

Aula 00

*Físico-Química p/ Concursos - Curso
Regular*

Autor:
Diego Souza

22 de Dezembro de 2022

Índice

1) Termoquímica - Teoria	3
2) Termoquímica - Questões Comentadas	32
3) Termoquímica - Lista de Questões	59
4) Segunda e Terceira Lei da Termodinâmica - Teoria	75
5) Segunda e Terceira Lei da Termodinâmica - Questões Comentadas	82
6) Segunda e Terceira Lei da Termodinâmica - Lista de Questões	89



TERMOQUÍMICA

Considerações Iniciais

Olá, pessoal, tudo certo?

Vamos estudar hoje a **termodinâmica química** ou **termoquímica**. É um assunto que pode ser cobrado de diversas formas, pois, no campo da química as leis da termodinâmica são estudadas sob o enfoque das reações, a partir da avaliação da entalpia, calor e trabalho envolvidos, recebendo o nome de termoquímica. Já no campo da engenharia, as mesmas leis são estudadas em um contexto de ciclos termodinâmicos, rendimento de máquinas e demonstração de dependência entre variáveis.

Perceba que as diferentes abordagens tratam das mesmas leis, mudando apenas o enfoque. Como o comportamento da banca organizadora não é totalmente previsível, nosso enfoque será objetivo, mas também misto entre a termoquímica e termodinâmica. Utilizaremos a denominação termodinâmica química, na qual abordaremos a termoquímica e alguns aspectos da termodinâmica, sendo o suficiente para acertarmos as questões que possam aparecer em sua prova.

Peço novamente uma atenção especial às resoluções dos exercícios dispostos no decorrer da parte teórica, pois particularidades, macetes e dicas importantes serão apresentadas no decorrer dessas resoluções.

Desejo-lhe uma boa aula e lembre-se de me procurar caso fique com alguma dúvida. Bons estudos!

Instagram: Prof.DiegoSouza
Telegram: t.me/profdiegosouza
YouTube: Prof. Diego Souza

Introdução à termodinâmica química

Importância

A termodinâmica é um ramo da física experimental, pois seus princípios e leis (lei zero; 1ª, 2ª e 3ª leis da termodinâmica) foram propostos a partir de observações experimentais. Usaremos a denominação **termodinâmica química** para o assunto de nossa aula, pois nossa abordagem será um misto entre a termodinâmica (enfoque físico) e a termoquímica (enfoque químico).

Em um primeiro momento, estaremos interessados em mensurar a energia envolvida nas reações químicas, que pode ser medida, por exemplo, por meio do calor produzido. Mais adiante, estaremos interessados em determinar se uma dada reação ocorrerá ou não, assunto chamado de estudo da espontaneidade das reações. Por fim, além de conhecer a energia envolvida e a espontaneidade da reação, estaremos interessados em determinar o sentido de uma reação.



A capacidade energética de diferentes combustíveis, por exemplo, pode ser mensurada por meio da medição da energia produzida nas respectivas reações de combustão. As dietas alimentares são construídas a partir das calorias presentes nos alimentos, que é um tipo de medida de energia. Nesse sentido, estudaremos mais adiante como mensurar a energia de uma dada substância, a partir de suas ligações químicas interatômicas (entre seus átomos). Esses exemplos são apenas para convencê-lo de quão ampla é a aplicação da termodinâmica química.

Vou exigir um pouco mais de sua memorização nesse assunto, pois precisaremos lembrar de alguns conceitos e fórmulas para acertarmos os exercícios. Sem mais delongas, vamos dar início à nossa aula conceituando alguns termos da termodinâmica química.

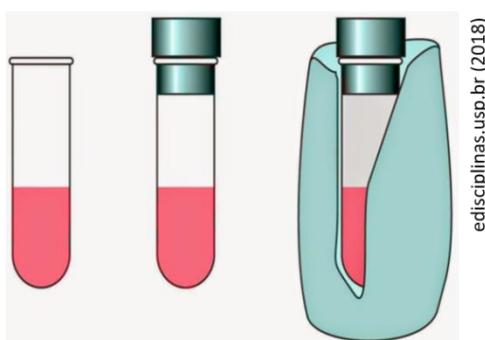
Conceitos iniciais da termodinâmica

A termodinâmica se preocupa basicamente na transformação e transferência de energia de um lugar para outro. Para indicarmos o movimento dessa energia, precisamos de um referencial. Para tanto, podemos dividir o mundo em duas partes: sistema e vizinhança.

