

CURSO INTENSIVO 2022

ITA - 2022

Química

Prof. Thiago





Sumário

| | |
|---|-----------|
| APRESENTAÇÃO DA AULA | 4 |
| TERMOQUÍMICA NAS PROVAS DO ITA | 4 |
| 1. ENERGIA E ENTALPIA | 4 |
| 1.1. Energia Interna (U) | 4 |
| 1.1.1. Função de Estado | 5 |
| 1.2. Entalpia (H) | 5 |
| 1.3. Relação entre ΔU e ΔH | 6 |
| 1.4. Diagrama de Entalpia | 6 |
| 1.5. Lei de Hess | 7 |
| 1.6. Entalpia Molar e Entalpia Total | 8 |
| 2. VARIAÇÕES DE ENTALPIA NAS REAÇÕES | 11 |
| 2.1. Entalpia de Formação | 11 |
| 2.1.1. Substâncias de Entalpia Nula | 11 |
| 2.1.2. Calor de Formação | 13 |
| 2.2. Entalpia de Aquecimento ou Resfriamento | 14 |
| 2.2.1. Calor Sensível | 14 |
| 2.2.2. Calor Latente | 15 |
| 2.3. Calor de Combustão | 15 |
| 2.4. Calor de Dissolução | 16 |
| 2.5. Energia de Ligação | 18 |
| 3. ESPONTANEIDADE DAS REAÇÕES | 21 |
| 3.1. Entropia | 21 |
| 3.3. Efeito da Temperatura sobre a Espontaneidade | 22 |
| 3.2. Equação de Clausius | 23 |
| 3.4. Equilíbrio Químico | 24 |
| 4. LISTA DE QUESTÕES PROPOSTAS | 26 |

4.1. Gabarito

39

5. LISTA DE QUESTÕES COMENTADAS

40

Apresentação da Aula

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

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

Termoquímica nas Provas do ITA

É um dos assuntos favoritos da prova. 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.

1. Energia e Entalpia

1.1. Energia Interna (U)

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.

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 igual à variação de entalpia do processo.

$$\therefore Q_P = \Delta H$$

Perceba a diferença entre entalpia e energia interna.

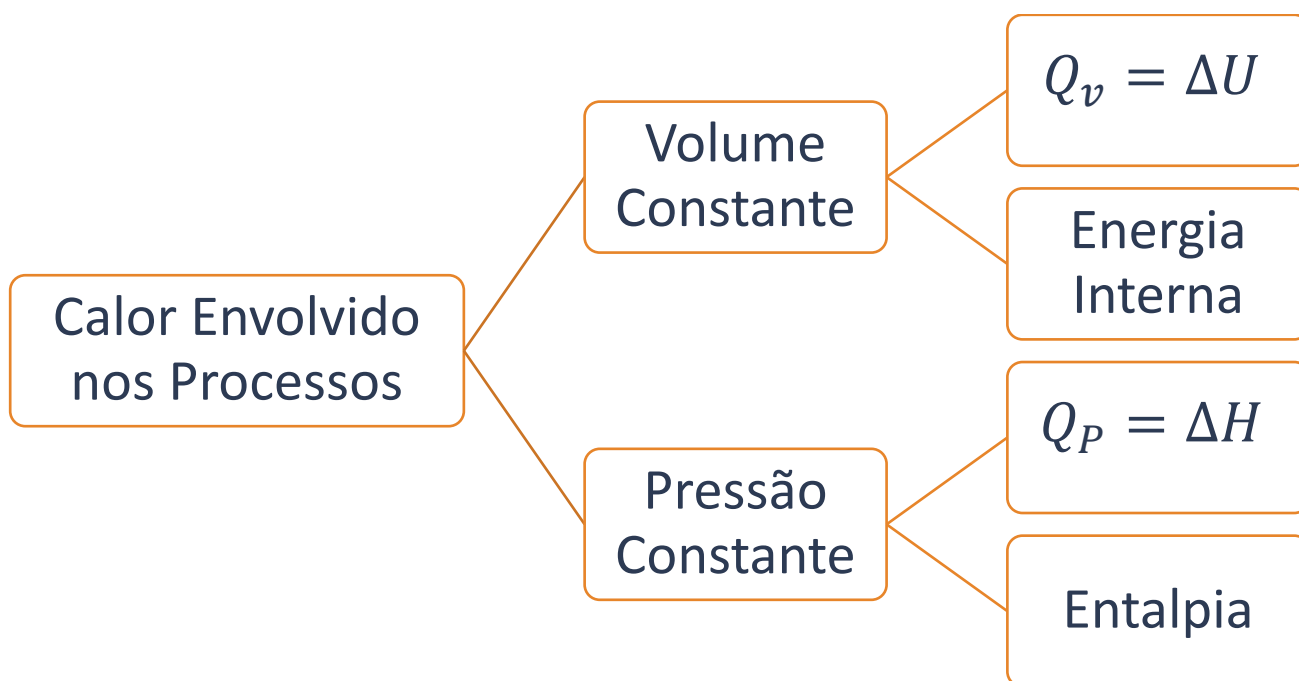


Figura 2: Calor Envolvido nos Processos a Pressão Constante e a Volume Constante



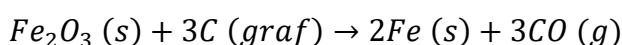
1.3. Relação entre ΔU e ΔH

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. Podemos escrever sobre a variação de entalpia:

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

Sendo assim, teremos:

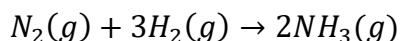
- $\Delta H > \Delta U$, quando $\Delta n_{gás} > 0$, ou seja, quando ocorre aumento na quantidade de gás durante a reação. Por exemplo, a reação entre o óxido de ferro (III) e o carbono grafite:



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

$$\Delta n_{gás} = 3 - 0 = 3$$

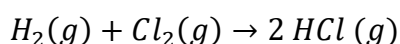
- $\Delta H < \Delta U$, quando $\Delta n_{gás} < 0$, ou seja, quando ocorre redução na quantidade de gás durante a reação. Por exemplo, a síntese da amônia a partir do nitrogênio e hidrogênio gasosos.



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

$$\Delta n_{gás} = 2 - 4 = -2$$

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



1.4. Diagrama de Entalpia

Uma reação é classificada como:

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

A grande maioria das reações químicas se processam a pressão constante. Portanto, podemos relacionar o calor de reação diretamente com a variação de entalpia do processo.

Tabela 1: Reações Endotérmicas e Exotérmicas

| | |
|-------------|----------------|
| Exotérmica | $\Delta H < 0$ |
| Endotérmica | $\Delta H > 0$ |

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.

