar a equação de vaporização e o seu respectivo coeficiente de ação de massas.



Vamos escrever a equação que relaciona a variação de energia livre de Gibbs padrão com a constante de equilíbrio:

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

$$0 = \Delta G^0 + RT \cdot \ln P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\therefore \ln P_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{8836}{8,31 \cdot 298} \cong -3,57$$

$$\therefore P_{\text{H}_2\text{O}} = e^{-3,57} \cong 0,028 \text{ atm}$$

O valor tabelado para a pressão de vapor da água a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ é igual a $0,023 \text{ atm}$ (ou $17,5 \text{ mmHg}$). Desse modo, com o auxílio da equação de energia livre, mesmo considerando constantes as variações de entalpia e entropia, conseguimos chegar a um resultado bem próximo da realidade.





18. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um sólido encontra-se em equilíbrio de fusão com o seu respectivo líquido na temperatura de $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sabendo que o valor absoluto da entropia de fusão é igual a $50\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, determine o calor de fusão do sólido:

- a) -10 kJ/mol
- b) -5 kJ/mol
- c) 0 kJ/mol
- d) $+5\text{ kJ/mol}$
- e) $+10\text{ kJ/mol}$

Comentários

Considere a equação da energia livre de Gibbs em função da variação de entalpia e de entropia da fusão:

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

Na temperatura de fusão, tem-se o equilíbrio, portanto, a variação de energia livre de Gibbs é igual a zero.

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

$$\therefore \Delta H = T\Delta S = (273 - 73) \cdot 50 = 10000\text{ J/mol} = 10\text{ kJ/mol}$$

Vale lembrar que a fusão é sempre endotérmica, portanto, o sinal é realmente positivo.

Gabarito: E

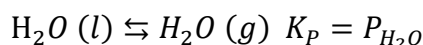
19. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Sabendo que a entalpia de vaporização da água é igual a $40,7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e a entropia de vaporização da água é igual a $109\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, calcule a pressão de vapor da água a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dados: $e^{-3,32} = 0,036$.

Comentários

Vamos escrever a reação pedida.



Vamos calcular a variação de energia livre de Gibbs padrão da reação.

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

$$\Delta G^0 = (+40,7) \cdot 10^3 - 109 \cdot 298 = 40700 - 32482 = 8218\text{ J}$$

No equilíbrio, podemos escrever:

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

$$0 = 8218 + (8,31) \cdot 298 \cdot \ln P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\therefore \ln P_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{8218}{8,31 \cdot 298} \cong -3,32$$

Por fim, basta extrair o logaritmo natural.

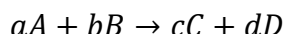


$$P_{H_2O} = e^{-3,32} \cong 0,036 \text{ atm}$$

Gabarito: 0,036 atm

3.6. Leis de Kirchhoff

As leis de Kirchhoff detalham como variam em função da temperatura as variações de entalpia e entropia da reação. Para isso, devemos recorrer ao conceito de calor específico da reação. Considere uma reação genérica:



O calor específico da reação corresponde à diferença entre o calor específico dos produtos e o calor específico dos reagentes. Ele é calculado de maneira muito semelhante à variação de entalpia e à variação de entropia.

$$c_{\text{reação}} = c_{\text{produtos}} - c_{\text{reagentes}}$$

Por exemplo, considere a reação de combustão do etanol e os seguintes dados sobre calores específicos:

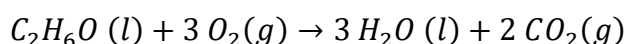


Tabela 9: Calores Específicos

| Substância | Calor Específico (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) | Entropia (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) |
|-------------------------------------|--|--|
| C ₂ H ₆ O (ℓ) | 113 | 160,7 |
| O ₂ (g) | 20,8 | 205,1 |
| H ₂ O (l) | 75 | 69,9 |
| CO ₂ (g) | 37,5 | 213,7 |

O calor específico dessa reação é:

$$c_{\text{reação}} = [3.75 + 2.37,5] - [113 + 3.20,8]$$

$$c_{\text{reação}} = [225 + 75] - [113 + 62,4]$$

$$c_{\text{reação}} = 300 - 175,4 = 124,6 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Vale observar que, embora o calor específico de uma substância seja sempre positivo, o calor específico da reação pode ser negativo ou nulo. Não há problemas nisso.

Agora, considerando que o calor específico de todos os participantes da reação seja constante com a temperatura, teremos que as variações de entalpia e entropia da reação são dadas, respectivamente, por:

$$\Delta H = \Delta H^0 + c_{\text{reação}} \cdot (T - T_0)$$

$$\Delta S = \Delta S^0 + c_{\text{reação}} \cdot \frac{(T - T_0)}{T}$$



Para o uso dessas expressões, é importante observar que o calor específico normalmente é fornecido em joules, enquanto a variação de entalpia é normalmente fornecida em quilojoules. Portanto, é preciso ter atenção à conversão de unidades.

De maneira geral, $T_0 = 298 \text{ K}$, pois, na maioria das situações, as variações de entalpia e entropia padrão são tabeladas na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Como exemplo dessas expressões, vamos calcular o calor e a entropia de combustão do etanol na temperatura de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (ou 273 K).

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H^0 + c_{\text{reação}} \cdot (T - T_0) \\ \Delta H &= (-1368) + 124,6 \cdot (273 - 298) \cdot 10^{-3} \\ \Delta H &= (-1368) + 124,6 \cdot (-25) \cdot 10^{-3} \\ \Delta H &= (-1368) - 3115 \cdot 10^{-3} \\ \Delta H &= (-1368) - 3,115 \cong -1371 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

No cálculo acima, multiplicamos por 10^{-3} para transformar o calor específico de joules para quilojoules, a fim de padronizar todas as unidades de energia em quilojoules. Agora, façamos o cálculo para a variação de entropia da reação a $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Primeiramente, precisamos calcular a variação de entropia padrão da reação:

$$\begin{aligned}\Delta S^0 &= S_{\text{produtos}} - S_{\text{reagentes}} \\ \Delta S^0 &= [3 \cdot S_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \cdot S_{\text{CO}_2}] - [S_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} + 3 \cdot S_{\text{O}_2}] \\ \Delta S^0 &= [3 \cdot 69,9 + 2 \cdot 213,7] - [160,7 + 3 \cdot 205,1] \\ \Delta S^0 &= [209,7 + 427,4] - [160,7 + 615,3] \\ \Delta S^0 &= 637,1 - 776 = -138,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

Agora, vamos aplicar a lei de Kirchhoff para a entropia:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S^0 + c_{\text{reação}} \cdot \frac{(T - T_0)}{T} \\ \Delta S &= -138,9 + 124,6 \cdot \frac{(273 - 298)}{273} \\ \Delta S &= -138,9 - 124,6 \cdot \frac{(25)}{273} \\ \Delta S &= -138,9 - 11,4 = -150,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$



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

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

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0°C e 760 mmHg

Condições ambientes: 25°C e 1 atm

Condições padrão: 1 bar; concentração das soluções = 1 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 mol L^{-1}

MASSAS MOLARES

| Elemento Químico | Número Atômico | Massa Molar (g mol ⁻¹) | Elemento Químico | Número Atômico | Massa Molar (g mol ⁻¹) |
|------------------|----------------|------------------------------------|------------------|----------------|------------------------------------|
| 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. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Considere as seguintes reações:

I – Combustão do enxofre rômico diante de ar atmosférico

II – Reação entre hidrogênio e cloro com formação de cloreto de hidrogênio à temperatura ambiente.

III – Formação de amônia a partir de nitrogênio e hidrogênio gasosos.

Tem-se $|\Delta H| = |\Delta U|$ em:

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

2. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

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

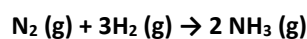
- a) A entalpia despreendida ou absorvida em uma reação química depende do estado inicial, final e dos estados intermediários do sistema.
- b) Uma reação exotérmica é sempre espontânea.
- c) Quando derramamos éter na mão, é de se esperar uma sensação de frio congelante, porque a evaporação de éter é 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.

3. (Estratégia Militares – 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.

4. (Estratégia Militares – 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

5. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Assinale a alternativa que apresenta a afirmação incorreta a respeito dos calores de formação de diversas substâncias a 25 °C e 1 atm:

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

6. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Escreva as reações de formação para as seguintes substâncias

- a) HNO_3
- b) CaSO_4
- c) HC_2O_4



d) $C_8H_{10}N_4O_2$ (cafeína)

7. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um sistema de refrigeração muito utilizado em aquários é o ventilador, que estimula a evaporação da água. Para manter o nível de água constante, utiliza-se um sistema de reposição automático de água destilada por meio de um sensor óptico.

Supondo que um aquário de 400 litros demoraria 2 horas para se aquecer de 27°C para 28°C em 2 horas, determine a massa de água que seria necessário evaporar ao longo de um período de 12 horas para evitar essa variação de temperatura.

Dados: Calor de Vaporização da Água = 540 cal/g

Calor Sensível da Água = $1\text{ cal/(g }^\circ\text{C)}$

- a) 1,4 L
- b) 2,5 L
- c) 4,4 L
- d) 16 L
- e) 22 L

8. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Um óxido de cromo tem 68,4% do metal em massa. Assinale a alternativa que apresenta a fórmula mínima do óxido e o seu calor específico.

- a) CrO e $0,366\text{ J/(mol.K)}$
- b) Cr_2O_3 e $0,164\text{ J/(mol.K)}$
- c) Cr_2O_3 e $0,054\text{ J/(mol.K)}$
- d) CrO e $0,122\text{ J/(mol.K)}$
- e) CrO_3 e $0,249\text{ J/(mol.K)}$

9. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

O etanodiol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) é uma substância muito versátil, que possui aplicações, incluindo produtos de limpeza, bebidas e combustível. O calor de combustão do etanol é igual a $-277,2\text{ kJ/mol}$.

Sendo conhecidos os calores de formação:

- Calor de Formação do $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,5\text{ kJ/mol}$;
- Calor de Formação da $\text{H}_2\text{O}(\ell) = -287,3\text{ kJ/mol}$

Com base nisso, o valor absoluto da entalpia de formação do etanol é igual a:

- a) 403,6
- b) 675,2
- c) 958,0



d) 1317,5

e) 1477,9

10. (Estratégia Militares – 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 $\text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Br}(\text{g})$ 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

11. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Calcule a energia de ligação média para a ligação C–H no metano $\text{CH}_4(\text{g})$.

Dados: entalpias padrão de formação

$\text{CH}_4(\text{g}) = -17,9 \text{ kcal/mol}$

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

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

12. (Estratégia Militares – 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.

13. (Estratégia Militares – 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) $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- b) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$
- c) $\text{C}_2\text{F}_2(\text{g}) + 3 \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{F}_6(\text{g})$
- d) $\text{XeF}_6(\text{g}) \rightarrow \text{Xe}(\text{g}) + 3 \text{F}_2(\text{g})$
- e) $\text{Na}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O}(\text{s})$

**14. (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

15. (Estratégia Militares – 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.

16. (Estratégia Militares – 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 (C₆H₁₄) deve ter maior capacidade calorífica que o heptano (C₇H₁₆).
- d) O ácido fluorídrico líquido deve apresentar menor capacidade calorífica que o ácido bromídrico líquido.

17. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)**18. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

Um sólido encontra-se em equilíbrio de fusão com o seu respectivo líquido na temperatura de -73 °C. Sabendo que o valor absoluto da entropia de fusão é igual a 50 J/(mol.K), determine o calor de fusão do sólido:

- a) -10 kJ/mol



- b) -5 kJ/mol
- c) 0 kJ/mol
- d) +5 kJ/mol
- e) +10 kJ/mol

19. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Sabendo que a entalpia de vaporização da água é igual a $40,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e a entropia de vaporização da água é igual a $109 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, calcule a pressão de vapor da água a 25°C .

Dados: $e^{-3,32} = 0,036$.

20. (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.

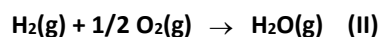
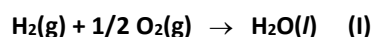
Considerando que os compostos A, B e C não reagem entre si, determine os valores numéricos:

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

21. (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.

22. (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.



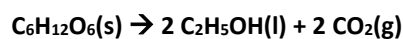
- a) A entropia do Universo decrescerá.
- b) A entropia do sistema A crescerá.
- c) O aumento da entropia do sistema B será maior do que o decréscimo da entropia do sistema A.
- d) O aumento da entropia do sistema B será menor do que o decréscimo da entropia do sistema A.
- e) O aumento da entropia do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

23. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

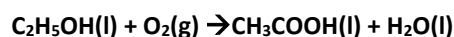
A toda reação química corresponde uma variação de energia interna, ΔU , e uma variação de entalpia, ΔH . Explique em que condições ΔU tem valor igual ao de ΔH .

24. (USNCO – 2019 – Part I)

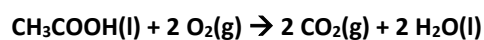
Qual é o $\Delta H^\circ_{\text{reação}}$ para a fermentação da glicose, como mostrado abaixo?



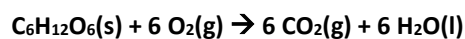
$\Delta H^\circ_{\text{reação}}?$



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



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



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

a) $-71,4 \text{ KJ mol}^{-1}$

b) $-945,6 \text{ KJ mol}^{-1}$

c) $-1438,2 \text{ KJ mol}^{-1}$

d) $-5528,7 \text{ KJ mol}^{-1}$

25. (ITA – 2011)

26. (ITA – 2019 – 2ª Fase)

Considere as variações de entalpia de processo abaixo tabeladas.



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

a) Esboce o diagrama de Born-Haber para a formação do NaCl(s) a partir do Na⁰(s) e do Cl₂(g) e calcule a variação de entalpia de formação do NaCl(s).

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

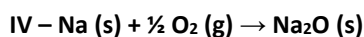
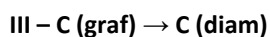
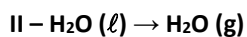
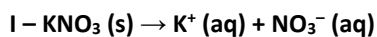
27. (ITA – 2008)

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

- a) $\Delta H_f (H_2(g)) = 0$
- b) $\Delta H_f (F_2(g)) = 0$
- c) $\Delta H_f (N_2(g)) = 0$
- d) $\Delta H_f (Br_2(g)) = 0$
- e) $\Delta H_f (Cl_2(g)) = 0$

28. (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

29. (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_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) $y = -0,97x - 208$

30. (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.

31. (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.

32. (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 (ΔG) 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 (ΔH) 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.

33. (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 ΔU da expansão será igual a zero.

e) Na expansão, a variação da energia interna ΔU do sistema será menor que zero.

34. (IME – 2015 – 1ª Fase)

Uma certa reação química a pressão e temperatura constantes apresenta uma pequena variação da Energia Livre (ΔG), de valor próximo de zero, uma variação positiva da entropia e (ΔS) uma variação negativa da entalpia (ΔH). 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.

35. (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.

36. (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.

37. (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 (ΔU), 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) $\Delta U_{II} = q_{II}$

38. (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 ₂ 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) $T_{Ti} > T_{Cr} = T_{Ni}$

39. (ITA – 2016)

Considere as entalpias padrão de formação dos seguintes compostos:

| | CH ₄ (g) | O ₂ (g) | CO ₂ (g) | H ₂ 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 J · mol⁻¹ e que sua entalpia de vaporização é igual a 40,66 kJ · 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 °C, ao nível do mar.

a) 1,0



- b) 2,0
- c) 2,9
- d) 3,8
- e) 4,7

40. (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⁻¹·°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

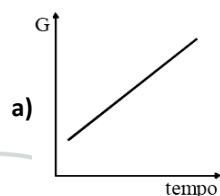
41. (ITA – 2013)

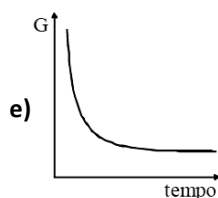
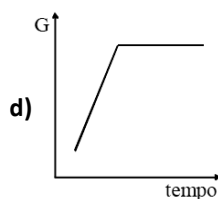
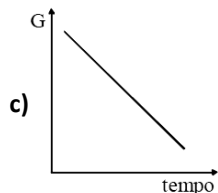
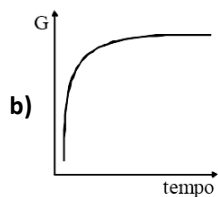
Assinale a opção que apresenta a afirmação CORRETA.

- 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 0,89J·g⁻¹·K⁻¹) e de ferro (calor específico 0,45J·g⁻¹·K⁻¹), respectivamente, de um mesmo incremento de temperatura, ΔT, é aproximadamente igual.

42. (ITA – 2015)

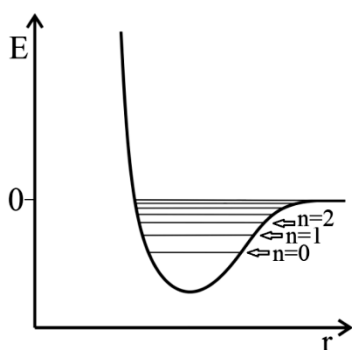
Considere a reação química hipotética realizada em sistema fechado a pressão e temperatura constantes representada pela equação $X+Y \rightleftharpoons W+Z$. Supondo que no início da reação haja apenas os reagentes X e Y, e considerando um intervalo de tempo que se estende de t = 0 até um instante t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





43. (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.

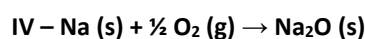
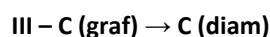
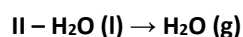
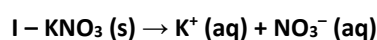


Das proposições acima estão CORRETAS

- 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.

44. (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

45. (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) $+100$

46. (IME – 2011)

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

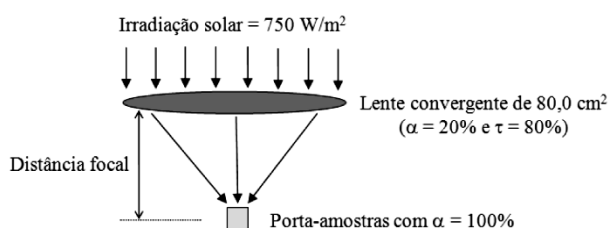
- a) diminuiu 2 kJ/K .



- b) diminuiu 600 kJ/K.
- c) não variou.
- d) aumentou 2 kJ/K.
- e) aumentou 600 kJ/K.

47. (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 $80,0 \text{ cm}^2$, absorvidade (α) de 20% e transmissividade (τ) de 80%. O porta-amostras possui absorvidade 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, medi-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 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)

48. (ITA – 2015)

Para determinar a entalpia de vaporização do composto hipotético MX_4 (g), 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 (g). Sabendo que a massa molar desse composto é 200 g mol^{-1} , assinale a opção que apresenta a entalpia molar de vaporização em kJ mol^{-1} , a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

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



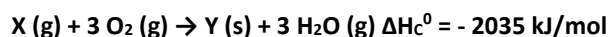
49. (IME RJ/2017/1ª Fase)

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.

50. (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:

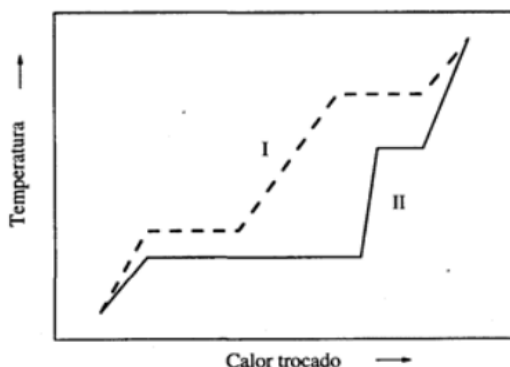


Calcule o valor numérico, em kJ, da quantidade de calor liberado na combustão de:

- a) $1,0 \cdot 10^3 \text{ g}$ de X
- b) $1,0 \cdot 10^2 \text{ mol}$ 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

51. (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: ΔH_f e ΔH_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) $c_{p,II} (g) < c_{p,I} (g)$
- e) $c_{p,II} (l) < c_{p,I} (l)$

52. (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.

53. (USNCO – 2019 – Part I)

A solubilidade do Li_2CO_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 ΔH° e do ΔS° para a dissolução do Li_2CO_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) $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ < 0$

54. (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.

55. (USNCO – 2019 – Part I)

Qual o ΔG para a decomposição do CaCO_3 a 298K e à uma pressão parcial de CO_2 de $4,00 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$?



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

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

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



d) 150 KJ mol⁻¹

56. (USNCO – 2019 – Part I)

Uma amostra de 10,0 g de NH₄NO₃ (M = 85,05) é adicionada a 100,0 g de H₂O num recipiente bem isolado. Tanto o sólido como a água estão inicialmente a 24,00 °C, mas após o NH₄NO₃ se dissolver, a temperatura da mistura é de 17,11°C. Qual o ΔH_{reação} para a dissolução do NH₄NO₃(s)? Suponha que o calor específico da solução de NH₄NO₃ é o mesmo que o da água pura, 4,184 J.g⁻¹ °C⁻¹.

a) -3,17 KJ mol⁻¹

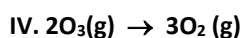
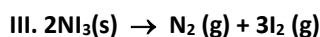
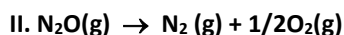
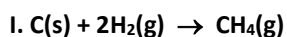
b) 0,559 KJ mol⁻¹

c) 3,17 KJ mol⁻¹

d) 25,4 KJ mol⁻¹

57. (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

58. (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 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 (C₈H₁₈) apresenta a seguinte fórmula estrutural plana CH₃ – CH₂ – CH₂ – CH₂ – CH₂ – CH₂ – CH₂ – CH₃.

59. (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:

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

$$\Delta H = \Delta H_f^0 + cp\Delta T$$

$$\Delta S = \Delta S_f^0 + cp\Delta T$$

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

60. (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



61. (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 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, nas condições-padrão dos compostos tabelados. Mostre os cálculos realizados.

| Substância | ΔH_f^0 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) |
|-------------------------|--|
| $\text{AgCl}(s)$ | -127 |
| $\text{CaCO}_3(s)$ | -1207 |
| $\text{H}_2\text{O}(l)$ | -286 |
| $\text{H}_2\text{S}(g)$ | -20 |
| $\text{NO}_2(g)$ | +34 |

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

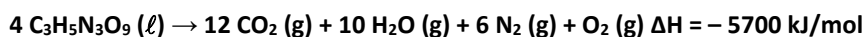
62. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O calor de combustão do metanol é igual a -820 kJ/mol . Assumindo que a capacidade calorífica da água, à pressão constante, seja igual a $76,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ e que sua entalpia de vaporização seja igual a $41,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, assinale a alternativa que melhor corresponda ao número de mols de metanol necessários para vaporizar 900 mL de água pura, cuja temperatura inicial é 25 °C, ao nível do mar.

- a) 1,8
- b) 2,5
- c) 2,8
- d) 3,4
- e) 4,0

63. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A nitroglicerina é um dos explosivos químicos mais potentes que existem atualmente. Suas moléculas são instáveis e se decompõem muito rapidamente após sofrer ignição, liberando grandes quantidades de gases e calor, por meio da seguinte reação.



Assinale a alternativa que indica, respectivamente, o volume dos gases liberados e o valor aproximado do calor de combustão de uma amostra de 1 kg de nitroglicerina.

Dado: Volume Molar de Gases = $22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$; massa molar da nitroglicerina = 227 g/mol .

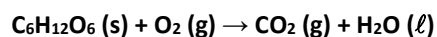
- a) 715 L e 6 270 kJ.
- b) 715 L e 12 540 kJ.
- c) 715 L e 31 360 kJ.
- d) 2 860 L e 5 270 kJ.
- e) 2 860 L e 31 350 kJ



64. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A respiração celular é o processo de conversão das ligações químicas de moléculas ricas em energia que poderão ser usadas nos processos vitais. Essa energia é armazenada na forma de ATP (trifosfato de adenosina).

O ser humano realiza respiração aeróbica, que é realizada pelas mitocôndrias, por meio da oxidação controlada da glicose.



Considerando que o CO_2 é exalado pelos pulmões a 25°C e 1 atm, calcule a energia liberada e o volume de CO_2 produzidos na combustão de 9 g de glicose.

Dados: Entalpias de combustão

| | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s})$ | $\text{CO}_2 (\text{g})$ | $\text{H}_2\text{O} (\ell)$ |
|--------------------------------|--|--------------------------|-----------------------------|
| $\Delta H_f^0 (\text{kJ/mol})$ | - 1.271 | - 393,5 | - 285,8 |

Volume molar a 25°C e 1 atm: $24,5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

- a) 140 kJ e 1,23 L
- b) 140 kJ e 7,35 L
- c) 280 kJ e 1,23 L
- d) 280 kJ e 7,35 L
- e) 280 kJ e 14,7 L

65. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um sistema de refrigeração muito utilizado em aquários é o ventilador, que estimula a evaporação da água. Para manter o nível de água constante, utiliza-se um sistema de reposição automático de água destilada por meio de um sensor óptico.

Supondo que um aquário de 400 litros demoraria 2 horas para se aquecer de 27°C para 28°C em 2 horas, determine a massa de água que seria necessário evaporar ao longo de um período de 12 horas para evitar essa variação de temperatura.

Dados: Calor de Vaporização da Água = 540 cal/g

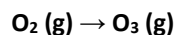
Calor Sensível da Água = $1 \text{ cal}/(\text{g } ^\circ\text{C})$

- a) 1,4 L
- b) 2,5 L
- c) 4,4 L
- d) 16 L
- e) 22 L

66. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

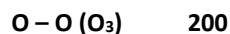


O ozônio é bastante utilizado como um poderoso bactericida e purificador de ar. Ele pode ser produzido em equipamentos, conhecidos como ozonizadores, que utilizam descarga elétrica para gerá-lo a partir do gás oxigênio presente no ar, por meio da seguinte reação não balanceada.



Sendo dadas as energias de ligação, determine a energia necessária para produzir 1024 g de ozônio.

Dados: Energia de Ligação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)



- a) 1 756 kJ
- b) 3 512 kJ
- c) 7 024 kJ
- d) 9 408 kJ
- e) 14 408 kJ

67. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A reação de calcinação é uma das reações mais importantes para a produção da cal virgem, que é uma das matérias primas para a fabricação do cimento.

Nessa reação, o carbonato de cálcio (CaCO_3) sofre decomposição térmica com liberação de CO_2 , de acordo com a seguinte reação:



Dados:

| Substância | ΔH_f^0 (kJ/mol) | ΔS_f^0 (kJ/mol) |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|
| CO_2 (g) | -394 | 213 |
| CaO (s) | -636 | 39,0 |
| CaCO_3 (s) | -1207 | 94,0 |

Assinale a alternativa que indica a menor temperatura em que pode ser feita a calcinação.

- a) 510 °C
- b) 780 °C
- c) 850 °C
- c) 1000 °C
- d) 1050 °C



68. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A reação de combustão completa do etanol (C_2H_5OH) produz gás carbônico (CO_2) e água (H_2O). Considerando os calores de formação das espécies químicas envolvidas na reação fornecidos a seguir:

| Composto | ΔH_f^0 (kJ. mol ⁻¹) (25 °C, 1 atm) |
|----------------|--|
| C_2H_5OH (ℓ) | -278 |
| CO_2 (g) | -394 |
| H_2O (ℓ) | -286 |

Considerando que a densidade do etanol é igual a 0,8 g/mL, a combustão completa de 1000 mL de uma solução aquosa 69% em volume de etanol libera aproximadamente:

- a) 12 500 kJ
- b) 15 000 kJ
- c) 16 400 kJ
- d) 20 400 kJ
- e) 24 200 kJ

69. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O benzeno é um dos principais compostos obtidos a partir do petróleo.

| | | | |
|--|--------------|------------|------------|
| ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹) | + 49 | -394 | -286 |
| Substância | C_6H_6 (ℓ) | CO_2 (g) | H_2O (ℓ) |

Determine o calor liberado na combustão de 3,9 kg de benzeno:

- a) 36 450 kJ
- b) 52 350 kJ
- c) 79 500 kJ
- d) 122 750 kJ
- e) 163 550 kJ

70. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A compressa fria é construída com um recipiente contendo uma amostra de 10,1 g de nitrato de potássio e outro recipiente contendo água, totalizando 40 g de solução salina, inicialmente a 25 °C, cuja capacidade calorífica é igual a 4,2 J.g⁻¹.mol⁻¹. Sabendo que a temperatura final da solução é igual a 5 °C, determine o calor de dissolução molar do nitrato de potássio.

- a) 18,5 kJ/mol



- b) 24,2 kJ/mol
- c) 33,6 kJ/mol
- d) 37,0 kJ/mol
- e) 45,2 kJ/mol

71. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A busca por fontes de energia renováveis é uma das principais buscas da ciência atual. Um dos principais objetivos é obter a sustentabilidade a longo prazo na produção de energia.

Uma fonte renovável de energia é aquela que vem de recursos naturais que são naturalmente reabastecidos, como o sol.

O etanol combustível, que é produzido a partir da fermentação do açúcar, é uma das principais fontes de energia renovável. Em contrapartida, os combustíveis fósseis, extraídos do petróleo, são fontes não renováveis, mas que, até o momento, são as mais utilizadas.

O urânio-235, por outro lado, é uma das mais poderosas fontes de energia. A fissão nuclear do radioisótopo libera impressionantes $17,2 \cdot 10^{12}$ J/mol.

| | | | |
|--|---------------------------------|---------------------|----------------------|
| ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹) | - 278 | -394 | -286 |
| Substância | C ₂ H ₆ O | CO ₂ (g) | H ₂ O (ℓ) |

Considere as seguintes afirmações:

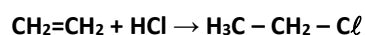
- I – O urânio pode ser considerado uma fonte renovável de energia.
- II – O calor liberado na combustão do etanol é superior a 1300 kJ/mol.
- III – A quantidade de etanol necessária para emitir a mesma energia de 1 grama de urânio é superior a 2 000 kg.

Das afirmações acima, estão corretas:

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

72. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O eteno é um gás utilizado para o amadurecimento de frutas. Uma de suas reações mais conhecida é a adição de HCl, que produz o cloroetano, por meio



Dados: Energias de Ligação

C – H: 104 kJ/mol



C – C: 82 kJ/mol

C = C: 146 kJ/mol

C – Cl: 81 kJ/mol

H – Cl: 103 kJ/mol

a) – 32 kJ/mol

b) – 18 kJ/mol

c) 0 kJ/mol

d) 15 kJ/mol

e) 40 kJ/mol

73. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Em uma base militar, são realizadas pesquisas sobre o uso do biodiesel como fonte renovável de energia para veículos. Esse produto é obtido a partir da reação de transesterificação de gorduras diante de etanol e tem fórmula molecular $C_{20}H_{36}O_2$.

Sabendo que o calor de combustão do biodiesel é de aproximadamente 30000 kJ/mol, determine o calor liberado na queima de 1 kg dessa substância:

a) 62 500 kJ.

b) 74 000 kJ

c) 79 200 kJ.

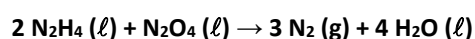
d) 85 800 kJ.

e) 97 400 kJ.

74. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um dos grandes problemas de um foguete é que o veículo espacial não tem acesso à atmosfera terrestre. Por esse motivo, alguns componentes que são facilmente encontrados aqui, como o gás oxigênio, não estão disponíveis com a mesma facilidade para um foguete.

Nos foguetes, é preciso substituir o gás oxigênio pelo tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4). É interessante observar que tanto o combustível como o comburente encontram-se no estado líquido para economizar espaço. Utiliza-se a hidrazina (N_2H_4) como combustível.



Considere os seguintes dados sobre as entalpias de formação das espécies envolvidas.

| Calor de Formação (kJ/mol) | + 50 kJ/mol | - 35 kJ/mol | -287 kJ/mol |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Substância | N_2H_4 | N_2O_4 | H_2O |

Com base nesses dados, analise as seguintes afirmações:

I – O calor liberado na reação é igual a 1213 kJ por mol de hidrazina.



II – O calor liberado na combustão de 320 g de hidrazina é igual a 3032,5 kJ.

III – O nitrogênio é o único elemento que sofre oxirredução.

IV – Se os gases da combustão de 32 g de hidrazina forem armazenados em um volume de 9 litros a 27 °C, esse gás exercerá uma pressão de 4,1 atm.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

a) Apenas I, II e III.

b) Apenas II e IV.

c) Apenas I, III e IV.

d) Apenas I e II.

e) Apenas II, III e IV.

75. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Na época da Revolução Industrial, o carvão foi bastante utilizado como combustível para trens e outras máquinas. Porém, o carvão é um grande poluidor, pois libera grandes quantidades de CO₂. Com o tempo, o carvão foi substituído pela gasolina, cujo principal componente é o iso-octano (C₈H₁₈).

Uma métrica importante da eficiência de um combustível diz respeito à energia liberada por mol de CO₂, que corresponde à razão entre a entalpia de combustão da espécie química e o número de mols de CO₂ emitidos.

Dados:

| Calor de Formação (kJ/mol) | - 250 kJ/mol | - 394 kJ/mol | -286 kJ/mol |
|----------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|
| Substância | C ₈ H ₁₈ | CO ₂ | H ₂ O |

Assinale a alternativa que apresenta as energias liberadas por mol de CO₂ para o carvão e para o iso-octano, respectivamente:

a) 394; 684,5

b) 197; 684,5

c) 394; 912,7

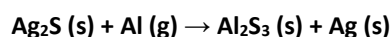
d) 197; 912,7

e) 788; 912,7

76. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

As joias de prata sofrem oxidação ao ar livre com o tempo, formando uma camada escura de sulfeto de prata (Ag₂S).

Essa camada embrulhando a joia em papel alumínio e aquecendo a mistura. A reação não balanceada é representada pela seguinte equação:



Considere os seguintes dados sobre as entalpias de formação das espécies envolvidas.



| | | |
|----------------------------|-------------------|--------------------------------|
| Calor de Formação (kJ/mol) | - 34 kJ/mol | - 722 kJ/mol |
| Substância | Ag ₂ S | Al ₂ S ₃ |

Acerca desse processo, são feitas as seguintes afirmativas:

I – Após correto balanceamento, o coeficiente da prata metálica na equação química é 6.

II – O alumínio atua como agente redutor.

III – Na condição padrão, o ΔH da reação é 229,3 kJ para cada mol de Ag₂S.

IV – Na condição padrão, o calor liberado para na obtenção de 324 g de prata metálica é igual a 1860 kJ.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

a) Apenas I, II e III.

b) Apenas II e IV.

c) Apenas I, III e IV.

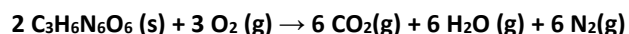
d) Apenas I e II.

e) Apenas II, III e IV.

77. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O ciclotrimetilenotrinitrolamina (C₃H₆N₆O₆), também conhecida como RDX, é uma dos explosivos mais poderosos e efetivos entre os alto-explosivos militares.

Esse composto pode ser detonado, sofrendo a seguinte reação balanceada.



Sendo dados os calores padrão de formação das substâncias envolvidas:

| | | | |
|--|---|---------------------|----------------------|
| ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹) | -380 | -394 | -286 |
| Substância | C ₃ H ₆ N ₆ O ₆ (s) | CO ₂ (g) | H ₂ O (g) |

Assinale a alternativa que indica o calor liberado na combustão de 1,11 kg de RDX:

a) 4150 kJ

b) 6400 kJ.

c) 8300 kJ

d) 10500 kJ

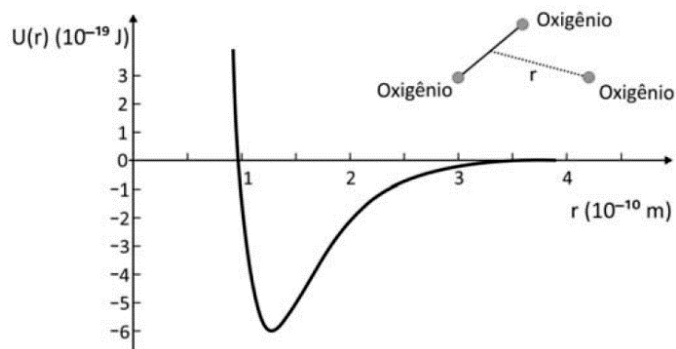
e) 12600 kJ

78. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)



A molécula de ozônio funciona como um filtro de radiação ultra-violeta. Quando absorve um fóton de comprimento específico de radiação, ela se quebra em um átomo de oxigênio e uma molécula O₂.

A quebra de uma molécula de ozônio é ilustrada pelo seguinte diagrama de energia potencial.

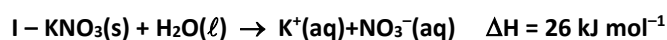


Assinale a alternativa correta.

- a) A energia de ligação do ozônio é igual a $6 \cdot 10^{-19}$ J
- b) A distância de ligação do ozônio é inferior a 100 pm.
- c) A distância de ligação do ozônio é superior a 150 pm.
- d) A energia de ligação do ozônio é igual a $3 \cdot 10^{-19}$ J.
- e) Uma molécula de oxigênio repele um átomo de ozônio quando situados a uma distância de 200 pm.

79. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A *compressa quente* e a *compressa fria* são dispositivos que permitem, respectivamente, aquecer ou resfriar objetos rapidamente e nas mais diversas situações. Esses dispositivos geralmente contêm substâncias que sofrem algum processo quando eles são acionados. Dois processos bastante utilizados nesses dispositivos e suas respectivas energias estão esquematizados nas equações I e II apresentadas a seguir.



De acordo com a notação química, pode-se afirmar que as equações 1 e 2 representam processos de:

- a) dissolução, sendo a equação 1 para uma compressa quente e a equação 2 para uma compressa fria.
- b) dissolução, sendo a equação 1 para uma compressa fria e a equação 2 para uma compressa quente.
- c) diluição, sendo a equação 1 para uma compressa fria e a equação 2 para uma compressa quente.
- d) diluição, sendo a equação 1 para uma compressa quente e a equação 2 para uma compressa fria.
- e) é preciso misturar os dois componentes para obter uma compressa quente ou fria.

80. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

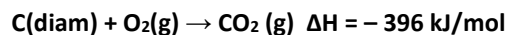
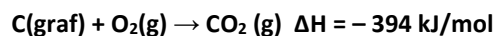
O diamante e o grafite são duas substâncias formada pelo carbono. Elas podem se converter uma hora na outra.

A baixas pressões, o grafite é a forma mais estável. E, por isso, os anéis de diamante se convertem em grafite com o tempo. Felizmente, esse processo dura milhões de anos.



Por outro lado, a elevadas pressões, o diamante é mais estável a elevadas pressões. E, por isso, o diamante pode ser sintetizado submetendo o grafite a elevadas pressões.

Além disso, ambos podem ser queimados, produzindo o mesmo produto: o dióxido de carbono.



I – O grafite e o diamante são variedades alotrópicas do carbono.

II – A densidade do diamante é maior que a densidade do grafite.

III – A conversão do diamante para grafite é lenta, porque não é espontânea.

IV – A conversão do diamante em grafite é exotérmica e possui $\Delta H = -2 \text{ kJ/mol}$.

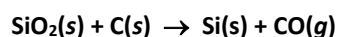
Das afirmações acima, está (ÃO) CORRETA(S):

- a) Apenas I e III.
- b) Apenas I, II e IV.
- c) Apenas II e III.
- d) Apenas II, III e IV.
- e) Todas as afirmações.

81. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A areia comum tem como constituinte principal o mineral quartzo (SiO_2), a partir do qual pode ser obtido o silício, que é utilizado na fabricação de *microchips*.

A obtenção do silício para uso na fabricação de processadores envolve uma série de etapas. Na primeira, obtém-se o silício metalúrgico, por reação do óxido com coque, em forno de arco elétrico, à temperatura superior a $1\,900 \text{ }^\circ\text{C}$. Uma das equações que descreve o processo de obtenção do silício é apresentada a seguir:



Dados:

$$\Delta H_f^\circ \text{ SiO}_2 = -910,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ CO} = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A respeito desse processo, são feitas as seguintes afirmações:

I – A soma dos coeficientes da equação balanceada é igual a 6.

II – A variação de entalpia na equação é igual a aproximadamente -800 kJ/mol

III – A conversão de 150 g de óxido de silício em silício consumirá aproximadamente 1725 kJ.

IV – O dióxido de silício é uma molécula angular.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

- a) Apenas I e II.



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

82. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A reação de combustão completa do etanol (C₂H₅OH) produz gás carbônico (CO₂) e água (H₂O). Considere os calores de formação das espécies químicas envolvidas na reação fornecidos a seguir:

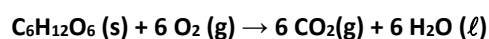
| Composto | ΔH_f^0 (kJ. mol ⁻¹) (25 °C, 1 atm) |
|--------------------------------------|--|
| C ₂ H ₅ OH (ℓ) | -278 |
| CO ₂ (g) | -394 |
| H ₂ O (ℓ) | -286 |

Considere também que a densidade do etanol é igual a 0,8 g/mL. A combustão completa de 400 mL de uma solução aquosa 34,5% em volume de etanol libera, aproximadamente:

- a) 2 500 kJ
- b) 3 000 kJ
- c) 3 300 kJ
- d) 4 000 kJ
- e) 4 400 kJ

83. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A respiração celular é essencial para a manutenção do metabolismo do ser humano. Ela consiste na reação de combustão completa da glicose, feita de maneira controlada.



Considere os calores de formação das espécies envolvidas:

| | | | |
|-------------------------|---|---------------------|----------------------|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | -1320 | -394 | -296 |
| Substância | C ₆ H ₁₂ O ₆ (s) | CO ₂ (g) | H ₂ O (ℓ) |

Dessa forma, a energia liberada na combustão de 36 g de glicose é igual a:

- a) 132 kJ
- b) 564 kJ
- c) 780 kJ



d) 1092 kJ

e) 1320 kJ

84. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um dos principais fatores que influencia no consumo de um veículo movido a gasolina é a regulagem do fluxo de entrada de ar no motor. Quando o motor está bem regulado, a combustão é predominantemente completa, produzindo dióxido de carbono e água.

Porém, quando o motor está mal regulado, haverá a produção de monóxido de carbono e água. Considere os seguintes dados:

| | | | | |
|--|--------------------------------|-------|-----------------|------------------|
| ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹) | - 259 | - 110 | -394 | -286 |
| Substância | C ₈ H ₁₈ | CO | CO ₂ | H ₂ O |

A respeito dessa situação, são feitas as seguintes afirmações:

I – a energia liberada na combustão completa do iso-octano é igual a 5467 kJ/mol

II – Há uma perda de mais de 50% na energia liberada por mol de iso-octano, se houver a liberação de CO no lugar de CO₂.

III – Na combustão de 5,7 kg de iso-octano, a perda de energia por desregulação do motor pode atingir 113 600 kJ.

IV – O monóxido de carbono apresenta toxicidade superior ao CO₂, porque se liga à hemoglobina formando um composto estável.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

a) Apenas I, II e IV.

b) Apenas I e III.

c) Apenas II e IV.

d) Apenas I, III e IV.

e) Apenas I e IV.

85. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um automóvel é movido por gasolina, que é composta essencialmente por iso-octano, que tem densidade igual a 0,75 g/mL. Sendo dados os seguintes calores de formação:

| Composto | ΔH_f^0 (kJ. mol ⁻¹) (25 °C, 1 atm) |
|------------------------------------|--|
| C ₈ H ₁₈ (ℓ) | -250 |
| CO ₂ (g) | -394 |
| H ₂ O (ℓ) | -286 |



Sabendo que um tanque de um automóvel tem capacidade para 45,6 litros de combustível, que a reação tem rendimento em termos de energia igual a 80% e que o veículo necessita de 3000 kJ para rodar 1 km na estrada, assinale a alternativa que indica o valor aproximado da autonomia máxima do automóvel:

- a) 360 km
- b) 380 km
- c) 400 km
- d) 440 km
- e) 480 km

86. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O gás natural é um combustível formado por microrganismos metanogênicos em pântanos e aterros sanitários. É composto principalmente por metano (CH_4).

Ele é uma alternativa bastante econômica para o uso em veículos. Considere a reação de combustão completa de um cilindro contendo 8 kg de gás natural com a formação de CO_2 e H_2O . Baseado nas energias de ligação fornecidas na tabela abaixo, são feitas as seguintes afirmativas:

Dados: Energias de Ligação

C – H: 314 kJ/mol

C = O: 804 kJ/mol

O = O: 500 kJ/mol

H – O: 462 kJ/mol

I – A reação é exotérmica.

II – A soma dos coeficientes da equação balanceada é igual a 6.

III – A energia envolvida na queima da amostra é aproximadamente igual a $2 \cdot 10^5$ kJ.

IV – Se essa amostra de gás for armazenada em um cilindro de 41 litros, ela exercerá a pressão de 3 atm à temperatura de 27°C .

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

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

87. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A evaporação da água exerce um importante papel na estabilidade da água do mar e também de um aquário marinho.



Considerando que o calor latente de vaporização da água é igual a $18 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ e que o calor sensível da água líquida é igual a $0,24 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$, analise as seguintes afirmações:

I – A evaporação da água durante o dia contribui para resfriar a água, mantendo-a em temperatura inferior à temperatura do ambiente.

II – A evaporação não afeta a concentração molar dos sais presentes na água.

III – Na tentativa de ferver a água do estado líquido de 25°C ao estado gasoso a 100°C , o calor latente de vaporização é superior ao calor sensível necessário para o aquecimento.

IV – O calor sensível é uma propriedade específica da matéria.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

a) Apenas I e II.

b) Apenas II e III.

c) Apenas I e IV.

d) Apenas III e IV.

e) I, II, III e IV.

88. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Durante um show, um mágico realizou um truque em que lambeu uma espada em brasa. Ao tocar na superfície aquecida, a água de sua saliva sofreu calefação. A respeito desse processo, são feitas as seguintes afirmações:

I – A temperatura de calefação da água é inferior à temperatura de ebulição da água.

II – Durante a calefação, o líquido não toca a superfície aquecida, protegendo a língua do mágico.

III – O aumento da pressão externa provoca aumento da temperatura de ebulição do líquido.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

a) Apenas I

b) Apenas I e II.

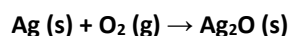
c) Apenas II.

d) Apenas II e III.

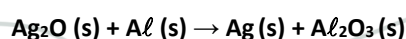
e) I, II e III.

89. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

As joias de prata escurecem ao ar, formando uma película escura de óxido de prata (Ag_2O).

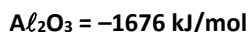
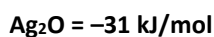


A prata metálica pode ser regenerada quando embrulhada com papel alumínio, de acordo com a seguinte reação:





Observe que ambas as reações não estão balanceadas e considere os seguintes valores de formação:



A respeito dessas reações, são feitas as seguintes afirmações:

I – A regeneração da prata metálica é uma reação de dupla troca.

II – A variação de entalpia observada na primeira reação corresponde ao calor de formação do óxido de prata.

III – A segunda reação ocorre com liberação de 1707 kJ/mol de energia.

IV – A regeneração de 324 g de prata metálica será acompanhada com liberação de 791,5 kJ de energia.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

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

90. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma barra de chocolate de 20 g contém aproximadamente 4,5% de açúcar.

| | | | |
|-------------------------|-------------------------------------|---------------|----------------------|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | -1257 | -394 | -286 |
| Composto | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ | CO_2 | H_2O |

Considerando que o açúcar ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) seja a única fonte de energia presente na barra e sabendo que 1 kcal = 4,2 kJ, assinale a alternativa que indica aproximadamente energia liberada pela ingestão dessa barra:

- a) 3,4 kcal
- b) 7,5 kcal
- c) 15 kcal
- d) 27 kcal
- e) 35 kcal

91. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um motor se encontra descalibrado, produzindo a combustão incompleta, com liberação de carbono grafite, em vez do gás carbônico. Por esse motivo, o motor perde eficiência, pois libera uma quantidade de energia inferior à máxima que poderia ser liberada na combustão completa.

Assinale a alternativa que indica a perda aproximada de eficiência do motor devido à combustão incompleta da gasolina:

- a) 8%



- b) 15%
- c) 24%
- d) 35%
- e) 58%

92. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A fermentação alcoólica é um processo biológico, no qual açúcares, como a glicose. Esse processo é anaeróbico e ocorre com liberação de CO_2 .



O gás carbônico assim produzido pode ser utilizado para produzir bebidas gaseificadas.

Considere os seguintes dados:

| | | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|---------------|--------------------------------|
| ΔH_f° (kJ/mol) | -1257 | -394 | -278 |
| Composto | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ | CO_2 | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ |

Assinale a alternativa que indica a energia liberada no consumo de 900 g de glicose:

- a) 160 kJ
- b) 225 kJ
- c) 435 kJ
- d) 585 kJ
- e) 800 kJ

93. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O poder calorífico de um combustível é dado pela razão entre a energia liberada e a massa de combustível.

O iso-octano é o principal combustível utilizado nos carros movidos a combustão. Um dos grandes projetos esperados para o próximo século é o carro movido a hidrogênio (H_2).

Sabendo que a densidade do iso-octano é igual a $0,741 \text{ g/cm}^3$ e que os cilindros de hidrogênio são encheidos com pressão parcial igual a 24,6 atm, analise as seguintes afirmações.

Dados:

| | | | |
|-----------------------------|---------------------------|---------------|----------------------|
| ΔH_f° (kJ/mol) | -259 | -394 | -278 |
| Composto | C_8H_{18} | CO_2 | H_2O |

I – O poder calorífico do hidrogênio é maior que o poder calorífico do iso-octano.

II – A energia liberada na combustão de 1 litro de hidrogênio é maior que a energia liberada na combustão de 1 litro de iso-octano.

III – A combustão do hidrogênio é considerada mais limpa, porque não libera gases provocadores do efeito estufa.



IV – A velocidade de efusão do hidrogênio é maior que a velocidade de efusão do gás carbônico.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

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

94. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A calcinação é um importante método de produção da cal virgem a partir do aquecimento do calcário em altos fornos industriais.

Considerando os seguintes dados, determine a menor temperatura, sob a qual pode operar um alto forno, de modo que a reação de calcinação seja espontânea:

| | | | |
|-------------------------|-----------------------|---------|---------------------|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | -1207 | -636 | -394 |
| ΔS_f^0 (kJ/mol) | 94,0 | 39,0 | 213,0 |
| Composto | CaCO ₃ (s) | CaO (s) | CO ₂ (g) |

- a) 450 °C
- b) 600 °C
- c) 750 °C
- d) 850 °C
- e) 1000 °C

95. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O diamante e a grafite são duas variedades alotrópicas do carbono

| | | |
|---------------------------|----------|----------|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | 0 | 2,0 |
| ΔS_f^0 (J/mol. K) | 5,7 | 2,4 |
| Composto | C (graf) | C (diam) |

Analise as afirmações a seguir:

- I – A transformação do diamante em grafite é espontânea a 25 °C e 1 atm.
- II – A transformação do diamante em grafite é espontânea a qualquer temperatura.
- III – A conversão do diamante em grafite é exotérmica.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA (S):

- a) Apenas I.

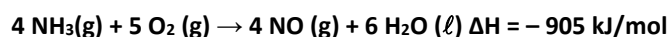


- b) Apenas I e II.
- c) Apenas I e III.
- d) Apenas II e III.
- e) I, II e III.

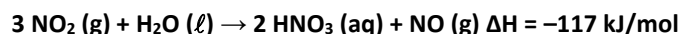
96. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O ácido nítrico (HNO_3) é um líquido viscoso, inodor e incolor e um poderoso agente oxidante, sendo o segundo ácido mais fabricado e consumido indústria, perdendo apenas para o ácido sulfúrico.

Esse ácido é produzido industrialmente a partir da oxidação da amônia, por meio de um processo conhecido como Processo de Ostwald. Na primeira etapa, a amônia é oxidada por aquecimento, na presença de oxigênio, com um catalisador formado por uma mistura de platina e ródio.



O segundo estágio é realizado em um aparelho de absorção contendo água. Primeiramente, o



Considerando a reação global de produção de 1 molécula de ácido nítrico a partir de uma molécula de amônia, podemos dizer que essa reação acontece com:

- a) absorção de 1481 kJ/mol
- b) liberação de 1481 kJ/mol
- c) absorção de 1136 kJ/mol
- d) liberação de 1136 kJ/mol
- e) variação de entalpia nula

97. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Sejam ΔH_f^0 o calor de formação de uma substância a 25 °C e 1 atm e ΔH_c^0 o calor de combustão de uma substância a 25 °C e 1 atm, assinale a opção que apresenta a alternativa correta:

- a) $\Delta H_c^0(\text{C}(\text{graf})) = \Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{g}))$
- b) $\Delta H_c^0(\text{S}(\text{romb})) = \Delta H_f^0(\text{SO}_2(\text{g}))$
- c) $\Delta H_c^0(\text{P}_4(\text{s})) = \Delta H_f^0(\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}))$
- d) $2 \cdot \Delta H_c^0(\text{Fe}(\text{s})) = \Delta H_f^0(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}))$
- e) $\Delta H_c^0(\text{Ca}(\text{s})) = \Delta H_f^0(\text{CaO}(\text{s}))$

98. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Assinale a alternativa que indica a afirmação incorreta a respeito da Termoquímica.



- a) O valor absoluto da energia de ligação da molécula de bromo é igual ao dobro do valor absoluto do calor de formação dos radicais Br (g).
- b) O valor absoluto da energia de atração da partícula alfa por dois elétrons é igual à soma dos valores absolutos das duas primeiras energias de ionização do átomo de hélio.
- c) O valor absoluto da energia de ionização do átomo de O (g) é igual ao valor absoluto da afinidade eletrônica do íon O⁺ (g).
- d) O calor de formação do CO₂ (g) é igual ao calor de combustão do C (graf).
- e) A variação de Energia Livre de Gibbs observada na formação do cátion Na⁺(g) a partir do Na(g) é positiva 25 °C e 1 atm.

99. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

No processo de preparação de um balling, a dissolução de uma amostra de 100 g de cloreto de cálcio anidro em uma amostra de 1 litro de água, inicialmente a 25 °C, provocou o aquecimento dessa água à temperatura de 50 °C. Sabendo que o calor sensível da água é igual a 4,2 J.mol⁻¹ K⁻¹, determine a entalpia molar de dissolução do sal.

100. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Um micro-ondas emite radiação na faixa de 2,4 GHz. Deseja-se esquentar uma amostra de 9,5 g água, cujo calor específico é igual a 4,0 J/(g °C). Qual a quantidade de fótons necessários para aquecer essa amostra de 25 °C para 65 °C?

- a) 1200 mol
- b) 1600 mol
- c) 1800 mol
- d) 2000 mol
- e) 2400 mol

101. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um sólido encontra-se em equilíbrio de fusão com o seu respectivo vapor na temperatura de -73 °C. Sabendo que o valor absoluto da entropia de fusão é igual a 50 J/(mol.K) e que a pressão de vapor de equilíbrio é igual a 0,2 atm, determine o calor de fusão do sólido:

- a) 8,3 kJ/mol
- b) 9,0 kJ/mol
- c) +10 kJ/mol
- d) 11 kJ/mol
- e) 11,7 kJ/mol

102. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A respiração celular consiste na combustão completa, porém, controlada da glicose. Considere os calores de formação das espécies envolvidas:



| | | | |
|-------------------------|--------------------|------------|------------|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | -1320 | -394 | -296 |
| Substância | $C_6H_{12}O_6$ (s) | CO_2 (g) | H_2O (l) |

Sabendo que a respiração tem um rendimento energético igual a 90% e que a energia necessária para a síntese do ATP é igual a 79 kJ/mol, determine a quantidade de moléculas de ATP que podem ser sintetizadas a partir da combustão 1 molécula de glicose.

- a) 30
- b) 32
- c) 34
- d) 36
- e) 38

103. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma granada incendiária contém 454 gramas de trinitrotolueno ($C_7H_5N_3O_6$). Quando a grana é acionada, o trinitrotolueno entra em combustão, sofrendo uma reação com forte liberação de calor e gases.

Parte desse calor liberado é utilizado para fundir o ferro presente na granada, inicialmente a 25 °C. O ferro líquido tem um importante papel no efeito da granada, pois ele impregna em equipamentos, veículos, abrigos e depósitos de munições.

Sabendo que o calor sensível do ferro é igual a 0,5 J/(g °C), o calor latente é igual a 250 J/g e a temperatura de fusão do ferro é igual a 1525 °C

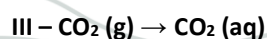
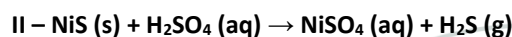
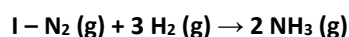
| | | | | |
|-------------------------|----------------|--------|--------|-------|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | -67 | -394 | -242 | 0 |
| Composto | $C_7H_5N_3O_6$ | CO_2 | H_2O | N_2 |

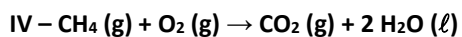
Determine a máxima quantidade de ferro que pode ser fundida com a explosão da granada:

- a) 2,7 kg
- b) 3,6 kg
- c) 5,4 kg
- d) 6,6 kg
- e) 9,2 g

104. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere as seguintes reações químicas exotérmicas:



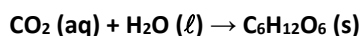


Tem-se que $|\Delta H| > |\Delta U|$ nas reações:

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

105. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Os corais utilizam predominantemente o comprimento de onda igual a 330 nm para realizar a fotossíntese, cuja reação química característica é:



Sabendo que os calores de formação das espécies químicas envolvidas são:

| | | | |
|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|--|
| ΔH_f° (kJ/mol) | -393 | -286 | -1271 |
| Substância | $\text{CO}_2 (\text{aq})$ | $\text{H}_2\text{O} (\ell)$ | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s})$ |

Assinale a alternativa que indica quantos fótons de luz são necessários para sintetizar uma única molécula de glicose:

- a) 4
- b) 6
- c) 8
- d) 10
- e) 12

106. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Na temperatura de 27 °C, a pressão de vapor da água pura é igual a 0,032 atm. Sabendo que o calor de vaporização da água é igual a 40,6 kJ/mol. Considerando que a variação de entalpia e a variação de entropia da substância sejam constantes com a temperatura, assinale a alternativa que indica a temperatura de ebulição da água na pressão de 1 atm.

Dados: $\ln 0,032 = -3,44$

- a) 93 °C
- b) 100 °C
- c) 103 °C
- d) 107 °C
- e) 112 °C



107. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um tenente da Força Aérea pretende utilizar um fogareiro construído com etanol combustível para cozinhar legumes no vapor. Para isso, ele precisará aquecer à completa ebulição uma amostra de 180 mL de água, cujo calor específico é igual a $75 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e cujo calor latente é igual a $41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

| Composto | ΔH_f^0 (kJ. mol ⁻¹) (25 °C, 1 atm) |
|--------------------------------------|--|
| C ₂ H ₅ OH (ℓ) | -278 |
| CO ₂ (g) | -394 |
| H ₂ O (ℓ) | -286 |

Calcule o volume de etanol que precisa ser queimado para ser provocada a ebulição completa dessa amostra de água, inicialmente a 20 °C.

Dado: densidade do etanol = 0,8 g/cm³

108. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Outro problema comum em foguetes é a ausência de oxigênio na atmosfera. Por esse motivo, tanto o comburente como o combustível devem ser trazidos dentro do próprio veículo. Por economia de espaço, é comum se utilizar a hidrazina (N₂H₄) e o tetróxido de dinitrogênio (N₂O₄), que são líquidos. Supondo que um foguete tenha o consumo de 250 000 kJ/km e que a combustão da hidrazina tenha o rendimento de 80%, determine as massas do combustível e do comburente que devem ser levados para uma viagem de ida e volta da Terra à Lua.

Dados: distância da Terra à Lua = 380 000 km.

| | | | |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| d (g/cm ³) | 1,0 | 1,6 | 1,0 |
| ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹) | +50 | -35 | -286 |
| | N ₂ H ₄ (ℓ) | N ₂ O ₄ (ℓ) | H ₂ O (ℓ) |

109. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O óleo diesel (C₁₈H₃₄) e o gás natural (CH₄) são dois combustíveis bastante utilizados para a geração de energia em termoelétricas.

Considere os seguintes calores de formação padrão:

| | | | |
|--|---------------------|---------------------|----------------------|
| ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹) | -75 | -394 | -286 |
| | CH ₄ (g) | CO ₂ (g) | H ₂ O (ℓ) |

Considere também os calores de combustão de alguns hidrocarbonetos de cadeia saturada:



| Composto | Fórmula | Calor de Combustão (kJ/mol) |
|----------|--------------------|-----------------------------|
| Hexano | $CH_3(CH_2)_4CH_3$ | -4163 |
| Heptano | $CH_3(CH_2)_5CH_3$ | -4817 |
| Octano | $CH_3(CH_2)_6CH_3$ | -5471 |
| Nonano | $CH_3(CH_2)_7CH_3$ | -6125 |
| Decano | $CH_3(CH_2)_8CH_3$ | -6778 |

Por fim, considere as seguintes definições:

- **Poder Calorífico:** é o calor liberado na combustão por massa;
- **Pegada Ecológica:** é a relação entre a massa de CO_2 liberada e o poder calorífico do gás.

A respeito dessa situação, responda aos seguintes itens.

- Calcule o calor de combustão do óleo diesel, considerando que ele tenha cadeia normal.
- Qual dos dois combustíveis apresenta o maior poder calorífico?
- Qual a razão entre as pegadas ecológicas dos dois combustíveis?

110. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma das reações mais interessantes que podem ser visualizadas em laboratório é a desidratação do açúcar diante do ácido sulfúrico concentrado, que ocorre com liberação de 1026 kJ/mol de energia.

Considerando-se os seguintes calores de formação:

| | | |
|-------------------------|--------------------|------------|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | -1320 | -286 |
| Substância | $C_6H_{12}O_6$ (s) | H_2O (l) |

Essa reação acontece com liberação de energia em duas etapas: a primeira envolve a reação direta do açúcar com o ácido sulfúrico e a segunda se deve à dissolução da água no ácido sulfúrico presente.

Assinale a alternativa que aponta a razão entre o calor liberado na segunda etapa e o total de energia liberada na reação:

- 48,5%
- 61,4%
- 66,7%
- 72,5%
- 81,0%



111. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Sendo conhecido o calor de formação da água no estado de vapor igual a -242 kJ/mol e sendo dadas as energias de ligação:

H – H 436 kJ/mol

O = O 500 kJ/mol

Assinale a alternativa que indica a energia de ligação O – H nas moléculas de água.

a) 358 kJ/mol

b) 464 kJ/mol

c) 521 kJ/mol

d) 569 kJ/mol

e) 652 kJ/mol

112. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

João armou um acampamento militar e utilizou um fogareiro construído com etanol para vaporizar água, inicialmente a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, a fim de preparar carne em uma churrasqueira a vapor. Sabendo que João dispunha de 500 mL de etanol a 92% em volume. Sabendo que o calor sensível da água é igual a $75 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e que sua entalpia de vaporização é igual a $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, determine o valor aproximado da massa de água que pode ser vaporizada por esse fogareiro.

Dados: densidade do etanol = $0,8 \text{ g/cm}^3$

| Composto | $\Delta H_f^0 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \text{ (} 25 \text{ }^\circ\text{C, 1 atm)}$ |
|-------------------------------------|---|
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (l)}$ | -278 |
| $\text{CO}_2 \text{ (g)}$ | -394 |
| $\text{H}_2\text{O (l)}$ | -286 |

a) $2,0 \text{ kg}$.

b) $4,3 \text{ kg}$.

c) $5,6 \text{ kg}$.

d) $6,4 \text{ kg}$.

e) $8,0 \text{ kg}$.

113. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma das reações mais importantes para a produção do gás hidrogênio consiste no aquecimento de uma mistura de metano e água no estado gasoso.



| Substância | ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹) | S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) |
|----------------------|--|---|
| CH ₄ (g) | -75 | 186 |
| H ₂ O (g) | -242 | 70 |
| CO (g) | -110 | 198 |
| H ₂ (g) | 0 | 130 |

Determine a temperatura mínima para a qual a reação acontece:

- a) 100 °C
- b) 250 °C
- c) 350 °C
- d) 400 °C
- e) 500 °C

114. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um foguete é movido pela combustão da hidrazina com o tetróxido de dinitrogênio.

| | | | |
|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|
| Densidade (g/cm ³) | 1,0 g/cm ³ | 1,4g/cm ³ | |
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | +50 | -35 | -286 |
| Composto | N ₂ H ₄ | N ₂ O ₄ | H ₂ O |

Assinale a alternativa que indica o calor liberado na mistura de 160 litros de hidrazina e 184 litros de tetróxido de nitrogênio.

115. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

No Brasil, não se utiliza a gasolina pura para abastecimento nos veículos. Em vez disso, utiliza-se uma mistura contendo aproximadamente 25% de etanol em volume.

Considerando que a gasolina é composta essencialmente por iso-octano e os seguintes calores padrão de formação e densidades:

| | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------|------------------|
| Densidade (g/cm ³) | 0,741 | 0,782 | | |
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | -259 | -278 | -394 | -286 |
| Composto | C ₈ H ₁₈ | C ₂ H ₆ O | CO ₂ | H ₂ O |

a) Determine a perda percentual de poder de combustão por litro de combustível ao se misturar o teor de etanol citado em relação à gasolina pura.



b) Sabendo que o preço do litro gasolina misturada (com 25% de etanol) em um posto de combustível é igual a R\$4,00, determine o maior preço do litro do etanol, com o qual valeria a pena abastecer o veículo.

116. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere os seguintes dados para a Síntese de Haber Bosch:

| | | | |
|--|--------------------|--------------------|---------------------|
| ΔH_f^0 (kJ mol ⁻¹) | 0 | 0 | -46 |
| S^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | 192 | 115 | 193 |
| c_p^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | 29 | 29 | 10 |
| | N ₂ (g) | H ₂ (g) | NH ₃ (g) |

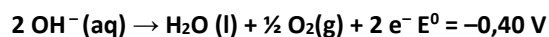
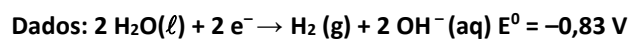
a) Determine a faixa de temperatura para a qual a reação é espontânea.

b) Explique por que a reação pode ser feita a temperaturas acima de 300 °C.

117. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O carro a hidrogênio é uma das principais inovações que se espera para o futuro. Um veículo necessita de 2904 kJ para ter uma autonomia de 100 litros e que a entalpia de formação padrão da água gasosa é igual a $-242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Esse combustível deve ser produzido por meio da eletrólise de uma solução aquosa de hidróxido de sódio 1 mol.L⁻¹. Calcule o trabalho que será necessário para produzir a massa de hidrogênio necessária para mover o veículo.





5. Gabarito

- | | |
|--|----------------|
| 1. B | 31. C |
| 2. C | 32. D |
| 3. E | 33. D |
| 4. C | 34. D |
| 5. E | 35. D |
| 6. discursiva | 36. C |
| 7. C | 37. E |
| 8. B | 38. C |
| 9. D | 39. C |
| 10. E | 40. A |
| 11. E | 41. C |
| 12. B | 42. E |
| 13. discursiva | 43. D |
| 14. C | 44. A |
| 15. D | 45. D |
| 16. D | 46. A |
| 17. $T < 1510 \text{ K}$ | 47. C |
| 18. E | 48. C |
| 19. 0,036 atm | 49. C |
| 20. A = 0,25 mol; B = 0,75 mol; C = 0,25 mol; $\Delta H = -792 \text{ kJ/mol}$ | 50. discursiva |
| 21. C | 51. B |
| 22. C | 52. discursiva |
| 23. discursiva | 53. D |
| 24. A | 54. C |
| 25. A | 55. B |
| 26. discursiva | 56. D |
| 27. D | 57. A |
| 28. A | 58. C |
| 29. D | 59. 1052,5 K |
| 30. E | 60. B |
| | 61. discursiva |



- 62.C
63.A
64.B
65.C
66.C
67.C
68.C
69.E
70.C
71.E
72.B
73.E
74.B
75.A
76.D
77.D
78.A
79.B
80.B
81.A
82.C
83.B
84.A
85.D
86.B
87.C
88.E
89.B
90.D
91.E
92.C
93.A
94.D
95.E
96.B
97.C
98.A
99. 116,5 kJ/mol
100. B
101. E
102. B
103. D
104. B
105. C
106. D
107. 19,8 mL
108. 12,6 t e 18,1 t
109. discursiva
110. B
111. B
112. B
113. C
114. 3,0 GJ
115. 8,6%; R\$2,864
116. a) 287 K; b) discursiva
117. 284868 kJ



6. Lista de Questões Comentadas

20. (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.

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:

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.

$$\begin{aligned} n_C &= 0,25 \cdot (n_A + n_B + n_C) \\ n_C &= 0,25 \cdot (0,25 + 0,75 + n_C) \\ n_C &= 0,25 \cdot (1 + n_C) \\ n_C &= 0,25 + 0,25n_C \\ n_C - 0,25n_C &= 0,25 \\ 0,75n_C &= 0,25 \therefore n_C = \frac{0,25}{0,75} = \frac{1}{3} \text{ mol} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} n_C \Delta H_C &= -264 \\ \frac{1}{3} \Delta H_C &= -264 \\ \therefore \Delta H_C &= -264 \cdot 3 = -792 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Gabarito: A = 0,25 mol; B = 0,75 mol; C = 0,25 mol; ΔH = -792 kJ/mol

21. (IME – 2019 – 1ª Fase)

Considere as reações abaixo:



Assinale a alternativa correta.

- O decréscimo de entropia é menor na reação (I) do que na reação (II).
- O acréscimo de entropia na reação (I) é maior do que na reação (II).
- O decréscimo de entropia é menor na reação (II) do que na reação (I).
- O acréscimo de entropia na reação (II) é maior do que na reação (I).
- 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

22. (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

23. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A toda reação química corresponde uma variação de energia interna, ΔU , e uma variação de entalpia, ΔH . Explique em que condições ΔU tem valor igual ao de ΔH .

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

24. (USNCO – 2019 – Part I)

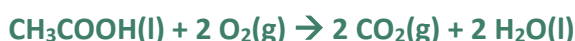
Qual é o $\Delta H^\circ_{\text{reação}}$ para a fermentação da glicose, como mostrado abaixo?



$\Delta H^\circ_{\text{reação}}?$



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



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



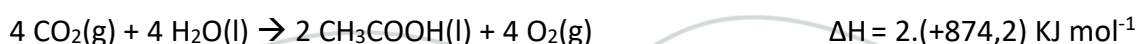
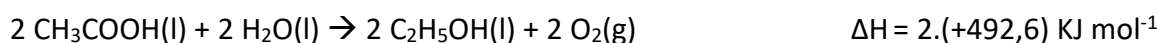
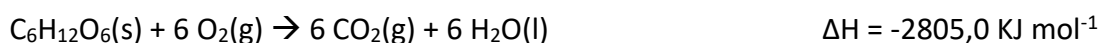
$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = -2805,0 \text{ KJ mol}^{-1}$$

- 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:

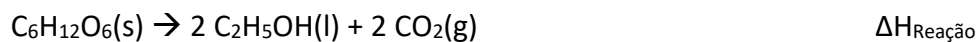
Trata-se de uma questão de Lei de Hess. Devemos combinar as equações químicas fornecidas de modo a obter a equação geral procurada na questão.

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 ΔH indicados, temos:

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

Gabarito: A

25. (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

Os sais de amônio, quando colocado em meio alcalino, produzem a liberação de amônia gasosa.



Como o processo de dissolução do nitrato de amônio é endotérmico, ele resfria a água, provocando o congelamento de parte da sua amostra.

Gabarito: A

26. (ITA – 2019 – 2ª Fase)

Considere as variações de entalpia de processo abaixo tabeladas.



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

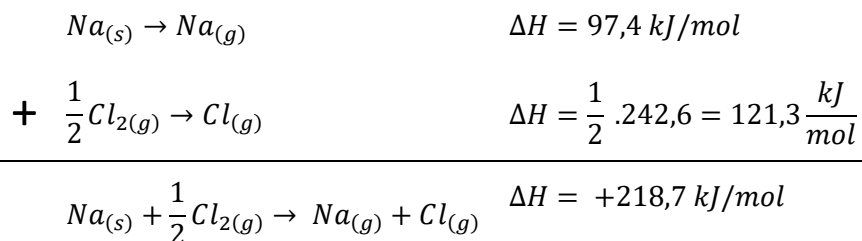
a) Esboce o diagrama de Born-Haber para a formação do $NaCl(s)$ a partir do $Na^0(s)$ e do $Cl_{2(g)}$ e calcule a variação de entalpia de formação do $NaCl(s)$.

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

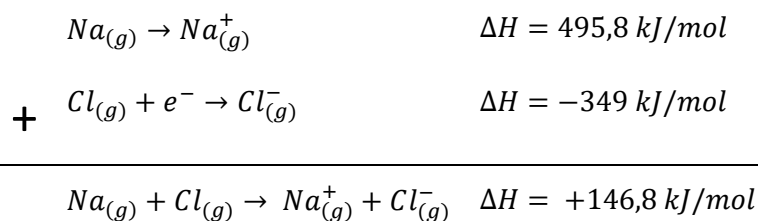
Comentários

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

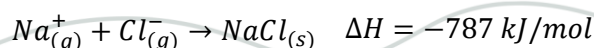
Na primeira etapa, consideraremos a vaporização do sódio metálico e a quebra da ligação do cloro.



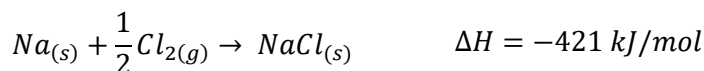
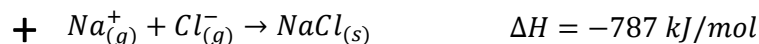
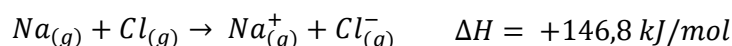
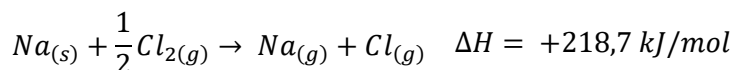
Na segunda etapa, consideraremos a energia de ionização do sódio e a afinidade eletrônica do cloro.



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

27. (ITA – 2008)

Assinale a opção ERRADA que apresenta (em kJ/mol) a entalpia padrão de formação (ΔH_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) $\Delta H_f (\text{Cl}_2(g)) = 0$

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.

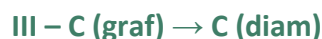
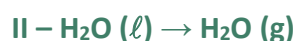
Sendo assim, o bromo gasoso não apresenta entalpia de formação nula, pois o estado padrão do bromo é o líquido.

Gabarito: D

28. (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

Em todos os processos, haverá variação de energia interna. Na verdade, são poucos os processos que ocorrem sem variação de energia interna.

I – É um processo de dissolução. Essa especificamente é uma dissolução endotérmica.

II – É um processo endotérmico de vaporização.

III – O diamante é menos estável que o grafite, portanto, apresenta maior energia interna, e o processo é endotérmico.

IV – As combustões são exotérmicas.

Gabarito: A

29. (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) $y = -0,97x - 208$



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

30. (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:

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

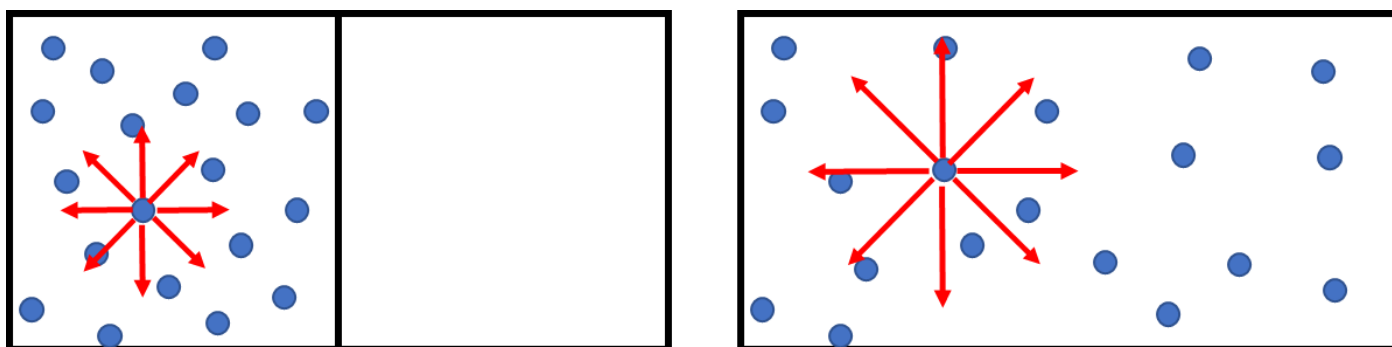
$$\therefore \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

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

31. (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:

$$3 \cdot (T - 25) = 7 \cdot (75 - T)$$

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

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

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

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

32. (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 (ΔG) 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 (ΔH) 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

33. (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

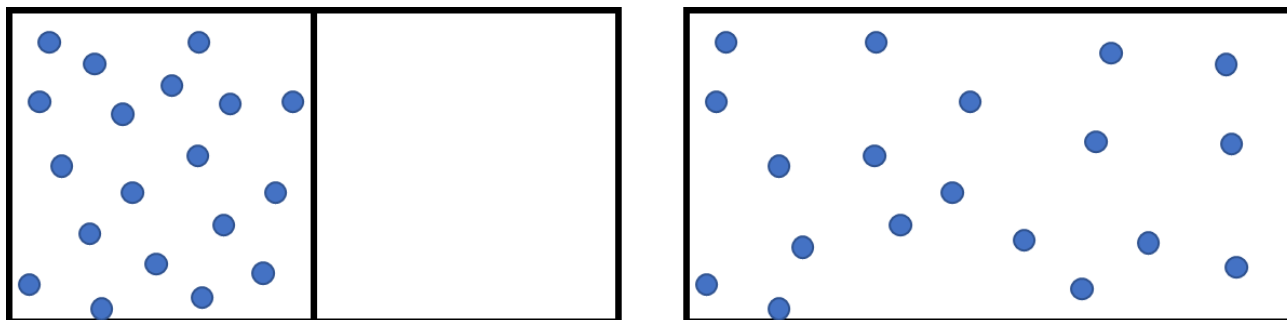


torneira. Este sistema encontra-se perfeitamente isolado termicamente do universo. Inicialmente as condições do sistema são as seguintes: temperatura constante; a válvula encontra-se fechada; o balão A contém um mol de um gás ideal monoatômico; e o balão B encontra-se perfeitamente evacuado. No tempo $t = 0$, 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 ΔU da expansão será igual a zero.
- e) Na expansão, a variação da energia interna ΔU 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

34. (IME – 2015 – 1ª Fase)



Uma certa reação química a pressão e temperatura constantes apresenta uma pequena variação da Energia Livre (ΔG), de valor próximo de zero, uma variação positiva da entropia e (ΔS) uma variação negativa da entalpia (ΔH). 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

35. (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:

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



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

36. (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.

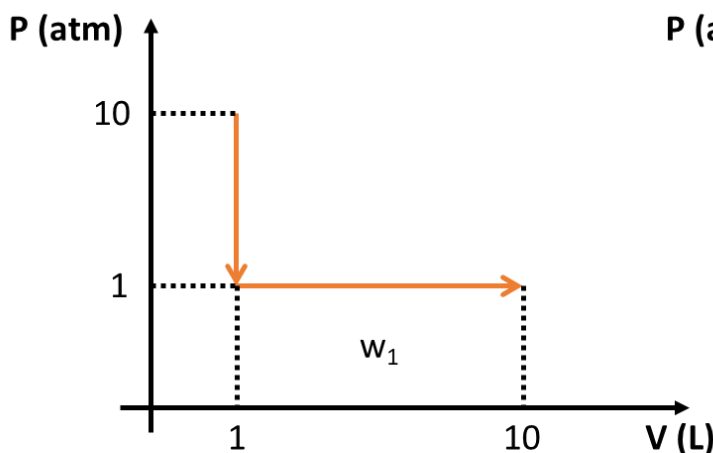
II. Expansão em duas etapas: na primeira, o gás expande contra a pressão externa constante de 5 atm até atingir um volume de 2 L; na segunda etapa, o gás expande contra uma pressão constante de 1 atm atingindo o volume final de 10 L.

Com base nestas informações, assinale a proposição CORRETA.

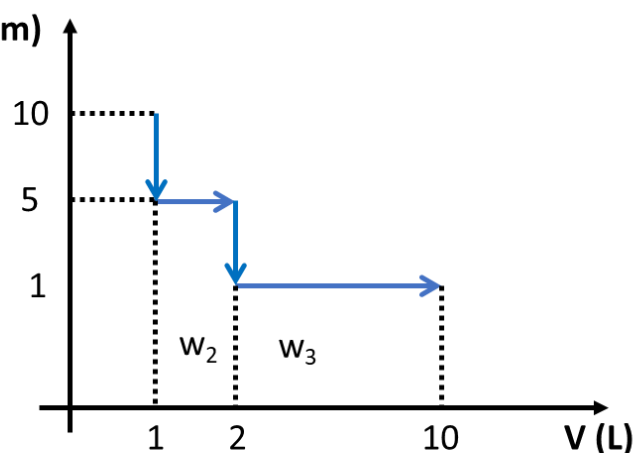
- a) O trabalho realizado pelo gás é igual nos dois processos de expansão.
- b) O trabalho realizado no primeiro processo é metade do trabalho realizado no segundo processo.
- c) A variação da energia interna do gás é igual em ambos os processos.
- d) A variação da energia interna do gás no primeiro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

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.



Transformação I



Transformação II

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:

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

Para a transformação II, temos:

$$w_{II} = w_1 + w_2 = 5 \cdot (2 - 1) + 1 \cdot (10 - 2) = 5 + 8 = 13 \text{ atm} \cdot L$$

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

37. (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 (ΔU), 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.

- a) O processo de sublimação é endotérmico, porque o estado gasoso tem maior energia do que o estado sólido. Logo, $q_I > 0$. Afirmação correta.
- b) Em II, existe trabalho de expansão, enquanto que, em I, não existe, porque o volume é constante. Afirmação correta.
- c) 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 ΔU_{II} .

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

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

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

Afirmção correta.

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

Gabarito: E

38. (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 (g · cm ⁻³) | Calor específico (J · g ⁻¹ · K ⁻¹) |
|------------------|---|--|
| H ₂ 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) $T_{Ti} > T_{Cr} = T_{Ni}$

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.

$$m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot \Delta T_{H_2O} = C_{metal} \cdot \Delta T_{metal}$$

$$\therefore \Delta T_{metal} = \frac{m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot \Delta T_{H_2O}}{C_{metal}}$$

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.

$$m_{Ti} = dV = 4,54.8 = 36,32 \text{ g}$$

$$m_{Cr} = dV = 7,18.8 = 57,44 \text{ g}$$

$$m_{Ni} = dV = 8,90.8 = 71,20 \text{ g}$$

De posse das massas, basta multiplicar pelo calor específico para chegar à capacidade calorífica.

$$C_{Ti} = m_{Ti} \cdot c_{Ti} = 36,32 \cdot 0,52 = 18,89 \text{ J/K}$$

$$C_{Cr} = m_{Cr} \cdot c_{Cr} = 57,44 \cdot 0,45 = 25,85 \text{ J/K}$$

$$C_{Ni} = m_{Ni} \cdot c_{Ni} = 71,20 \cdot 0,44 = 31,33 \text{ J/K}$$

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

39. (ITA – 2016)

Considere as entalpias padrão de formação dos seguintes compostos:

| | CH ₄ (g) | O ₂ (g) | CO ₂ (g) | H ₂ 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°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 °C a 100 °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 pois, já que 75,9 e 75 são ambos divisíveis por 3.

$$Q_S = \frac{1000}{2} \cdot 25,3 \cdot 25 = 500 \cdot 25,3 \cdot 25 = 316250 \text{ J} = 316,25 \text{ kJ}$$

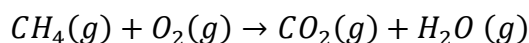
Precisamos também calcular o calor latente necessário para a vaporização da água.

$$Q_L = n \cdot L = \frac{1000}{18} \text{ mol} \cdot 40,66 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 2258,89 \text{ kJ}$$

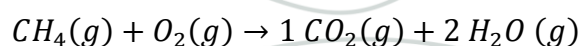
Sendo assim, o calor necessário para vaporizar 1 litro de água partindo da temperatura ambiente de 25 °C é dado pela soma do calor sensível com o calor latente.

$$Q_{H_2O} = Q_S + Q_L = 316,25 + 2258,89 = 2575,14 \text{ kJ}$$

Esse calor advém da combustão do metano.

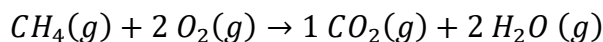


Precisamos balancear a equação fornecida. Para isso, precisamos de 1 CO₂ e 2 H₂O nos produtos para equilibrar os carbonos e hidrogênios do reagente.





Temos, portanto, quatro mols de oxigênio nos produtos. Logo, precisamos de 2 O₂ 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.

$$\Delta H = H_{produtos} - H_{reagentes} = 2.H_{H_2O} + H_{CO_2} - (H_{CH_4} + 2.H_{O_2})$$

Basta substituir os valores fornecidos.

$$\Delta H = 2.(-285,83) + (-393,51) - (-74,81 + 2.0)$$

$$\Delta H = -571,66 - 393,51 + 74,81 = -890,36 \text{ kJ/mol}$$

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

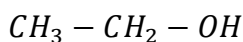
40. (ITA – 2013)

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⁻¹·°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

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_2H_6O .

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

$$Q_{H_2O} = m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot \Delta T = 0,14 \cdot 18 \cdot 12,5 = 5,225 \text{ kJ}$$

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.

$$n_{etanol} = \frac{m_{etanol}}{M_{C_2H_6O}} = \frac{0,25}{2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 1 \cdot 16} = \frac{0,25}{46}$$

Substituindo na expressão da entalpia molar de combustão.

$$\therefore \Delta H_C = -\frac{5,225}{\frac{0,25}{46}} = -\frac{5,225 \cdot 46}{0,25} = -961,4 \text{ kJ/mol}$$

Gabarito: A

41. (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, ΔT , é aproximadamente igual.

Comentários



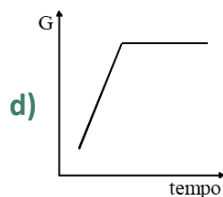
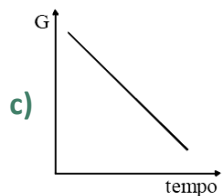
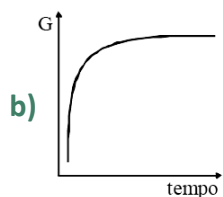
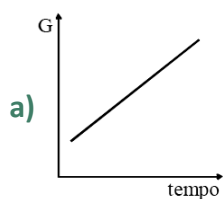
Primeiramente, precisamos calcular o calor necessário para vaporizar 1 litro de água pura. Vale lembrar que essa vaporização acontece em duas etapas:

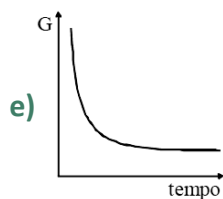
- O paciente não apresenta o calor de 42 °C, mas sim a temperatura. Afirmação errada.
- A adição de energia térmica provoca um aumento de temperatura, não de capacidade calorífica. Afirmação errada.
- O líquido sempre apresenta maior liberdade de movimentação das moléculas e, portanto, maior quantidade 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

42. (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.

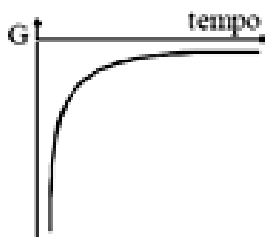




Comentários

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 ΔG 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.



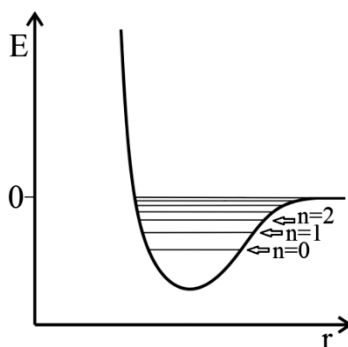
Sendo assim, a meu ver, a questão deveria ter sido anulada. Infelizmente, o ITA optou pelo gabarito letra E.

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

43. (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.

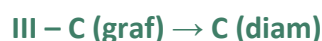
No zero absoluto, todos os osciladores entram no estado vibracional fundamental ($n = 0$), em que a energia de vibração é mínima, mas não é nula. Portanto, a afirmação II está correta, enquanto que a I está errada.

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

44. (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 (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

45. (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) $+100$

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

46. (IME – 2011)

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

- a) diminuiu 2 kJ/K.
- b) diminuiu 600 kJ/K.
- c) não variou.
- d) aumentou 2 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.

$$\Delta S_{por\ kg} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{-200\ kJ/kg}{(27 + 273)K} = \frac{-200}{300} kJ/(K \cdot kg)$$

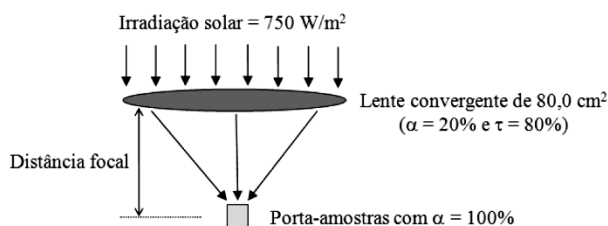
A variação de entropia global do processo pode ser obtida multiplicando-se a variação de entropia por quilograma pela massa em quilogramas do material.

$$\Delta S = m \cdot \Delta S_{por\ kg} = 3 \cdot \frac{-200}{300} = -2\ kJ/K$$

Gabarito: A

47. (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 cm², absorvidade (α) de 20% e transmissividade (τ) de 80%. O porta-amostras possui absorvidade de 100% e volume variável, operando à pressão constante de 1,0 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 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) $4,32 \text{ kJ/mol}$ 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 J/(mol K)
- d) $54,0 \text{ kJ/mol}$ e 154 J/(mol K)
- e) $31,6 \text{ kJ/mol}$ e $90,0 \text{ J/(mol K)}$

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.

$$P = IA = 750 \cdot 80 \cdot 10^{-4} = 60000 \cdot 10^{-4} = 6 \text{ W}$$

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.

$$Q_{\text{lente}} = Pt = 6 \cdot 15 \cdot 60 = 5400 \text{ J}$$

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:

$$Q = \tau \cdot Q_{\text{lente}} = 0,80 \cdot 5400 = 4320 \text{ J}$$

Esse calor é responsável por vaporizar a substância. Como foi vaporizado $0,100 \text{ mol}$, 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

48. (ITA – 2015)

Para determinar a entalpia de vaporização do composto hipotético MX_4 (?), o mesmo foi colocado num recipiente equipado com uma serpentina de aquecimento resistivo, a 80°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 (?). Sabendo que a massa molar desse composto é 200 g mol^{-1} , assinale a opção que apresenta a entalpia molar de vaporização em kJ mol^{-1} , a 80°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 pelo tempo.

$$Q = Pt = U \cdot I \cdot t = 30 \cdot 0,9 \cdot 30 = 810 \text{ J}$$

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 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



49. (IME RJ/2017/1ª Fase)

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.

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

50. (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) $1,0 \cdot 10^3 \text{ g}$ de X
- b) $1,0 \cdot 10^2 \text{ mol}$ 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:

$$\frac{m}{27,7} = \frac{10}{96} \therefore m = 2,88g$$

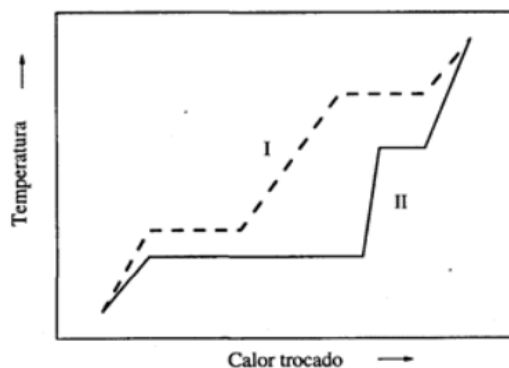
Sendo assim, o calor liberado é:

$$Q = \frac{m}{M} \cdot \Delta H_c = \frac{2,88}{27,7} \cdot (-2035) = -211,6 \text{ kJ}$$

Gabarito: discursiva

51. (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.

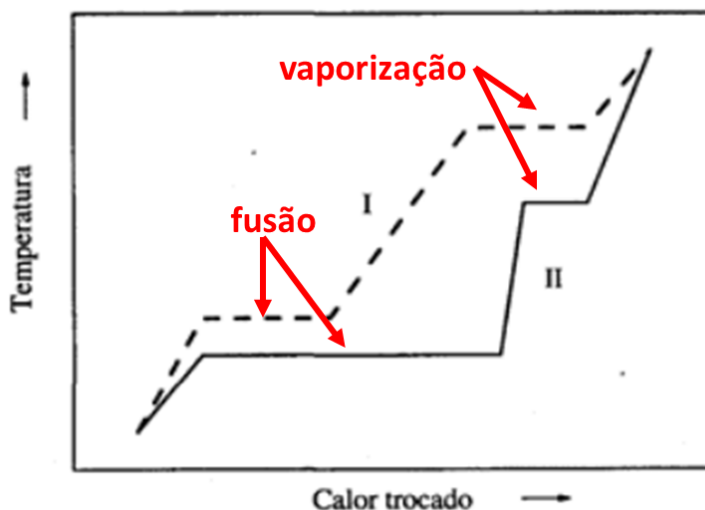


Dados: ΔH_f e ΔH_v representavam as variações de entalpia de fusão e de vaporização, respectivamente, e c_p é o calor específico. Assinale a opção Errada em relação à comparação das grandezas termodinâmicas.

- 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) $c_{p,II} (g) < c_{p,I} (g)$
- e) $c_{p,II} (l) < c_{p,I} (l)$

Comentários

Na curva de aquecimento, devemos observar que, durante as mudanças de estado, a temperatura permanece constante. Assim, podemos visualizar as conversões de I e II para os estados líquido e vapor.



Com base nisso, podemos analisar as afirmações.

a) A entalpia de fusão de II realmente é maior que a de I, tanto é que vemos que a fusão de II consome muito mais calor que a fusão de I. Afirmação correta.

b) Como a vaporização de II consome menos calor, visto no gráfico, concluímos que a sua entalpia de vaporização será menor. Afirmação incorreta.

Vamos comentar agora sobre os calores específicos durante os estados físicos: sólido, líquido e gasoso.



c) Observamos que, no estado sólido, a variação de temperatura de I é maior para o mesmo calor trocado. Portanto, o material I é mais facilmente aquecido, logo, o seu calor específico é menor no estado sólido. Afirmação correta.

d) No estado gasoso, notamos que a curva de II é mais inclinada, o que significa que esse material sofre maior variação de temperatura para a mesma quantidade de calor. Portanto, o material II tem menor calor específico no estado gasoso. Afirmação correta.

e) Na fase líquida, vemos que a curva de aquecimento de I é mais inclinada, o que significa que esse material sofre maior variação de temperatura para a mesma quantidade de calor. Portanto, o material I tem menor calor específico no estado líquido. Afirmação correta.

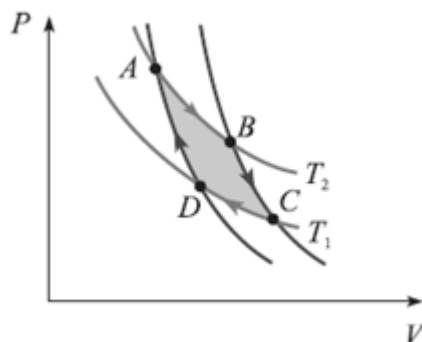
Gabarito: B

52. (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

53. (USNCO – 2019 – Part I)

A solubilidade do Li_2CO_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 ΔH° e do ΔS° para a dissolução do Li_2CO_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 Li^+ ocorrerá de modo mais intenso.

Dessa forma, o íon de 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 Li_2CO_3 , $\Delta S^\circ < 0$.

Gabarito: D



54. (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

55. (USNCO – 2019 – Part I)

Qual o ΔG para a decomposição do CaCO_3 a 298K e à uma pressão parcial de 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 KJ mol^{-1}
- b) 112 KJ mol^{-1}
- c) 131 KJ mol^{-1}
- d) 150 KJ mol^{-1}

Comentários:

Vamos utilizar a tabela para calcular o ΔG^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:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K, \text{ com } R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\text{Logo, } \Delta G = \Delta G^0 + (8,314) \cdot (298) \cdot \ln K$$

$$\text{Mas } K = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{atm}}^0 = 0,4 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Logo, } \ln K = \ln(0,4 \cdot 10^{-3}) = -7,82$$

Portanto,

$$\Delta G = \Delta G^0 + (8,314) \cdot (298) \cdot \ln K = 131 - 19,4 = 112 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Gabarito: B

56. (USNCO – 2019 – Part I)

Uma amostra de 10,0 g de NH_4NO_3 ($M = 85,05$) é adicionada a 100,0 g de H_2O num recipiente bem isolado. Tanto o sólido como a água estão inicialmente a 24,00 °C, mas após o NH_4NO_3 se dissolver, a temperatura da mistura é de 17,11°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 NH_4NO_3 é o mesmo que o da água pura, 4,184 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$.

