

# Energia Livre

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensí, Coordenação de Química



## 1 Energia Livre

- Definição de energia livre:

$$G = H - TS$$

- Energia livre e variação global de entropia.

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

- Energia livre e espontaneidade:

$$\Delta G < 0$$

- Energia livre e temperatura.

- Energia livre e estado físico.

### 1.1 Habilidades

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

## 2 Equilíbrio de Fase

- Diagramas de fases.
- Pontos de fusão, ebulição triplo.
- Inclinação do diagrama de fases:

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

- Propriedades críticas.

### 2.1 Habilidades

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

## 3 Energia Livre de Reação

- Energia livre e grau de reação.
- Energia livre padrão de formação.
- Energia livre a partir da entalpia e entropia de reação:

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

- Compostos estáveis e compostos lábeis.

### 3.1 Habilidades

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

## 4 Energia Livre e Trabalho não Expansivo

- Trabalho máximo não expansivo:

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

- Potencial de reação:

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

- Potencial e temperatura:

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

### 4.1 Habilidades

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

## Nível I

### PROBLEMA 4.1

2C01

Considere as proposições:

- Uma reação química a temperatura e pressão constantes será espontânea se a variação de entropia do sistema for positiva.
- Uma reação química a temperatura e pressão constantes será espontânea se a variação da energia livre for negativa.
- 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.
- Para uma substância simples que admite mais de uma forma alotrópica, não há variação de entalpia na conversão de uma forma em outra.

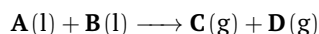
Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- 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

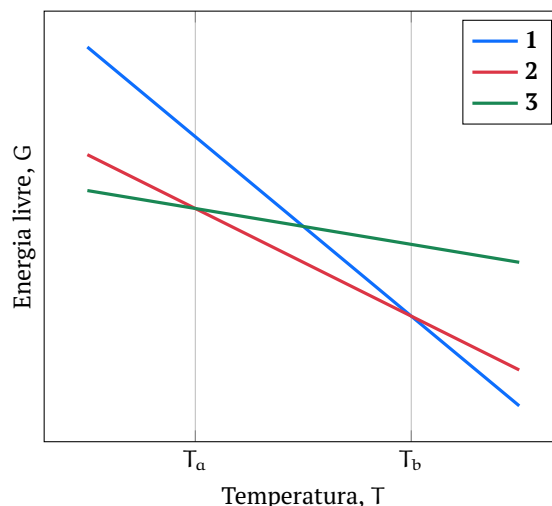
Assinale a alternativa correta a respeito de uma substância que funde a 1700 K sob 1 atm e a 1600 K sob 100 atm.

- 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**  $-440 \text{ J mol}^{-1}$
- B**  $-220 \text{ J mol}^{-1}$
- C**  $-110 \text{ J mol}^{-1}$
- D**  $110 \text{ J mol}^{-1}$
- E**  $220 \text{ J mol}^{-1}$

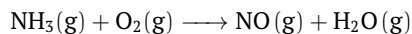
Dados

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

#### 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 kJ mol<sup>-1</sup>
- B** -1,5 kJ mol<sup>-1</sup>
- C** -1,3 kJ mol<sup>-1</sup>
- D** 1,5 kJ mol<sup>-1</sup>
- E** 1,7 kJ mol<sup>-1</sup>

**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<sub>2</sub> é espontânea.

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

**Dados**

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

**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

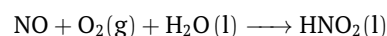
**Dados**

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

**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 kJ mol<sup>-1</sup>
- B** -23,2 kJ mol<sup>-1</sup>
- C** -34,8 kJ mol<sup>-1</sup>
- D** -46,3 kJ mol<sup>-1</sup>
- E** -69,5 kJ mol<sup>-1</sup>

**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  $100 \text{ km h}^{-1}$ .

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

#### Dados

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

#### 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  $1,9 \times 10^{-1} \text{ g}$

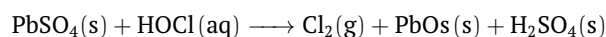
#### Dados

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

#### 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  $0,01^\circ\text{C}$  e 610 Pa e o ponto crítico a 647 K e 218 atm.

- a. **Esboce** o diagrama de fases da água pura indicando o ponto triplo, ponto crítico e os pontos de fusão e ebulição a 1 atm.
- b. **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:

1. A energia livre de congelamento da água é negativa a  $27^\circ\text{C}$  e 1 atm.
2. A transição de fase do enxofre ortorrômbico para monoclinico é espontânea para temperaturas acima de  $95^\circ\text{C}$ , assim, a entalpia e a entropia do enxofre monoclinico são maiores que as do enxofre ortorrômbico
3. A mistura de duas amostras de gás sempre apresenta variação de energia livre negativa.
4. 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.

- a. **Compare** a entalpia do elástico tensionado e relaxado.
- b. **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  $60 \text{ nmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  de glicose.

- A**  $35 \text{ nmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
- B**  $105 \text{ nmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
- C**  $315 \text{ nmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
- D**  $630 \text{ nmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
- E**  $945 \text{ nmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

**Dados**

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

**PROBLEMA 4.20**

2C18

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**

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

**PROBLEMA 4.21**

2C19

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**  $-3,3 \text{ J}$

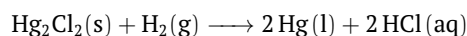
**Dados**

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

**PROBLEMA 4.22**

2C23

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**  $-87,90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

**PROBLEMA 4.23**

2C24

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**

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

**Nível III****PROBLEMA 4.24**

2C22

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.

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

#### Dados

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

#### PROBLEMA 4.25

2C21

**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.

- $1,3 \times 10^3 \text{ bar}$
- $1,3 \times 10^4 \text{ bar}$
- $1,3 \times 10^5 \text{ bar}$
- $1,3 \times 10^6 \text{ bar}$
- $1,3 \times 10^7 \text{ bar}$

#### Dados

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

#### PROBLEMA 4.26

2C20

**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

- C
- B
- D
- A
- D
- B
- E
- A
- E
- A
- B
- D
- B
- D

### Nível II

- Esboço
  - Esboço
- C
- A entalpia do elástico tensionado é maior.
  - A entropia do elástico tensionado é menor.
- $95,6^\circ \text{C}$
- D
- C
- A
- D
- $10,3 \text{ K}$

### Nível III

- $1190 \text{ K}$
  - $2750 \text{ kJ}$
- B
- $235 \text{ K}$