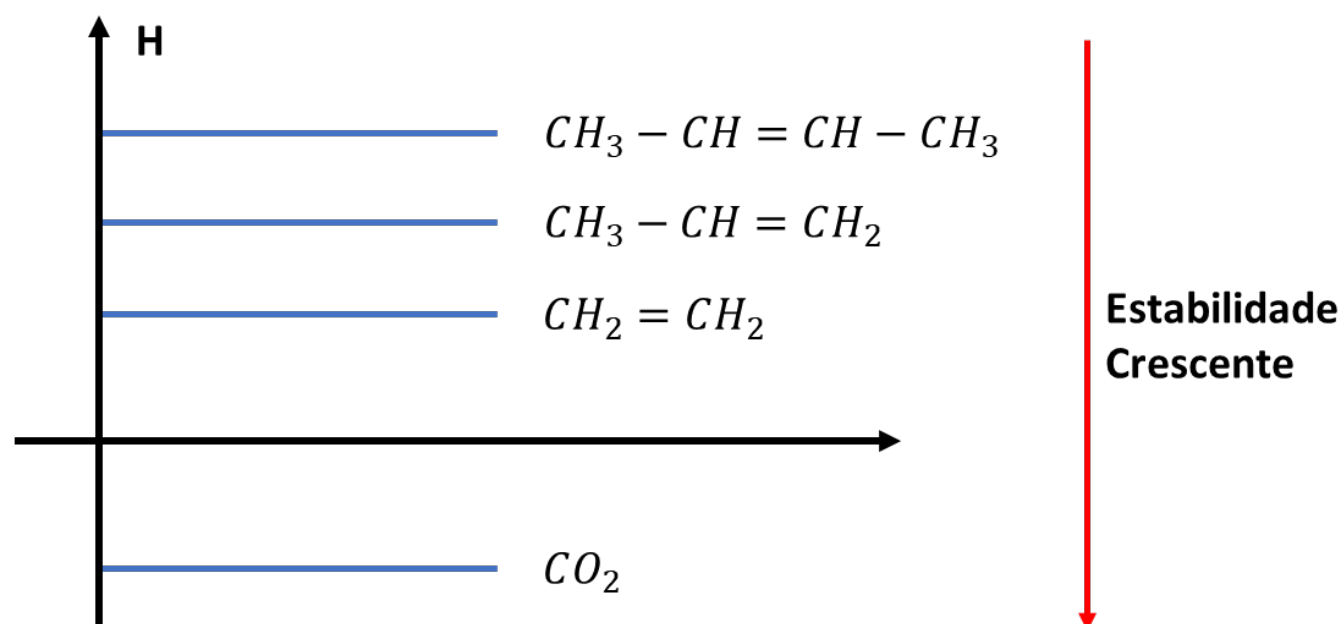


Figura 3: Diagrama de Entalpia

Uma importante conclusão derivada desse raciocínio é que, no Diagrama de Entalpia mostrado na Figura 3, **as substâncias mais estáveis tendem a apresentar menor entalpia.**

1.5. Lei de Hess

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.

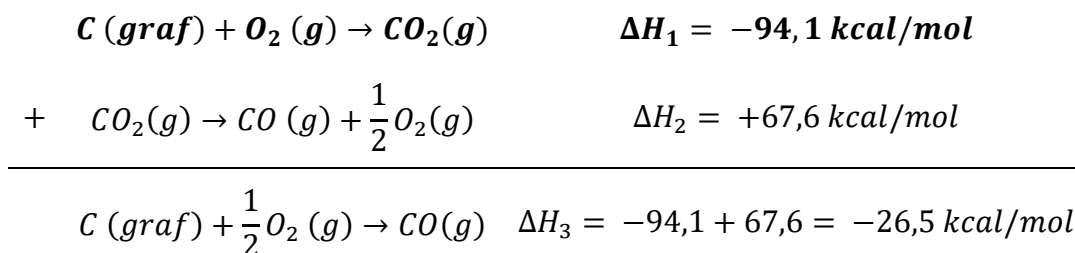
Vejamos um exemplo. Sendo dadas as variações de entalpia observadas na combustão do carbono grafite e do monóxido de carbono (CO), com base na Lei de Hess, qual é o calor de combustão incompleto do carbono grafite produzindo monóxido de carbono?

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

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

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

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



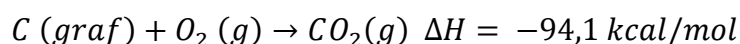
Sendo assim, a combustão incompleta do carbono grafite liberando monóxido de carbono (CO) libera 26,5 kcal/mol.

1.6. Entalpia Molar e Entalpia Total

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:

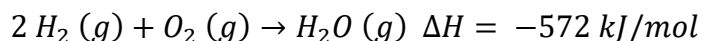
$$Q = n \cdot \Delta H$$

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.

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 H_2 pelo coeficiente estequiométrico.

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



1. (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

2. (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 >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

2. Variações de Entalpia nas Reações

2.1. Entalpia de Formação

A grande importância da entalpia de formação é que ela corresponde à própria entalpia da substância.

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;
- A 25 °C (ou 298 K) e 1 atm.

Vamos estudar mais profundamente essas quatro condições.

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

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

Tabela 2: Resumo das Formas Alotrópicas dos Elementos

| Elemento | Formas Alotrópicas | Mais Estável |
|----------|---|------------------------------|
| Oxigênio | Oxigênio Molecular (O_2) e Ozônio (O_3) | Oxigênio Molecular (O_2) |
| Carbono | Grafite, Diamante e Fullerenos | Grafite |
| Enxofre | Rômbico e Monoclínio | Rômbico |



| Elemento | Formas Alotrópicas | Mais Estável |
|----------|---|-----------------|
| 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 rômico (S_{romb}) e o fósforo preto.

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

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

- **Gasosos:** somente os gases nobres e alguns não-metais mais eletronegativos – flúor (F_2), oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2) e cloro (Cl_2);
- **Líquidos:** somente o bromo (Br_2), o mercúrio (Hg) e o frâncio (Fr), que é radioativo;

Sólidos: todos os demais, abrangendo a vasta maioria dos elementos da Tabela Periódica.

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

Apresentam entalpia nula a 25 °C e 1 atm:

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

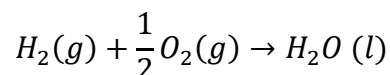
Não apresentam entalpia nula a 25 °C e 1 atm:

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

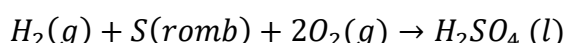
2.1.2. Calor de Formação

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.

Por exemplo, a reação de formação da água (H_2O) é a seguinte:



É importante esclarecer que a reação de formação não é necessariamente a reação mais comum, pela qual a substância é formada. Por exemplo, a reação de formação do ácido sulfúrico (H_2SO_4) é a seguinte:



3. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Escreva as reações de formação para as seguintes substâncias

a) HNO_3

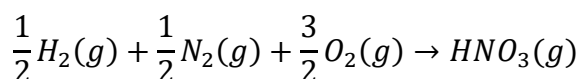
b) $CaSO_4$

c) $HClO_4$

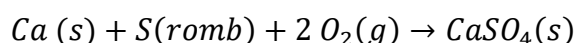
d) $C_8H_{10}N_4O_2$ (cafeína)

Comentários

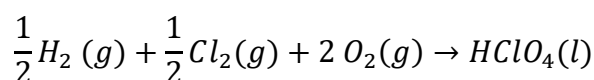
O ácido nítrico (HNO_3) contém os átomos de hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O). Portanto, a sua formação deve partir da forma alotrópica mais estável correspondente a cada um desses elementos. No caso, são o hidrogênio molecular (H_2), o nitrogênio gasoso (N_2) e o oxigênio molecular (O_2).



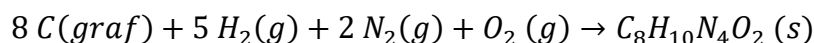
Analogamente, o sulfato de cálcio ($CaSO_4$) contém os átomos de cálcio (Ca), enxofre (S) e oxigênio (O). Portanto, a sua formação deve partir da forma alotrópica mais estável correspondente a cada um desses elementos. No caso, são: o cálcio metálico (Ca), o enxofre rômico e o oxigênio molecular (O_2).



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

2.2. Entalpia de Aquecimento ou Resfriamento

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.

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.

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.