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

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

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

d) 25,4 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 NH_4NO_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:

$$\Delta H_{\text{reação}} = \frac{Q_{\text{reação}}}{n_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} = 26,96 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

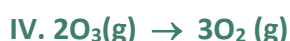
O valor mais próximo do encontrado é o da alternativa D.



Gabarito: D

57. (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

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.

$$I - \Delta n_{gás} = 1 - 3 = -2$$

$$II - \Delta n_{gás} = 1,5 - 1 = 0,5$$

$$III - \Delta n_{gás} = 4 - 2 = 2$$

$$IV - \Delta n_{gás} = 3 - 2 = 1$$

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



58. (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 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 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

Comentários

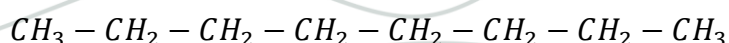
Questão muito interessante para trabalhar a Energia de Ligação.

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:

$$x = \frac{\Delta H_{\text{C}_8\text{H}_{18}}}{18}$$

$$y = \frac{\Delta H_{\text{H}_2}}{2}$$

A molécula de octano apresenta a seguinte fórmula estrutural.

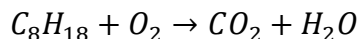




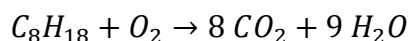
Nela é possível identificar:

- 7 ligações C – C;
- 18 ligações C – H

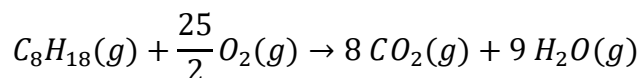
Na combustão da combustão, temos:



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 CO₂ e 9 H₂O.



Com a equação escrita, apareceram 25 mols de oxigênio nos produtos, portanto, precisamos do coeficiente 25/2 O₂ 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 C₈H₁₈, 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 O₂ é formada por uma ligação dupla O=O. Sendo assim, podemos escrever:

$$E_{\text{ligação}}^{\text{reagentes}} = E_{\text{ligação}}^{C_8H_{18}} + \frac{25}{2} \cdot E_{\text{ligação}}^{O_2} = 7 \cdot E_{C-C} + 18 \cdot E_{C-H} + \frac{25}{2} \cdot E_{O=O}$$

$$E_{\text{ligação}}^{\text{reagentes}} = 7.347 + 18.413 + \frac{25}{2} \cdot 498 = 2429 + 7434 + 6225 = 16088 \text{ kJ/mol}$$

A energia de ligação dos produtos deve ser calculada como a soma das energias de ligação do CO₂ e da H₂O. Vale lembrar que a molécula CO₂ é formada por duas ligações duplas C = O e que a molécula H₂O é formada por duas ligações duplas H – O.

$$E_{\text{ligação}}^{\text{produtos}} = 8 \cdot E_{\text{ligação}}^{CO_2} + 9 \cdot E_{\text{ligação}}^{H_2O} = 8 \cdot 2 \cdot E_{C=O} + 9 \cdot 2 \cdot E_{O-H}$$

$$E_{\text{ligação}}^{\text{produtos}} = 8 \cdot 2 \cdot 803 + 9 \cdot 2 \cdot 464 = 12848 + 8352 = 21200 \text{ kJ/mol}$$

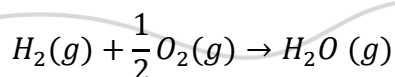
Dessa forma, podemos calcular a variação de entalpia da reação pela diferença entre as energias de ligação entre os reagentes e os produtos.

$$\Delta H_{C_8H_{18}} = E_{\text{ligação}}^{\text{reagentes}} - E_{\text{ligação}}^{\text{produtos}} = 16088 - 21200 = -5112 \text{ kJ/mol}$$

Como o octano apresenta 18 átomos de hidrogênio, precisamos calcular a energia ligação por átomo de hidrogênio que é:

$$x = \frac{\Delta H_{C_8H_{18}}}{18} = -\frac{5112}{18} = -284 \text{ kJ/mol}$$

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 hidrogênio

$$E_{\text{ligação}}^{\text{reagentes}} = E_{\text{ligação}}^{\text{H}_2} + \frac{1}{2} \cdot E_{\text{ligação}}^{\text{O}_2} = E_{\text{H-H}} + \frac{1}{2} \cdot E_{\text{O=O}} = 436 + \frac{1}{2} \cdot 498 = 436 + 249$$

$$E_{\text{ligação}}^{\text{reagentes}} = 685 \text{ kJ/mol}$$

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_2 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

59. (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 | $\Delta H_f^0 \left(\frac{kJ}{mol} \right)$ | $\Delta S_f^0 \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right)$ | $C_p \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right)$ |
|-----------------------|--|---|--|
| Co ₂ (g) | -394 | 213 | 54,0 |
| CaO(s) | -636 | 39,0 | 56,0 |
| CaCO ₃ (s) | -1207 | 94,0 | 110 |

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 .

$$H_{CO_2} = \Delta H_f^0 + c_p \Delta T = -394 + 0,054(T_c - 298)$$

$$H_{CaO} = -636 + 0,056(T_c - 298)$$

$$H_{CaCO_3} = -1207 + 0,110(T_c - 298)$$

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

60. (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.

$$M_{\text{Br}_2} = 2 \cdot 79 = 158 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{CCl}_4} = 1 \cdot 12 + 4 \cdot 35,5 = 154 \text{ g/mol}$$

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

61. (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 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, nas condições-padrão dos compostos tabelados. Mostre os cálculos realizados.



| Substância | ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹) |
|----------------------------|--|
| <i>AgCl(s)</i> | -127 |
| <i>CaCO₃(s)</i> | -1207 |
| <i>H₂O(l)</i> | -286 |
| <i>H₂S(g)</i> | -20 |
| <i>NO₂(g)</i> | +34 |

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

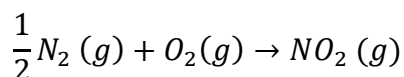
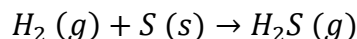
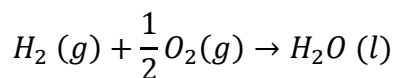
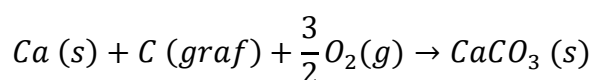
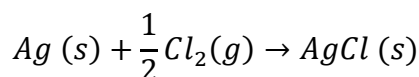
Comentários

A relação entre ΔU e ΔH é dada por:

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

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

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.

$$\Delta U_{AgCl} = \Delta H_{AgCl} - \Delta n \cdot RT = -127 - \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot 2,48 = -126 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U_{CaCO_3} = \Delta H_{CaCO_3} - \Delta n \cdot RT = -1207 - \left(-\frac{3}{2}\right) \cdot 2,48 = -1203 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta U_{H_2O} = \Delta H_{H_2O} - \Delta n \cdot RT = -286 - \left(-\frac{3}{2}\right) \cdot 2,48 \cong -282 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta U_{H_2S} = \Delta H_{H_2O} - \Delta n \cdot RT = -20 - (0) \cdot 2,48 = -20 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U_{NO_2} = \Delta H_{NO_2} - \Delta n \cdot RT = 34 - \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot 2,48 = 35,2 \text{ kJ/mol}$$

Gabarito: discursiva

62. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O calor de combustão do metanol é igual a -820 kJ/mol . Assumindo que a capacidade calorífica da água, à pressão constante, seja igual a $76,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ e que sua entalpia de vaporização seja igual a $41,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, assinale a alternativa que melhor corresponda ao número de mols de metanol necessários para vaporizar 900 mL de água pura, cuja temperatura inicial é 25°C , ao nível do mar.

- a) 1,8
- b) 2,5
- c) 2,8
- d) 3,4
- e) 4,0

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°C a 100°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 (900 g) pela massa molar.

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{900}{2 \cdot 1 + 1 \cdot 16} = \frac{900}{18} = 50 \text{ mol}$$

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

$$Q_s = nc \cdot \Delta T = 50 \text{ mol} \cdot 76 \frac{J}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}} (100 - 25)^\circ\text{C} = 50 \cdot 76 \cdot 75 \text{ J}$$

Podemos simplificar por 3, já que 75,9 e 75 são ambos divisíveis por 3.

$$Q_s = 285000 = 285 \text{ kJ}$$

Precisamos também calcular o calor latente necessário para a vaporização da água.



$$Q_L = n \cdot L = 50 \text{ mol} \cdot 41 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 2050 \text{ kJ}$$

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.

$$Q_{H_2O} = Q_S + Q_L = 285 + 2050 = 2335 \text{ kJ}$$

Esse calor advém da combustão do metanol.

$$2335 = 820 \cdot n_{\text{metanol}}$$

$$\therefore n_{CH_4} = \frac{2335}{820} \cong 2,8$$

Gabarito: C

63. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A nitroglicerina é um dos explosivos químicos mais potentes que existem atualmente. Suas moléculas são instáveis e se decompõem muito rapidamente após sofrer ignição, liberando grandes quantidades de gases e calor, por meio da seguinte reação.



Assinale a alternativa que indica, respectivamente, o volume dos gases liberados e o valor aproximado do calor de combustão de uma amostra de 1 kg de nitroglicerina.

Dado: Volume Molar de Gases = 22,4 L.mol⁻¹ ; massa molar da nitroglicerina = 227 g/mol.

- a) 715 L e 6 270 kJ.
- b) 715 L e 12 540 kJ.
- c) 715 L e 31 360 kJ.
- d) 2 860 L e 5 270 kJ.
- e) 2 860 L e 31 350 kJ

Comentários

Vamos calcular o número de mols de nitroglicerina presentes em uma amostra de 1 kg (ou 1000 g).

$$n = \frac{1000}{227} \cong 4,4 \text{ mol}$$

Observe que a reação de combustão da nitroglicerina libera 29 mols de gás – são 10 mols de CO₂, 12 mols de H₂O, 6 mols de N₂ e 1 mol de O₂ – para 4 mols de nitroglicerina.

$$\frac{n}{4} = \frac{n_{\text{gás}}}{29} \therefore n_{\text{gás}} = \frac{29}{4} \cdot n = \frac{29}{4} \cdot 4,4 = 29,1,1 = 31,9 \text{ mol}$$

O volume de gases liberados pode ser obtido como o produto do número de mols de gás liberados na reação pelo volume molar.



$$V_{gás} = n \cdot VM = 31,9 \cdot 22,4 = 714,6 \text{ L}$$

Agora, vamos calcular o calor liberado na reação. Para isso, devemos multiplicar o número de mols de nitroglicerina pela entalpia molar de reação, ponderado pelo coeficiente estequiométrico.

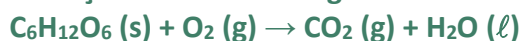
$$Q = \frac{n \cdot \Delta H}{4} = \frac{4,4 \cdot (5700)}{4} \cong 6270 \text{ kJ}$$

Gabarito: A

64. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A respiração celular é o processo de conversão das ligações químicas de moléculas ricas em energia que poderão ser usadas nos processos vitais. Essa energia é armazenada na forma de ATP (trifosfato de adenosina).

O ser humano realiza respiração aeróbica, que é realizada pelas mitocôndrias, por meio da oxidação controlada da glicose.



Considerando que o CO_2 é exalado pelos pulmões a $25^\circ C$ e 1 atm , calcule a energia liberada e o volume de CO_2 produzidos na combustão de 9 g de glicose.

Dados: Entalpias de combustão

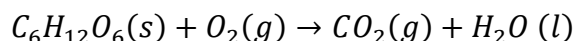
| | $C_6H_{12}O_6 (s)$ | $CO_2 (g)$ | $H_2O (l)$ |
|-------------------------|--------------------|------------|------------|
| $\Delta H_f^0 (kJ/mol)$ | - 1.271 | - 393,5 | - 285,8 |

Volume molar a $25^\circ C$ e 1 atm : $24,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

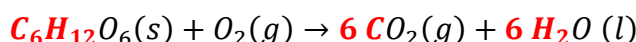
- a) 140 kJ e 1,23 L
- b) 140 kJ e 7,35 L
- c) 280 kJ e 1,23 L
- d) 280 kJ e 7,35 L
- e) 280 kJ e 14,7 L

Comentários

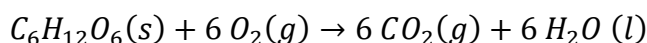
Primeiramente, note que precisamos balancear a equação.



Nos reagentes, temos 6 átomos de carbono nos reagentes e 12 átomos de hidrogênio. Por isso,



Contamos 18 átomos de oxigênio nos reagentes. Como já temos 6 átomos na glicose, logo, precisamos de mais 12, que serão supridos por $6 O_2$.



Com isso, vamos calcular a variação de entalpia relacionada à reação.

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

$$\Delta H = [6 \cdot H_{CO_2} + 6 \cdot H_{H_2O}] - [H_{C_6H_{12}O_6} + 6 \cdot H_{O_2}]$$



Substituindo os valores fornecidos no enunciado, notando que o oxigênio (O₂) é uma substância simples no estado padrão e na variedade alotrópica mais estável.

$$\Delta H = [6.(-393,5) + 6.(-285,8)] - [(-1271) + 6.0]$$

$$\Delta H = [-2361 - 1714,8] - [-1271]$$

$$\Delta H = [-4075,8] - [-1271] = 1271 - 4075,8 = -2804,8 \text{ kJ/mol}$$

Vamos, agora, calcular a massa molar da glicose.

$$M_{C_6H_{12}O_6} = 6.12 + 12.1 + 6.16 = 180 \text{ g/mol}$$

O número de mols de glicose presentes no sistema reacional pode ser obtida como a razão entre a massa e a massa molar.

$$n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}} = \frac{9}{180} = \frac{1}{20} \text{ mol}$$

Portanto, a energia liberada na combustão dessa massa de glicose é igual a:

$$Q = n. \Delta H = \frac{1}{20} \cdot (-2804,8) = -140,24 \text{ kJ} \cong -140 \text{ kJ}$$

O número de mols de CO₂ produzidos, por sua vez, pode ser obtido pela proporção estequiométrica.

$$\frac{n_{C_6H_{12}O_6}}{1} = \frac{n_{CO_2}}{6} \therefore n_{CO_2} = 6. n_{C_6H_{12}O_6}$$

Agora, calculemos o número de mols de CO₂.

$$n_{CO_2} = 6. n_{C_6H_{12}O_6} = 6 \cdot \frac{1}{20} = \frac{3}{10} \text{ mol}$$

De posse do volume molar, podemos calcular o volume produzido de CO₂. Se o volume de 1 mol é igual a 24,5 L, o volume de 3/10 mol será proporcional:

$$V_{CO_2} = \frac{3}{10} \cdot 24,5 = 7,35 \text{ L}$$

Gabarito: B

65. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um sistema de refrigeração muito utilizado em aquários é o ventilador, que estimula a evaporação da água. Para manter o nível de água constante, utiliza-se um sistema de reposição automático de água destilada por meio de um sensor óptico.

Supondo que um aquário de 400 litros demoraria 2 horas para se aquecer de 27°C para 28°C em 2 horas, determine a massa de água que seria necessário evaporar ao longo de um período de 12 horas para evitar essa variação de temperatura.

Dados: Calor de Vaporização da Água = 540 cal/g

Calor Sensível da Água = 1 cal/(g °C)

- a) 1,4 L
- b) 2,5 L
- c) 4,4 L
- d) 16 L
- e) 22 L



Comentários

Se não houvesse o ventilador, o aquário absorveria um fluxo contínuo de calor capaz de aquecer 400 litros de água em 2 horas. Portanto, podemos calcular o calor recebido pela massa de água pela expressão conhecida da Termoquímica.

$$Q = mc\Delta T$$

A massa de água aquecida é de 400 litros, que é igual a 400 kg.

$$Q = mc\Delta T = 400 \cdot 10^3 \cdot 1.1 = 4 \cdot 10^5 \text{ J}$$

Podemos calcular a taxa de calor recebida pela massa de água por hora.

$$\dot{Q} = \frac{4 \cdot 10^5}{2} = 2 \cdot 10^5 \text{ J/h}$$

Como foi pedida a quantidade de calor para o período de 12 horas, basta multiplicar esse fluxo de calor por 12 horas.

$$Q = 12 \cdot 2 \cdot 10^5 = 24 \cdot 10^5 \text{ J}$$

Esse calor deve ser contrabalanceado pela evaporação da água.

$$Q = m \cdot L$$

$$m = \frac{Q}{L} = \frac{24 \cdot 10^5}{540} \cong 0,044 \cdot 10^5 = 4,4 \cdot 10^3 = 4,4 \text{ L}$$

Embora sejam bem baratos, o uso de ventiladores aumenta bastante a evaporação de água, não é? Foi por esse motivo que eu desisti de usá-los e passei a utilizar um sistema diferente para resfriar a água do meu aquário: um chiller, que funciona como um ar condicionado.

Gabarito: C

66. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O ozônio é bastante utilizado como um poderoso bactericida e purificador de ar. Ele pode ser produzido em equipamentos, conhecidos como ozonizadores, que utilizam descarga elétrica para gerá-lo a partir do gás oxigênio presente no ar, por meio da seguinte reação não balanceada.



Sendo dadas as energias de ligação, determine a energia necessária para produzir 1024 g de ozônio.

Dados: Energia de Ligação ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

O = O 498

O – O (O_3) 200

a) 1 756 kJ

b) 3 512 kJ

c) 7 024 kJ

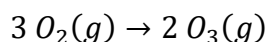
d) 9 408 kJ

e) 14 408 kJ



Comentários:

Primeiramente, vamos balancear a reação de conversão do oxigênio molecular em ozônio.



Essa conversão envolve:

- A quebra de 3 moléculas de oxigênio molecular, que possuem a ligação O = O;
- A formação de 2 moléculas de ozônio, que possuem duas ligações O – O.

Como a quebra de ligações é sempre um fenômeno endotérmico e a formação de novas ligações é sempre exotérmica, temos que o calor envolvido na reação é:

$$\Delta H = +3 \cdot E_{O=O} - 2 \cdot 2 \cdot E_{O-O} = 3 \cdot 498 - 2 \cdot 2 \cdot 200 = +694 \text{ kJ/mol}$$

A energia liberada na reação pode ser obtida como o produto do número de mols de O₃ produzidos, ponderados pelo seu coeficiente estequiométrico, multiplicado pela entalpia de reação.

$$Q = \frac{n_{O_3}}{2} \cdot \Delta H$$

O número de mols de ozônio pode ser obtido dividindo-se a massa da amostra pela massa molar da substância.

$$M_{O_3} = 3 \cdot 16 = 48 \text{ g/mol}$$

$$n_{O_3} = \frac{m_{O_3}}{M_{O_3}} = \frac{1024}{48} = \frac{64}{3} \text{ mol}$$

Assim, podemos calcular o calor necessário para a reação.

$$Q = \frac{n_{O_3}}{2} \cdot \Delta H = \frac{64}{2 \cdot 3} \cdot 694 = 7\,402 \text{ kJ}$$

Gabarito: C

67. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A reação de calcinação é uma das reações mais importantes para a produção da cal virgem, que é uma das matérias primas para a fabricação do cimento.

Nessa reação, o carbonato de cálcio (CaCO₃) sofre decomposição térmica com liberação de CO₂, de acordo com a seguinte reação:



Dados:

| Substância | ΔH_f^0 (kJ/mol) | ΔS_f^0 (kJ/mol) |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| CO ₂ (g) | -394 | 213 |
| CaO (s) | -636 | 39,0 |
| CaCO ₃ (s) | -1207 | 94,0 |

Assinale a alternativa que indica a menor temperatura em que pode ser feita a calcinação.

a) 510 °C



- b) 780 °C
- c) 850 °C
- c) 1000 °C
- d) 1050 °C

Comentários

Questão muito interessante para trabalhar a Energia de Ligação.

Inicialmente, calcularemos as entalpias e as entropias de formação das substâncias na temperatura T.

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} \\ \Delta H &= [H_{\text{CaO}} + H_{\text{CO}_2}] - [H_{\text{CaCO}_3}] \\ \Delta H &= [(-636) + (-394)] - [(-1207)] = -1030 + 1207 \\ \Delta H &= +177 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Façamos o mesmo procedimento para as entropias.

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_{\text{produtos}} - S_{\text{reagentes}} \\ \Delta S &= [S_{\text{CaO}} + S_{\text{CO}_2}] - [S_{\text{CaCO}_3}] \\ \Delta S &= [39 + 213] - [94] = 252 - 94 \\ \Delta S &= +158 \text{ J/(mol.K)}\end{aligned}$$

Sendo assim, a variação de Energia Livre na reação é dada por:

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

Devemos nos lembrar que a reação é espontânea quando a variação de Energia Livre de Gibbs é negativa e também que a entropia foi calculada em J, enquanto a entalpia em kJ.

$$\begin{aligned}177 - T \cdot 0,158 &< 0 \\ \therefore T &> \frac{177}{0,158} \cong 1120 \text{ K}\end{aligned}$$

Podemos converter a temperatura para °C.

$$T = 1120 - 273 = 847 \text{ °C}$$

Gabarito: C

68. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A reação de combustão completa do etanol (C₂H₅OH) produz gás carbônico (CO₂) e água (H₂O). Considerando os calores de formação das espécies químicas envolvidas na reação fornecidos a seguir:



| Composto | ΔH_f^0 (kJ. mol ⁻¹) (25 °C, 1 atm) |
|--------------------------------------|--|
| C ₂ H ₅ OH (ℓ) | -278 |
| CO ₂ (g) | -394 |
| H ₂ O (ℓ) | -286 |

Considerando que a densidade do etanol é igual a 0,8 g/mL, a combustão completa de 1000 mL de uma solução aquosa 69% em volume de etanol libera aproximadamente:

- a) 12 500 kJ
- b) 15 000 kJ
- c) 16 400 kJ
- d) 20 400 kJ
- e) 24 200 kJ

Comentários

Primeiramente, vamos calcular o volume de álcool presentes no volume igual a 1000 mL.

$$V = 0,69 \cdot 1000 = 0,69 \text{ L} = 690 \text{ mL}$$

Agora, podemos calcular a massa de álcool presente na amostra. Para isso, utilizamos o conceito de que a densidade é igual à razão entre a massa e o volume.

$$d = \frac{m}{V} \therefore m = dV$$

Portanto, a massa de álcool é igual ao produto da densidade pelo volume de álcool presente na solução.

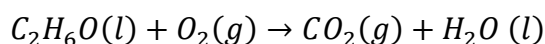
$$m = 0,8 \cdot 690 = 552 \text{ g}$$

O número de mols de álcool pode ser obtido como a razão entre a massa da amostra e a massa molar do etanol, que pode ser obtida como a soma das massas atômicas dos elementos, que foi fornecida na tabela periódica.

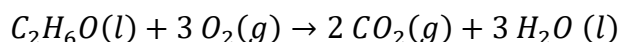
$$M_{C_2H_6O} = 2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 24 + 6 + 16 = 46 \text{ g/mol}$$

$$n_{C_2H_6O} = \frac{m_{C_2H_6O}}{M_{C_2H_6O}} = \frac{552}{46} = 12 \text{ mol}$$

Agora, vamos calcular a variação de entalpia molar da reação. Primeiramente, escreveremos a reação.



Para balancear a reação, notemos que são 2 átomos de carbono e 6 átomos de hidrogênio nos reagentes. Com isso, precisamos dos coeficientes 2 CO₂(g) e 3 H₂O (ℓ). Dessa forma, são 7 átomos de oxigênio nos produtos. Como já existe 1 átomo em C₂H₆O, precisamos de 3 O₂ para balancear esses átomos.



Agora, vamos calcular a variação de entalpia da reação.

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



$$\Delta H = [2. H_{CO_2} + 3. H_{H_2O}] - [H_{C_2H_6O} + 3. H_{O_2}]$$

Como o oxigênio é uma substância simples no estado padrão e na variedade alotrópica mais estável, a sua entalpia é nula. As entalpias dos demais foram fornecidas no enunciado.

$$\Delta H = [2. (-394) + 3. (-286)] - [-278 + 3.0]$$

$$\Delta H = [-788 - 858] - [-278]$$

$$\Delta H = [-1646] - [-278] = 278 - 1646 = -1368 \text{ kJ/mol}$$

Dessa forma, o calor liberado pelos 12 mols de etanol pode ser obtido como o produto entre a variação de entalpia observada e o número de mols presentes de etanol na amostra.

$$Q = n_{C_2H_6O} \cdot \Delta H = 12. (-1368) = -16416 \text{ kJ}$$

Gabarito: C

69. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O benzeno é um dos principais compostos obtidos a partir do petróleo.

| | | | |
|--|-----------------------------------|---------------------|----------------------|
| ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹) | + 49 | -394 | -286 |
| Substância | C ₆ H ₆ (ℓ) | CO ₂ (g) | H ₂ O (ℓ) |

Determine o calor liberado na combustão de 3,9 kg de benzeno:

- a) 36 450 kJ
- b) 52 350 kJ
- c) 79 500 kJ
- d) 122 750 kJ
- e) 163 550 kJ

Comentários

Primeiramente, vamos calcular o número de mols de benzeno. Para isso, devemos dividir a massa da amostra pela massa molar do composto.

$$M_{C_6H_6} = 6.12 + 6.1 = 78 \text{ g/mol}$$

$$n_{C_6H_6} = \frac{m_{C_6H_6}}{M_{C_6H_6}} = \frac{3900}{78} = 50 \text{ mol}$$

Agora, vamos calcular a variação de entalpia observada na reação. Pela definição, a variação de entalpia da reação é igual à entalpia dos produtos menos a entalpia dos reagentes.

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

$$\Delta H = [6. H_{CO_2} + 3. H_{H_2O}] - [H_{C_6H_6}]$$

$$\Delta H = [6. (-394) + 3. (-286)] - [49]$$

$$\Delta H = [-2364 - 858] - [49] = -3271 \text{ kJ/mol}$$



Daí, o calor liberado é igual ao número de mols multiplicado pelo calor molar da reação:

$$Q = n \cdot \Delta H = 50 \cdot (-3271) = 163550 \text{ kJ}$$

Gabarito: E

70. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A compressa fria é construída com um recipiente contendo uma amostra de 10,1 g de nitrato de potássio e outro recipiente contendo água, totalizando 40 g de solução salina, inicialmente a 25 °C, cuja capacidade calorífica é igual a 4,2 J.g⁻¹.mol⁻¹. Sabendo que a temperatura final da solução é igual a 5 °C, determine o calor de dissolução molar do nitrato de potássio.

- a) 18,5 kJ/mol
- b) 24,2 kJ/mol
- c) 33,6 kJ/mol
- d) 37,0 kJ/mol
- e) 45,2 kJ/mol

Comentários

Da Termoquímica, podemos calcular o calor liberado na reação como o produto entre a massa, o calor específico e a variação de temperatura.

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T = 40.4,2 \cdot (25 - 5) = 40.4,2.20 = 3360 \text{ J}$$

Esse calor deve ser totalmente proveniente da dissolução do nitrato de potássio. Vamos calcular o número de mols do sal que foram dissolvidos. Para isso, basta dividir a massa do sal pela massa molar.

$$M_{KNO_3} = 1.39 + 1.14 + 3.16 = 101 \text{ g/mol}$$

$$n_{KNO_3} = \frac{m_{KNO_3}}{M_{KNO_3}} = \frac{10,1}{101} = 0,1 \text{ mol}$$

Dessa forma, o calor liberado pela dissolução de 0,1 mol do sal é igual a 3360 J. Assim, podemos utilizar a relação para calcular a entalpia molar:

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

$$3360 = 0,1 \cdot \Delta H$$

$$\therefore \Delta H = \frac{3360}{0,1} = 33600 = 33,6 \text{ kJ/mol}$$

Gabarito: C



71. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A busca por fontes de energia renováveis é uma das principais buscas da ciência atual. Um dos principais objetivos é obter a sustentabilidade a longo prazo na produção de energia.

Uma fonte renovável de energia é aquela que vem de recursos naturais que são naturalmente reabastecidos, como o sol.

O etanol combustível, que é produzido a partir da fermentação do açúcar, é uma das principais fontes de energia renovável. Em contrapartida, os combustíveis fósseis, extraídos do petróleo, são fontes não renováveis, mas que, até o momento, são as mais utilizadas.

O urânio-235, por outro lado, é uma das mais poderosas fontes de energia. A fissão nuclear do radioisótopo libera impressionantes $17,2 \cdot 10^{12}$ J/mol.

| | | | |
|--|---------------------------------|---------------------|----------------------|
| ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹) | - 278 | -394 | -286 |
| Substância | C ₂ H ₆ O | CO ₂ (g) | H ₂ O (ℓ) |

Considere as seguintes afirmações:

I – O urânio pode ser considerado uma fonte renovável de energia.

II – O calor liberado na combustão do etanol é superior a 1300 kJ/mol.

III – A quantidade de etanol necessária para emitir a mesma energia de 1 grama de urânio é superior a 2 000 kg.

Das afirmações acima, estão corretas:

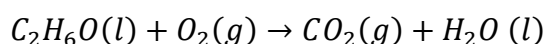
- Apenas I.
- Apenas I e II.
- Apenas II.
- Apenas III e III.
- I, II e III.

Comentários

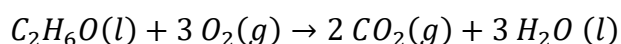
Vamos analisar as afirmações.

I – O urânio não é renovável. Uma vez que ele seja gasto, não é possível repor. Afirmação incorreta.

II – Vamos calcular a variação de entalpia molar da reação. Primeiramente, escreveremos a reação.



Para balancear a reação, notemos que são 2 átomos de carbono e 6 átomos de hidrogênio nos reagentes. Com isso, precisamos dos coeficientes 2 para CO₂(g) e 3 para H₂O (ℓ). Dessa forma, são 7 átomos de oxigênio nos produtos. Como já existe 1 átomo em C₂H₆O, precisamos de 3 O₂ para balancear esses átomos.



Agora, vamos calcular a variação de entalpia da reação.

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

$$\Delta H = [2 \cdot H_{CO_2} + 3 \cdot H_{H_2O}] - [H_{C_2H_6O} + 3 \cdot H_{O_2}]$$

Como o oxigênio é uma substância simples no estado padrão e na variedade alotrópica mais estável, a sua entalpia é nula. As entalpias dos demais foram fornecidas no enunciado.



$$\Delta H = [2.(-394) + 3.(-286)] - [-278 + 3.0]$$

$$\Delta H = [-788 - 858] - [-278]$$

$$\Delta H = [-1646] - [-278] = 278 - 1646 = -1368 \text{ kJ/mol}$$

Afirmação correta.

III – Vamos calcular o calor liberado por 1 grama de urânio.

$$Q = n. \Delta H = \frac{1}{235} \cdot (17,2 \cdot 10^{12}) = 0,073 \cdot 10^{12} = 73 \cdot 10^9 \text{ J} = 73 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

Agora, vamos calcular a quantidade de etanol necessária para essa mesma liberação de energia.

$$Q = n. \Delta H = 73 \cdot 10^9 \text{ J}$$

$$Q = n. 1368 = 73 \cdot 10^9 \text{ J}$$

$$\therefore n = \frac{73 \cdot 10^6}{1368} = \frac{7300}{1368} \cdot 10^4 = 5,3 \cdot 10^4 \text{ mol}$$

Por fim, podemos calcular a massa necessária de etanol como o produto

$$M_{C_2H_6O} = 2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 46 \text{ g/mol}$$

$$\therefore m_{C_2H_6O} = n_{C_2H_6O} \cdot M_{C_2H_6O} = (5,3 \cdot 10^4) \cdot 46 = 245 \cdot 10^4 \text{ g} = 2450 \cdot 10^3 = 2450 \text{ kg}$$

Logo, a massa de etanol é superior a 2000 kg. O urânio tem um poder de liberação de energia muito significativo.

