



1 Energia Livre

1. Definição de energia livre:

$$G = H - TS$$

2. Energia livre e variação global de entropia.

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{univ}}$$

3. Energia livre e espontaneidade:

$$\Delta G < 0$$

4. Energia livre e temperatura.
5. Energia livre e estado físico.

1.0.1 Habilidades

- a. **Classificar** um processo quanto a sua espontaneidade a partir de sua energia livre.

2 Equilíbrio de Fase

1. Diagramas de fases.
2. Pontos de fusão, ebulição triplo.
3. Inclinação do diagrama de fases:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

4. Propriedades críticas.

2.0.1 Habilidades

- a. **Identificar** os pontos triplos e o ponto crítico no diagrama de fases.
- b. **Identificar** os pontos de fusão e ebulição no diagrama de fases.
- c. **Comparar** densidades a partir do diagrama de fases.

3 Energia Livre de Reação

1. Energia livre e grau de reação.
2. Energia livre padrão de formação.
3. Energia livre a partir da entalpia e entropia de reação:

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

4. Compostos estáveis e compostos lábeis.

3.0.1 Habilidades

- a. **Calcular** a energia livre de reação a partir da entalpia e entropia de reação.
- b. **Determinar** a espontaneidade de uma reação em uma dada temperatura.
- c. **Calcular** a temperatura mínima para que uma reação endotérmica seja espontânea.

4 Energia Livre e Trabalho não Expansivo

1. Trabalho máximo não expansivo:

$$\Delta G = -W_{e, \text{max}}$$

2. Potencial de reação:

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

3. Potencial e temperatura:

$$\Delta E^T = \Delta E^{T_0} + (T - T_0) \left(\frac{\Delta S}{nF} \right)$$

4.0.1 Habilidades

- a. **Calcular** o trabalho máximo não expansivo que pode ser realizado por uma transformação.
- b. **Calcular** o potencial de uma reação em função da energia livre.
- c. **Calcular** a variação do potencial de uma reação com a temperatura.

Nível I

PROBLEMA 4.1

2C01

Considere as proposições:

1. Uma reação química a temperatura e pressão constantes será espontânea se a variação de entropia do sistema for positiva.
2. Uma reação química a temperatura e pressão constantes será espontânea se a variação da energia livre de for negativa.
3. Em um sistema reacional em que a única forma de trabalho observável é o trabalho de expansão, a variação da entalpia é igual à quantidade de calor liberada ou absorvida pela reação, a pressão constante.
4. Para uma substância simples que admite mais de uma forma alotrópica, não há variação de entalpia na conversão de uma forma em outra.

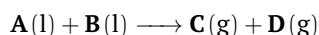
Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

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

PROBLEMA 4.2

2C03

Considere a reação conduzida a pressão e temperatura constantes.



Assinale a alternativa *correta*.

- A** A reação será sempre espontânea, se for endotérmica.
- B** A reação será sempre espontânea, se for exotérmica.
- C** A reação será sempre espontânea, independentemente de ser exotérmica ou endotérmica.
- D** A reação nunca será espontânea, independentemente de ser exotérmica ou endotérmica.
- E** Não há como prever a espontaneidade da reação, mesmo que informações adicionais sobre o calor de reação estejam disponíveis.

PROBLEMA 4.3

2C02

Uma reação química ocorre a pressão e temperatura constantes apresentando pequena variação de energia livre, de valor próximo de zero, variação positiva de entropia e negativa de entalpia.

Assinale a alternativa *correta*.

- A** A reação é espontânea, a temperatura é próxima de $\Delta H/\Delta G$ e ela nunca atinge o equilíbrio.
- B** A reação não é espontânea, a temperatura é próxima de $\Delta H/\Delta S$ e não há variação na composição do meio reacional.
- C** A reação não é espontânea, a temperatura é próxima de $\Delta G/\Delta H$ e há uma pequena variação na composição do meio reacional.
- D** A reação é espontânea, a temperatura é próxima de $\Delta H/\Delta S$ e há variação na composição do meio reacional.
- E** A reação é espontânea, a temperatura é próxima de $\Delta G/\Delta H$ e o equilíbrio é atingido.