2.2.2. Calor Latente

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

$$Q = nL$$

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

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

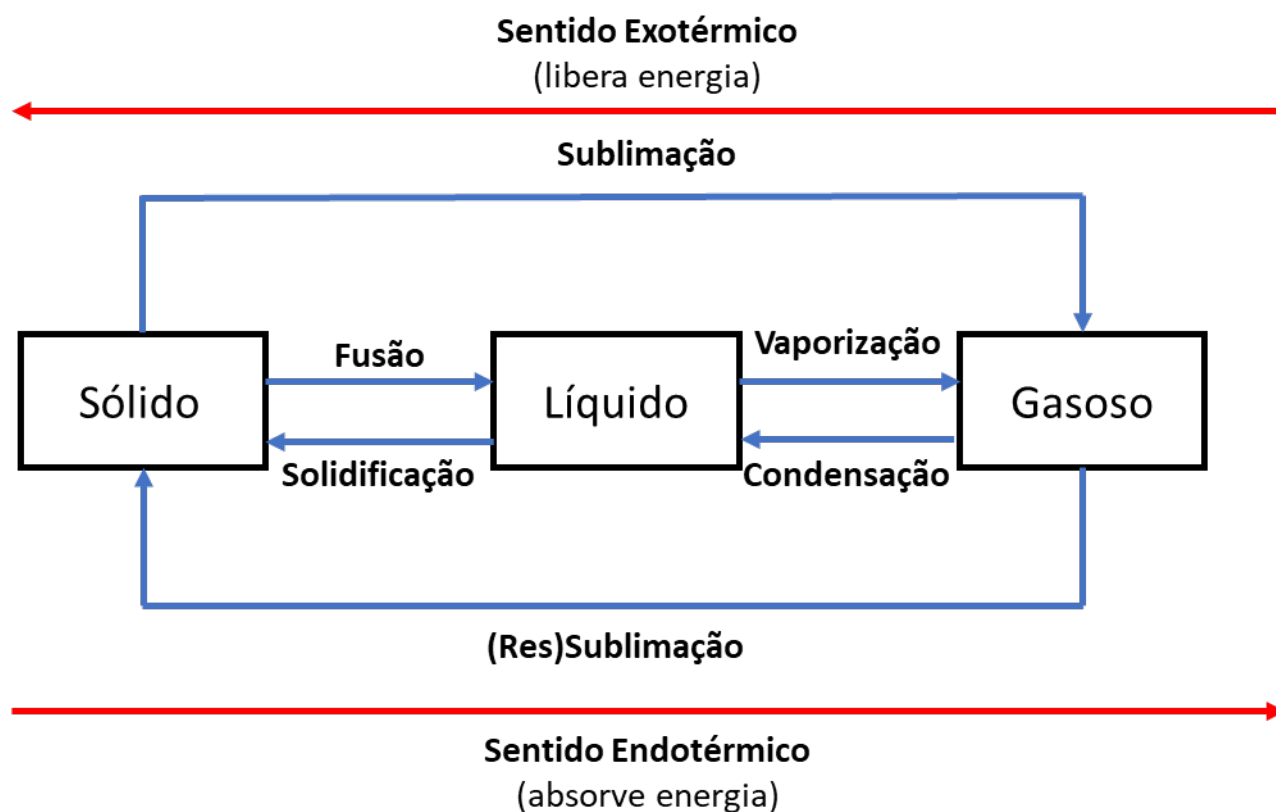


Figura 4: Mudanças de Estado e Sentidos Endotérmico e Exotérmico

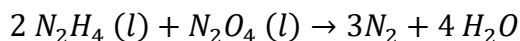
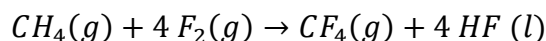
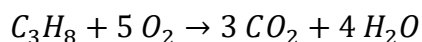
2.3. Calor de Combustão

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.

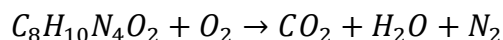
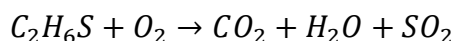
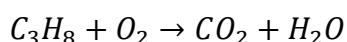
Vejamos alguns exemplos.



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

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

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



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

2.4. Calor de Dissolução

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

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

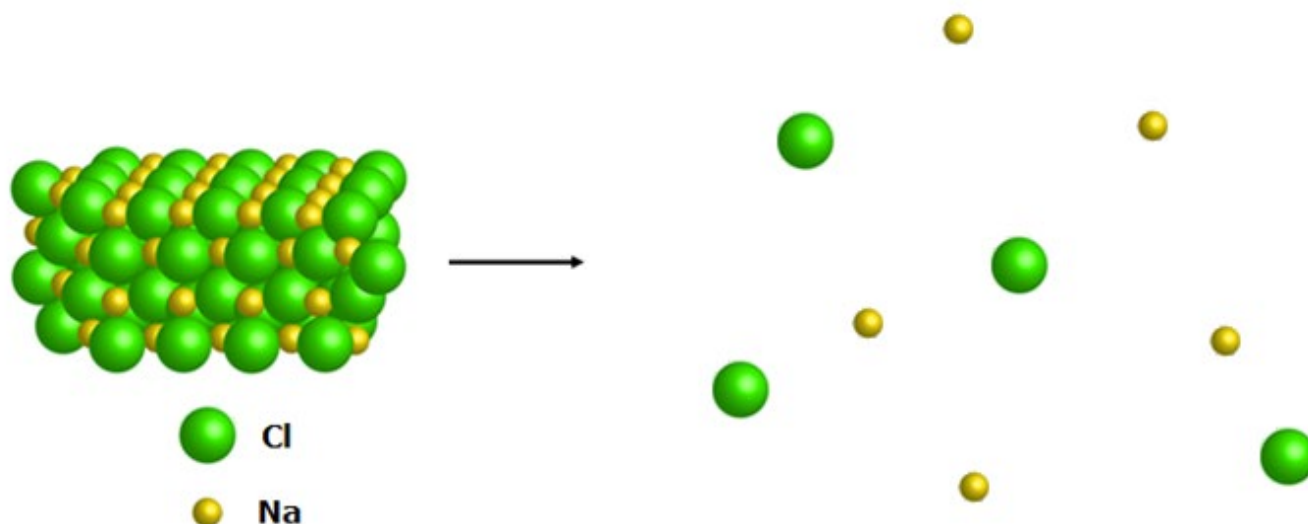
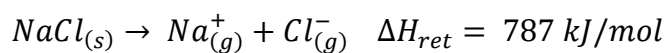


Figura 5: Quebra das Ligações do Cristal Iônico

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.

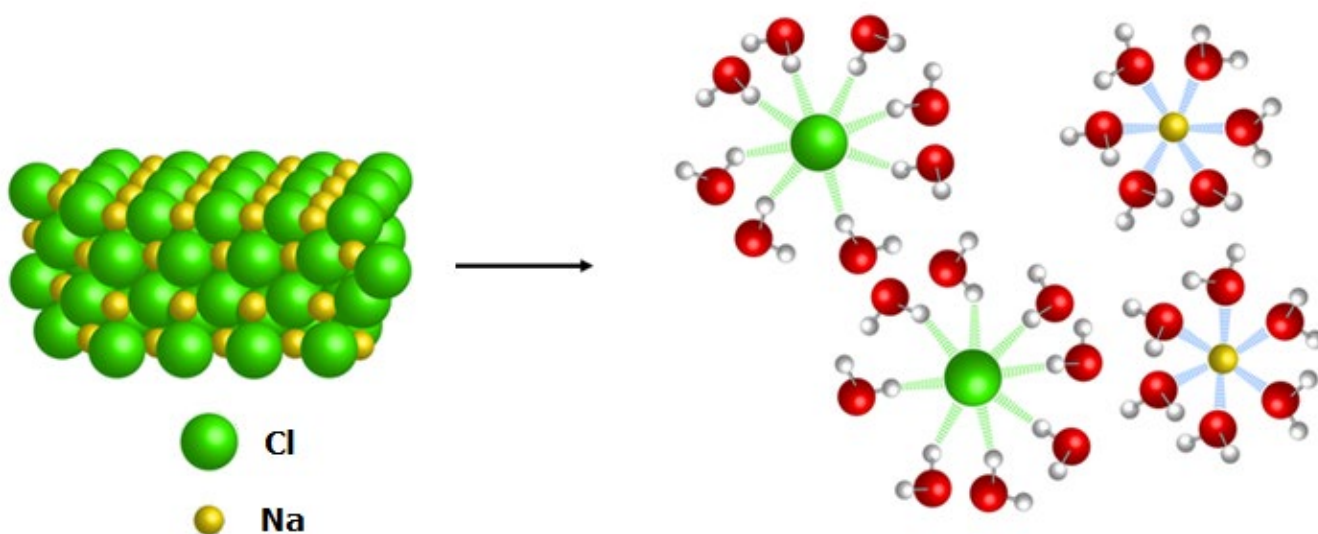
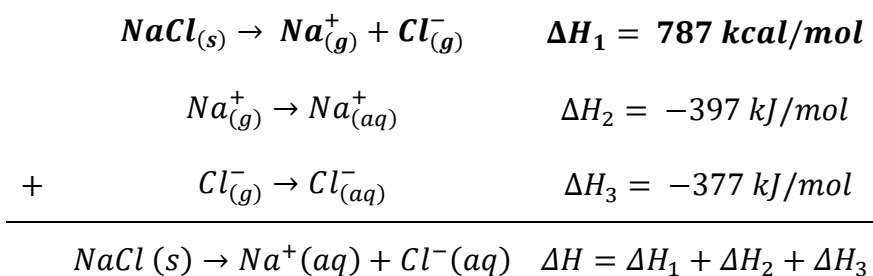