Gabarito: E

72. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O eteno é um gás utilizado para o amadurecimento de frutas. Uma de suas reações mais conhecida é a adição de HCl, que produz o cloroetano, por meio



Dados: Energias de Ligação

C – H: 104 kJ/mol

C – C: 82 kJ/mol

C = C: 146 kJ/mol

C – Cl: 81 kJ/mol

H – Cl: 103 kJ/mol

a) – 32 kJ/mol

b) – 18 kJ/mol

c) 0 kJ/mol

d) 15 kJ/mol

e) 40 kJ/mol



Comentários

Observe que as ligações quebradas nos reagentes são:

- A ligação C = C no etano;
- A ligação H – Cl no cloreto de hidrogênio.

Por outro lado, são formadas nos produtos:

- Uma ligação C – C;
- Uma nova ligação C – H;
- Uma nova ligação C – Cl.

Dessa forma, a variação de entalpia observada na reação é:

$$\Delta H = 1. E_{C=C} + 1. E_{H-Cl} - 1. E_{C-C} - 1. E_{C-H} - 1. E_{C-Cl}$$

Nessa expressão, note que as ligações quebradas absorvem energia (são endotérmicas), enquanto as ligações formadas liberam energia (são exotérmicas).

$$\Delta H = 1. (146) + 1. (103) - 1. (82) - 1. (104) - 1. (81)$$

$$\Delta H = 249 - 267 = -18 \text{ kJ/mol}$$

Logo, a reação é exotérmica.

Gabarito: B

73. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Em uma base militar, são realizadas pesquisas sobre o uso do biodiesel como fonte renovável de energia para veículos. Esse produto é obtido a partir da reação de transesterificação de gorduras diante de etanol e tem fórmula molecular $C_{20}H_{36}O_2$.

Sabendo que o calor de combustão do biodiesel é de aproximadamente 30000 kJ/mol, determine o calor liberado na queima de 1 kg dessa substância:

- 62 500 kJ.
- 74 000 kJ
- 79 200 kJ.
- 85 800 kJ.
- 97 400 kJ.

Comentários

Vamos calcular o número de mols de biodiesel.



$$M_{C_{20}H_{36}O_2} = 20.12 + 36.1 + 2.16 = 240 + 36 + 32 = 308 \text{ g/mol}$$

Dessa forma, em 1 kg (ou 1000 g) da substância, o número de mols

$$n_{C_{20}H_{36}O_2} = \frac{m_{C_{20}H_{36}O_2}}{M_{C_{20}H_{36}O_2}} = \frac{1000}{308} \cong 3,2467 \text{ mol}$$

Portanto, o calor liberado na combustão é:

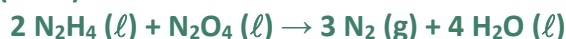
$$Q = n \cdot \Delta H = 3,2467 \cdot 30000 \cong 97\,400 \text{ kJ}$$

Gabarito: E

74. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um dos grandes problemas de um foguete é que o veículo espacial não tem acesso à atmosfera terrestre. Por esse motivo, alguns componentes que são facilmente encontrados aqui, como o gás oxigênio, não estão disponíveis com a mesma facilidade para um foguete.

Nos foguetes, é preciso substituir o gás oxigênio pelo tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4). É interessante observar que tanto o combustível como o comburente encontram-se no estado líquido para economizar espaço. Utiliza-se a hidrazina (N_2H_4) como combustível.



Considere os seguintes dados sobre as entalpias de formação das espécies envolvidas.

| | | | |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Calor de Formação (kJ/mol) | + 50 kJ/mol | - 35 kJ/mol | -287 kJ/mol |
| Substância | N_2H_4 | N_2O_4 | H_2O |

Com base nesses dados, analise as seguintes afirmações:

I – O calor liberado na reação é igual a 1213 kJ por mol de hidrazina.

II – O calor liberado na combustão de 320 g de hidrazina é igual a 3032,5 kJ.

III – O nitrogênio é o único elemento que sofre oxirredução.

IV – Se os gases da combustão de 32 g de hidrazina forem armazenados em um volume de 9 litros a 27 °C, esse gás exercerá uma pressão de 4,1 atm.

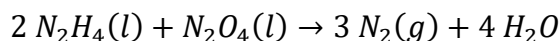
Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

- Apenas I, II e III.
- Apenas II e IV.
- Apenas I, III e IV.
- Apenas I e II.
- Apenas II, III e IV.

Comentários

Vamos analisar as afirmações.

I – Consideremos a seguinte reação:



A variação de entalpia dessa reação pode ser calculada como a diferença entre a entalpia dos produtos e a entalpia dos reagentes.

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



$$\Delta H = [3.H_{N_2} + 4.H_{H_2O}] - [2.H_{N_2H_4} + H_{N_2O_4}]$$

Substituindo os valores do enunciado e utilizando a ideia de que o nitrogênio é uma substância simples no estado padrão e na variedade alotrópica mais estável, portanto, tem entalpia nula, temos:

$$\Delta H = [3.0 + 4.(-287)] - [2.(+50) + (-35)]$$

$$\Delta H = [-1148] - [100 - 35] = -1148 - [65] = -1213 \text{ kJ/mol}$$

Observe que a variação de entalpia da reação é igual a -1213 kJ por mol de reação. Porém, note que cada reação envolve duas moléculas de hidrazina. Portanto, devemos ponderar pelo índice da reação:

$$\Delta H = -\frac{1213}{2} = -606,5 \text{ kJ/mol de } N_2H_4$$

II – O calor liberado na combustão de uma certa quantidade de hidrazina é igual ao número de mols do reagente multiplicada pela massa molar.

$$M_{N_2H_4} = 2.14 + 4.1 = 32 \text{ g/mol}$$

$$n_{N_2H_4} = \frac{m_{N_2H_4}}{M_{N_2H_4}} = \frac{160}{32} = 5 \text{ mol}$$

Agora, vamos ao calor liberado na reação que consiste em multiplicar o número de mols pela entalpia de reação, ponderado pelo coeficiente estequiométrico.

$$Q = \frac{n_{N_2H_4} \cdot \Delta H}{2} = \frac{5.(-1213)}{2} = 3032,5 \text{ kJ/mol}$$

III – Item bem interessante. O nitrogênio tem número de oxidação -2 em N_2H_4 e $+4$ em N_2O_4 . Em N_2 , ele passará a ter 0 . Portanto, o nitrogênio da hidrazina sofre oxidação e o nitrogênio do N_2O_4 sofre redução.

O hidrogênio e o oxigênio conservem seus números de oxidação iguais a $+1$ e -2 em todos os compostos da reação. Portanto, somente o nitrogênio sofreu variação no seu número de oxidação. Afirmação correta.

IV – Primeiramente, vamos calcular o número de mols de hidrazina presentes no meio reacional.

$$n_{N_2H_4} = \frac{m_{N_2H_4}}{M_{N_2H_4}} = \frac{320}{32} = 1 \text{ mol}$$

O único gás produzido na reação foi o nitrogênio, já que a água foi fornecida como líquida.

$$\frac{n_{N_2H_4}}{2} = \frac{n_{N_2}}{3} \therefore n_{N_2} = \frac{3}{2} \cdot n_{N_2H_4} = \frac{3}{2} \cdot 1 = \frac{3}{2} \text{ mol}$$

Agora, vamos utilizar na Equação de Clapeyron.

$$PV = nRT \therefore P = \frac{nRT}{V} = \frac{3}{2} \cdot \frac{0,082.300}{9} = 4,1 \text{ atm}$$

Afirmação correta.

Gabarito: B



75. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Na época da Revolução Industrial, o carvão foi bastante utilizado como combustível para trens e outras máquinas. Porém, o carvão é um grande poluidor, pois libera grandes quantidades de CO_2 . Com o tempo, o carvão foi substituído pela gasolina, cujo principal componente é o iso-octano (C_8H_{18}). Uma métrica importante da eficiência de um combustível diz respeito à energia liberada por mol de CO_2 , que corresponde à razão entre a entalpia de combustão da espécie química e o número de mols de CO_2 emitidos.

Dados:

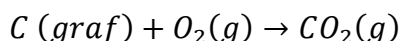
| Calor de Formação (kJ/mol) | - 250 kJ/mol | - 394 kJ/mol | -286 kJ/mol |
|----------------------------|---------------------------|---------------|----------------------|
| Substância | C_8H_{18} | CO_2 | H_2O |

Assinale a alternativa que apresenta as energias liberadas por mol de CO_2 para o carvão e para o iso-octano, respectivamente:

- a) 394; 684,5
- b) 197; 684,5
- c) 394; 912,7
- d) 197; 912,7
- e) 788; 912,7

Comentários

I – Vamos calcular a variação de entalpia por mol de CO_2 do carvão.



A variação de entalpia da reação pode ser obtida como a diferença entre a entalpia dos produtos e a entalpia dos reagentes.

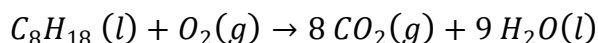
$$\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta H = H_{\text{CO}_2} - H_{\text{C}} - H_{\text{O}_2} = (-394) - 0 - 0 = -394 \text{ kJ/mol}$$

Logo, a energia liberada na combustão do carvão por mol de CO_2 é:

$$E_{\text{Carvão}} = \frac{-394}{1} = -394 \text{ kJ/mol de CO}_2$$

II – Agora, passemos à equação de combustão do iso-octano (C_8H_{18}).



A variação de entalpia da reação pode ser obtida como a diferença entre a entalpia dos produtos e a entalpia dos reagentes.

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

$$\Delta H = [8 \cdot H_{\text{CO}_2} + 9 \cdot H_{\text{H}_2\text{O}}] - [H_{\text{C}_8\text{H}_{18}} + H_{\text{O}_2}]$$

$$\Delta H = [8 \cdot (-394) + 9 \cdot (-287)] - [(-250) + 0]$$

$$\Delta H = [-3152 - 2574] - [-250] = -5726 + 250 = -5476 \text{ kJ/mol}$$

Como a combustão libera 8 mols de CO_2 , a energia liberada na combustão do carvão por mol de CO_2 é:

$$E_{\text{carvão}} = \frac{-5476}{8} = -684,5 \text{ kJ/mol de CO}_2$$



Gabarito: A

76. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

As joias de prata sofrem oxidação ao ar livre com o tempo, formando uma camada escura de sulfeto de prata (Ag_2S).

Essa camada embrulhando a joia em papel alumínio e aquecendo a mistura. A reação não balanceada é representada pela seguinte equação:



Considere os seguintes dados sobre as entalpias de formação das espécies envolvidas.

| | | |
|----------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Calor de Formação (kJ/mol) | - 34 kJ/mol | - 722 kJ/mol |
| Substância | Ag_2S | Al_2S_3 |

Acerca desse processo, são feitas as seguintes afirmativas:

I – Após correto balanceamento, o coeficiente da prata metálica na equação química é 6.

II – O alumínio atua como agente redutor.

III – Na condição padrão, o ΔH da reação é 229,3 kJ para cada mol de Ag_2S .

IV – Na condição padrão, o calor liberado para na obtenção de 324 g de prata metálica é igual a 1860 kJ.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

a) Apenas I, II e III.

b) Apenas II e IV.

c) Apenas I, III e IV.

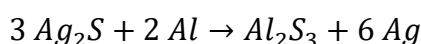
d) Apenas I e II.

e) Apenas II, III e IV.

Comentários

Vamos analisar as afirmações.

I – Primeiramente, vamos balancear a reação. Note que são 3 átomos de enxofre nos produtos, portanto, precisamos de 3 Ag_2S nos reagentes para balancear. Logo, são 6 átomos de prata. Portanto, precisamos do coeficiente 6 Ag.



De fato, o coeficiente da prata metálica no balanceamento é igual a 6. Afirmação correta.

II – O alumínio passou de substância simples (nox 0) para um composto em nox +3. Como ele sofreu oxidação, ele é o agente redutor. Afirmação correta.

III – Vamos calcular a variação de entalpia da reação.

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

$$\Delta H = [H_{\text{Al}_2\text{S}_3} + 6.H_{\text{Ag}}] - [3.H_{\text{Ag}_2\text{S}} + 2.H_{\text{Al}}]$$

Como a prata e o alumínio são substâncias simples no estado padrão e na variedade alotrópica mais estável, suas entalpias são nulas.

$$\Delta H = [(-722) + 6.0] - [3.(-34) + 2.0]$$

$$\Delta H = -722 + 102 = -620 \text{ kJ/mol}$$



Perceba que esse cálculo é por mol de reação. Como a questão pediu por mol de Ag_2S , devemos dividir pelo coeficiente estequiométrico dessa substância.

$$\Delta H_{\text{Ag}_2\text{S}} = \frac{-620}{3} = 206,7 \text{ kJ/mol}$$

Afirmção incorreta.

IV – Vamos calcular o número de mols de prata presentes nessa amostra, que pode ser obtido como a razão entre a massa da amostra e a massa molar do metal.

$$n_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}} = \frac{324}{108} = 3 \text{ mol}$$

Por fim, o calor liberação na reação pode ser obtido pelo produto de número de mols de prata pela variação de entalpia molar da reação, ponderado pelo coeficiente estequiométrico – muito importante lembrar-se disso.

$$Q = \frac{n_{\text{Ag}} \cdot \Delta H}{6} = \frac{3 \cdot (-620)}{6} = -310 \text{ kJ}$$

Afirmção incorreta.

Gabarito: D

77. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O ciclotrimetilenotrinitrolamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$), também conhecida como RDX, é uma dos explosivos mais poderosos e efetivos entre os alto-explosivos militares.

Esse composto pode ser detonado, sofrendo a seguinte reação balanceada.



Sendo dados os calores padrão de formação das substâncias envolvidas:

| | | | |
|--|--|-------------------|--------------------------|
| ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹) | -380 | -394 | -286 |
| Substância | $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ (s) | CO_2 (g) | H_2O (g) |

Assinale a alternativa que indica o calor liberado na combustão de 1,11 kg de RDX:

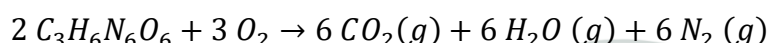
- a) 4150 kJ
- b) 6400 kJ.
- c) 8300 kJ
- d) 10500 kJ
- e) 12600 kJ

Comentários

Vamos calcular a variação de entalpia observada na reação:

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

Já vimos que a equação balanceada é:



Vamos calcular a variação de entalpia. Observe que O_2 e N_2 são substâncias simples no estado padrão e na variedade alotrópica mais estável, portanto, apresentam entalpia nula.



$$\Delta H = [6. H_{CO_2} + 6. H_{H_2O} + 6. H_{N_2}] - [2. H_{C_3H_6N_6O_6} + 3. H_{O_2}]$$

$$\Delta H = [6. (-394) + 6. (-286) + 6.0] - [2. (-380) + 3.0]$$

$$\Delta H = [-2364 - 1716 + 6.0] - [-760]$$

$$\Delta H = -4080 + 760 = -3320 \text{ kJ/mol}$$

Na amostra citada de RDX, o número de mols é:

$$n_{C_3H_6N_6O_6} = \frac{m_{C_3H_6N_6O_6}}{M_{C_3H_6N_6O_6}} = \frac{1110}{222} = 5 \text{ mol}$$

Portanto, o calor liberado na combustão dessa massa é:

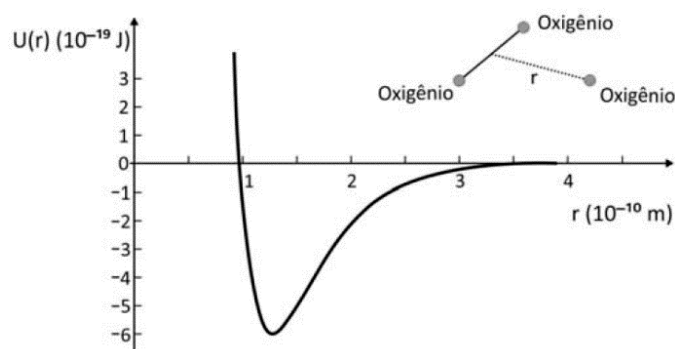
$$Q = \frac{n_{C_3H_6N_6O_6} \cdot \Delta H}{2} = \frac{5. (-3320)}{2} = -8300 \text{ kJ}$$

Gabarito: D

78. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A molécula de ozônio funciona como um filtro de radiação ultra-violeta. Quando absorve um fóton de comprimento específico de radiação, ela se quebra em um átomo de oxigênio e uma molécula O₂.

A quebra de uma molécula de ozônio é ilustrada pelo seguinte diagrama de energia potencial.

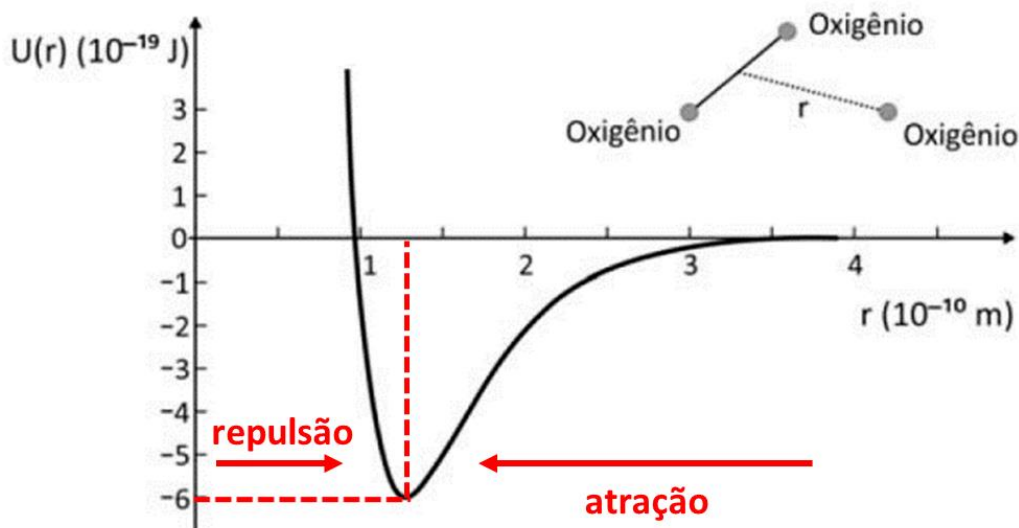


Assinale a alternativa correta.

- a) A energia de ligação do ozônio é igual a 6.10^{-19} J
- b) A distância de ligação do ozônio é inferior a 100 pm.
- c) A distância de ligação do ozônio é superior a 150 pm.
- d) A energia de ligação do ozônio é igual a 3.10^{-19} J.
- e) Uma molécula de oxigênio repele um átomo de ozônio quando situados a uma distância de 200 pm.

Comentários

No Diagrama de Energia Potencial, o mínimo de energia marca a distância de ligação e a energia de ligação.



Portanto, a energia de ligação é igual a $6 \cdot 10^{-19}$ J e a distância de ligação é superior a $1 \cdot 10^{-10}$ (ou 100 pm) e inferior a $2 \cdot 10^{-10}$ (ou 200 pm).

Observe que, a uma distância de 200 pm, ocorre atração. A atração só cessa exatamente na distância de ligação que é inferior a 200 pm.

Gabarito: A

79. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A *compressa quente* e a *compressa fria* são dispositivos que permitem, respectivamente, aquecer ou resfriar objetos rapidamente e nas mais diversas situações. Esses dispositivos geralmente contêm substâncias que sofrem algum processo quando eles são acionados. Dois processos bastante utilizados nesses dispositivos e suas respectivas energias estão esquematizados nas equações I e II apresentadas a seguir.



De acordo com a notação química, pode-se afirmar que as equações 1 e 2 representam processos de:

- dissolução, sendo a equação 1 para uma compressa quente e a equação 2 para uma compressa fria.
- dissolução, sendo a equação 1 para uma compressa fria e a equação 2 para uma compressa quente.
- diluição, sendo a equação 1 para uma compressa fria e a equação 2 para uma compressa quente.
- diluição, sendo a equação 1 para uma compressa quente e a equação 2 para uma compressa fria.
- é preciso misturar os dois componentes para obter uma compressa quente ou fria.

Comentários

Trata-se de processos de dissolução, porque o sal é misturado na forma sólida à água. A diluição consiste em adicionar mais água a uma solução já pronta.



A equação 1 mostra uma reação endotérmica, pois absorve calor. Portanto, trata-se de um *cold pack*. Por outro lado, a equação 2 mostra uma reação exotérmica, que libera calor. Trata-se, portanto, de um *hot pack*.

Gabarito: B

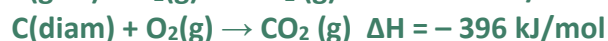
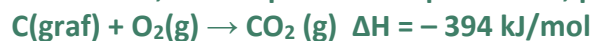
80. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O diamante e o grafite são duas substâncias formadas pelo carbono. Elas podem se converter uma hora na outra.

A baixas pressões, o grafite é a forma mais estável. E, por isso, os anéis de diamante se convertem em grafite com o tempo. Felizmente, esse processo dura milhões de anos.

Por outro lado, a elevadas pressões, o diamante é mais estável a elevadas pressões. E, por isso, o diamante pode ser sintetizado submetendo o grafite a elevadas pressões.

Além disso, ambos podem ser queimados, produzindo o mesmo produto: o dióxido de carbono.



I – O grafite e o diamante são variedades alotrópicas do carbono.

II – A densidade do diamante é maior que a densidade do grafite.

III – A conversão do diamante para grafite é lenta, porque não é espontânea.

IV – A conversão do diamante em grafite é exotérmica e possui $\Delta H = -2 \text{ kJ/mol}$.

Das afirmações acima, está (ÃO) CORRETA(S):

- a) Apenas I e III.
- b) Apenas I, II e IV.
- c) Apenas II e III.
- d) Apenas II, III e IV.
- e) Todas as afirmações.

Comentários

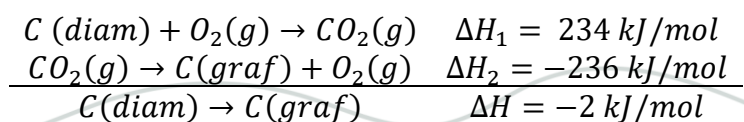
Vamos analisar as afirmações.

I – É isso mesmo. Ambos são substâncias simples diferentes do mesmo elemento: o carbono. Portanto, são variedades alotrópicas. Afirmação correta.

II – Elevadas pressões favorecem os sistemas com menor volume, portanto, maior densidade. Logo, o diamante realmente apresenta maior densidade que o grafite, por ser mais estável a elevadas pressões. Afirmação correta.

III – Termoquímica e Cinética não conversam entre si. O fato de uma reação ser espontânea não implica em ser rápida, e vice-versa. A conversão do diamante em grafite é espontânea, porém, é muito lenta. Afirmação incorreta.

IV – Vamos utilizar a lei de Hess para calcular a energia de conversão entre o diamante e o grafite.





Afirmção correta.

Gabarito: B

81. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A areia comum tem como constituinte principal o mineral quartzo (SiO_2), a partir do qual pode ser obtido o silício, que é utilizado na fabricação de *microchips*.

A obtenção do silício para uso na fabricação de processadores envolve uma série de etapas. Na primeira, obtém-se o silício metalúrgico, por reação do óxido com coque, em forno de arco elétrico, à temperatura superior a 1 900 °C. Uma das equações que descreve o processo de obtenção do silício é apresentada a seguir:



Dados:

$$\Delta H^\circ_f \text{SiO}_2 = -910,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{CO} = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A respeito desse processo, são feitas as seguintes afirmações:

- I – A soma dos coeficientes da equação balanceada é igual a 6.
- II – A variação de entalpia na equação é igual a aproximadamente -800 kJ/mol
- III – A conversão de 150 g de óxido de silício em silício consumirá aproximadamente 1725 kJ.
- IV – O dióxido de silício é uma molécula angular.

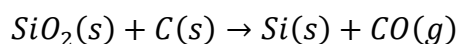
Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

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

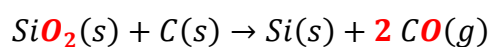
Comentários:

Vamos analisar as afirmações.

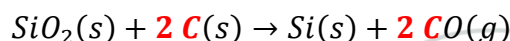
I – Consideremos a equação.



Como são dois átomos de oxigênio nos reagentes, precisamos de dois átomos nos reagentes, logo, o coeficiente 2 CO (g).



São dois átomos de carbono nos produtos, portanto, precisamos do coeficiente 2 C (s) no lado dos reagentes.



Logo, a soma dos coeficientes da reação é:



$$S = 1 + 2 + 1 + 2 = 6$$

Afirmção correta.

II – Vamos calcular a variação de entalpia no processo.

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

No cálculo da entalpia, precisamos dos coeficientes estequiométricos.

$$\Delta H = [H_{\text{Si}} + 2.H_{\text{CO}}] - [H_{\text{SiO}_2} + 2.H_{\text{C}}]$$

O carbono e o silício são substâncias simples no estado padrão, na variedade alotrópica mais estável. Portanto, suas entalpias são nulas.

$$\Delta H = [0 + 2.(-110,5)] - [(-910,9) + 2.0]$$

$$\Delta H = -221 + 910,9 = +689,9 \text{ kJ/mol}$$

Afirmção incorreta.

III – Vamos calcular o número de mols de SiO_2 , que é obtido como a razão entre a massa da amostra e a massa molar de SiO_2 .

$$M_{\text{SiO}_2} = 1.28 + 2.16 = 28 + 32 = 60 \text{ g/mol}$$

Assim, o número de mols de SiO_2 .

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} = \frac{150}{60} = 2,5 \text{ mol}$$

Como a reação é endotérmica, realmente ela absorve calor. Esse calor pode ser obtido, multiplicando-se o número de mols pela variação de entalpia molar da reação.

$$Q = n_{\text{SiO}_2} \Delta H = 2,5. (689,9) \cong 1725 \text{ kJ}$$

Afirmção correta.

IV – O dióxido de silício (SiO_2) não é uma molécula, pois não é uma estrutura limitada. Ele, na verdade, é um sólido covalente. Afirmção incorreta.

Gabarito: A

82. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A reação de combustão completa do etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) produz gás carbônico (CO_2) e água (H_2O). Considere os calores de formação das espécies químicas envolvidas na reação fornecidos a seguir:

| Composto | ΔH_f^0 (kJ. mol ⁻¹) (25 °C, 1 atm) |
|-------------------------------------|--|
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ℓ) | -278 |
| CO_2 (g) | -394 |
| H_2O (ℓ) | -286 |

Considere também que a densidade do etanol é igual a 0,8 g/mL. A combustão completa de 400 mL de uma solução aquosa 34,5% em volume de etanol libera, aproximadamente:

- a) 2 500 kJ
- b) 3 000 kJ



- c) 3 300 kJ
- d) 4 000 kJ
- e) 4 400 kJ

Comentários

Primeiramente, vamos calcular o volume de álcool presente num volume de solução igual a 400 mL.

$$V = 0,345 \cdot 400 = 138 \text{ mL}$$

Agora, podemos calcular a massa de álcool presente na amostra. Para isso, utilizamos o conceito de que a densidade é igual à razão entre a massa e o volume.

$$d = \frac{m}{V} \therefore m = dV$$

Portanto, a massa de álcool é igual ao produto da densidade pelo volume de álcool presente na solução.

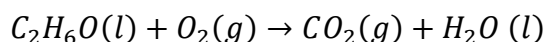
$$m = 0,8 \cdot 138 = 110,4 \text{ g}$$

O número de mols de álcool pode ser obtido como a razão entre a massa da amostra e a massa molar do etanol, que pode ser obtida como a soma das massas atômicas dos elementos, que foi fornecida na tabela periódica.

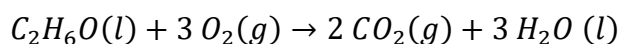
$$M_{C_2H_6O} = 2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 24 + 6 + 16 = 46 \text{ g/mol}$$

$$n_{C_2H_6O} = \frac{m_{C_2H_6O}}{M_{C_2H_6O}} = \frac{110,4}{46} = 2,4 \text{ mol}$$

Agora, vamos calcular a variação de entalpia molar da reação. Primeiramente, escreveremos a reação.



Para balancear a reação, notemos que são 2 átomos de carbono e 6 átomos de hidrogênio nos reagentes. Com isso, precisamos dos coeficientes 2 para $CO_2(g)$ e 3 para $H_2O(l)$. Dessa forma, são 7 átomos de oxigênio nos produtos. Como já existe 1 átomo em C_2H_6O , precisamos de 3 O_2 para balancear esses átomos.



Agora, vamos calcular a variação de entalpia da reação.

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

$$\Delta H = [2 \cdot H_{CO_2} + 3 \cdot H_{H_2O}] - [H_{C_2H_6O} + 3 \cdot H_{O_2}]$$

Como o oxigênio é uma substância simples no estado padrão e na variedade alotrópica mais estável, a sua entalpia é nula. As entalpias dos demais foram fornecidas no enunciado.

$$\Delta H = [2 \cdot (-394) + 3 \cdot (-286)] - [-278 + 3 \cdot 0]$$

$$\Delta H = [-788 - 858] - [-278]$$

$$\Delta H = [-1646] - [-278] = 278 - 1646 = -1368 \text{ kJ/mol}$$

Dessa forma, o calor liberado pelos 2,4 mols de etanol pode ser obtido como o produto entre a variação de entalpia observada e o número de mols presentes de etanol na amostra.



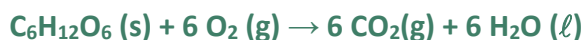
$$Q = n_{C_2H_6O} \cdot \Delta H = 2,4 \cdot (-1368) = -3283 \text{ kJ}$$

Portanto, são liberados aproximadamente 3300 kJ de energia pela combustão.

Gabarito: C

83. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A respiração celular é essencial para a manutenção do metabolismo do ser humano. Ela consiste na reação de combustão completa da glicose, feita de maneira controlada.



Considere os calores de formação das espécies envolvidas:

| | | | |
|-------------------------|--------------------|-----------|---------------|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | -1320 | -394 | -296 |
| Substância | $C_6H_{12}O_6 (s)$ | $CO_2(g)$ | $H_2O (\ell)$ |

Dessa forma, a energia liberada na combustão de 36 g de glicose é igual a:

- a) 132 kJ
- b) 564 kJ
- c) 780 kJ
- d) 1092 kJ
- e) 1320 kJ

Comentários

Inicialmente, vamos escrever as reações de formação de todos os compostos descritos, de maneira adequada a obter a reação geral. Ou seja, escrevendo algumas das reações invertidas e também multiplicando pelos coeficientes adequados. Devemos lembrar que quando invertemos uma equação, o sinal do calor de formação também muda.



Logo, temos:

$$\Delta H, \text{ combustão} = +1320 - 6 \cdot 394 - 6 \cdot 296 = -2820 \text{ kJ/mol}$$

A massa molar da glicose é dada por:



$$M(C_6H_{12}O_6) = 6.M(C) + 12.M(H) + 6.M(O)$$

$$M(C_6H_{12}O_6) = 6.12 + 12.1 + 6.16 = 180 \text{ g/mol}$$

Portanto, a quantidade, em mols, de glicose existente numa massa $m = 36 \text{ g}$ é:

$$n_{\text{glicose}} = \frac{m}{M(\text{glicose})} = \frac{36}{180} = 0,2 \text{ mol}$$

Logo, a energia liberada durante a combustão de 36 g de glicose é igual a:

$$Q = \frac{n_{\text{glicose}} \cdot \Delta H_{\text{combustão}}}{\text{coeficiente estequiométrico}} = \frac{0,2 \cdot (-2820)}{1} = -564 \text{ kJ}$$

Lembre-se que devemos multiplicar o número de mols de glicose pelo calor de combustão e dividir pelo coeficiente estequiométrico. Nesse caso, o coeficiente estequiométrico é igual a 1. Porém, a EsPCEx já cobrou algumas vezes reações em que o coeficiente estequiométrico é diferente de 1, por isso, faço questão de colocar essa fórmula dessa maneira.

Gabarito: B

84. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um dos principais fatores que influencia no consumo de um veículo movido a gasolina é a regulação do fluxo de entrada de ar no motor. Quando o motor está bem regulado, a combustão é predominantemente completa, produzindo dióxido de carbono e água.

Porém, quando o motor está mal regulado, haverá a produção de monóxido de carbono e água. Considere os seguintes dados:

| | | | | |
|--|--------------------------------|-------|-----------------|------------------|
| ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹) | - 259 | - 110 | -394 | -286 |
| Substância | C ₈ H ₁₈ | CO | CO ₂ | H ₂ O |

A respeito dessa situação, são feitas as seguintes afirmações:

I – a energia liberada na combustão completa do iso-octano é igual a 5467 kJ/mol

II – Há uma perda de mais de 50% na energia liberada por mol de iso-octano, se houver a liberação de CO no lugar de CO₂.