Sistema: é a parte do mundo em que estamos interessados. Pode ser, por exemplo, o béquer em que ocorre uma reação ou o cilindro em que está contido um gás comprimido.

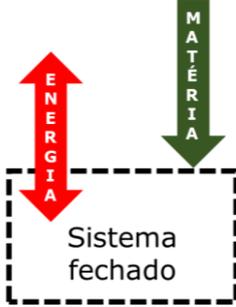
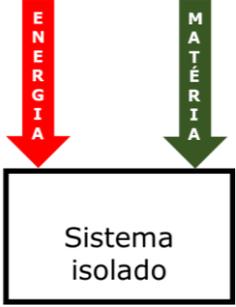
Vizinhança: é tudo que não é o sistema, ou seja, o resto do mundo. É da vizinhança que podemos fazer observações sobre a transferência de energia. Por exemplo, se a vizinhança é aquecida durante uma reação química (o aumento de temperatura pode ser medido por termômetro), então a energia está sendo transferida da reação para vizinhança na forma de calor.

Os sistemas são classificados em **aberto**, **fechado** e **isolado**. Repare nas diferenças entre os três tubos de ensaio abaixo e, antes de qualquer explicação, tente classificar os três sistemas.



Talvez você tenha acertado, pois é meio intuitivo pensar que o desenho da esquerda é um sistema aberto, o do meio, sistema fechado e o da direita, sistema isolado. Agora precisamos entendê-los em termos de transferência de energia e matéria. Observe a representação abaixo e os exemplos e, em seguida, a associe com os conceitos que seguem.



<p>Classes de sistemas</p>			
<p>Exemplos:</p>			

Sistema aberto: aquele que pode trocar (doar ou receber) energia e matéria com a vizinhança. No desenho acima, o tubo aberto pode trocar matéria e energia com a vizinhança. Por exemplo, a água contida em um copo assimila gás carbônico oriundo da atmosfera.

Sistema fechado: aquele que pode trocar apenas energia com a vizinhança, pois sua massa é constante. Se aquecermos o tubo fechado do desenho acima, parte do seu líquido poderá evaporar, mas mesmo assim, o vapor produzido não será perdido para atmosfera, pois a vedação da tampa impedirá. Nesse exemplo, ocorreria um aumento da pressão interna do sistema devido a formação do gás durante a evaporação. Em termos de energia, o mesmo tubo pode ser aquecido ou resfriado. Um exemplo desse tipo de sistema é a garrafa de refrigerante, que pode trocar energia com a vizinhança, mas sua massa é mantida fixa.

Sistema isolado: aquele que não pode trocar energia e matéria. No tubo da direita do desenho acima há paredes isolantes térmicas que impedem a troca de energia. Na prática, não existe um sistema perfeitamente isolado, pois até os melhores isolantes permitem alguma transferência de energia. O típico exemplo que se aproxima de um sistema isolado é a garrafa térmica contendo café quente.

Para aprofundarmos o entendimento sobre as interações entre o sistema e a vizinhança, precisamos conhecer os conceitos de trabalho, energia interna e calor.

Trabalho: é a ação contra uma força. O trabalho pode ser observado em diferentes situações. Por exemplo, um gás realiza trabalho quando expande e empurra um pistão ou um êmbolo contra a força da gravidade. A pilha realiza trabalho ao produzir ("empurrar") uma corrente elétrica (movimento de elétrons) por um circuito. Realizamos trabalho ao levantar um objeto do chão porque estamos agindo contra a força da gravidade. Podemos calcular da seguinte maneira:

$$\text{Trabalho} = \text{força} \cdot \text{distância}$$

Lembre-se de que força (F) pode ser calculada como segue:



$$F = m \cdot a$$

em que m é a massa e a é aceleração. No caso de um objeto sendo erguido do chão, temos a força peso que depende da aceleração da gravidade.

$$Peso = m \cdot g$$

A unidade de energia e também de trabalho é o *joule* (J).