Figura 6: Interações íon-dipolo do cloreto de sódio em água (adaptada de [4])

Os íons, por sua vez, sofrem o processo de hidratação, interagindo com o solvente com as forças íon-dipolo. A Figura 6 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.

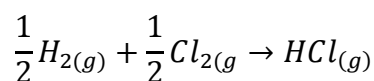
$$\Delta H_{NaCl} = 787 - 397 - 377 = 13 \text{ kJ/mol}$$

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**.

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

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

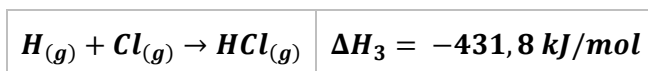


Podemos considerar a reação global como ocorrendo em duas etapas:

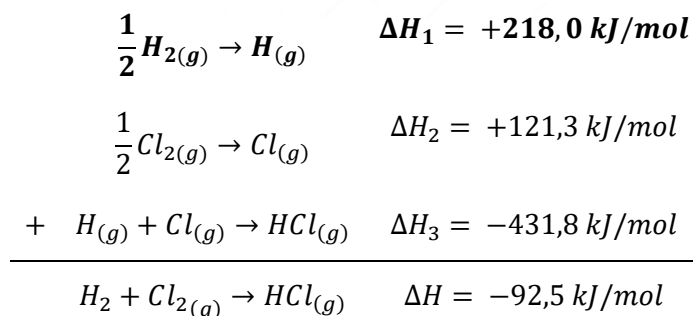
Quebra das ligações dos reagentes:

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

Formação das ligações nos produtos:



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



4. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

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

Dados: entalpias padrão de formação

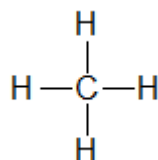
CH₄ (g) = - 17,9 kcal/mol

H (g) = +52,1 kcal/mol

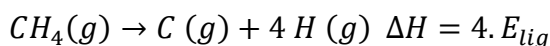
C (g) = +170,9 kcal/mol

Comentários

O metano é formado por quatro ligações C – H.



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



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

$$\Delta H = H_{produtos} - H_{reagentes} = (H_C + 4. H_H) - (H_{CH_4}) = (170,9 + 4.52,1) - (-17,9)$$

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

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

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

Gabarito: E

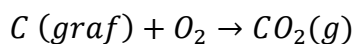
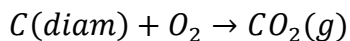
5. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

O valor absoluto da entalpia de combustão do diamante é:

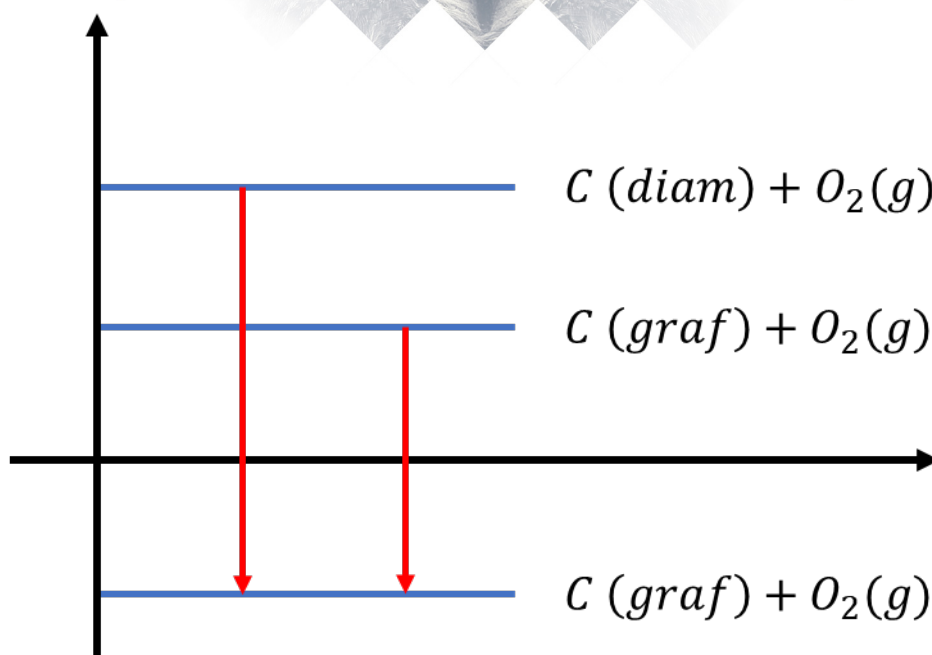
- a) Maior do que o valor absoluto do calor de combustão da grafita.
- b) Maior do que o valor absoluto do calor de combustão da grafita.
- c) Independente da temperatura em que é determinada.
- d) Independente da pressão permanecer ou não constante.

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

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.

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

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.

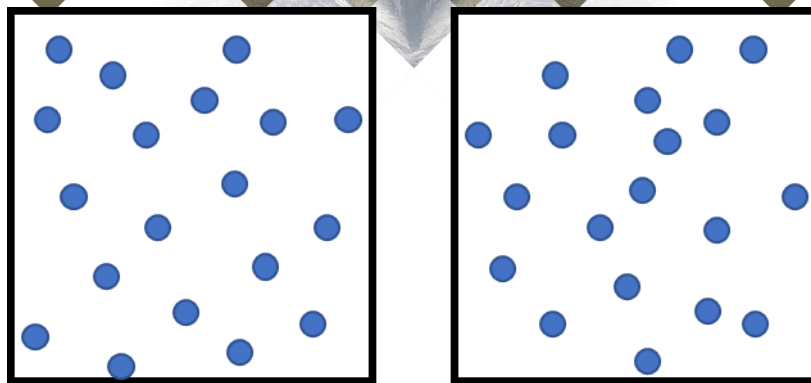


Figura 7: Dois exemplos de microestados diferentes para um sistema gasoso

As duas representações ilustradas na Figura 7 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.

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 ($\Delta H < 0$).

3.2. Equação de Clausius

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.4. 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.

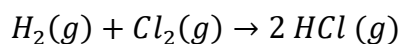
Para calcular a variação de Energia Livre de Gibbs fora dessas condições, é preciso conhecer o conceito de atividade de uma espécie química. Não precisaremos nos aprofundar nas definições formais de atividade. Para você, basta seguir as Regras Práticas:

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

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

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

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:

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

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.