III – Na combustão de 5,7 kg de iso-octano, a perda de energia por desregulação do motor pode atingir 113 600 kJ.

IV – O monóxido de carbono apresenta toxicidade superior ao CO₂, porque se liga à hemoglobina formando um composto estável.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

a) Apenas I, II e IV.

b) Apenas I e III.

c) Apenas II e IV.

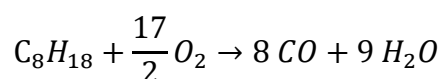
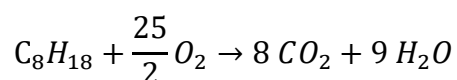
d) Apenas I, III e IV.



e) Apenas I e IV.

Comentários

Primeiramente, vamos escrever as duas reações que precisam ser consideradas: a combustão completa do iso-octano (C_8H_{18}) com liberação de CO_2 e a combustão incompleta com liberação de CO .



I – O calor liberado na reação pode ser calculado pela variação de entalpia.

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

Vamos escrever o cálculo da combustão completa.

$$\Delta H = [8 \cdot H_{CO_2} + 9 \cdot H_{H_2O}] - \left[H_{C_8H_{18}} + \frac{25}{2} \cdot H_{O_2} \right]$$

$$\Delta H = [8 \cdot (-394) + 9 \cdot (-286)] - \left[(-259) + \frac{25}{2} \cdot 0 \right]$$

$$\Delta H = [-3152 - 2574] - [(-259) + 0]$$

$$\Delta H = [-5726] + 259 = -5467 \text{ kJ/mol}$$

Afirmação correta.

II – Fazemos a mesma conta para a combustão incompleta.

$$\Delta H = [8 \cdot H_{CO} + 9 \cdot H_{H_2O}] - \left[H_{C_8H_{18}} + \frac{25}{2} \cdot H_{O_2} \right]$$

$$\Delta H = [8 \cdot (-110) + 9 \cdot (-286)] - \left[(-259) + \frac{25}{2} \cdot 0 \right]$$

$$\Delta H = [-880 - 2574] - [(-259) + 0]$$

$$\Delta H = [-3454] + 259 = -3195 \text{ kJ/mol}$$



Vamos agora verificar a quantidade de calor que seria obtida, caso a redução de energia liberada fosse mesmo de 50%.

$$Q = \frac{5467}{2} = 2733,5 \text{ kJ/mol}$$

Portanto, embora a perda de eficiência tenha sido grande, ela não atingiu o patamar de 50%.
Afirmção incorreta.

III – Vamos calcular o número de mols de iso-octano presentes na amostra. Para isso, devemos dividir pela massa molar da substância.

$$M_{C_8H_{18}} = 8.12 + 18.1 = 96 + 18 = 114 \text{ g/mol}$$

$$n_{C_8H_{18}} = \frac{m_{C_8H_{18}}}{M_{C_8H_{18}}} = \frac{5700}{114} = 50 \text{ mol}$$

Agora, vamos calcular a perda de entalpia molar de combustão.

$$\text{Perda por mol} = 5467 - 3194 = 2272 \text{ kJ/mol}$$

Portanto, a perda total em calor de combustão liberado é:

$$\text{Perda} = 50.2272 = 113\,600 \text{ kJ}$$

Afirmção correta.

IV – Essa é uma informação bem importante. O monóxido de carbono (CO) é um gás bastante tóxico, porque se liga à hemoglobina, formando um composto estável, dificultando o transporte de oxigênio pelo corpo humano.

Afirmção correta.

Gabarito: A



85. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um automóvel é movido por gasolina, que é composta essencialmente por iso-octano, que tem densidade igual a 0,75 g/mL. Sendo dados os seguintes calores de formação:

| Composto | ΔH_f^0 (kJ. mol ⁻¹) (25 °C, 1 atm) |
|------------------------------------|--|
| C ₈ H ₁₈ (ℓ) | -250 |
| CO ₂ (g) | -394 |
| H ₂ O (ℓ) | -286 |

Sabendo que um tanque de um automóvel tem capacidade para 45,6 litros de combustível, que a reação tem rendimento em termos de energia igual a 80% e que o veículo necessita de 3000 kJ para rodar 1 km na estrada, assinale a alternativa que indica o valor aproximado da autonomia máxima do automóvel:

- a) 360 km
- b) 380 km
- c) 400 km
- d) 440 km
- e) 480 km

Comentários

Primeiramente, vamos calcular a massa de iso-octano presente num volume de solução igual a 45,6 L.

$$d = \frac{m}{V} \therefore m = dV$$

Como a densidade foi fornecida em g/mL, temos que 45,6 L = 45 600 mL.

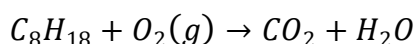
$$m = 45600 \cdot 0,75 = 34200 \text{ g}$$

O número de mols de iso-octano pode ser obtido como a razão entre a massa da amostra e a massa molar do etanol, que pode ser obtida como a soma das massas atômicas dos elementos, que foi fornecida na tabela periódica.

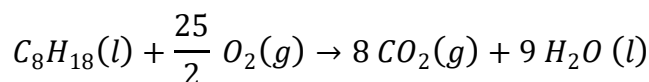
$$M_{C_8H_{18}} = 8 \cdot 12 + 18 \cdot 1 = 96 + 18 = 114 \text{ g/mol}$$

$$n_{C_8H_{18}} = \frac{m_{C_8H_{18}}}{M_{C_8H_{18}}} = \frac{34200}{114} = 300 \text{ mol}$$

Agora, vamos calcular a variação de entalpia molar da reação. Primeiramente, escreveremos a reação.



Para balancear a reação, notemos que são 8 átomos de carbono e 18 átomos de hidrogênio nos reagentes. Com isso, precisamos dos coeficientes 8 para CO₂(g) e 9 para H₂O (ℓ). Dessa forma, são 25 átomos de oxigênio nos produtos. Logo, precisamos de 25/2 O₂ para balancear esses átomos.



Agora, vamos calcular a variação de entalpia da reação.

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

$$\Delta H = [8 \cdot H_{CO_2} + 9 \cdot H_{H_2O}] - \left[H_{C_8H_{18}} + \frac{25}{2} \cdot H_{O_2} \right]$$

Como o oxigênio é uma substância simples no estado padrão e na variedade alotrópica mais estável, a sua entalpia é nula. As entalpias dos demais foram fornecidas no enunciado.

$$\Delta H = [8 \cdot (-394) + 9 \cdot (-286)] - \left[-256 + \frac{25}{2} \cdot 0 \right]$$

$$\Delta H = [-3152 - 2574] - [-256]$$

$$\Delta H = [-5726] - [-256] = 256 - 5726 = -5470 \text{ kJ/mol}$$

Dessa forma, o calor liberado pelos 300 mols de iso-octano pode ser obtido como o produto entre a variação de entalpia observada e o número de mols presentes de etanol na amostra.

$$Q = n_{C_8H_{18}} \cdot \Delta H = 300 \cdot (-5470) = -1641000 \text{ kJ} = -1641 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

Como o rendimento da liberação de energia é igual a 80%, temos que o calor liberado efetivamente pelo tanque de combustível é igual a:

$$Q = -0,80 \cdot 1641 \cdot 10^3 = -1312,8 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

Por fim, considerando o consumo de combustível indicado, temos:

$$\text{Autonomia} = \frac{\text{Energia Liberada}}{\text{Consumo}} = \frac{1312,8 \cdot 10^3}{3000} = 0,4376 \cdot 10^3 = 437,6 \text{ km} \cong 440 \text{ km}$$

Gabarito: D

86. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O gás natural é um combustível formado por microrganismos metanogênicos em pântanos e aterros sanitários. É composto principalmente por metano (CH₄).

Ele é uma alternativa bastante econômica para o uso em veículos. Considere a reação de combustão completa de um cilindro contendo 8 kg de gás natural com a formação de CO₂ e H₂O. Baseado nas energias de ligação fornecidas na tabela abaixo, são feitas as seguintes afirmativas:

Dados: Energias de Ligação

C – H: 314 kJ/mol

C = O: 804 kJ/mol

O = O: 500 kJ/mol

H – O: 462 kJ/mol

I – A reação é exotérmica.

II – A soma dos coeficientes da equação balanceada é igual a 6.

III – A energia envolvida na queima da amostra é aproximadamente igual a 2.10⁵ kJ.



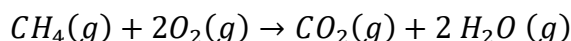
IV – Se essa amostra de gás for armazenada em um cilindro de 41 litros, ela exercerá a pressão de 3 atm à temperatura de 27 °C.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

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

Comentários

Vamos escrever a reação citada.



Observe que, no decorrer da reação, acontece:

- A quebra de 4 ligações C – H presentes no metano;
- A quebra de 2.2 ligações O = O presentes no oxigênio;
- A formação de 2 ligações C = O no dióxido de carbono;
- A formação de 2.2 ligações H – O na água.

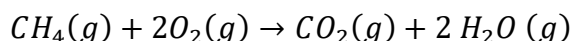
As ligações formadas entram com sinal negativo, enquanto as ligações quebradas entram com sinal positivo. Dessa forma, temos:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 4.E_{C-H} + 2.2.E_{O=O} - 2.E_{C=O} - 2.2.E_{H-O} \\ \Delta H &= 4.(314) + 2.2.(500) - 2.(804) - 2.2.(462) \\ \Delta H &= 1256 + 2000 - 1608 - 1848 \\ \Delta H &= 3256 - 3456 = -200 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Com base nisso, vamos analisar as afirmações.

I – Realmente, a variação de entalpia é negativo, o que mostra que a reação é exotérmica. Isso já era de se esperar, pois todas as combustões são exotérmicas. Afirmação correta.

II – Considere a equação balanceada da reação.



A soma de seus coeficientes é:

$$S = 1 + 2 + 1 + 2 = 6$$

Afirmação correta.

III – Como já calculamos o calor de combustão molar, precisamos apenas do número de mols de metano, que pode ser obtido como a razão entre a massa da amostra e a massa molar da substância.

$$\begin{aligned} M_{CH_4} &= 12 + 4.1 = 16 \text{ g/mol} \\ n_{CH_4} &= \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}} = \frac{8000}{16} = 500 \text{ mol} \end{aligned}$$



O calor liberado na combustão dessa quantidade de metano pode ser obtido como o produto do número de mols pelo calor de combustão molar.

$$Q = n_{CH_4} \cdot \Delta H = 500.200 = 100\,000 \text{ kJ} = 10^5 \text{ kJ}$$

Afirmção incorreta.

IV – Basta utilizar a Equação de Clapeyron:

$$PV = nRT$$

Como a questão fala em 27 °C, a temperatura absoluta é $T = 27 + 273 = 300 \text{ K}$.

$$\therefore P = \frac{nRT}{V} = \frac{500.0,082.300}{41} = \frac{5.30.82}{41} = 5.30.2 = 300 \text{ atm}$$

Logo, a pressão exercida é igual a 300 atm, e não somente 3 atm. Afirmção incorreta.

Gabarito: B

87. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A evaporação da água exerce um importante papel na estabilidade da água do mar e também de um aquário marinho.

Considerando que o calor latente de vaporização da água é igual a 18 J.mol^{-1} e que o calor sensível da água líquida é igual a $0,24 \text{ J.mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, analise as seguintes afirmações:

I – A evaporação da água durante o dia contribui para resfriar a água, mantendo-a em temperatura inferior à temperatura do ambiente.

II – A evaporação não afeta a concentração molar dos sais presentes na água.

III – Na tentativa de ferver a água do estado líquido de 25 °C ao estado gasoso a 100 °C, o calor latente de vaporização é superior ao calor sensível necessário para o aquecimento.

IV – O calor sensível é uma propriedade específica da matéria.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

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

Comentários

Vamos analisar as afirmações.

I – A evaporação é uma mudança de estado endotérmica. Isso significa que ela absorve calor, portanto, resfria a água, contribuindo para mantê-la abaixo da temperatura ambiente durante o dia. Afirmção correta.

II – Na evaporação, somente a água evapora, mas o sal não. Dessa forma, com a redução da quantidade de solvente, a concentração da solução aumenta. Afirmção incorreta.



III – Vamos calcular o calor envolvido no aquecimento da água de 25 °C a 100 °C, que é a temperatura de ebulição.

$$Q_{\text{sensível}} = m \cdot c \cdot \Delta T = m \cdot 0,24 \cdot (100 - 25) = 75,0,24 \cdot m = 18m$$

Por outro lado, vejamos o calor latente de vaporização envolvido.

$$Q_{\text{latente}} = m \cdot L = m \cdot 18 = 18m$$

Portanto, as duas quantidades calculadas são iguais. Nenhuma delas é superior à outra. Afirmação incorreta.

IV – É isso mesmo. O calor específico é uma propriedade física que não depende da quantidade matéria. O calor específico de qualquer amostra de água pura é igual. Portanto, ele pode ser utilizado para diferenciar a água de outros materiais. Logo, é uma propriedade intensiva da matéria. Afirmação correta.

Gabarito: C

88. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Durante um show, um mágico realizou um truque em que lambeu uma espada em brasa. Ao tocar na superfície aquecida, a água de sua saliva sofreu calefação. A respeito desse processo, são feitas as seguintes afirmações:

I – A temperatura de calefação da água é inferior à temperatura de ebulição da água.

II – Durante a calefação, o líquido não toca a superfície aquecida, protegendo a língua do mágico.

III – O aumento da pressão externa provoca aumento da temperatura de ebulição do líquido.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

a) Apenas I

b) Apenas I e II.

c) Apenas II.

d) Apenas II e III.

e) I, II e III.

Comentários

Vamos analisar as afirmações.

I – Essa é uma das leis da calefação. A calefação não está submetida à pressão externa, portanto, acontece sempre a uma temperatura inferior à temperatura de ebulição. Afirmação correta.

II – Mais uma lei importante da calefação. Durante esse fenômeno, forma-se um colchão de vapor entre a superfície aquecida e o líquido, portanto, o líquido não toca a superfície aquecida. Afirmação correta.

III – Exatamente. Quanto maior a pressão externa, maior será a tendência de a substância permanecer no estado líquido. Portanto, a temperatura de ebulição aumenta. É por isso que a água ferve a uma temperatura maior ao nível do mar (100 °C) do que ela ferve no Monte Everest (cerca de 77 °C), que é um ambiente com menor pressão externa. Afirmação correta.

Gabarito: E



89. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

As joias de prata escurecem ao ar, formando uma película escura de óxido de prata (Ag_2O).



A prata metálica pode ser regenerada quando embrulhada com papel alumínio, de acordo com a seguinte reação:



Observe que ambas as reações não estão balanceadas e considere os seguintes calores de formação:

$$\text{Ag}_2\text{O} = -31 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = -1676 \text{ kJ/mol}$$

A respeito dessas reações, são feitas as seguintes afirmações:

- I – A regeneração da prata metálica é uma reação de dupla troca.
- II – A variação de entalpia observada na primeira reação corresponde ao calor de formação do óxido de prata.
- III – A segunda reação ocorre com liberação de 1707 kJ/mol de energia.
- IV – A regeneração de 324 g de prata metálica será acompanhada com liberação de 791,5 kJ de energia.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

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

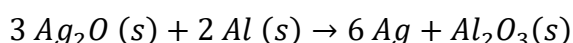
Comentários

Vamos analisar as afirmações.

I – Trata-se de uma reação de simples troca, pois o alumínio metálico toma o lugar da prata metálica, relegando-a a uma substância simples. Afirmação incorreta.

II – Como os reagentes são substâncias simples no estado padrão e na variedade alotrópica mais estável, de fato, a variação de entalpia observada nessa reação é igual ao calor de formação do Ag_2O (s). Afirmação correta.

III – Primeiramente, note que precisamos balancear a reação.



Dessa forma, a variação de entalpia observada na reação pode ser calculada pela definição:

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} \\ \Delta H &= [6 \cdot H_{\text{Ag}} + H_{\text{Al}_2\text{O}_3}] - [3 \cdot H_{\text{Ag}_2\text{O}} + 2 \cdot H_{\text{Al}}] \\ \Delta H &= [6 \cdot 0 - 1676] - [3 \cdot (-31) + 2 \cdot 0] \end{aligned}$$



$$\Delta H = [-1676] - [-93] = -1583 \text{ kJ/mol}$$

Portanto, a afirmação está incorreta. A reação é realmente exotérmica, porém, a quantidade de energia liberada não coincide com o valor sugerido na afirmação.

IV – Vamos calcular o número de mols de prata produzidos pode ser calculado como a razão entre a massa produzida e a massa molar do metal.

$$n_{Ag} = \frac{m_{Ag}}{M_{Ag}} = \frac{324}{108} = 3 \text{ mol}$$

Agora, podemos calcular a energia liberada na produção dessa quantidade de prata. Para isso, devemos multiplicar o número de mols de prata pela variação de entalpia da reação ponderada pelo coeficiente estequiométrico do metal produzido.

$$Q = \frac{n_{Ag} \cdot \Delta H}{6} = \frac{3 \cdot (-1583)}{6} = -\frac{1583}{2} = -791,5 \text{ kJ}$$

Logo, a afirmação está correta.

Gabarito: B

90. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma barra de chocolate de 20 g contém aproximadamente 4,5% de açúcar.

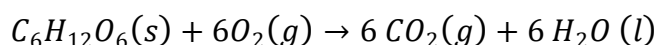
| | | | |
|-------------------------|----------------|--------|--------|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | -1257 | -394 | -286 |
| Composto | $C_6H_{12}O_6$ | CO_2 | H_2O |

Considerando que o açúcar ($C_6H_{12}O_6$) seja a única fonte de energia presente na barra e sabendo que 1 kcal = 4,2 kJ, assinale a alternativa que indica aproximadamente energia liberada pela ingestão dessa barra:

- a) 3,4 kcal
- b) 7,5 kcal
- c) 15 kcal
- d) 27 kcal
- e) 35 kcal

Comentários

O açúcar é consumido no corpo humano por meio da reação de combustão, também conhecida como respiração celular.



Podemos calcular a variação de entalpia envolvida nesse processo:

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

$$\Delta H = [6 \cdot H_{CO_2} + 6 \cdot H_{H_2O}] - [H_{C_6H_{12}O_6} + 6 \cdot H_{O_2}]$$

Como o oxigênio é uma substância simples no estado padrão e na variedade alotrópica mais estável, a sua entalpia é nula.



$$\Delta H = [6.(-394) + 6.(-286)] - [(-1257) + 6.0]$$

$$\Delta H = [-2364 - 1716] - [(-1257) + 0]$$

$$\Delta H = [-4080] - [(-1257)] = 1257 - 4080 = -2823 \text{ kJ/mol}$$

Agora, vamos calcular a quantidade de açúcar presente na barra de chocolate. Para isso, basta multiplicar o teor de açúcar no chocolate pela massa barra.

$$m_{C_6H_{12}O_6} = 0,045.20 = 9 \text{ g}$$

Para obter o número de mols de glicose presentes na barra de chocolate, precisamos dividir a massa de glicose pela massa molar, que pode ser obtida somando-se as massas atômicas dos elementos químicos pertencentes à molécula.

$$M_{C_6H_{12}O_6} = 6.12 + 12.1 + 6.16 = 180 \text{ g/mol}$$

$$n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}} = \frac{9}{180} = 0,05 \text{ mol}$$

O calor liberado na reação é igual ao produto do número de mols pela variação de entalpia.

$$Q = n\Delta H = 0,05. \frac{(-2823)}{1} = 112,92 \text{ kJ}$$

Agora, vamos fazer a conversão de kJ para kcal. Para isso, basta dividir pelo fator de conversão fornecido no enunciado, que é 4,2.

$$Q = \frac{112,92}{4,2} \cong 27 \text{ kcal}$$

Gabarito: D

91. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

| | | | |
|-------------------------|----------------|--------|--------|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | -259 | -394 | -286 |
| Composto | $C_6H_{12}O_6$ | CO_2 | H_2O |

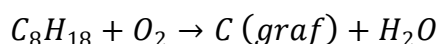
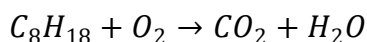
Um motor se encontra descalibrado, produzindo a combustão incompleta, com liberação de carbono grafite, em vez do gás carbônico. Por esse motivo, o motor perde eficiência, pois libera uma quantidade de energia inferior à máxima que poderia ser liberada na combustão completa.

Assinale a alternativa que indica a perda aproximada de eficiência do motor devido à combustão incompleta da gasolina:

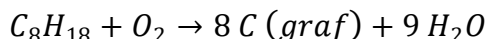
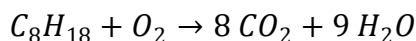
- a) 8%
- b) 15%
- c) 24%
- d) 35%
- e) 58%

Comentários

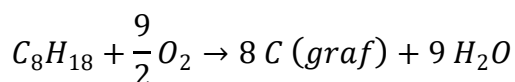
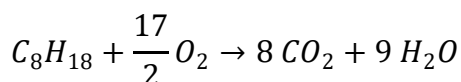
Vamos considerar as reações de combustão completa e incompleta, com produção de grafite.



Podemos balancear cada uma delas. Observe que temos 8 átomos de carbono nos reagentes, logo, precisamos de 8 nos produtos, e que temos 18 átomos de hidrogênio nos reagentes, logo, precisamos de 9 H₂O nos produtos para balancear.



Agora, vamos balancear os oxigênios. Na primeira reação, temos um total de 17 átomos nos produtos, enquanto, na segunda, temos um total de 9 átomos. Dessa forma, precisamos dos seguintes coeficientes:



Agora, vamos calcular as variações de entalpia em cada uma das reações. Primeiramente, calculemos o calor liberado na combustão completa.

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

$$\Delta H_{\text{completa}} = [8 \cdot H_{CO_2} + 9 \cdot H_{H_2O}] - \left[H_{C_8H_{18}} + \frac{17}{2} \cdot H_{O_2} \right]$$

$$\Delta H_{\text{completa}} = [8 \cdot (-394) + 9 \cdot (-286)] - \left[(-259) + \frac{17}{2} \cdot 0 \right]$$

$$\Delta H_{\text{completa}} = [-3152 - 2574] - [(-259) + 0]$$

$$\Delta H_{\text{completa}} = [-5726] - [(-259)] = -5467 \text{ kJ/mol}$$

Por outro lado, calculemos o calor liberado na combustão incompleta.

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

$$\Delta H_{\text{inc}} = [8 \cdot H_C + 9 \cdot H_{H_2O}] - \left[H_{C_8H_{18}} + \frac{17}{2} \cdot H_{O_2} \right]$$

Podemos utilizar o fato de que o carbono grafite é uma substância simples no estado padrão e na variedade alotrópica mais estável, portanto, é uma substância de entalpia nula.

$$\Delta H_{\text{inc}} = [8 \cdot (0) + 9 \cdot (-286)] - \left[(-259) + \frac{17}{2} \cdot 0 \right]$$

$$\Delta H_{\text{inc}} = [-2574] - [(-259) + 0] = -2315 \text{ kJ/mol}$$

Dessa forma, houve uma significativa redução no valor absoluto do calor de combustão observado na reação.

$$\% = \frac{2315 - 5467}{5467} = -\frac{3152}{5467} \cong -57,6\% \cong -58\%$$

Portanto, observa-se uma redução de aproximadamente 58% na energia liberada pela combustão.

Gabarito: E



92. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A fermentação alcoólica é um processo biológico, no qual açúcares, como a glicose. Esse processo é anaeróbico e ocorre com liberação de CO_2 .



O gás carbônico assim produzido pode ser utilizado para produzir bebidas gaseificadas.

Considere os seguintes dados:

| | | | |
|-------------------------|-------------------------------------|---------------|--------------------------------|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | -1257 | -394 | -278 |
| Composto | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ | CO_2 | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ |

Assinale a alternativa que indica a energia liberada no consumo de 900 g de glicose:

- a) 160 kJ
- b) 225 kJ
- c) 435 kJ
- d) 585 kJ
- e) 800 kJ

Comentários

Vamos obter a variação de entalpia molar observada na fermentação alcoólica.

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} \\ \Delta H &= [2 \cdot H_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} + 2 \cdot H_{\text{CO}_2}] - [H_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}] \\ \Delta H &= [2 \cdot (-278) + 2 \cdot (-394)] - [(-1257)] \\ \Delta H &= [-1344] - [(-1257)] = -87 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Para calcular o calor liberado na combustão desejada, precisamos do número de mols de glicose, que pode ser obtido como a razão entre a massa da amostra e a massa molar da substância.

$$M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 6.12 + 12.1 + 6.16 = 180 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}}{M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}} = \frac{900}{180} = 5 \text{ mol}$$

Por fim, calculemos o calor liberado na reação como o produto do número de mols de glicose e o calor molar, ponderado pelo coeficiente estequiométrico do reagente, que, no caso, é igual a 1.

$$Q = \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \cdot \Delta H}{1} = 5 \cdot (-87) = -435 \text{ kJ}$$

Gabarito: C



93. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O poder calorífico de um combustível é dado pela razão entre a energia liberada e a massa de combustível.

O iso-octano é o principal combustível utilizado nos carros movidos a combustão. Um dos grandes projetos esperados para o próximo século é o carro movido a hidrogênio (H₂).

Sabendo que a densidade do iso-octano é igual a 0,741 g/cm³ e que os cilindros de hidrogênio são enchidos com pressão parcial igual a 24,6 atm, analise as seguintes afirmações.

Dados:

| | | | |
|-------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | -259 | -394 | -278 |
| Composto | C ₈ H ₁₈ | CO ₂ | H ₂ O |

I – O poder calorífico do hidrogênio é maior que o poder calorífico do iso-octano.

II – A energia liberada na combustão de 1 litro de hidrogênio é maior que a energia liberada na combustão de 1 litro de iso-octano.

III – A combustão do hidrogênio é considerada mais limpa, porque não libera gases provocadores do efeito estufa.

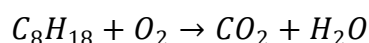
IV – A velocidade de efusão do hidrogênio é maior que a velocidade de efusão do gás carbônico.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

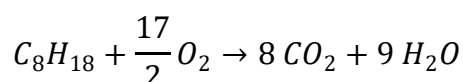
- a) Apenas I, III e IV.
- b) Apenas I e II.
- c) Apenas II, III e IV.
- d) Apenas III e IV.
- e) I, II, III e IV.

Comentários

I – Vamos obter os calores de combustão tanto para o hidrogênio como para o iso-octano.



Já vimos que a equação balanceada da combustão completa do iso-octano é:



Agora, vamos calcular as variações de entalpia na combustão completa

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

$$\Delta H = [8 \cdot H_{CO_2} + 9 \cdot H_{H_2O}] - \left[H_{C_8H_{18}} + \frac{17}{2} \cdot H_{O_2} \right]$$

$$\Delta H = [8 \cdot (-394) + 9 \cdot (-286)] - \left[(-259) + \frac{17}{2} \cdot 0 \right]$$

$$\Delta H = [-3152 - 2574] - [(-259) + 0]$$

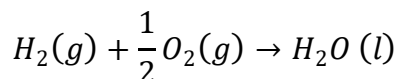
$$\Delta H = [-5726] - [(-259)] = -5467 \text{ kJ/mol}$$



Podemos obter, ainda, o calor por massa. Para isso, devemos observar que o calor de combustão calculado foi molar. Portanto, o poder calorífico em massa do iso-octano é:

$$PC = \frac{\Delta H}{M} = \frac{-5467}{114} \cong 48 \text{ kJ/g}$$

Agora, vamos fazer o mesmo procedimento para o hidrogênio. Primeiramente, calculemos o calor de combustão.



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

Substituindo as entalpias das substâncias participantes da reação, temos:

$$\Delta H = [H_{H_2O}] - \left[H_{H_2} + \frac{1}{2} \cdot H_{O_2} \right]$$

$$\Delta H = [(-278)] - \left[0 + \frac{1}{2} \cdot 0 \right] = -278 \text{ kJ/mol}$$

Dessa forma, o poder calorífico do hidrogênio é:

$$PC = \frac{\Delta H}{M_{H_2}} = \frac{-278}{2.1} = -139 \text{ kJ/g}$$

Portanto, o poder calorífico do hidrogênio é realmente superior ao do iso-octano. Afirmação correta.

II – Quando queremos comparar o poder calorífico por volume, precisamos calcular o número de mols presentes de cada uma das substâncias. Para o iso-octano, podemos escrever que a densidade é:

$$\rho = \frac{m}{V} \therefore m = \rho V = 0,741 \cdot 1.10^3 = 741 \text{ g}$$

Agora, podemos calcular o número de mols presentes nessa amostra.

$$n_{C_8H_{18}} = \frac{m_{C_8H_{18}}}{M_{C_8H_{18}}} = \frac{741}{114} = 6,5 \text{ mol}$$

Para obter a energia liberada nessa combustão, basta multiplicar pela variação de entalpia molar associada à reação.

$$Q_{C_8H_{18}} = n_{C_8H_{18}} \cdot \Delta H = 6,5 \cdot (-5467) = -35535,5 \text{ kJ}$$

Para calcular o número de mols de hidrogênio, precisamos

$$PV = nRT \therefore n_{H_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{24,6 \cdot 1}{0,082 \cdot 300} = 1 \text{ mol}$$

Dessa forma, o calor liberado na combustão de 1 litro de gás hidrogênio nas condições citadas é:

$$Q_{H_2} = n_{H_2} \cdot \Delta H = 1 \cdot (-278) = -278 \text{ kJ}$$

Portanto, o calor liberado por volume, no caso do hidrogênio, é bem menor. Afirmação incorreta.

III – De fato, não há produção de CO₂ nem outros gases do efeito estufa na queima do gás hidrogênio. Somente a liberação de água. Afirmação correta.

IV – Como o hidrogênio é mais leve, ele realmente apresenta maior velocidade de efusão. Afirmação correta.



Gabarito: A

94. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A calcinação é um importante método de produção da cal virgem a partir do aquecimento do calcário em altos fornos industriais.

Considerando os seguintes dados, determine a menor temperatura, sob a qual pode operar um alto forno, de modo que a reação de calcinação seja espontânea:

| | | | |
|-------------------------|-----------------------|---------|---------------------|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | -1207 | -636 | -394 |
| ΔS_f^0 (kJ/mol) | 94,0 | 39,0 | 213,0 |
| Composto | CaCO ₃ (s) | CaO (s) | CO ₂ (g) |

- a) 450 °C
- b) 600 °C
- c) 750 °C
- d) 850 °C
- e) 1000 °C

Comentários

Seja T a temperatura de calcinação. Inicialmente, calcularemos as entalpias e as entropias de formação das substâncias na temperatura.

Sendo assim, a variação de Energia Livre na reação é dada por:

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

$$\Delta H = -394 - 636 - (-1207) = 177 \text{ kJ/mol}$$

$$T \Delta S = 213T_C + 39T_C - 94T_C = 158T_C$$

Portanto:

$$\Delta G = 177 - 0,158T_C < 0$$

$$\therefore T_C > \frac{177}{0,158} = 1120 \text{ K}$$

Podemos converter para °C. Basta subtrair 273 °C.

$$\therefore T_C > 847 \text{ °C}$$

Gabarito: D

95. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O diamante e a grafite são duas variedades alotrópicas do carbono

| | | |
|---------------------------|----------|----------|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | 0 | 2,0 |
| ΔS_f^0 (J/mol. K) | 5,7 | 2,4 |
| Composto | C (graf) | C (diam) |



Analise as afirmações a seguir:

- I – A transformação do diamante em grafite é espontânea a 25 °C e 1 atm.
- II – A transformação do diamante em grafite é espontânea a qualquer temperatura.
- III – A conversão do diamante em grafite é exotérmica.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA (S):

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

Comentários

Vamos analisar as afirmações.

I – Vamos obter a variação de entalpia

$$\Delta H = H_{graf} - H_{diam} = 0 - 2 = -2 \text{ kJ/mol}$$

Façamos o mesmo para as entalpias.

$$\Delta S = S_{graf} - S_{diam} = 5,7 - 2,4 = 2,3 \text{ J/(mol.K)}$$

Como a reação é exotérmica e a variação de entalpia é positiva e a reação ocorre com aumento entropia, ela é sempre exotérmica, pois ambos os termos contribuem para que a variação de energia livre de Gibbs seja negativa.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2 - 2,3 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Afirmção correta.

II – Como vimos no item anterior, a afirmação está correta.