$$1\text{J} = 1\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

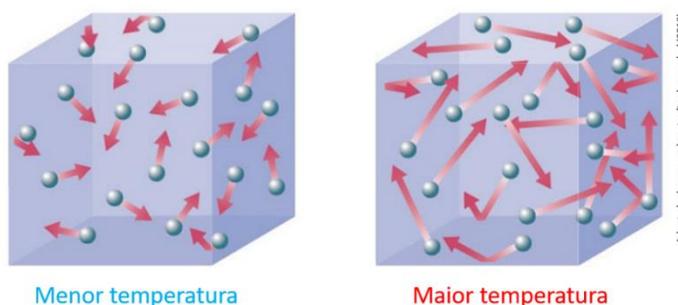
Energia interna: é a quantidade total de trabalho que um sistema pode realizar. Um gás comprimido possui uma elevada energia interna, pois pode empurrar um pistão, enquanto um gás não comprimido não possui tal capacidade, apresentando menor energia interna. Do mesmo modo, uma mola comprimida e uma bateria carregada possui maior energia interna respectivamente que uma mola não comprimida e uma bateria descarregada. Desse raciocínio, decorre que podemos calcular a variação da energia interna por meio do trabalho por ele realizado (w).

$$\Delta U = w$$

Podemos agora reescrever a definição de **trabalho** como sendo a **variação da energia interna de um sistema durante a movimentação de um peso por uma certa distância**. Ambas definições são corretas e complementares no entendimento de trabalho.

O estudo consistente da termodinâmica química passa por uma boa compreensão do que é a **temperatura**. Sim! Essa mesmo que medimos com os termômetros.

Temperatura é uma grandeza física que mede o grau médio de agitação das partículas de um corpo. Sua mensuração é feita a partir do termômetro.



Observe que, quanto maior a agitação das moléculas (velocidade média ou energia cinética), maior é a temperatura. A adição de energia térmica (aquecimento) provoca o distanciamento das moléculas, aumentando sua agitação. Assim, temos que a energia térmica adicionada foi transformada em energia cinética. Desta forma, as moléculas ganham maior velocidade e o número de colisões entre elas aumentam,

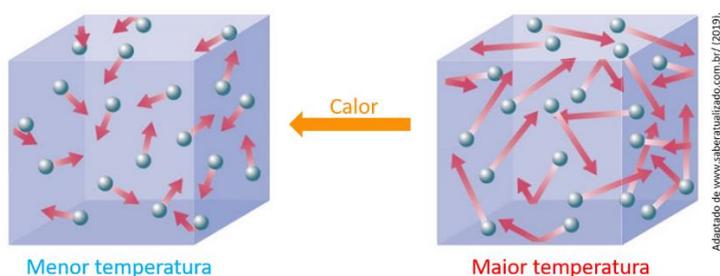


bem como o choque delas com as paredes do recipiente [no caso do estado gasoso], provocando o aumento na temperatura.

Agora vamos inverter o raciocínio: se retirarmos a energia de um corpo (colocando em um refrigerador, por exemplo), a energia cinética das partículas diminui e as colisões também. Assim, as moléculas passam a ficar mais lentas e próximas, resultando na diminuição da temperatura. A depender do resfriamento, as moléculas podem solidificar, estado da matéria em que a liberdade e energia cinética das moléculas é muito limitada.

Até agora, falamos em vários momentos sobre adicionar ou retirar energia. Você concorda que para a energia sair de um corpo e chegar no outro ela deve transitar entre eles, certo? E é essa definição que veremos no conceito a seguir:

Calor é a energia térmica em trânsito de um corpo para o outro (ou de um corpo para sua vizinhança), decorrente da diferença de temperatura entre esses. Podemos entender também que o calor é um fluxo de energia térmica, que sai do corpo com maior temperatura (maior energia) para o menos quente (menor energia), conforme ilustrado abaixo. Esse fluxo de energia ocorre até que ambos os corpos passem a apresentar a mesma temperatura.



Note que o fluxo do calor parte do corpo de maior temperatura para o de menor.