PROBLEMA 4.4

2C07

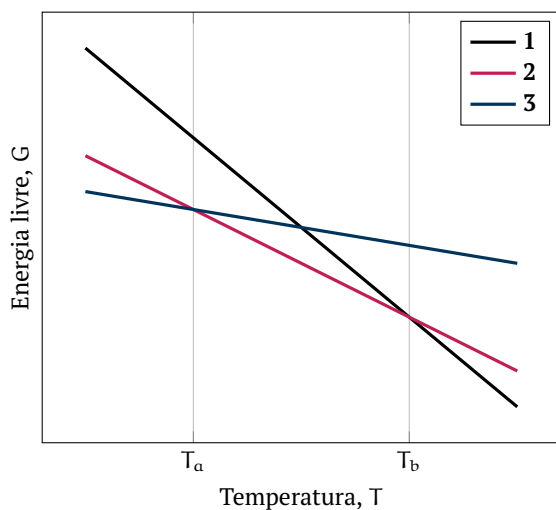
Assinale a alternativa correta a respeito de uma substância que funde a 1700 K sob 1 atm e a 1600 K sob 100 atm.

- A** A fase líquida é mais densa que a fase sólida.
- B** A fase líquida é menos densa que a fase sólida.
- C** A fase líquida possui a mesma densidade que a fase sólida.
- D** A fase líquida é mais densa que a fase sólida sob pressões abaixo de 1 atm.
- E** A fase líquida é mais densa que a fase sólida sob pressões acima de 100 atm.

PROBLEMA 4.5

2C04

Considere a variação da energia livre molar de uma substância pura com a temperatura em seus estados sólido, líquido e gasoso.



1. As três retas são decrescentes, pois a expressão $G = H - TS$ é representada por uma reta com inclinação $-S$.
2. As retas 1, 2 e 3 representam as fases sólida, líquida e gasosa, respectivamente.
3. A temperatura T_a indica o ponto de fusão da substância.
4. Em temperaturas mais altas do que T_b , a fase 1 é a mais estável.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições corretas.

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

PROBLEMA 4.6

2C09

Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia livre de fusão da água a 10°C e 1 atm.

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| A -440 J mol^{-1} | B -220 J mol^{-1} |
| C -110 J mol^{-1} | D 110 J mol^{-1} |
| E 220 J mol^{-1} | |

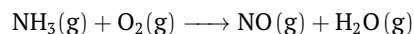
Dados

- $\Delta H_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 6\text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta S_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 22\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$

PROBLEMA 4.7

2C10

Considere a reação de síntese do óxido nítrico:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia livre de síntese de 120 g de óxido nítrico a 25°C e 1 atm.

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| A -320 kJ | B -510 kJ |
| C -630 kJ | D -780 kJ |
| E -960 kJ | |

Dados

- $\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -16,4\text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -229\text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta G_f^\circ(\text{NO}, \text{g}) = 86,6\text{ kJ mol}^{-1}$

PROBLEMA 4.8

2C11

Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia livre de formação do HI a 25°C e 1 atm.

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| A $-1,7\text{ kJ mol}^{-1}$ | B $-1,5\text{ kJ mol}^{-1}$ |
| C $-1,3\text{ kJ mol}^{-1}$ | D $1,5\text{ kJ mol}^{-1}$ |
| E $1,7\text{ kJ mol}^{-1}$ | |

Dados

- $\Delta H_f^\circ(\text{HI}, \text{g}) = -26,5\text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 131\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ(\text{I}_2, \text{s}) = 116\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ(\text{HI}, \text{g}) = 207\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$

PROBLEMA 4.9

2C12

Assinale a alternativa que mais se aproxima da temperatura na qual a redução do óxido de ferro com carbono formando ferro metálico e CO_2 é espontânea.

- | | |
|----------------|----------------|
| A 105 K | B 210 K |
| C 420 K | D 630 K |
| E 840 K | |

Dados

- $\Delta H_f^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = -824 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{C, grafita}) = 5,74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = 87,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = 214 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{Fe, s}) = 27,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

PROBLEMA 4.10

2C13

Assinale a alternativa que mais se aproxima da temperatura na qual a formação do óxido de cálcio pela decomposição do carbonato de cálcio é espontânea.

- | | |
|-----------------|-----------------|
| A 1110 K | B 2210 K |
| C 3310 K | D 4410 K |
| E 5510 K | |

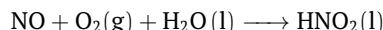
Dados

- $\Delta H_f^\circ (\text{CaCO}_3, \text{s}) = -1210 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta H_f^\circ (\text{CaO, s}) = -635 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{CaCO}_3, \text{s}) = 92,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = 214 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{CaO, s}) = 39,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

PROBLEMA 4.11

2C16

O potencial da reação de síntese do ácido nitroso é de 0,24 V em condições padrão.



Assinale a alternativa que apresenta o valor da energia livre de síntese de um mol de ácido nitroso.

- | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| A $-11,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ | B $-23,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| C $-34,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ | D $-46,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| E $-69,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ | |

PROBLEMA 4.12

2C17

Um carro elétrico com motor de 310 kW possui 95% de eficiência e utiliza aproximadamente 15% de sua potência máxima. A eficiência da célula de hidrogênio que produz energia elétrica é de 75%

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa necessária de hidrogênio para viajar do Rio de Janeiro a São José dos Campos (330 km) a 100 km h^{-1} .

- | | | |
|---------------|---------------|---------------|
| A 1 kg | B 3 kg | C 5 kg |
| D 7 kg | E 9 kg | |

Dados

- $\Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O, l}) = -237 \text{ kJ mol}^{-1}$

PROBLEMA 4.13

2C25

Assinale a alternativa que mais se aproxima da quantidade de glicose que um pássaro de 30 g deve consumir para voar a uma altura de 10 m.

- | | |
|---|---|
| A $1,9 \times 10^{-5} \text{ g}$ | B $1,9 \times 10^{-4} \text{ g}$ |
| C $1,9 \times 10^{-3} \text{ g}$ | D $1,9 \times 10^{-2} \text{ g}$ |
| E $1,9 \times 10^{-1} \text{ g}$ | |

Dados

- $\Delta H_c^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) = -2810 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{H}_2\text{O, l}) = 69,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = 214 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) = 212 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{O}_2, \text{g}) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

PROBLEMA 4.14

2C15

A reação entre sulfato de chumbo e ácido clorídrico tem potencial 0,02 V e absorve 19,9 kJ de energia por mol de sulfato de chumbo a 298 K.



Assinale a alternativa que apresenta o valor da entropia de reação de um mol de sulfato de chumbo.

- | | |
|--|---|
| A $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | B $40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| C $60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | D $80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| E $100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | |

Nível II

PROBLEMA 4.15

2C06

O ponto triplo da água ocorre a 0,01 °C e 610 Pa e o ponto crítico a 647 K e 218 atm.

- Esboce** o diagrama de fases da água pura indicando o ponto triplo, ponto crítico e os pontos de fusão e ebulição a 1 atm.
- Esboce** o diagrama de fases de uma substância que sublima à pressão ambiente, cuja temperatura crítica seja 216,6 K, e cuja fase sólida é mais densa do que a fase líquida.

PROBLEMA 4.16

2C27

Considere as proposições:

- A energia livre de congelamento da água é negativa a 27 °C e 1 atm.
- A transição de fase do enxofre ortorrômbico para monoclínico é espontânea para temperaturas acima de 95 °C, assim, a entalpia e a entropia do enxofre monoclínico são maiores que as do enxofre ortorrômbico
- A mistura de duas amostras de gás sempre apresenta variação de energia livre negativa.
- A complexação em fase aquosa do cátion níquel (II) com amônia formando $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ é mais espontânea complexação que a com $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (en) formando $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

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

PROBLEMA 4.17

2C28

Um elástico é tensionado rapidamente e posto em contato com um termômetro, que indica um aumento de temperatura. Quando o mesmo elástico permanece por um tempo esticado e é rapidamente relaxado, o termômetro indica uma diminuição na temperatura.

- Compare** a entalpia do elástico tensionado e relaxado.
- Compare** a entropia do elástico tensionado e relaxado.

PROBLEMA 4.18

2C14

O oxigênio e o hidrogênio combinam-se, em células de combustível, produzindo água líquida e gerando corrente elétrica. O trabalho elétrico máximo que essas células podem produzir é 237 kJ por mol de hidrogênio.

Determine o ponto de ebulição da água.

Dados

- $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 69,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{H}_2, \text{g}) = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{O}_2, \text{g}) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 189 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

PROBLEMA 4.19

2C26

Em uma célula de um organismo, a energia necessária para a síntese da ureia a partir de amônia e dióxido de carbono é obtida por oxidação da glicose.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da quantidade de ureia formada pela oxidação de 60 nmol L⁻¹ min⁻¹ de glicose.

- | | |
|---|---|
| A 35 nmol L ⁻¹ min ⁻¹ | B 105 nmol L ⁻¹ min ⁻¹ |
| C 315 nmol L ⁻¹ min ⁻¹ | D 630 nmol L ⁻¹ min ⁻¹ |
| E 945 nmol L ⁻¹ min ⁻¹ | |

Dados

- $\Delta G_f^\circ (\text{NH}_3, \text{g}) = -16,4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta G_f^\circ (\text{CO}, \text{s}) = -197 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta G_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta G_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) = -910 \text{ kJ mol}^{-1}$

Assinale a alternativa *correta*.