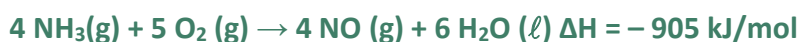
III – Como vimos, a variação de entalpia no processo é negativa. Logo, a afirmação está correta.

Gabarito: E

96. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O ácido nítrico (HNO₃) é um líquido viscoso, inodor e incolor e um poderoso agente oxidante, sendo o segundo ácido mais fabricado e consumido indústria, perdendo apenas para o ácido sulfúrico.

Esse ácido é produzido industrialmente a partir da oxidação da amônia, por meio de um processo conhecido como Processo de Ostwald. Na primeira etapa, a amônia é oxidada por aquecimento, na presença de oxigênio, com um catalisador formado por uma mistura de platina e ródio.



O segundo estágio é realizado em um aparelho de absorção contendo água. Primeiramente, o



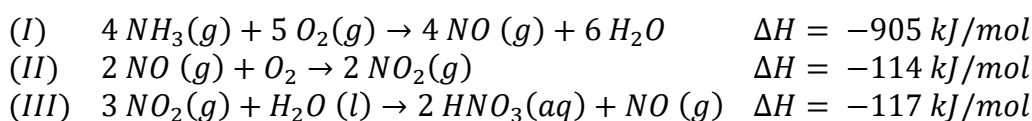


Considerando a reação global de produção de 1 molécula de ácido nítrico a partir de uma molécula de amônia, podemos dizer que essa reação acontece com:

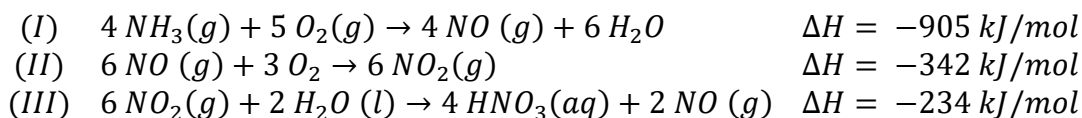
- a) absorção de 1481 kJ/mol
- b) liberação de 1481 kJ/mol
- c) absorção de 1136 kJ/mol
- d) liberação de 1136 kJ/mol
- e) variação de entalpia nula

Comentários

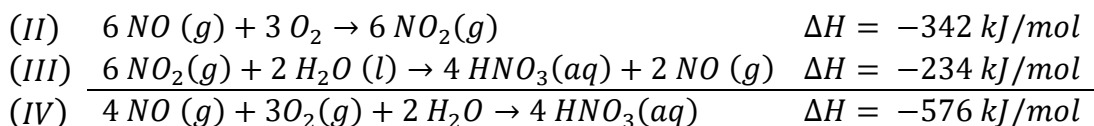
Vamos escrever as três reações.



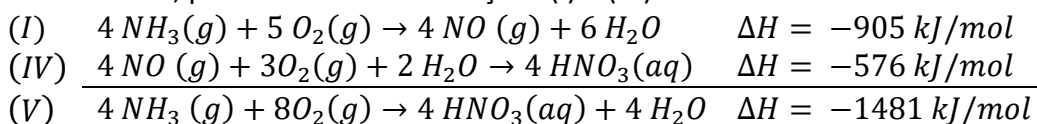
Observe que podemos multiplicar a segunda equação por 3 e a terceira por 2 a fim de eliminar o intermediário NO_2 .



Podemos somar as reações (II) e (III) agora, chegando à equação (IV):



Por fim, podemos somar as reações (I) e (IV):



Gabarito: B

97. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Sejam ΔH_f^0 o calor de formação de uma substância a 25 °C e 1 atm e ΔH_c^0 o calor de combustão de uma substância a 25 °C e 1 atm, assinale a opção que apresenta a alternativa correta:

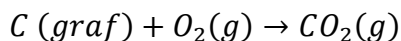
- a) $\Delta H_c^0(\text{C}(\text{graf})) = \Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{g}))$
- b) $\Delta H_c^0(\text{S}(\text{romb})) = \Delta H_f^0(\text{SO}_2(\text{g}))$
- c) $\Delta H_c^0(\text{P}_4(\text{s})) = \Delta H_f^0(\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}))$
- d) $2 \cdot \Delta H_c^0(\text{Fe}(\text{s})) = \Delta H_f^0(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}))$
- e) $\Delta H_c^0(\text{Ca}(\text{s})) = \Delta H_f^0(\text{CaO}(\text{s}))$



Comentários

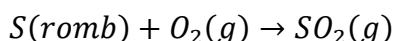
Vamos escrever as reações referentes ao calor de combustão e de formação das diversas substâncias presentes nas alternativas.

a)



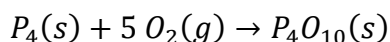
Observe que a entalpia da reação é exatamente igual à entalpia da combustão do carbono grafite e também à entalpia de formação do CO_2 , pois parte de substâncias simples no estado padrão e na variedade alotrópica mais estável.

b)



Analogamente, a reação pode ser entendida tanto como a combustão do enxofre rômico como a formação do SO_2 . É importante destacar que o enxofre rômico é a variedade alotrópica mais estável.

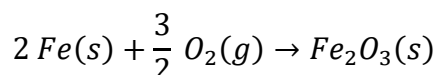
c) Nesse caso, temos uma pequena diferença.



Essa reação realmente se refere à entalpia de combustão do fósforo branco (P_4). Porém, não representa adequadamente a formação do pentóxido de difósforo (P_4O_{10}), porque as reações de formação requerem que os reagentes estejam no estado padrão e na variedade alotrópica mais estável.

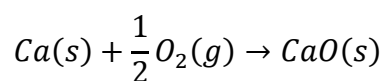
O fósforo branco (P_4) não é a variedade alotrópica mais estável do elemento fósforo (P). Portanto, essa reação não corresponde à formação do P_4O_{10} . Afirmação incorreta.

d) Vejamos a reação de formação do óxido de ferro (III)ferro.



Observe que a combustão do ferro corresponde exatamente à reação de combustão do ferro metálico, multiplicada por 2, haja vista que são 2 mols envolvidos.

e) Consideremos a combustão do cálcio.



A combustão do cálcio corresponde exatamente à reação de formação do óxido de cálcio. Portanto, de fato, as duas entalpias são iguais.

Gabarito: C

98. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Assinale a alternativa que indica a afirmação incorreta a respeito da Termoquímica.

a) O valor absoluto da energia de ligação da molécula de bromo é igual ao dobro do valor absoluto do calor de formação dos radicais Br (g).

b) O valor absoluto da energia de atração da partícula alfa por dois elétrons é igual à soma dos valores absolutos das duas primeiras energias de ionização do átomo de hélio.

c) O valor absoluto da energia de ionização do átomo de O (g) é igual ao valor absoluto da afinidade eletrônica do íon O^+ (g).



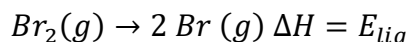
d) O calor de formação do $\text{CO}_2(g)$ é igual ao calor de combustão do C (graf).

e) A variação de Energia Livre de Gibbs observada na formação do cátion $\text{Na}^+(g)$ a partir do $\text{Na}(g)$ é positiva a 25°C e 1 atm.

Comentários

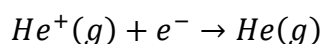
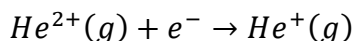
Vamos analisar as afirmações.

a) Observe que a energia de ligação deve ser calculada no estado gasoso, enquanto o calor de formação leva em consideração o estado padrão do bromo, que é líquido.

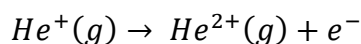
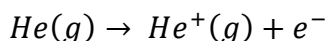


Dessa forma, as duas energias pedidas não se correspondem. Afirmação incorreta.

b) Vamos escrever as equações envolvidas. Note que a partícula alfa corresponde ao núcleo do átomo de hélio, portanto, pode ser representada como $\text{He}^{2+}(g)$.

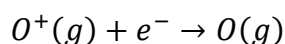
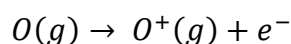


De fato, essas duas reações correspondem ao inverso das duas primeiras ionizações do átomo de hélio, que

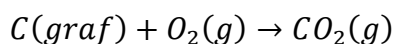


Afirmação correta.

c) É isso mesmo. A energia de ionização do átomo $\text{O}(g)$ corresponde à reação inversa da afinidade do íon $\text{O}^+(g)$, como mostrado a seguir.



d) Como o único produto da combustão do grafite é o CO_2 , essa afirmação está correta.



e) Sim. Gasta-se bastante energia para ionizar o íon sódio. Tanto é verdade que o sódio metálico se apresenta na forma de sódio metálico neutro, e não de íons soltos. Afirmação correta.

Gabarito: A

99. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

No processo de preparação de um balling, a dissolução de uma amostra de 100 g de cloreto de cálcio anidro em uma amostra de 1 litro de água, inicialmente a 25°C , provocou o aquecimento dessa água à temperatura de 50°C . Sabendo que o calor sensível da água é igual a $4,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, determine a entalpia molar de dissolução do sal.

Comentários

Vamos obter a energia necessária para aquecer a água.



$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T = 1000 \cdot 4,2 \cdot (50 - 25) = 1000 \cdot 4,2 \cdot 25 = 105\,000 \text{ J} = 105 \text{ kJ}$$

Dessa forma, esse calor foi proveniente da dissolução do sal.

$$M_{\text{CaCl}_2} = 1 \cdot 40 + 2 \cdot 35,5 = 40 + 71 = 111 \text{ g/mol}$$

O número de mols de cloreto de cálcio pode ser obtido como a razão entre a massa do sal e a massa molar.

$$n_{\text{CaCl}_2} = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{CaCl}_2}} = \frac{100}{111} \text{ mol}$$

Não faremos a divisão, pois poderemos simplificar no futuro. Observe que o calor liberado na dissolução do sal é igual ao número de mols multiplicado pela entalpia de dissolução.

$$Q = n_{\text{CaCl}_2} \cdot \Delta H \therefore \Delta H = \frac{Q}{n_{\text{CaCl}_2}}$$

Por fim, a entalpia de dissolução é:

$$\Delta H = 105 \cdot \frac{111}{100} = 116,5 \text{ kJ/mol}$$

Gabarito: 116,5 kJ/mol

100. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Um micro-ondas emite radiação na faixa de 2,4 GHz. Deseja-se esquentar uma amostra de 9,5 g água, cujo calor específico é igual a 4,0 J/(g °C). Qual a quantidade de fótons necessários para aquecer essa amostra de 25 °C para 65 °C?

- a) 1200 mol
- b) 1600 mol
- c) 1800 mol
- d) 2000 mol
- e) 2400 mol

Comentários

Inicialmente, vamos calcular a energia necessária para o aquecimento da água:

Sendo $m = 9,5 \text{ g}$ a massa de água a ser aquecida e $\Delta\theta = 65 - 25 = 40 \text{ °C}$ a variação de sua temperatura, o calor Q necessário para o aquecimento da amostra pode ser calculado por:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta\theta = 9,5 \cdot 4 \cdot 40 = 1520 \text{ J}$$

Vamos agora calcular a quantidade de fótons necessária para aquecer essa amostra (N). Sabe-se que, sendo h a constante de Planck e f a frequência de radiação, a energia armazenada por um único fóton pode ser calculada por:

$$E = h \cdot f$$

Logo, sendo $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$ e $f = 2,4 \cdot 10^9 \text{ Hz}$ (1GHz = 10^9 Hz), temos:

$$E = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,4 \cdot 10^9 = 15,9024 \cdot 10^{-25} \text{ J}$$



Portanto,

$$N \cdot E = Q$$

$$N \cdot 15,9024 \cdot 10^{-25} = 1520$$

$$N = 95,583 \cdot 10^{25} \text{ fótons}$$

Dividindo a quantidade de fótons pelo número de Avogadro (A), obtemos a quantidade (n), em mols, de fótons necessária:

$$n = \frac{N}{A} = \frac{95,583 \cdot 10^{25}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1587,75 \text{ moles}$$

Esse valor corresponde, aproximadamente, a 1600 moles de fótons, portanto a alternativa correta é a letra B.

Gabarito: B

101. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um sólido encontra-se em equilíbrio de fusão com o seu respectivo vapor na temperatura de $-73 \text{ }^\circ\text{C}$. Sabendo que o valor absoluto da entropia de fusão é igual a $50 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ e que a pressão de vapor de equilíbrio é igual a $0,2 \text{ atm}$, determine o calor de fusão do sólido:

- a) $8,3 \text{ kJ/mol}$
- b) $9,0 \text{ kJ/mol}$
- c) $+10 \text{ kJ/mol}$
- d) 11 kJ/mol
- e) $11,7 \text{ kJ/mol}$

Comentários

Quando o sólido se encontra em equilíbrio com o vapor, podemos relacionar a pressão de vapor de equilíbrio com a variação de energia livre padrão do processo.

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

$$\Delta G^0 = -8,31 \cdot 300 \cdot \ln(0,20) = -8,31 \cdot 300 \cdot (-0,69) = 1720 \text{ J/mol}$$

Agora, vamos utilizar a Equação da Energia Livre de Gibbs.

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

A fusão acontece sempre com aumento de entropia, pois o estado líquido é mais desorganizado que o estado sólido. Portanto, o sinal do ΔS é positivo ($+50 \text{ J/mol}$). A temperatura de $-73 \text{ }^\circ\text{C}$ é correspondente a 200 K (basta somar 273).

$$1720 = \Delta H - 50 \cdot 200$$

$$\Delta H = 50 \cdot 200 + 1720 = 10000 + 1720 = 11720 \text{ J/mol}$$

Transformando para kJ, temos:

$$\Delta H = 11,7 \text{ kJ/mol}$$



Gabarito: E

102. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A respiração celular consiste na combustão completa, porém, controlada da glicose. Considere os calores de formação das espécies envolvidas:

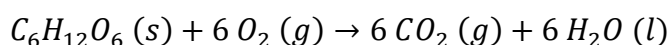
| | | | |
|-------------------------|--------------------|------------|------------|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | -1320 | -394 | -296 |
| Substância | $C_6H_{12}O_6$ (s) | CO_2 (g) | H_2O (l) |

Sabendo que a respiração tem um rendimento energético igual a 90% e que a energia necessária para a síntese do ATP é igual a 79 kJ/mol, determine a quantidade de moléculas de ATP que podem ser sintetizadas a partir da combustão 1 molécula de glicose.

- a) 30
- b) 32
- c) 34
- d) 36
- e) 38

Comentários

A reação balanceada que corresponde a respiração celular é dada por:



Para o cálculo da variação de entalpia, temos:

$$\Delta H^\circ = \sum H_{produtos} - \sum H_{reagentes}$$

$$\Delta H^\circ = 6 \cdot \Delta H^\circ_{CO_2} + 6 \cdot \Delta H^\circ_{H_2O} - 6 \cdot \Delta H^\circ_{O_2} - \Delta H^\circ_{C_6H_{12}O_6}$$

$$\Delta H^\circ = 6 \cdot (-394) + 6 \cdot (-296) - 6 \cdot 0 - (-1320)$$

$$\Delta H^\circ = -2364 - 1776 + 1320$$

$$\Delta H^\circ = -2820 \text{ KJ/mol}$$

Como a respiração tem rendimento energético de 90%, temos:

$$E_{real} = \eta \cdot \Delta H^\circ = 0,9 \cdot (-2820) = -2538 \text{ KJ/mol}$$

Essa é a energia efetivamente desprendida pela reação de respiração a partir de 1 mol de glicose. Então, como a síntese de ATP requer 79KJ/mol, temos que o número de moléculas de ATP formadas será:

$$n = \left| \frac{E_{real}}{E_{ATP}} \right| = \frac{2538 \text{ KJ/mol}}{79 \text{ KJ/mol}} = 32,12 \cong 32$$

Como não existe “0,12 moléculas”, temos que a energia disponível é capaz de produzir, completamente, 32 moléculas de ATP e, por isso, arredondamos para baixo.

Perceba que esse número já é a resposta final, visto que as energias, inicialmente, estavam expressas por mol. Dito isso, essa é a relação direta entre qualquer “quantidade” de glicose e o ATP, sendo uma razão de proporção.



Por exemplo, se a pergunta fosse quantas moléculas de ATP são formadas a partir de 10 mols de glicose, a resposta seria 320 mols de ATP, nesse contexto. Assim, para 1 molécula de glicose teremos a formação de 32 moléculas de ATP 😊.

Gabarito: B

103. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma granada incendiária contém 454 gramas de trinitrotolueno ($C_7H_5N_3O_6$). Quando a grana é acionada, o trinitrotolueno entra em combustão, sofrendo uma reação com forte liberação de calor e gases.

Parte desse calor liberado é utilizado para fundir o ferro presente na granada, inicialmente a 25 °C. O ferro líquido tem um importante papel no efeito da granada, pois ele impregna em equipamentos, veículos, abrigos e depósitos de munições.

Sabendo que o calor sensível do ferro é igual a 0,5 J/(g °C), o calor latente é igual a 250 J/g e a temperatura de fusão do ferro é igual a 1525 °C

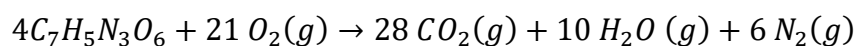
| | | | | |
|-------------------------|----------------|--------|--------|-------|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | -67 | -394 | -242 | 0 |
| Composto | $C_7H_5N_3O_6$ | CO_2 | H_2O | N_2 |

Determine a máxima quantidade de ferro que pode ser fundida com a explosão da granada:

- a) 2,7 kg
- b) 3,6 kg
- c) 5,4 kg
- d) 6,6 kg
- e) 9,2 g

Comentários

A equação balanceada da combustão do TNT é:



Com base nisso, o seu calor de combustão é:

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

$$\Delta H = [28 \cdot H_{CO_2} + 10 \cdot H_{H_2O} + 6 \cdot H_{N_2}] - [4 \cdot H_{C_7H_5N_3O_6} + 21 \cdot H_{O_2}]$$

O nitrogênio e o oxigênio são substâncias simples no estado padrão, na forma alotrópica mais estável. Portanto, apresentam entalpia nula. As demais entalpias foram fornecidas no enunciado:

$$\Delta H = [28 \cdot (-394) + 10 \cdot (-242) + 6 \cdot 0] - [4 \cdot (-67) + 21 \cdot 0]$$

$$\Delta H = [-11032 - 2420 + 0] - [-268 + 0]$$

$$\Delta H = [-13452] + 268 = -13184 \text{ kJ/mol}$$

O calor liberado na combustão da TNT é:

$$Q = \frac{n_{TNT}}{4} \cdot \Delta H$$



Devemos nos lembrar sempre de ponderar pelo coeficiente estequiométrico, que, no caso, é igual a 4. Precisamos obter o número de mols de TNT, o que pode ser feito dividindo a massa de TNT pela sua massa molar.

$$M_{C_7H_5N_3O_6} = 7.12 + 5.1 + 3.14 + 6.16 = 84 + 5 + 42 + 96 = 227 \text{ g/mol}$$

$$n_{C_7H_5N_3O_6} = \frac{m_{C_7H_5N_3O_6}}{M_{C_7H_5N_3O_6}} = \frac{454}{227} = 2 \text{ mol}$$

Agora, vamos calcular o calor liberado na reação:

$$Q = \frac{2}{4} \cdot (-13184) = 0,5 \cdot (-13184) = -6592 \text{ kJ}$$

Por fim, podemos calcular o calor necessário para aquecer e fundir o ferro.

$$Q_{Fe} = Q_{sensível} + Q_{latente} = m \cdot c \cdot \Delta T + mL = m \cdot 0,5 \cdot (1525 - 25) + m \cdot 250$$

$$Q_{Fe} = m \cdot 0,5 \cdot (1500) + m \cdot 250 = 750m + 250m = 1000m$$

Igualando ao calor liberado na combustão do TNT, temos:

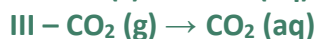
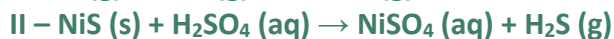
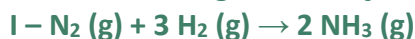
$$Q_{Fe} = 1000m = 6592 \cdot 10^3$$

$$\therefore m = \frac{6592 \cdot 10^3}{1000} = 6592 \text{ g} \cong 6,6 \text{ kg}$$

Gabarito: D

104. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere as seguintes reações químicas exotérmicas:



Tem-se que $|\Delta H| > |\Delta U|$ nas reações:

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

Comentários:

A relação entre a variação de entalpia e a variação de energia interna em uma reação é dada por:

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

Tendo em vista que tanto ΔH como ΔU são negativos, o módulo de $|\Delta H| > |\Delta U|$, quando $\Delta n < 0$. Agora, vamos verificar as reações.

| | |
|---|-----------------------------------|
| $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$ | $\Delta n_{gás} = 2 - 4 = -2 < 0$ |
| $NiS(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow NiSO_4(aq) + H_2S(g)$ | $\Delta n_{gás} = 1 - 0 = 1 > 0$ |



| | |
|--|-----------------------------------|
| $CO_2(g) \rightarrow CO_2(aq)$ | $\Delta n_{gás} = 0 - 1 = -1 < 0$ |
| $CH_4(g) + 2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2 H_2O(l)$ | $\Delta n_{gás} = 1 - 3 = -2 < 0$ |

Portanto, as reações I, III e IV satisfazem à relação desejada no enunciado.

Gabarito: B

105. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Os corais utilizam predominantemente o comprimento de onda igual a 330 nm para realizar a fotossíntese, cuja reação química característica é:



Sabendo que os calores de formação das espécies químicas envolvidas são:

| | | | |
|-------------------------|----------------------|----------------------|---|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | -393 | -286 | -1271 |
| Substância | CO ₂ (aq) | H ₂ O (l) | C ₆ H ₁₂ O ₆ (s) |

Assinale a alternativa que indica quantos fótons de luz são necessários para sintetizar uma única molécula de glicose:

- a) 4
- b) 6
- c) 8
- d) 10
- e) 12

Comentários:

Vamos calcular a variação de entalpia necessária para a produção de glicose.

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

$$\Delta H = [H_{C_6H_{12}O_6}] - [6 \cdot H_{CO_2} + 6 \cdot H_{H_2O}]$$

$$\Delta H = [-1271] - [6 \cdot (-393) + 6 \cdot (-286)]$$

$$\Delta H = [-1271] - [-2358 - 1716]$$

$$\Delta H = [-1271] - [-4074] = 4075 - 1271 = 2803 \text{ kJ/mol}$$

Agora, vamos calcular o calor necessário para a produção de uma única molécula de glicose. Para isso, basta dividir pelo Número de Avogadro.

$$Q = \frac{2803 \cdot 10^3}{6 \cdot 10^{23}} = 467 \cdot 10^{3-23} = 467 \cdot 10^{-20} = 46,7 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Agora, vamos calcular a energia do fóton de 330 nm que é absorvido pelos corais:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6,6 \cdot 10^{-34}) \cdot (3 \cdot 10^8)}{330 \cdot 10^{-9}}$$

$$E = \frac{(6,6 \cdot 10^{-34}) \cdot (3 \cdot 10^8)}{3,3 \cdot 10^{-7}} = \frac{6,6 \cdot 3}{3,3} \cdot 10^{-34+8+7} = 6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$



Por fim, para obter o número de fótons necessários para a produção de uma molécula de glicose pode ser obtido como a razão entre o calor necessário para a produção da molécula e a energia de um fóton.

$$N = \frac{46,7 \cdot 10^{-19}}{6 \cdot 10^{-19}} \cong 7,8$$

Portanto, são necessários 8 fótons para produzir uma molécula de glicose.

Gabarito: C

106. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

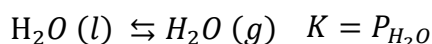
Na temperatura de 27 °C, a pressão de vapor da água pura é igual a 0,032 atm. Sabendo que o calor de vaporização da água é igual a 40,6 kJ/mol. Considerando que a variação de entalpia e a variação de entropia da substância sejam constantes com a temperatura, assinale a alternativa que indica a temperatura de ebulição da água na pressão de 1 atm.

Dados: $\ln 0,032 = -3,44$

- a) 93 °C
- b) 100 °C
- c) 103 °C
- d) 107 °C
- e) 112 °C

Comentários:

Primeiramente, vamos notar que estamos falando da vaporização da água, cuja reação pode ser escrita como:



Podemos utilizar a relação entre a Variação de Energia Livre de Gibbs padrão de uma reação e a Energia Livre a cada estágio da reação:

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

A temperatura deve ser utilizada em graus Celsius. Basta, para isso, somar 273. Dessa forma, teríamos $T = 27 + 273 = 300$ K.

No equilíbrio, a Variação de Energia Livre é nula e o coeficiente de ação de massas é igual à constante de equilíbrio da reação.

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

Utilizando a relação obtida para a constante de equilíbrio da equação, temos:

$$\therefore \Delta G^0 = -RT \cdot \ln K = -8,31 \cdot 300 \cdot \ln(0,032)$$

Devemos utilizar a constante R nas unidades do SI e observar que obteremos a Energia Livre em J/mol.

$$\Delta G^0 = -8,31 \cdot 300 \cdot (-3,44) = 8576 \text{ J/mol}$$

Podemos, agora, obter a variação de entropia associada à reação pela equação:

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



$$8576 = 40600 - 300 \cdot \Delta S^0$$

$$\therefore \Delta S^0 = \frac{40600 - 8576}{300} \cong 106,75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Agora, considerando que a variação de entalpia e de entropia da reação não se alteram com a temperatura, podemos escrever que:

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

Considerando que, na temperatura de ebulição, a variação de Energia Livre de Gibbs é igual a zero, podemos calcular a temperatura absoluta para a ebulição:

$$0 = 40600 - T \cdot 106,75$$

$$\therefore T = \frac{40600}{106,75} \cong 380 \text{ K}$$

Agora, vamos converter para graus Celsius.

$$t (^{\circ}\text{C}) = 380 - 273 = 107 ^{\circ}\text{C}$$

Gabarito: D

107. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um tenente da Força Aérea pretende utilizar um fogareiro construído com etanol combustível para cozinhar legumes no vapor. Para isso, ele precisará aquecer à completa ebulição uma amostra de 180 mL de água, cujo calor específico é igual a $75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ e cujo calor latente é igual a $41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

| Composto | ΔH_f^0 (kJ. mol ⁻¹) (25 °C, 1 atm) |
|--------------------------------------|--|
| C ₂ H ₅ OH (ℓ) | -278 |
| CO ₂ (g) | -394 |
| H ₂ O (ℓ) | -286 |

Calcule o volume de etanol que precisa ser queimado para ser provocada a ebulição completa dessa amostra de água, inicialmente a 20 °C.

Dado: densidade do etanol = 0,8 g/cm³

Comentários

Primeiramente, vamos calcular o calor necessário para aquecer a água. Para isso, notemos que foram dados os calores específico e latente de vaporização da água em mol. Logo, precisamos do número de mols de água, que pode ser obtido a partir da massa molar.

$$M_{H_2O} = 2.1 + 1.16 = 18 \text{ g/mol}$$

Agora, façamos o número de mols de água como sendo a razão entre a massa de água e a massa molar. A massa de água pode ser obtida, lembrando-nos de que a densidade é igual a 1 g/mL. Assim, a massa de 180 mL de água é igual a 180 g.

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{180}{18} = 10 \text{ mol}$$

O calor necessário para aquecer a água pode ser obtido como a soma do calor sensível, necessário para aquecê-la de 25 °C a 100 °C, com o calor latente, necessário para a vaporização do material.



$$Q = Q_s + Q_L$$

$$Q = n \cdot c \cdot \Delta T + n \cdot L$$

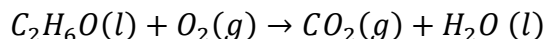
$$Q = 10.75 \cdot (100 - 20) + 10.41 \cdot 10^3$$

$$Q = 10.75 \cdot 80 + 410 \cdot 10^3$$

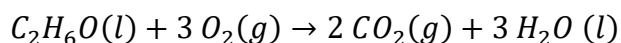
$$Q = 60000 + 410 \cdot 10^3 = 60 \cdot 10^3 + 410 \cdot 10^3$$

$$Q = 470 \cdot 10^3 \text{ J} = 470 \text{ kJ}$$

Agora, vamos calcular a variação de entalpia molar da reação de combustão do etanol. Primeiramente, escreveremos a reação.



Para balancear a reação, notemos que são 2 átomos de carbono e 6 átomos de hidrogênio nos reagentes. Com isso, precisamos dos coeficientes 2 para $CO_2(g)$ e 3 para $H_2O(l)$. Dessa forma, são 7 átomos de oxigênio nos produtos. Como já existe 1 átomo em C_2H_6O , precisamos de 3 O_2 para balancear esses átomos.



Agora, vamos calcular a variação de entalpia da reação.

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

$$\Delta H = [2 \cdot H_{CO_2} + 3 \cdot H_{H_2O}] - [H_{C_2H_6O} + 3 \cdot H_{O_2}]$$

Como o oxigênio é uma substância simples no estado padrão e na variedade alotrópica mais estável, a sua entalpia é nula. As entalpias dos demais foram fornecidas no enunciado.

$$\Delta H = [2 \cdot (-394) + 3 \cdot (-286)] - [-278 + 3 \cdot 0]$$

$$\Delta H = [-788 - 858] - [-278]$$

$$\Delta H = [-1646] - [-278] = 278 - 1646 = -1368 \text{ kJ/mol}$$

Como o calor liberado na combustão deve ser igual ao calor necessário para aquecer a água, podemos calcular o número de mols de etanol necessários:

$$Q = n_{C_2H_6O} \cdot \Delta H$$

$$470 = n_{C_2H_6O} \cdot (1368)$$

$$\therefore n_{C_2H_6O} = \frac{470}{1368} \cong 0,344 \text{ mol}$$

A massa de etanol pode ser obtida multiplicando-se o número de mols pela massa molar.

$$m_{C_2H_6O} = n_{C_2H_6O} \cdot M_{C_2H_6O} = 0,344 \cdot 46 = 15,8 \text{ g}$$

Por fim, o volume de etanol pode ser obtido a partir da sua densidade:

$$d = \frac{m}{V} \therefore V = \frac{m}{d}$$

Fazendo as contas, temos:

$$V = \frac{15,8}{0,8} \cong 19,8 \text{ mL}$$

Gabarito: 19,8 mL



108. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Outro problema comum em foguetes é a ausência de oxigênio na atmosfera. Por esse motivo, tanto o comburente como o combustível devem ser trazidos dentro do próprio veículo. Por economia de espaço, é comum se utilizar a hidrazina (N_2H_4) e o tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4), que são líquidos. Supondo que um foguete tenha o consumo de 250 000 kJ/km e que a combustão da hidrazina tenha o rendimento de 80%, determine as massas do combustível e do comburente que devem ser levados para uma viagem de ida e volta da Terra à Lua.

Dados: distância da Terra à Lua = 380 000 km.

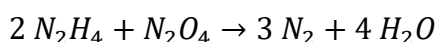
| | | | |
|--|--------------|--------------|------------|
| d (g/cm ³) | 1,0 | 1,6 | 1,0 |
| ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹) | +50 | -35 | -286 |
| | N_2H_4 (ℓ) | N_2O_4 (ℓ) | H_2O (ℓ) |

Comentários:

Primeiramente, vamos calcular a quantidade de energia necessária para levar o foguete à Lua. Para isso, notemos que a viagem é de ida e volta, portanto, tem um total de 760 000 km (ou $7,6 \cdot 10^5$ km). Considerando o consumo de combustível do foguete, temos que o gasto de energia é:

$$E = 7,6 \cdot 10^5 \cdot 2,5 \cdot 10^5 = 19 \cdot 10^{10} J$$

Agora, vamos escrever a equação balanceada da combustão entre a hidrazina e o tetróxido de dinitrogênio.



Agora, vamos calcular a variação de entalpia observada na reação.