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

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

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

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

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

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 | $= 22,4 \text{ L (CNTP)}$ |
| 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 $= 1 \text{ mol L}^{-1}$ (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão

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

(ua) = unidades arbitrárias. [X] = concentração da espécie química em 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 |

| Elemento Químico | Número Atômico | Massa Molar (g mol ⁻¹) | Elemento Químico | Número Atômico | Massa Molar (g mol ⁻¹) |
|------------------|----------------|------------------------------------|------------------|----------------|------------------------------------|
| Ne | 10 | 20,18 | Br | 35 | 79,90 |
| Na | 11 | 22,99 | Mo | 42 | 95,94 |
| Mg | 12 | 24,30 | Sb | 51 | 121,76 |
| Al | 13 | 26,98 | I | 53 | 126,90 |
| Si | 14 | 28,08 | Ba | 56 | 137,33 |
| S | 16 | 32,07 | Pt | 78 | 195,08 |
| Cl | 17 | 35,45 | Au | 79 | 196,97 |
| Ca | 20 | 40,08 | Hg | 80 | 200,59 |

1. (TFC – INÉDITA)

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

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

2. (TFC – INÉDITA)

Na síntese da amônia, temos:



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

- $|\Delta H| > |\Delta U|$
- $|\Delta H| = |\Delta U|$
- $|\Delta H| < |\Delta U|$
- Não é possível afirmar nada.

3. (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)

4. (TFC – INÉDITA)

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

Dados: entalpias padrão de formação

CH_4 (g) = - 17,9 kcal/mol

H (g) = +52,1 kcal/mol

C (g) = +170,9 kcal/mol

5. (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.

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

7. (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.

8. (ITA – 2019 – 2ª FASE)

Considere as variações de entalpia de processo abaixo tabeladas.

| Processo | $\Delta H \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$ |
|--|--|
| Ionização do 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 $\text{NaCl}(\text{s})$ a partir do $\text{Na}^0(\text{s})$ e do $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ e calcule a variação de entalpia de formação do $\text{NaCl}(\text{s})$.

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

9. (ITA-2008)

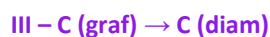
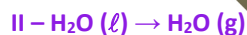
Assinale a opção ERRADA que apresenta (em kJ/mol) a entalpia padrão de formação (ΔH_f) da substância a 25°C.

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

10. (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

11. (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: $\Delta H_{\text{c,PA}} = -189 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta H_{\text{c,H}_2} = -286 \text{ kJ/mol}$.

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

12. (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.

13. (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.

14. (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.

15. (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) $\Delta U_{II} = q_{II}$

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

17. (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

18. (ITA – 2013)

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

- a) -961 kJ
- b) $-5,2 \text{ kJ}$
- c) $+4,2 \text{ kJ}$
- d) $+5,2 \text{ kJ}$
- e) $+961 \text{ kJ}$

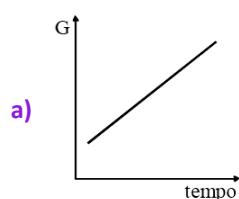
19. (ITA – 2013)

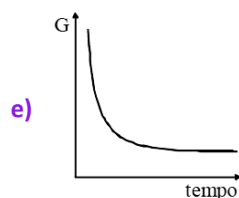
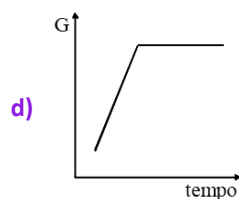
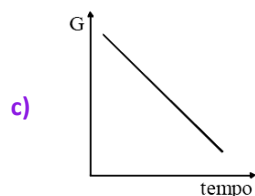
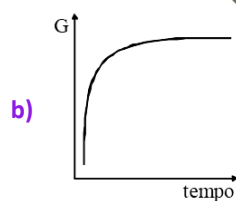
Assinale a opção que apresenta a afirmação CORRETA.

- 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.

20. (ITA – 2015)

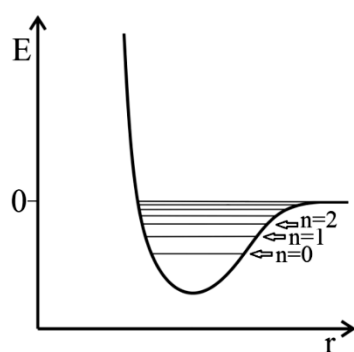
Considere a reação química hipotética realizada em sistema fechado a pressão e temperatura constantes representada pela equação $\text{X} + \text{Y} \rightleftharpoons \text{W} + \text{Z}$. Supondo que no início da reação haja apenas os reagentes X e Y, e considerando um intervalo de tempo que se estende 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.





21. (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.

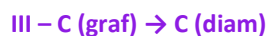
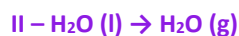
V. O princípio de incerteza de Heisenberg será violado se o movimento vibracional cessar.

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.

22. (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

23. (ITA – 2014)

Considere que 1 mol de uma substância sólida está em equilíbrio com seu respectivo líquido na temperatura de fusão de -183°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) $+100$

24. (ITA – 2015)

Para determinar a entalpia de vaporização do composto hipotético MX_4 (II), 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 (II). 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

25. (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

26. (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.

27. (ITA – 2012)

Considere as reações representadas pelas seguintes equações químicas:

- I. $\text{C(s)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_4\text{(g)}$
- II. $\text{N}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{N}_2 \text{ (g)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)}$
- III. $2\text{NI}_3\text{(s)} \rightarrow \text{N}_2 \text{ (g)} + 3\text{I}_2 \text{ (g)}$
- IV. $2\text{O}_3\text{(g)} \rightarrow 3\text{O}_2 \text{ (g)}$

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

- a) Apenas I
- b) Apenas II e IV



- c) Apenas II e III e IV
- d) Apenas III
- e) Apenas IV

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

29. (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

30. (ITA-2012)

A tabela mostra a variação de entalpia de formação nas condições-padrão a 25 °C de algumas substâncias. Calcule a variação da energia interna de formação, em kJ. 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: $R = 0,082 \text{ atm.L}/(\text{mol.K}) = 8,31 \text{ J}/(\text{mol.K})$



4.1. Gabarito

- | | |
|---|----------------|
| 1. C | 16. C |
| 2. E | 17. C |
| 3. discursiva | 18. A |
| 4. E | 19. C |
| 5. B | 20. E |
| 6. A = 0,25 mol; B = 0,75 mol; C = 0,25 mol; $\Delta H = -792 \text{ kJ/mol}$ | 21. D |
| 7. A | 22. A |
| 8. discursiva | 23. D |
| 9. D | 24. C |
| 10. A | 25. discursiva |
| 11. D | 26. discursiva |
| 12. E | 27. A |
| 13. C | 28. C |
| 14. C | 29. B |
| 15. E | 30. discursiva |

5. Lista de Questões Comentadas

6. (ITA – 2019 – 2ª fase)

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

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

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

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

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

b) do calor de combustão, em kJ.mol^{-1} do composto C

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

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:

$$Q = n_A \Delta H_A + n_B \Delta H_B = -550$$

$$n_A(-700) + n_B(-500) = -550$$

$$700n_A + 500n_B = 550$$

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:

$$14n_A + 10.3n_A = 11$$

$$14n_A + 30n_A = 11$$

$$44n_A = 11$$

$$\therefore n_A = \frac{11}{44} = 0,25 \text{ mol}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$n_C \Delta H_C = -264$$

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

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

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

7. (ITA – 2011)

Em um frasco de vidro, uma certa quantidade de $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O (s)}$ 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

8. (ITA – 2019 – 2ª fase)

Considere as variações de entalpia de processo abaixo tabeladas.