Tomemos como exemplo um pedaço de gelo fora do freezer. Sua temperatura é inferior à da vizinhança e, por isso, há transferência de energia da vizinhança para o gelo na forma de calor. Ou seja, a vizinhança será resfriada, pois parte de sua energia será transferida para o gelo.

A natureza sempre procura resgatar o equilíbrio e isso também acontece aqui, desta forma, haverá transferência de calor entre dois corpos até que haja o **equilíbrio térmico** entre eles, isto é, até que os corpos estejam com temperaturas iguais.



Temperatura x Calor

Observe que enquanto a temperatura trata de uma grandeza que mede a agitação das partículas, o calor é o nome dado a energia térmica que transita entre dois corpos. É muito importante que esteja bem claro para você que se trata de dois conceitos diferentes para não cair em peguinhas conceituais.

Atualmente se utiliza *joules* para medir o calor, mas a unidade *caloria* também pode ser encontrada, desempenhando a mesma função. 1 cal corresponde a energia necessária para elevar, em 1°C, 1g de água pura. Caso necessário, utilize a relação abaixo para converter unidades.

$$1\text{cal} = 4,184\text{J}$$

Para descrever um sistema termodinâmico, utilizamos um conjunto das chamadas **variáveis de estado ou funções de estado**. Elas recebem esse nome porque não dependem do caminho que o sistema percorreu, apenas do seu estado atual. Tomemos como exemplo um cubo de ferro, o qual possui uma dada energia interna inicial (U_i) a 25°C, sendo aquecido a 50°C e, em seguida, sendo resfriado a 25°C, passando a apresentar energia interna final (U_f). Nesse caso, os graus de agitação das moléculas são iguais no início e no final e, portanto, $U_i = U_f$. Desta forma, a energia interna é uma função de estado, pois independe do aquecimento e resfriamento.

Em outra situação, realiza-se um trabalho 10 kJ para movimentar o mesmo cubo para a direita e, em seguida, realiza-se um novo trabalho 10 kJ para retorná-lo à sua posição inicial. Nesse caso, o trabalho total realizado foi de 20kJ. Perceba que a quantidade de trabalho depende do caminho percorrido, não sendo, portanto, uma função de estado. Para sua prova, você precisa saber quais as principais funções de estado em termodinâmica.

Funções de estado: energia interna (U), entropia (S), entalpia (H), pressão (P), temperatura (T), massa (m), quantidade de matéria (n) e volume (V).

Não são funções de estado: calor (q) e trabalho (w).

É possível medir a variação da energia interna de um sistema que saiu de um ponto e chegou a outro ponto diferente. Portanto, como outra diferença prática, temos que é possível medir a variação para as funções de estado, por exemplo: ΔU , ΔS e ΔH . Por outro lado, não é possível medir variação para calor e trabalho.



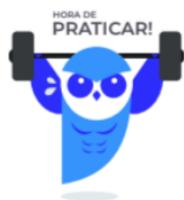
Primeira lei da termodinâmica

Vimos que um sistema pode modificar sua energia interna por meio da realização de trabalho (w) (por ele ou sobre ele) e também por resfriamento ou aquecimento, os quais consistem em transferência de energia na forma de calor (q). Decorre desse raciocínio a equação da **1ª lei da termodinâmica**, abaixo, também conhecida como o **princípio da conservação de energia**.

$$\Delta U = q + w$$

Uma possível leitura para a equação acima: a variação da energia interna de um sistema é a soma entre o calor recebido ou transferido por ele e o trabalho realizado ou sofrido pelo mesmo. **Da fórmula acima, temos que a energia interna de um sistema isolado será constante.**

Por convenção, vamos adotar $q > 0$ (positivo), quando o sistema for aquecido (energia recebida pelo sistema) e $q < 0$ (negativo) quando o sistema for resfriado (energia perdida pelo sistema para as vizinhanças). Além disso, vamos adotar $w > 0$ (positivo), quando for realizado trabalho sobre o sistema, a exemplo de uma compressão (redução do seu volume), e $w < 0$ (negativo) quando o sistema realizar trabalho sobre a vizinhança, por exemplo, uma expansão.



(IDECAN - Químico - Município de Vilhena/RO) Sobre a primeira lei da termodinâmica, analise.