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

$$\Delta H = [3 \cdot H_{N_2} + 4 \cdot H_{H_2O}] - [2 \cdot H_{N_2H_4} + H_{N_2O_4}]$$

$$\Delta H = [3 \cdot 0 + 4 \cdot (-286)] - [2 \cdot (50) - 35]$$

$$\Delta H = -1144 - [100 - 35] = -1144 - 65 = -1209 \text{ kJ/mol} = -12 \cdot 10^5 \text{ kJ/mol}$$

Podemos calcular o número de mols de hidrazina que devem ser consumidos para prover a energia necessária para a viagem.

$$E = \frac{n_{N_2H_4} \cdot \Delta H}{2}$$

$$\therefore n_{N_2H_4} = \frac{2 \cdot E}{\Delta H} = \frac{2 \cdot 19 \cdot 10^{10}}{12 \cdot 10^5} \cong 3,17 \cdot 10^5 \text{ mol}$$

Pela proporção estequiométrica, podemos calcular o número de mols de tetróxido de dinitrogênio necessários à reação.

$$\therefore \frac{n_{N_2H_4}}{2} = \frac{n_{N_2O_4}}{1}$$

$$\therefore n_{N_2O_4} = \frac{3,17 \cdot 10^5}{2} = 1,58 \cdot 10^5 \text{ mol}$$

Agora, vamos obter as massas molares do N_2H_4 e do N_2O_4 .

$$M_{N_2H_4} = 2 \cdot 14 + 4 \cdot 1 = 28 + 4 = 32 \text{ g/mol}$$



$$M_{N_2O_4} = 2.14 + 4.16 = 28 + 64 = 92 \text{ g/mol}$$

Com base nas massas molares, podemos calcular

$$m_{N_2H_4} = n_{N_2H_4} \cdot M_{N_2H_4} = 3,17 \cdot 10^5 \cdot 32 = 101 \cdot 10^5 = 10,1 \cdot 10^6 \text{ g} = 10,1 \text{ t}$$

$$m_{N_2O_4} = n_{N_2O_4} \cdot M_{N_2O_4} = 1,58 \cdot 10^5 \cdot 92 = 145 \cdot 10^5 = 14,5 \cdot 10^6 \text{ g} = 14,5 \text{ t}$$

Essas seriam as massas, caso a reação fosse de rendimento igual a 100%. Como o rendimento é 80%, devemos dividir as massas obtidas pelo rendimento da reação.

$$m_{N_2H_4} = \frac{10,1}{0,8} = 12,6 \text{ t}$$

$$m_{N_2O_4} = \frac{14,5}{0,8} = 18,1 \text{ t}$$

Gabarito: 12,6 t e 18,1 t

109. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O óleo diesel ($C_{18}H_{34}$) e o gás natural (CH_4) são dois combustíveis bastante utilizados para a geração de energia em termoelétricas.

Considere os seguintes calores de formação padrão:

| | | | |
|--|---------------------|---------------------|----------------------|
| ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹) | -75 | -394 | -286 |
| | CH ₄ (g) | CO ₂ (g) | H ₂ O (ℓ) |

Considere também os calores de combustão de alguns hidrocarbonetos de cadeia saturada:

| Composto | Fórmula | Calor de Combustão (kJ/mol) |
|----------|---|-----------------------------|
| Hexano | CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃ | -4163 |
| Heptano | CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃ | -4817 |
| Octano | CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃ | -5471 |
| Nonano | CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃ | -6125 |
| Decano | CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃ | -6778 |

Por fim, considere as seguintes definições:

- **Poder Calorífico:** é o calor liberado na combustão por massa;
- **Pegada Ecológica:** é a relação entre a massa de CO₂ liberada e o poder calorífico do gás.

A respeito dessa situação, responda aos seguintes itens.

a) Calcule o calor de combustão do óleo diesel, considerando que ele tenha cadeia normal.



b) Qual dos dois combustíveis apresenta o maior poder calorífico?

c) Qual a razão entre as pegadas ecológicas dos dois combustíveis?

Comentários:

a) O calor de combustão dos alcanos segue uma progressão aritmética. Podemos obter a razão olhando as diferenças

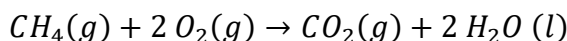
$$r = -4817 - (-4163) = -654 \text{ kJ/mol}$$

Sabendo que o calor de combustão do hexano é igual a 4163 kJ/mol, podemos obter o calor de combustão do $C_{18}H_{34}$.

$$\Delta H_{18} = \Delta H_6 + (18 - 6) \cdot r$$

$$\Delta H_{18} = -4163 + (12) \cdot (-654) = -12011 \text{ kJ/mol}$$

b) Vamos calcular agora o calor de combustão do gás natural.



Pela definição da variação de entalpia de reação, temos:

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

$$\Delta H = [H_{CO_2} + 2 \cdot H_{H_2O}] - [H_{CH_4} + 2 \cdot H_{O_2}]$$

$$\Delta H = [(-394) + 2 \cdot (-286)] - [(-75) + 2 \cdot 0]$$

$$\Delta H = -394 - 572 + 75 = -891 \text{ kJ/mol}$$

Para calcular o poder calorífico, devemos dividir pela massa molar.

$$M_{CH_4} = 12 + 4 = 16 \text{ g/mol}$$

$$M_{C_{18}H_{34}} = 18 \cdot 12 + 34 = 250 \text{ g/mol}$$

Então, façamos a conta do poder calorífico.

$$Q_{CH_4} = \frac{\Delta H}{M_{CH_4}} = -\frac{891}{16} = -55,6875 \text{ kJ/mol}$$

$$Q_{C_{18}H_{34}} = \frac{\Delta H}{M_{C_{18}H_{34}}} = -\frac{12011}{250} \cong -48,0 \text{ kJ/mol}$$

Dessa forma, o poder calorífico do metano é superior.

c) Vamos utilizar as definições de pegada ecológica.

$$P_{CH_4} = \frac{1}{\Delta H_{CH_4}}$$

$$P_{C_{18}H_{34}} = \frac{18}{\Delta H_{C_{18}H_{34}}} =$$

Portanto, a relação entre as pegadas ecológicas é:

$$p = \frac{P_{C_{18}H_{34}}}{P_{CH_4}} = \frac{1/\Delta H_{CH_4}}{18/\Delta H_{C_{18}H_{34}}} = \frac{\Delta H_{C_{18}H_{34}}}{\Delta H_{CH_4}} \cdot \frac{1}{18} = \frac{12011}{891} \cdot \frac{1}{18} = 0,75$$

Gabarito: discursiva



110. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma das reações mais interessantes que podem ser visualizadas em laboratório é a desidratação do açúcar diante do ácido sulfúrico concentrado, que ocorre com liberação de 1026 kJ/mol de energia.

Considerando-se os seguintes calores de formação:

| | | |
|-------------------------|--------------------|------------|
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | -1320 | -286 |
| Substância | $C_6H_{12}O_6$ (s) | H_2O (l) |

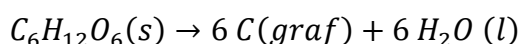
Essa reação acontece com liberação de energia em duas etapas: a primeira envolve a reação direta do açúcar com o ácido sulfúrico e a segunda se deve à dissolução da água no ácido sulfúrico presente.

Assinale a alternativa que aponta a razão entre o calor liberado na segunda etapa e o total de energia liberada na reação:

- a) 48,5%
- b) 61,4%
- c) 66,7%
- d) 72,5%
- e) 81,0%

Comentários

Vamos calcular somente a energia envolvida na desidratação da glicose.



Pela definição de variação de entalpia, temos:

$$\Delta H_1 = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta H_1 = [6 \cdot H_{C\text{graf}} + 6 \cdot H_{H_2O}] - [H_{C_6H_{12}O_6}]$$

Como a grafite é uma substância simples no estado padrão e na variedade alotrópica mais estável, ela apresenta entalpia nula.

$$\Delta H_1 = [6 \cdot 0 + 6 \cdot (-286)] - [-1320]$$

$$\Delta H_1 = [0 - 1716] - [-1320]$$

$$\Delta H_1 = 1320 - 1716 = -396 \text{ kJ/mol}$$

Pela Lei de Hess, a variação de entalpia da reação global como a soma das variações de entalpia das duas etapas:

$$\Delta H_{\text{total}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -1026$$

$$-396 + \Delta H_2 = -1026$$

$$\therefore \Delta H_2 = -1026 + 396 = -630 \text{ kJ/mol}$$

Dessa forma, o percentual da energia da reação global que é liberada na segunda etapa é:



$$\% = \frac{630}{1206} \cong 0,614 = 61,4\%$$

Gabarito: B

111. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Sendo conhecido o calor de formação da água no estado de vapor igual a -242 kJ/mol e sendo dadas as energias de ligação:

H – H 436 kJ/mol

O = O 500 kJ/mol

Assinale a alternativa que indica a energia de ligação O – H nas moléculas de água.

- a) 358 kJ/mol
- b) 464 kJ/mol
- c) 521 kJ/mol
- d) 569 kJ/mol
- e) 652 kJ/mol

Comentários

Primeiramente, vamos escrever as energias de ligação.

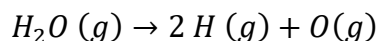
| | |
|----------------------------|----------------------------------|
| $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$ | $\Delta H = +436 \text{ kJ/mol}$ |
| $O_2(g) \rightarrow 2O(g)$ | $\Delta H = +500 \text{ kJ/mol}$ |

Com base nessas energias de ligação, podemos calcular os calores de formação dos átomos isolados H (g) e O (g):

$$H_{H(g)} = \frac{436}{2} = 218 \text{ kJ/mol}$$

$$H_{O(g)} = \frac{500}{2} = 250 \text{ kJ/mol}$$

Vamos, agora, escrever a quebra da molécula de água.



Como a água é formada por duas ligações O – H, a variação de entalpia correspondente a essa reação corresponde ao dobro da energia de ligação O – H:

$$\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} = 2 \cdot E_{O-H}$$

$$\Delta H = [2 \cdot H_H + H_O] - [H_{H_2O}] = 2 \cdot E_{O-H}$$

$$\Delta H = [2 \cdot 218 + 250] - [-242] = 2 \cdot E_{O-H}$$

$$436 + 250 + 242 = 2 \cdot E_{O-H}$$

$$\therefore 2 \cdot E_{O-H} = 928 \therefore E_{O-H} = \frac{928}{2} = 464 \text{ kJ/mol}$$

Gabarito: B



112. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

João armou um acampamento militar e utilizou um fogareiro construído com etanol para vaporizar água, inicialmente a 20 °C, a fim de preparar carne em uma churrasqueira a vapor. Sabendo que João dispunha de 500 mL de etanol a 92% em volume. Sabendo que o calor sensível da água é igual a $75 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e que sua entalpia de vaporização é igual a $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, determine o valor aproximado da massa de água que pode ser vaporizada por esse fogareiro.

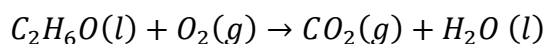
Dados: densidade do etanol = $0,8 \text{ g/cm}^3$

| Composto | ΔH_f^0 (kJ. mol ⁻¹) (25 °C, 1 atm) |
|--------------------------------------|--|
| C ₂ H ₅ OH (ℓ) | -278 |
| CO ₂ (g) | -394 |
| H ₂ O (ℓ) | -286 |

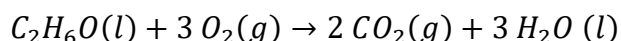
- a) 2,0 kg.
- b) 4,3 kg.
- c) 5,6 kg.
- d) 6,4 kg.
- e) 8,0 kg.

Comentários

Primeiramente, vamos calcular a variação de entalpia molar da reação. Primeiramente, escreveremos a reação.



Para balancear a reação, notemos que são 2 átomos de carbono e 6 átomos de hidrogênio nos reagentes. Com isso, precisamos dos coeficientes 2 para CO₂(g) e 3 para H₂O (ℓ). Dessa forma, são 7 átomos de oxigênio nos produtos. Como já existe 1 átomo em C₂H₆O, precisamos de 3 O₂ para balancear esses átomos.



Agora, vamos calcular a variação de entalpia da reação.

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

$$\Delta H = [2 \cdot H_{\text{CO}_2} + 3 \cdot H_{\text{H}_2\text{O}}] - [H_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} + 3 \cdot H_{\text{O}_2}]$$

Como o oxigênio é uma substância simples no estado padrão e na variedade alotrópica mais estável, a sua entalpia é nula. As entalpias dos demais foram fornecidas no enunciado.

$$\Delta H = [2 \cdot (-394) + 3 \cdot (-286)] - [-278 + 3 \cdot 0]$$

$$\Delta H = [-788 - 858] - [-278]$$

$$\Delta H = [-1646] - [-278] = 278 - 1646 = -1368 \text{ kJ/mol}$$

Agora, vamos determinar o número de mols de etanol presentes nessa mistura. Como a mistura tem 500 mL e 92% de etanol em volume, temos:

$$V_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = 0,92 \cdot 500 = 460 \text{ mL}$$

Podemos converter o volume de etanol em massa por meio da densidade.



$$m_{C_2H_6O} = d \cdot V = 0,8460$$

Para calcular o número de mols de etanol, precisamos da massa molar do composto.

$$M_{C_2H_6O} = 2.12 + 6.1 + 1.16 = 46 \text{ g/mol}$$

$$\therefore n_{C_2H_6O} = \frac{m_{C_2H_6O}}{M_{C_2H_6O}} = \frac{0,8460}{46} = 8 \text{ mol}$$

Dessa forma, o calor liberado na combustão total da amostra é:

$$Q = n \cdot \Delta H = 8.1368 = 10944 \text{ kJ}$$

Agora, vejamos o calor necessário para aquecer a água. Para isso, precisamos de duas etapas: o calor sensível, que corresponde ao calor necessário para aquecer a água de 20 °C a 100 °C, e o calor latente, que corresponde ao calor necessário para converter a água líquida a 100 °C em vapor de água a 100 °C.

$$Q = Q_{\text{sensível}} + Q_{\text{latente}}$$

$$Q = n \cdot c \cdot \Delta T + n \cdot L$$

$$Q = n \cdot 75 \cdot 10^{-3} \cdot (100 - 20) + 40 \cdot n$$

$$Q = n \cdot 75 \cdot 80 \cdot 10^{-3} + 40 \cdot n$$

$$Q = n \cdot 6000 \cdot 10^{-3} + 40 \cdot n = 6n + 40n = 46n$$

Dessa forma, podemos calcular o número de mols de água que podem ser aquecidos pelo calor liberado na combustão de etanol.

$$Q = 46n = 10944$$

$$\therefore n = \frac{10944}{46} = 238 \text{ mol}$$

Por fim, podemos calcular a massa de água que pode ser aquecida. Basta multiplicar o número de mols pela massa molar.

$$M_{H_2O} = 2.1 + 1.16 = 18 \text{ g/mol}$$

$$m_{H_2O} = n_{H_2O} \cdot M_{H_2O} = 238.18 = 4282 \text{ g} \cong 4,3 \text{ kg}$$

Gabarito: B

113. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma das reações mais importantes para a produção do gás hidrogênio consiste no aquecimento de uma mistura de metano e água no estado gasoso.

| Substância | ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹) | S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) |
|----------------------|--|---|
| CH ₄ (g) | -75 | 186 |
| H ₂ O (g) | -242 | 70 |
| CO (g) | -110 | 198 |
| H ₂ (g) | 0 | 130 |

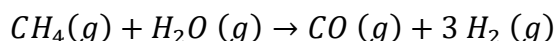


Determine a temperatura mínima para a qual a reação acontece:

- a) 100 °C
- b) 250 °C
- c) 350 °C
- d) 400 °C
- e) 500 °C

Comentários:

Em primeiro lugar, vamos obter a reação balanceada.



Agora, vamos calcular a variação de entalpia da reação.

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} \\ \Delta H &= [H_{CO} + 3 \cdot H_{H_2}] - [H_{CH_4} + H_{H_2O}] \\ \Delta H &= [(-110) + 3 \cdot (0)] - [(-75) + (-242)] \\ \Delta H &= -110 - [-317] = 207 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Podemos fazer a mesma conta para a variação de entropia observada na reação.

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{\text{produtos}} - S_{\text{reagentes}} \\ \Delta S &= [S_{CO} + 3 \cdot S_{H_2}] - [S_{CH_4} + S_{H_2O}] \\ \Delta S &= [198 + 3 \cdot 130] - [186 + 70] \\ \Delta S &= 588 - [256] = 332 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

Por fim, podemos calcular a variação de Energia Livre de Gibbs da reação. Ela será espontânea quando $\Delta G = 0$.

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ 0 &= 207 \cdot 10^3 - T \cdot 332 \\ \therefore T &= \frac{207}{332} \cdot 10^3 = 0,623 \cdot 10^3 = 623 \text{ K} \end{aligned}$$

Podemos, então, subtrair 273 para chegar à temperatura em graus Celsius.

$$T (\text{°C}) = 623 - 273 = 350 \text{ °C}$$

Gabarito: C

114. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um foguete é movido pela combustão da hidrazina com o tetróxido de dinitrogênio.

| | | | |
|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|
| Densidade (g/cm ³) | 1,0 g/cm ³ | 1,4g/cm ³ | |
| ΔH_f^0 (kJ/mol) | +50 | -35 | -286 |
| Composto | N ₂ H ₄ | N ₂ O ₄ | H ₂ O |



Assinale a alternativa que indica o calor liberado na mistura de 160 litros de hidrazina e 184 litros de tetróxido de nitrogênio.

Comentários

Podemos calcular a massa dos compostos nitrogenados envolvidos na reação a partir da sua densidade.

$$d = \frac{m}{V} \therefore m = dV$$

Assim, podemos calcular a massa pelo produto densidade vezes volume. Note que a densidade foi dada em cm^3 e que $1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3$.

$$m_{N_2H_4} = 1.160 \cdot 10^3 = 1,6 \cdot 10^5 \text{ g}$$

$$m_{N_2O_4} = 1,4 \cdot 184 \cdot 10^3 = 1,4 \cdot 1,84 \cdot 10^5 \text{ g}$$

Vamos deixar a conta $1,4 \times 1,84$ sem fazer, pois temos esperança de fazer simplificações mais adiante no problema. Vamos obter as massas molares dos dois compostos nitrogenados envolvidos na reação de combustão estudada.

$$M_{N_2H_4} = 2 \cdot 14 + 4 \cdot 1 = 32 \text{ g/mol}$$

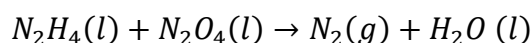
$$M_{N_2O_4} = 2 \cdot 14 + 4 \cdot 16 = 92 \text{ g/mol}$$

Podemos calcular o número de mols de cada um dos componentes pela razão entre a massa e a massa molar.

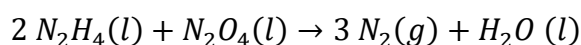
$$n_{N_2H_4} = \frac{m_{N_2H_4}}{M_{N_2H_4}} = \frac{1,6 \cdot 10^5}{32} = 0,05 \cdot 10^5 = 5 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

$$n_{N_2O_4} = \frac{m_{N_2O_4}}{M_{N_2O_4}} = \frac{1,4 \cdot 1,84 \cdot 10^5}{92} = 0,028 \cdot 10^5 = 2,8 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

Agora, vamos escrever a reação entre a hidrazina e o tetróxido de dinitrogênio.



Após balancear a equação, temos:



Dessa forma, são necessários $2,5 \cdot 10^3$ mol de N_2O_4 para reagir com $5 \cdot 10^3$ mol de hidrazina. Portanto, temos N_2O_4 em excesso. Logo, toda a hidrazina reage.

Agora, vamos calcular a variação de entalpia molar da reação.

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

$$\Delta H = [3 \cdot H_{N_2} + 4 \cdot H_{H_2O}] - [2 \cdot H_{N_2H_4} + H_{N_2O_4}]$$

$$\Delta H = [3 \cdot 0 + 4 \cdot (-286)] - [2 \cdot (50) + (-35)]$$

$$\Delta H = -1144 - [100 - 35] = -1144 - 65 = -1209 \text{ kJ/mol}$$

Dessa forma, o calor liberado na reação é igual ao produto do número de mols de hidrazina pela entalpia molar da reação, ponderado pelo coeficiente estequiométrico desse participante.

$$Q = \frac{n_{N_2H_4} \cdot \Delta H}{2} = \frac{5 \cdot 10^3 \cdot 1209}{2} = 3022500 \text{ kJ} = 3,0 \text{ GJ}$$



Gabarito: 3,0 GJ

115. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

No Brasil, não se utiliza a gasolina pura para abastecimento nos veículos. Em vez disso, utiliza-se uma mistura contendo aproximadamente 25% de etanol em volume.

Considerando que a gasolina é composta essencialmente por iso-octano e os seguintes calores padrão de formação e densidades:

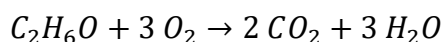
| | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------|------------------|
| Densidade (g/cm ³) | 0,741 | 0,782 | | |
| ΔH_f° (kJ/mol) | -259 | -278 | -394 | -286 |
| Composto | C ₈ H ₁₈ | C ₂ H ₆ O | CO ₂ | H ₂ O |

a) Determine a perda percentual de poder de combustão por litro de combustível ao se misturar o teor de etanol citado em relação à gasolina pura.

b) Sabendo que o preço do litro gasolina misturada (com 25% de etanol) em um posto de combustível é igual a R\$4,00, determine o maior preço do litro do etanol, com o qual valeria a pena abastecer o veículo.

Comentários

Vamos escrever a variação de entalpia observada na reação de combustão do etanol.



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

$$\Delta H = [2 \cdot H_{CO_2} + 3 \cdot H_{H_2O}] - [H_{C_2H_6O} + 3 \cdot H_{O_2}]$$

Agora, vamos substituir os valores fornecidos no enunciado, observando que o oxigênio é uma substância simples no estado padrão e na forma alotrópica mais estável.

$$\Delta H = [2 \cdot (-394) + 3 \cdot (-286)] - [(-278) + 3 \cdot 0]$$

$$\Delta H = [-788 - 858] - [(-278)]$$

$$\Delta H = [-1646] - [(-278)] = 278 - 1646$$

$$\Delta H = -1368 \text{ kJ/mol}$$

Agora, vamos calcular o calor liberado na combustão de 1 litro de etanol. Para isso, devemos observar que a massa de 1 litro é:

$$m_{C_2H_6O} = 0,782 \cdot 1000 = 782 \text{ g}$$

O número de mols pode ser obtido como a razão entre a massa de etanol e a massa molar do composto.

$$M_{C_2H_6O} = 2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 46 \text{ g/mol}$$

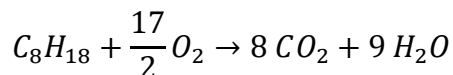
$$n_{C_2H_6O} = \frac{m_{C_2H_6O}}{M_{C_2H_6O}} = \frac{782}{46} = 17 \text{ mol}$$



Dessa forma, o calor liberado na reação pode ser obtido como o produto do número de mols de etanol pelo calor de combustão.

$$Q_{C_2H_6O} = n_{C_2H_6O} \Delta H = 17. (-1368) = -23256 \text{ kJ/L}$$

Agora, façamos o mesmo para a equação balanceada da combustão completa do iso-octano:



Agora, vamos calcular as variações de entalpia na combustão completa:

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

$$\Delta H = [8. H_{CO_2} + 9. H_{H_2O}] - [H_{C_8H_{18}} + \frac{17}{2} \cdot H_{O_2}]$$

$$\Delta H = [8. (-394) + 9. (-286)] - [(-259) + \frac{17}{2} \cdot 0]$$

$$\Delta H = [-3152 - 2574] - [(-259) + 0]$$

$$\Delta H = [-5726] - [(-259)] = -5467 \text{ kJ/mol}$$

Agora, vamos calcular o calor liberado na combustão de 1 litro de iso-octano. Para isso, devemos observar que a massa de 1 litro é:

$$m_{C_8H_{18}} = 0,741.1000 = 741 \text{ g}$$

O número de mols pode ser obtido como a razão entre a massa de iso-octano e a massa molar do composto.

$$M_{C_8H_{18}} = 8.12 + 18.1 = 114 \text{ g/mol}$$

$$n_{C_2H_6O} = \frac{m_{C_2H_6O}}{M_{C_2H_6O}} = \frac{741}{114} = 6,5 \text{ mol}$$

Dessa forma, o calor liberado na reação pode ser obtido como o produto do número de mols de iso-octano pelo calor de combustão.

$$Q_{C_8H_{18}} = n_{C_8H_{18}} \Delta H = 6,5. (-5467) = -35535,5 \text{ kJ/L}$$

Assim, o calor liberado na combustão da gasolina pura é igual a 35535,5 kJ/L. Quando misturamos 25% de etanol, o calor liberado na combustão será:

$$Q = 0,75. (-35535,5) + 0,25. (-23256) = -32465,625 \text{ kJ/L}$$

Dessa forma, o calor perdido ao se adicionar o etanol é:

$$\Delta Q = 35535,5 - 32465,625 = 3069,875 \text{ kJ/L}$$

Portanto, a perda percentual é:

$$\% = \frac{3069,875}{35535,5} = 0,086 = 8,6\%$$

b) A razão entre os preços que faz sentido pagar é igual à razão entre os calores de combustão por litro.

$$\frac{P_{\text{etanol}}}{P_{\text{gasolina}}} = \frac{Q_{\text{etanol}}}{Q_{\text{gasolina}}} = \frac{23256}{32465,625} \cong 0,716$$

Dessa forma, o preço do etanol que valeria a pena pagar é:

$$\therefore P_{\text{etanol}} = 0,716.4 = 2,864$$



Aqui, no posto perto de casa, o etanol está custando R\$2,29. Portanto, para mim, vale a pena abastecer com etanol.

Gabarito: 8,6%; R\$2,864

116. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

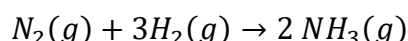
Considere os seguintes dados para a Síntese de Haber Bosch:

| | | | |
|--|--------------------|--------------------|---------------------|
| ΔH_f^0 (kJ mol ⁻¹) | 0 | 0 | -46 |
| S^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | 192 | 115 | 193 |
| c_p^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | 29 | 29 | 10 |
| | N ₂ (g) | H ₂ (g) | NH ₃ (g) |

- a) Determine a faixa de temperatura para a qual a reação é espontânea.
b) Explique por que a reação pode ser feita a temperaturas acima de 300 °C.

Comentários

a) Primeiramente, vamos escrever a equação de Haber Bosch balanceada.



Vamos escrever a expressão da variação de entalpia da reação em função da temperatura.

$$\Delta H^0 = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta H^0 = [2 \cdot H_{NH_3}] - [H_{N_2} + 3 \cdot H_{H_2}]$$

Calculando a variação de entalpia padrão, temos:

$$\Delta H^0 = [2 \cdot (-46)] - [0 + 3 \cdot 0] = -92 \text{ kJ/mol}$$

Pelas Equações de Kirchhoff, temos:

$$\Delta H = \Delta H^0 + c_{\text{reação}} \cdot \Delta T$$

O calor específico da reação pode ser calculado como a diferença entre o calor específico dos produtos e o calor específico dos reagentes. Devemos observar que, como a variação de entalpia é fornecida em kJ e o calor específico em J, devemos multiplicar por 10⁻³ a fim de igualar as unidades.

$$c_{\text{reação}} = c_{\text{produtos}} - c_{\text{reagentes}}$$

$$c_{\text{reação}} = [2 \cdot 10 \cdot 10^{-3}] - [1 \cdot 29 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 29 \cdot 10^{-3}] = 20 \cdot 10^{-3} - 116 \cdot 10^{-3} = -96 \cdot 10^{-3}$$

Substituindo na Equação de Kirchhoff, temos:

$$\Delta H = \Delta H^0 + c_{\text{reação}} \cdot \Delta T = (-92) - 96 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298)$$

$$\Delta H = -92 - 96 \cdot 10^{-3} \cdot T + 96 \cdot 10^{-3} \cdot (298)$$

$$\Delta H = -92 - 96 \cdot 10^{-3} \cdot T + 28608$$

$$\Delta H \cong -92 + 28,6 - 96 \cdot 10^{-3} T = -63,4 - 96 \cdot 10^{-3} T$$

Portanto, a reação é sempre exotérmica.



Quanto à variação de entropia, temos:

$$\Delta S^0 = S_{produtos}^0 - S_{reagentes}^0$$

Substituindo:

$$\Delta S^0 = [2 \cdot S_{NH_3}] - [S_{N_2} + 3 \cdot S_{H_2}]$$

$$\Delta S^0 = [2 \cdot (193 \cdot 10^{-3})] - [192 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 115 \cdot 10^{-3}] = -151 \cdot 10^{-3}$$

Pela Equação de Kirchhoff, temos:

$$\Delta S = \Delta S^0 + \frac{c_{reação} \Delta T}{T} = -151 \cdot 10^{-3} - 96 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{(T - 298)}{T}$$

$$\Delta S = -151 \cdot 10^{-3} - 96 \cdot 10^{-3} \cdot \left(1 - \frac{298}{T}\right)$$

$$\Delta S = -151 \cdot 10^{-3} - 96 \cdot 10^{-3} + 96 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{298}{T}$$

$$\Delta S = -247 \cdot 10^{-3} + \frac{28608 \cdot 10^{-3}}{T} = -247 \cdot 10^{-3} + \frac{28,6}{T}$$

Podemos multiplicar pela temperatura absoluta:

$$T \cdot \Delta S = -247 \cdot 10^{-3} \cdot T + 28,6$$

Agora, vamos à expressão da Energia Livre de Gibbs:

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

$$\Delta G = -63,4 - 96 \cdot 10^{-3} \cdot T + 247 \cdot 10^{-3} \cdot T + 28,6 < 0$$

$$\Delta G = -34,8 + 151 \cdot 10^{-3} \cdot T < 0$$

$$151 \cdot 10^{-3} T < 34,8$$

$$\therefore T < \frac{34,8}{151 \cdot 10^{-3}} = \frac{0,180}{10^{-3}} = 180 \text{ K}$$

b) À temperatura de 300 °C, na verdade, chegamos à conclusão de que a variação de Energia Livre de Gibbs para a reação seria positiva. Portanto, a reação não seria espontânea nas condições padrão, ou seja, quando as pressões parciais de todos os gases são iguais a 1 atm.

A temperaturas elevadas, é possível realizar a reação com pressões parciais baixas de amônia, pois isso desloca o equilíbrio para a direita, no sentido de produção de amônia. Vale ressaltar que, nessa situação, a constante de equilíbrio será sempre inferior a 1.

Gabarito: a) 287 K; b) discursiva

117. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O carro a hidrogênio é uma das principais inovações que se espera para o futuro. Um veículo necessita de 2904 kJ para ter uma autonomia de 100 litros e que a entalpia de formação padrão da água gasosa é igual a $-242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Esse combustível deve ser produzido por meio da eletrólise de uma solução aquosa de hidróxido de sódio $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calcule o trabalho que será necessário para produzir a massa de hidrogênio necessária para mover o veículo.

Dados: $2 \text{ H}_2\text{O}(\ell) + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{ OH}^-(\text{aq}) \quad E^0 = -0,83 \text{ V}$



Comentários

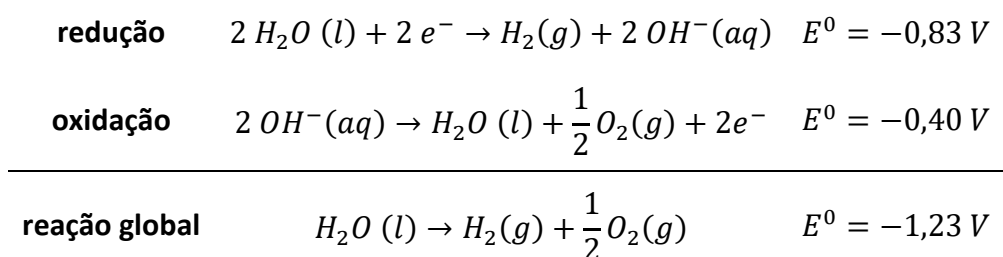
Primeiramente, vamos calcular a quantidade de gás hidrogênio que deve ser produzida. Para isso, vamos calcular

$$Q = 2904.100 = 290400 \text{ kJ}$$

Como o calor de combustão do hidrogênio é igual ao calor de formação da água, temos que o número de mols de gás hidrogênio necessários para essa reação é:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{Q}{\Delta H} = \frac{290400}{242} = 1200 \text{ mol}$$

Agora, notemos que o hidrogênio é produzido pela eletrólise da água, que é uma reação não espontânea.



O trabalho necessário é igual ao produto da carga (número de mols de elétrons vezes a Constante de Faraday) multiplicada pela diferença de potencial. Observe que, como são necessários 2 mols de elétrons para produzir 1 mol de hidrogênio, o trabalho necessário é:

$$w = 2 \cdot n_{\text{H}_2} \cdot F \cdot E = 2 \cdot 1200 \cdot 96500 \cdot 1,23 = 284868000 = 284868 \text{ kJ}$$

Dessa forma, o ciclo é bastante eficiente.

Gabarito: 284868 kJ