| Processo | $\Delta H \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$ |
|---|--|
| Ionização do 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 |

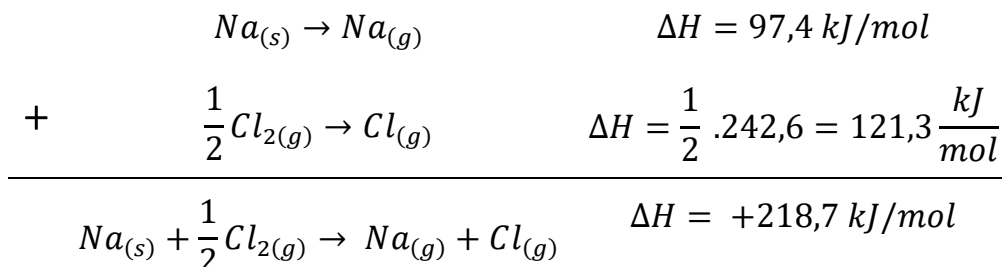
a) Esboce o diagrama de Born-Haber para a formação do NaCl(s) a partir do $\text{Na}^0_{\text{(s)}}$ e do $\text{Cl}_{2\text{(g)}}$ e calcule a variação de entalpia de formação do $\text{NaCl}_{\text{(s)}}$.

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

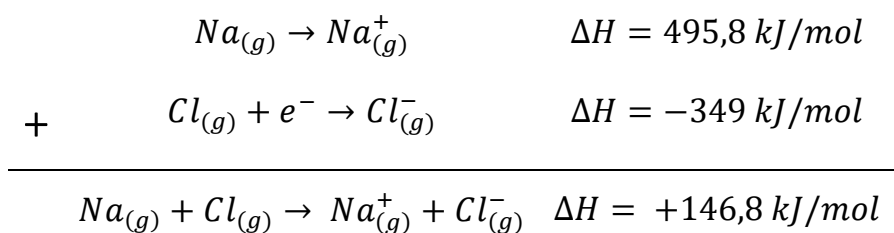
Comentários

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

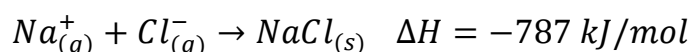
Na primeira etapa, consideraremos a vaporização do sódio metálico e a quebra da ligação do cloro.



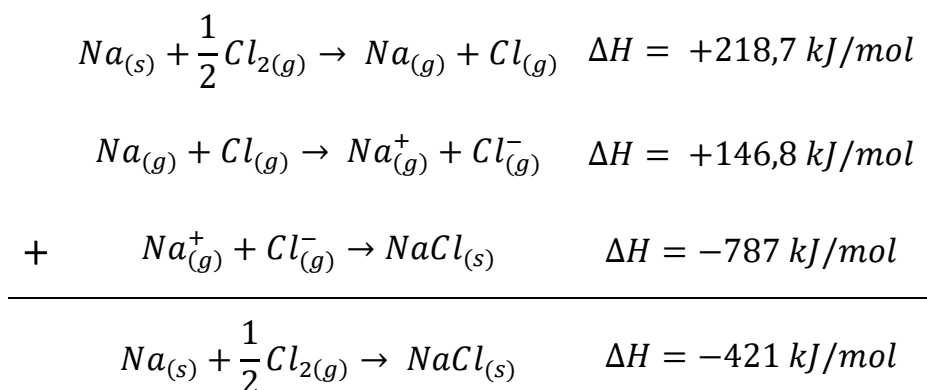
Na segunda etapa, consideraremos a energia de ionização do sódio e a afinidade eletrônica do cloro.



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



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



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

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

Gabarito: discursiva

9. (ITA-2008)

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

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

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

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

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

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

Comentários

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

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

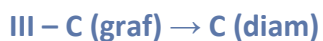
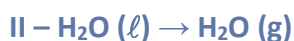
Devemos nos lembrar que os únicos elementos líquidos da Tabela Periódica nas CNTP são: o bromo, o mercúrio e o frâncio.

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

Gabarito: D

**10. (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

11. (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**12. (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:

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

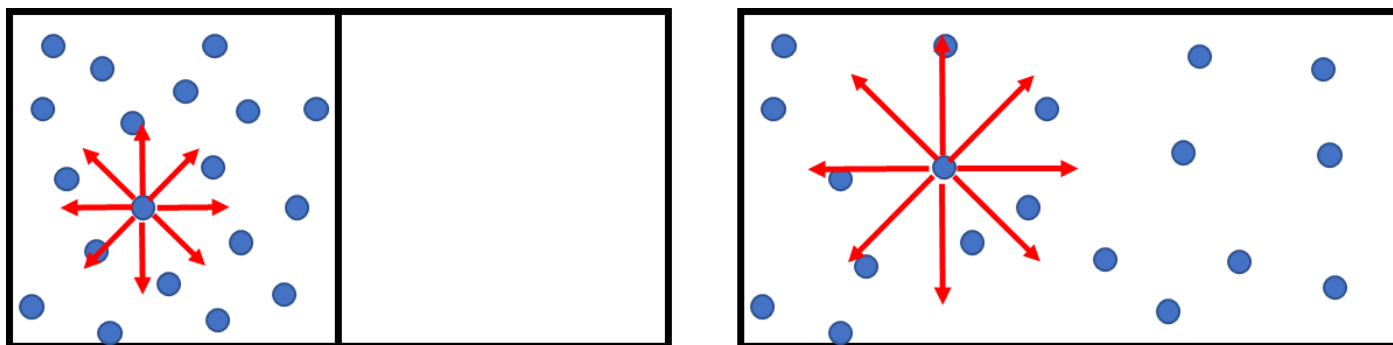
$$\therefore \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

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

13. (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:

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

O calor perdido pela amostra mais quente é dado por:

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

Como o recipiente é adiabático, o calor

$$Q_1 = Q_2$$

$$54. c. (T - 25) = 126. c. (75 - T)$$

Simplificando por 9, temos:

$$6. (T - 25) = 14. (75 - T)$$

Simplificando por 2:

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

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

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

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

A temperatura em Kelvin pode ser obtida somando 273:

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

Portanto, a afirmação I está errada.

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

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

Logo, as afirmações II e III estão corretas.

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

Gabarito: C

14. (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:

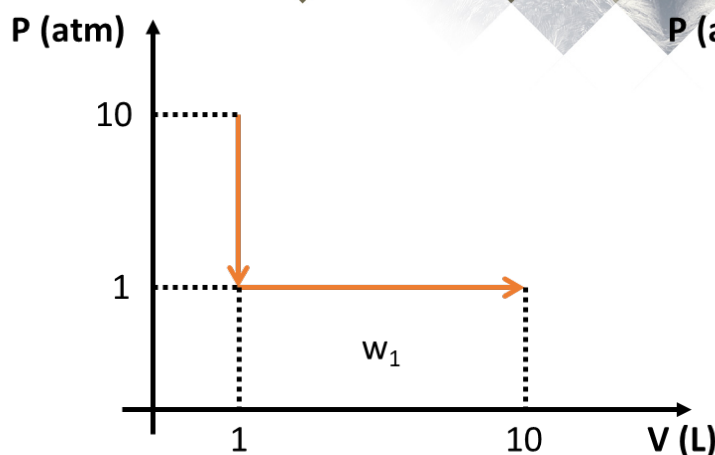
- I. Expansão em uma etapa, contra a pressão externa constante de 1 atm, levando o volume final do recipiente a 10 L.
- II. Expansão em duas etapas: na primeira, o gás expande contra a pressão externa constante de 5 atm até atingir um volume de 2 L; na segunda etapa, o gás expande contra uma pressão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

Com base nestas informações, assinale a proposição CORRETA.