I. Segundo a Primeira Lei da Termodinâmica, a energia interna de um sistema é constante. A equação que expressa a variação da energia interna do sistema, também conhecida como primeira lei da termodinâmica, é $\Delta U = q + w$.

II. Um sistema com paredes adiabáticas é um sistema onde não existe, nem liberação de calor para o meio externo, nem absorção de calor para o meio interno.

III. Em uma reação ocorrendo num sistema adiabático, a variação da energia envolvida só poderá se manifestar na forma de trabalho, pois $q = 0$ e $\Delta U = w$.

IV. Por outro lado, quando a reação forma um gás e ocorre num sistema não-adiabático (diatérmico), com paredes rígidas que impedem a realização de trabalho de expansão do gás, e também nenhum outro tipo de trabalho, a variação de energia interna só se manifesta na forma de calor, pois $w = 0$ e $\Delta U = q$.

Estão corretas apenas as afirmativas

- a) II e III.
- b) II e IV.
- c) III e IV.



- d) I, II e III.
e) II, III e IV.

Comentários:

Afirmativa I: a Primeira Lei da Termodinâmica também conhecida como o princípio da conservação de energia não diz que a energia interna de um sistema é constante, mas sim que a variação de sua energia interna corresponde à soma entre o calor recebido ou transferido por ele e o trabalho realizado ou sofrido pelo mesmo. O que podemos afirmar é que **energia interna de um sistema isolado será constante**. Entretanto, a afirmativa não menciona que o sistema é isolado. Portanto, afirmativa incorreta.

Afirmativas II e III: afirmativas corretas. Estudamos que em um sistema adiabático não há troca de calor com as vizinhanças ($q = 0$) e, portanto, $\Delta U = w$.

Afirmativa IV: pelo enunciado da primeira Lei da Termodinâmica $\Delta U = q + w$, caso um sistema não realize trabalho, toda variação de energia interna será devido a troca de energia na forma de calor, ou seja, $\Delta U = q$. Portanto, afirmativa correta.

Resposta: letra E

Medindo o calor

Agora precisamos medir a variação da energia interna (ΔU) associada ao calor. Podemos definir uma propriedade do sistema chamada **capacidade calorífica (C)** como sendo a relação entre calor (q) e a variação de temperatura (ΔT), como segue:

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

Utilizando a equação da 1ª lei da termodinâmica, podemos reescrever a equação de C, como segue:

$$C = \frac{\Delta U - w}{\Delta T}$$

C é uma propriedade extensiva, pois depende da massa do objeto ou do sistema. Por exemplo, caso um cubo de um dado material pesando 10g apresente $C=100 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$, então serão necessários 100kJ de energia na forma de calor para aquecer o objeto em 1K ou 1°C.

Dividindo C pela massa (m) ou pelo número de mols (n), obtemos duas propriedades intensivas (capacidade calorífica específica e capacidade calorífica molar), ou seja, que não dependem da massa, como demonstrado abaixo. Isolando o calor (q), obtemos uma fórmula para calculá-lo a partir da massa do objeto, sua capacidade calorífica específica (C_s) ou molar (C_m) e a variação de temperatura por ele experimentada.



Capacidade calorífica específica (C_s):

$$C_s = \frac{C}{m}$$

$$C_s = \frac{q}{m \cdot \Delta T} \rightarrow q = m \cdot C_s \cdot \Delta T$$

Obs.: mnemônico da última fórmula "QueMaCete"

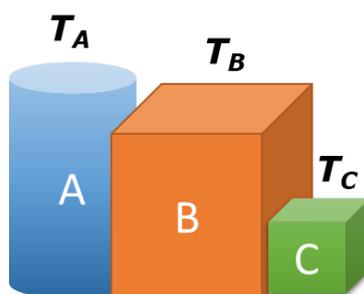
Capacidade calorífica molar (C_m):

$$C_m = \frac{C}{n}$$

$$C_m = \frac{q}{n \cdot \Delta T} \rightarrow q = n \cdot C_m \cdot \Delta T$$

No exemplo anterior, dividindo $C, 100 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$, por $m, 100\text{g}$, obtemos $C_s = 1\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. Ou seja, será necessário 1kJ para elevar a temperatura de 1g do material em 1K . Perceba que a capacidade calorífica específica não depende da massa do objeto.