- A** Grafite e diamante são exemplos de carbono puro, mas não são formas alotrópicas de um mesmo elemento.
- B** Sob altas pressões, o diamante é menos estável que o grafite.
- C** Diamante pode se transformar, de forma espontânea, em grafite.
- D** A conversão do grafite em diamante é exotérmica.
- E** Altas pressões favorecem a formação de grafite.

Dados

- $\rho(\text{C, diamante}) = 4,0 \text{ g cm}^{-3}$
- $\rho(\text{C, grafite}) = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{C, diamante}) = 1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$

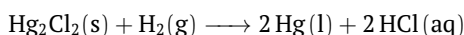
Assinale a alternativa que mais se aproxima do trabalho realizado para a conversão de 1 mol de estanho cinza em estanho branco a 298 K e 10 bar.

- A** $-4,4 \text{ J}$
- B** 0
- C** $4,4 \text{ J}$
- D** $2,2 \text{ J}$
- E** $-3,3 \text{ J}$

Dados

- $\rho(\text{Sn, branco}) = 7,31 \text{ g cm}^{-3}$
- $\rho(\text{Sn, cinza}) = 5,75 \text{ g cm}^{-3}$

Considere uma célula eletroquímica na qual ocorre a reação:



O potencial padrão para essa célula é 0,268 V a 294 K e 0,264 V a 302 K.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação de entropia para essa reação.

- A** $-2,60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- B** $-48,20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- C** $-12,90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- D** $-96,50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- E** $-87,90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Uma pequena célula eletroquímica blindada, formada por eletrodos de alumínio e de níquel, deve operar a temperatura constante de 298 K. Para tanto, recebe uma camisa de refrigeração, isolada do meio externo, contendo 100 g de água. A célula apresenta variação de potencial na razão de $1,5 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$. **Determine** a elevação da temperatura que ocorrerá na água dentro da camisa de refrigeração quando a célula transfere ao exterior, de maneira reversível, uma carga de 1 F.

Dados

- $C_p(\text{H}_2\text{O, l}) = 75,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Nível III

Uma amostra de 1 kg de carbonato de cálcio a 298 K é introduzido em um forno que opera a 101 kPa. O forno é então aquecido até a temperatura T em que ocorrerá a calcinação do carbonato de cálcio. O valor absoluto da variação da energia livre da reação de calcinação à temperatura T é $10,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Considere a variação da entalpia e entropia com a temperatura.

- a. **Determine** a temperatura de calcinação T.
- b. **Determine** a quantidade de calor necessária para a calcinação completa do carbonato.

Dados

- $C_p(\text{CaCO}_3, \text{s}) = 81,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 37,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $C_p(\text{CaO, s}) = 42,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s}) = -1210 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{CaO, s}) = -635 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s}) = 92,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = 214 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ(\text{CaO, s}) = 39,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão necessária para a conversão de grafite em diamante a 300 K. A variação da energia interna com a pressão é desprezível.

- A** $1,3 \times 10^3$ bar **B** $1,3 \times 10^4$ bar
C $1,3 \times 10^5$ bar **D** $1,3 \times 10^6$ bar
E $1,3 \times 10^7$ bar

Dados

- $\rho(\text{C, diamante}) = 4,0 \text{ g cm}^{-3}$
- $\rho(\text{C, grafite}) = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$
- $\Delta G_f^\circ(\text{C, diamante}) = 2,9 \text{ kJ mol}^{-1}$

Determine a temperatura em que o fundo de uma coluna 100 m de mercúrio líquido começa a congelar. A variação da energia interna com a pressão é desprezível.

Dados

- $\rho(\text{Hg, l}) = 13,6 \text{ g cm}^{-3}$
- $\rho(\text{Hg, s}) = 14,2 \text{ g cm}^{-3}$
- $\Delta H_{\text{fus}}^\circ(\text{Hg}) = 2,29 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $T_{\text{fus}}(\text{Hg}) = -38,8^\circ\text{C}$

Gabarito

Nível I

1. **C** 2. **B** 3. **D** 4. **A** 5. **D**
 6. **B** 7. **E** 8. **A** 9. **E** 10. **A**
 11. **B** 12. **D** 13. **B** 14. **D**

Nível II

1. a. Esboço
b. Esboço
 2. **C**
 3. a. A entalpia do elástico tensionado é maior.
b. A entropia do elástico tensionado é menor.
 4. $95,6^\circ\text{C}$
 5. **D**
 6. **C**
 7. **A**
 8. **D**
 9. $10,3 \text{ K}$

Nível III

1. a. 1190 K
b. 2750 kJ
 2. **B**
 3. 235 K