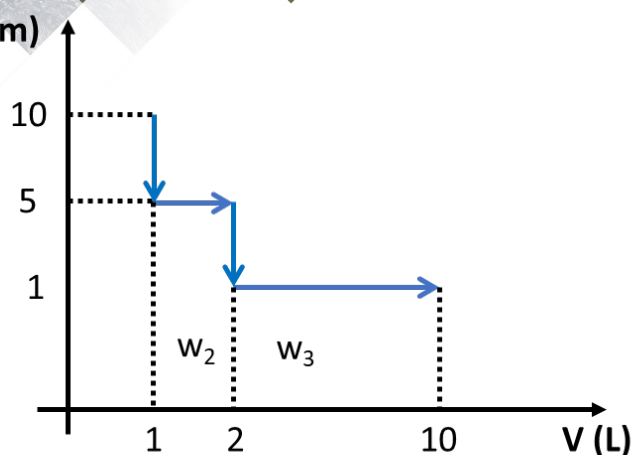
- a) O trabalho realizado pelo gás é igual nos dois processos de expansão.
- b) O trabalho realizado no primeiro processo é metade do trabalho realizado no segundo processo.
- c) A variação da energia interna do gás é igual em ambos os processos.
- d) A variação da energia interna do gás no primeiro 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 $P \times V$ nas duas transformações são diferentes, o trabalho é diferente.

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

Para a transformação I, temos:

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

Para a transformação II, temos:

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

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

c) Como a energia interna é uma função de estado, ela só depende do estado final e do estado inicial. Como ambas as transformações envolvem o mesmo estado final e o mesmo estado inicial, de fato, a variação de energia interna é igual em ambos os processos. Afirmação correta.

d) A variação de energia interna é igual nos dois processos, porque ela é uma função de estado. Afirmação errada.

e) O calor não é uma função de estado. Pela Primeira Lei da Termodinâmica, podemos escrever que:

$$Q = \Delta U + w$$

Entre o processo I e o II, o 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



15. (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

16. (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 bquer 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 bquer 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.

$$C_{Ti} = m_{Ti} \cdot c_{Ti} = 36,32.0,52 = 18,89 \text{ J/K}$$

$$C_{Cr} = m_{Cr} \cdot c_{Cr} = 57,44.0,45 = 25,85 \text{ J/K}$$

$$C_{Ni} = m_{Ni} \cdot c_{Ni} = 71,20.0,44 = 31,33 \text{ J/K}$$

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

17. (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.

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1000}{2 \cdot 1 + 1 \cdot 16} = \frac{1000}{18}$$

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

$$Q_s = n c \cdot \Delta T = \frac{1000}{18} \text{ mol} \cdot 75,9 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}} (100 - 25)^\circ\text{C} = \frac{1000}{18} \cdot 75,9 \cdot 75 \text{ J}$$

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

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

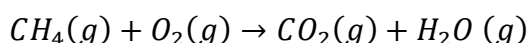
Precisamos também calcular o calor latente necessário para a vaporização da água.

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

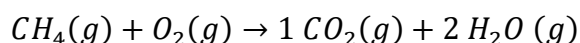
Sendo assim, o calor necessário para vaporizar 1 litro de água partindo da temperatura ambiente de 25 °C é dado pela soma do calor sensível com o calor latente.

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

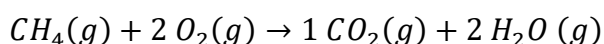
Esse calor advém da combustão do metano.



Precisamos balancear a equação fornecida. Para isso, precisamos de 1 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.

$$\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} = 2 \cdot H_{\text{H}_2\text{O}} + H_{\text{CO}_2} - (H_{\text{CH}_4} + 2 \cdot H_{\text{O}_2})$$

Basta substituir os valores fornecidos.

$$\Delta H = 2 \cdot (-285,83) + (-393,51) - (-74,81 + 2 \cdot 0)$$

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

O calor total liberado na combustão do metano é igual ao número de mols queimados multiplicado pela variação de entalpia molar da reação.

$$Q_{\text{CH}_4} = n_{\text{CH}_4} \cdot \Delta H_{\text{CH}_4} = -890,36 \cdot n_{\text{CH}_4}$$

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

18. (ITA – 2013)

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

- a) -961 kJ
- b) $-5,2 \text{ kJ}$
- c) $+4,2 \text{ kJ}$
- d) $+5,2 \text{ kJ}$
- e) $+961 \text{ kJ}$

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, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

O calor necessário para aquecer a água é dado pela expressão do calor sensível. O enunciado foi impreciso, pois o dado fornecido foi o calor específico em grama, não a capacidade calorífica. De qualquer forma, como foi fornecido em grama, podemos usar a expressão

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

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.

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

Gabarito: A

19. (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.

Comentários

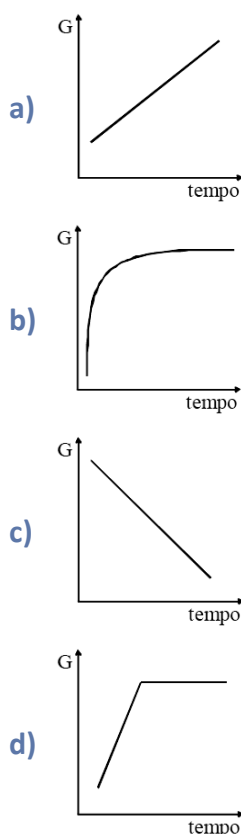
Primeiramente, precisamos calcular o calor necessário para vaporizar 1 litro de água pura. Vale lembrar que essa vaporização acontece em duas etapas:

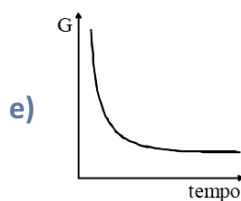
- a) O paciente não apresenta o calor de 42 °C, mas sim a temperatura. Afirmação errada.
- b) A adição de energia térmica provoca um aumento de temperatura, não de capacidade calorífica. Afirmação errada.
- c) O líquido sempre apresenta maior liberdade de movimentação das moléculas e, portanto, maior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

20. (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.

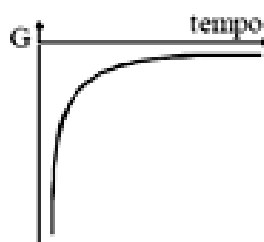




Comentários

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.



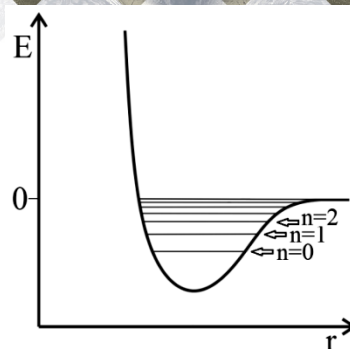
Sendo assim, a meu ver, a questão deveria ter sido anulada. Infelizmente, o ITA optou pelo gabarito letra E.

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

21. (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.

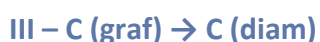
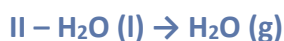
No zero absoluto, todos os osciladores entram no estado vibracional fundamental ($n = 0$), em que a energia de vibração é mínima, mas não é nula. Portanto, a afirmação II está correta, enquanto que a I está errada.

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

**22. (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

23.