Aproveite o momento para explicar a chamada Lei zero da termodinâmica. Observe o desenho abaixo e a relacione com a discussão a seguir.



A **Lei zero da termodinâmica (princípio zero da termodinâmica)** diz que se o corpo A está em equilíbrio térmico com o corpo B ($T_A = T_B$) e se o corpo C está em equilíbrio térmico com B ($T_C = T_B$), então A e C também estarão em equilíbrio térmico entre si ($T_A = T_C = T_B$). Caso dois objetos estejam em contato e a temperatura de um seja superior ao do outro, então o objeto de maior temperatura (mais "quente") transferirá energia para o outro na forma de calor até que as temperaturas de ambos sejam iguais. Portanto, o calor perdido por um objeto é igual ao recebido pelo outro.



$$q_1 = q_2$$

$$m_1 \cdot C_{s1} \cdot \Delta T_1 = m_2 \cdot C_{s2} \cdot \Delta T_2$$

Relembre abaixo as fórmulas para conversão de temperaturas entre as escalas **Celcius (T_C)**, **Fahrenheit (T_F)** e **Kelvin (T_K)**. Lembra que em valores de temperatura na escala Kelvin não se utiliza o símbolo grau ($^\circ$) por se tratar de uma escala absoluta. Isso significa as moléculas não possuem grau de agitação (energia cinética) em temperatura oK (ZERO ABSOLUTO).

Kelvin e Celsius	Celsius e Fahrenheit
$T_K = T_C + 273$	$\frac{T_C}{5} = \frac{T_F - 32}{9}$



(CONSULPLAN - Químico - MAPA - 2014) "Se dois corpos estiverem em equilíbrio térmico com um terceiro, estarão em equilíbrio térmico entre si." Tal afirmativa está contida na

- a) Lei Zero da Termodinâmica.
- b) Terceira Lei da Termodinâmica.
- c) Primeira Lei da Termodinâmica.
- d) Segunda Lei da Termodinâmica.

Comentários:

Estudamos que a **Lei zero da termodinâmica** diz que se A está em equilíbrio térmico com B ($T_A=T_B$) e se C está em equilíbrio térmico com B ($T_C=T_B$), então A e C também estarão em equilíbrio térmico entre si ($T_A=T_C=T_B$).

Resposta: letra A

(CESGRANRIO - Téc. de Laboratório Jr. – PETROQUÍMICA SUAPE - 2011) Em um experimento realizado em um calorímetro, à pressão atmosférica constante, a dissolução total de 2,00 g de hidróxido de sódio em 100,0 mL de água provocou um aumento de temperatura igual a 5,2 $^\circ\text{C}$. Considerando-se desprezível a capacidade térmica do calorímetro, que o calor específico da solução aquosa é igual a 4,2 J/g $^\circ\text{C}$, que a densidade da água é 1,0 g/mL e que a massa molar do NaOH é 40 g/mol, o calor de solubilização do NaOH na água, em kJ/mol, é, aproximadamente,

- a) 22,2



- b) 44,5
- c) 60,2
- d) 82,6
- e) 120

Comentários:

Quando for dito no enunciado que a capacidade térmica do calorímetro é desprezível, devemos considerar que nenhum calor será absorvido por ele. Com isso, temos que todo o calor gerado na dissolução (q_1) será igual ao calor absorvido pela solução aquosa (q_2). Aplicando a fórmula da capacidade calorífica específica, temos (note que a massa total é 102g: 100g de água + 2g de NaOH):

$$q_1 = q_2$$

$$q_1 = m_2 \cdot C_{s2} \cdot \Delta T_2$$

$$q_1 = 102\text{g} \cdot 4,2 \frac{\text{J}}{\text{g}^\circ\text{C}} \cdot 5,2^\circ\text{C}$$

$$q_1 = 2227,68 \text{ J} = 2,228 \text{ kJ}$$

Sabendo que esse calor foi gerado pela dissolução de apenas 2g de NaOH e que a massa molar do NaOH é 40 g/mol, podemos estruturar a regra de três abaixo para encontrar o calor gerado da dissolução de 1 mol de NaOH (q_m).

$$\begin{array}{l} 2\text{g de NaOH} \quad \text{-----} \quad 2,228 \text{ kJ} \\ 40\text{g}(=1\text{mol}) \text{ de NaOH} \quad \text{-----} \quad q_m \\ q_m = 44,56 \text{ kJ} \end{array}$$

Portanto, a dissolução de 1 mol de NaOH produzirá 44,56 kJ de calor.