24. (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

25. (ITA – 2015)

Para determinar a entalpia de vaporização do composto hipotético MX_4 (II), 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 (II). 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 é elétrica é dada por $P = UI$. O calor dissipado será igual à potência multiplicada

$$Q = Pt = U.I.t = 30.0,9.30 = 810\text{ J}$$

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:

$$Q = n.\Delta H \therefore \Delta H = \frac{Q}{n} = \frac{810}{0,01} = 81000 = 81 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Gabarito: C

26. (ITA-2012)

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



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

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

Comentários

O calor liberado na combustão de um certo número de mols de X é igual ao produto desse número de mols pelo calor de combustão molar.

$$Q = n \cdot \Delta H_c$$

- a) Devemos converter a massa de X em número de mols. Para isso, basta dividir pela massa molar.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,0 \cdot 10^3}{27,7}$$

$$Q = n \cdot \Delta H_c = \frac{1,0 \cdot 10^3}{27,7} \cdot (-2035) = -73466 \text{ kJ}$$

- b) Aqui podemos aplicar diretamente a expressão fornecida.

$$Q = 1 \cdot 10^2 \cdot (-2035) = -203500 \text{ kJ}$$

- c) Devemos converter o número de moléculas em número de mols. Para isso, basta dividir pelo Número de Avogadro.

$$Q = \frac{2,6 \cdot 10^{22}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot (-2035) = -87,9 \text{ kJ}$$

- d) Nesse caso, devemos descobrir o reagente limitante. A proporção estequiométrica da reação é:

1 mol de X para 3 mols de O_2

27,7g de X para 96g de O_2

Portanto, X está em excesso, de modo que todo o oxigênio é consumido. A massa de X que reage é:

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

Sendo assim, o calor liberado é:

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

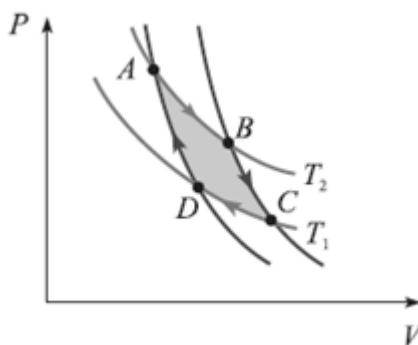
Gabarito: discursiva

27. (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.

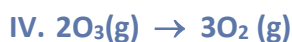
C – D: Compressão isotérmica.

D – A: Compressão adiabática.

Gabarito: discursiva

28. (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.

$$\text{I} - \Delta n_{\text{gás}} = 1 - 3 = -2$$

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

$$\text{III} - \Delta n_{\text{gás}} = 4 - 2 = 2$$

$$\text{IV} - \Delta n_{\text{gás}} = 3 - 2 = 1$$

Perceba que houve redução no número de mols de gás apenas em I, portanto, essa é a única reação em que ocorreu redução de entropia.

Gabarito: A

**29. (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 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

Comentários

Questão muito interessante para trabalhar a Energia de Ligação.

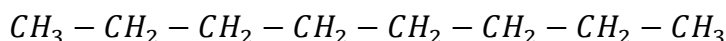
Primeiramente, é preciso entender o que o enunciado pede. Não devemos calcular simplesmente o calor de combustão dos compostos pedidos: octano (C_8H_{18}) e hidrogênio (H_2), mas sim os calores de

combustão por átomo de hidrogênio presente nos compostos. Como o octano tem 18 átomos de hidrogênio e o hidrogênio tem 2, devemos calcular as seguintes razões:

$$x = \frac{\Delta H_{C_8H_{18}}}{18}$$

$$y = \frac{\Delta H_{H_2}}{2}$$

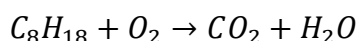
A molécula de octano apresenta a seguinte fórmula estrutural.



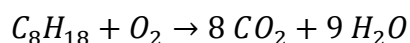
Nela é possível identificar:

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

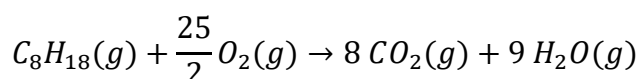
Na combustão da combustão, temos:



Podemos balancear a equação. Como são 8 mols de carbono e 18 mols de hidrogênio nos reagentes, podemos balancear a reação colocando os coeficientes 8 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 CO_2 e da H_2O . Vale lembrar que a molécula CO_2 é formada por duas ligações duplas $\text{C}=\text{O}$ e que a molécula H_2O é formada por duas ligações duplas $\text{H}-\text{O}$.

$$E_{\text{ligação}}^{\text{produtos}} = 8.E_{\text{ligação}}^{\text{CO}_2} + 9.E_{\text{ligação}}^{\text{H}_2\text{O}} = 8.2.E_{\text{C}=\text{O}} + 9.2.E_{\text{O}-\text{H}}$$

$$E_{\text{ligação}}^{\text{produtos}} = 8.2.803 + 9.2.464 = 12848 + 8352 = 21200 \text{ kJ/mol}$$

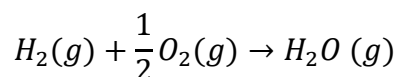
Dessa forma, podemos calcular a variação de entalpia da reação pela diferença entre as energias de ligação entre os reagentes e os produtos.

$$\Delta H_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = E_{\text{ligação}}^{\text{reagentes}} - E_{\text{ligação}}^{\text{produtos}} = 16088 - 21200 = -5112 \text{ kJ/mol}$$

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

$$x = \frac{\Delta H_{\text{C}_8\text{H}_{18}}}{18} = -\frac{5112}{18} = -284 \text{ kJ/mol}$$

Podemos fazer o mesmo para a combustão do hidrogênio, cuja equação correspondente é:



A energia de ligação dos reagentes é igual à soma das energias de ligação do hidrogênio e do oxigênio. Precisamos levar em consideração que o hidrogênio

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

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

A energia de ligação dos produtos

$$E_{\text{ligação}}^{\text{produtos}} = E_{\text{ligação}}^{\text{H}_2\text{O}} = 2.E_{\text{H}-\text{O}} = 2.464 = 928 \text{ kJ/mol}$$

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

30. (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 J/K.mol) é realmente menor que a do peróxido de hidrogênio (89,1 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.

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

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

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 J/K.mol, enquanto que a do tetracloreto de carbono é de 131,8 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 J/K.mol) e metanol (81,6 J/K.mol). Comparação errada.

Gabarito: B

31. (ITA-2012)

A tabela mostra a variação de entalpia de formação nas condições-padrão a 25 °C de algumas substâncias. Calcule a variação da energia interna de formação, em kJ. 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: $R = 0,082 \text{ atm.L}/(\text{mol.K}) = 8,31 \text{ J}/(\text{mol.K})$

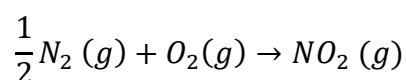
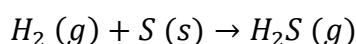
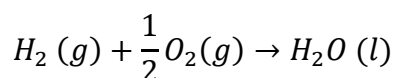
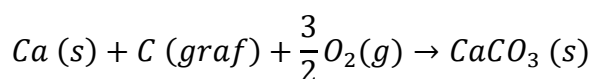
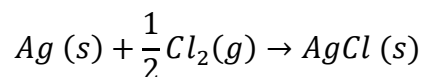
Comentários

A relação entre ΔU e ΔH é dada por:

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

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

Para calcular as variações de número de mols de gás, podemos



Com base nas reações, podemos calcular as variações de número de mols de gás.

$$\Delta n_{AgCl} = 0 - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$$

$$\Delta n_{CaCO_3} = 0 - \frac{3}{2} = -\frac{3}{2}$$

$$\Delta n_{H_2O} = 0 - \frac{3}{2} = -\frac{3}{2}$$

$$\Delta n_{H_2S} = 1 - 1 = 0$$

$$\Delta n_{NO_2} = 1 - \frac{3}{2} = -\frac{1}{2}$$

Para facilitar, vamos calcular o produto RT antecipadamente.

$$RT = 8,31 \cdot (25 + 273) = 8,31 \cdot 298 = 2476 \cong 2,48 \text{ kJ/mol}$$

E, agora, podemos calcular as variações de energia interna pedidas.

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

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

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

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

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

Gabarito: discursiva