Resposta: letra B

Entalpia

Grande parte das mudanças termodinâmicas de interesse da química ocorrem à pressão constante. Por exemplo, uma reação que ocorre em um béquer está submetida a uma pressão constante (pressão atmosférica). Nesse sentido, foi definida uma nova **função de estado** chamada **entalpia (H)** que por definição é a energia interna acrescida do produto pressão volume, conforme demonstrado na equação abaixo. Essa função nos permite retirar informações sobre o calor fornecido ou absorvido pelo sistema, bem como sobre a variação de sua energia interna, à pressão constante. Em suma, a entalpia é uma função que simplifica a coleta de informação sobre a energia envolvida em uma reação química e por isso é muito útil no dia a dia dos experimentos químicos.

$$H = U + P \cdot V$$



Se não quisermos conhecer o valor absoluto de entalpia e sim a variação da entalpia (ΔH), então podemos simplificar ainda mais, como segue (**Lembre-se que estamos considerando a pressão constante**):

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

$$\Delta H = q + w + P \cdot \Delta V$$

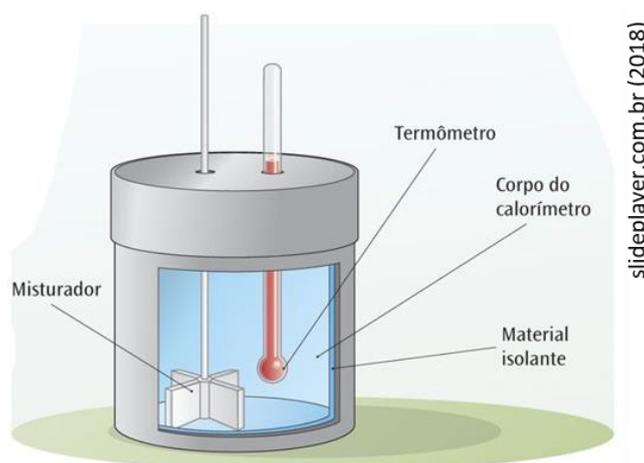
$$\Delta H = q - \cancel{P \cdot \Delta V} + \cancel{P \cdot \Delta V}$$

$$\Delta H = q$$

Ou seja, **contra uma pressão constante, a variação da entalpia é o próprio calor desprendido ou absorvido pela reação**, o qual, conforme vimos no bloco anterior, pode ser calculado pela variação da temperatura (ΔT). ΔT associada a uma reação é facilmente medida por meio da utilização de um **calorímetro** e um termômetro. Abro um parêntese em nossa discussão sobre a entalpia para explicar rapidamente sobre sistemas adiabáticos e o calorímetro.

Sistema adiabático: é um sistema que não troca calor ($q = 0$). Ou seja, está isolado termicamente, por uma fronteira isolante, das vizinhanças. Não confunda! Pois em uma transformação adiabática pode haver variação térmica (ΔT) internamente ao sistema, o que não ocorre é a transferência de energia na forma de calor para vizinhança. Nesse tipo de sistema $\Delta U = w$, já que $q = 0$.

Calorímetro (ilustrado na figura a seguir): é um instrumento laboratorial utilizado em medições de variação de temperatura em transformações (reações) termodinâmicas. Suas paredes são isolantes térmicos e, por isso, reações que ocorrem em seu interior podem ser consideradas um sistema adiabático.



Retomando nossa discussão sobre entalpia, podemos sintetizar que:

Varição de Entalpia (ΔH): é a variação de energia envolvida em uma reação química ou uma transformação física que ocorre a pressão constante. Lembre-se de que qualquer variação (representado por Δ) será a diferença entre o ponto final e o ponto inicial ou de partida (sempre!).



$$\Delta H = H(\text{final}) - H(\text{inicial})$$

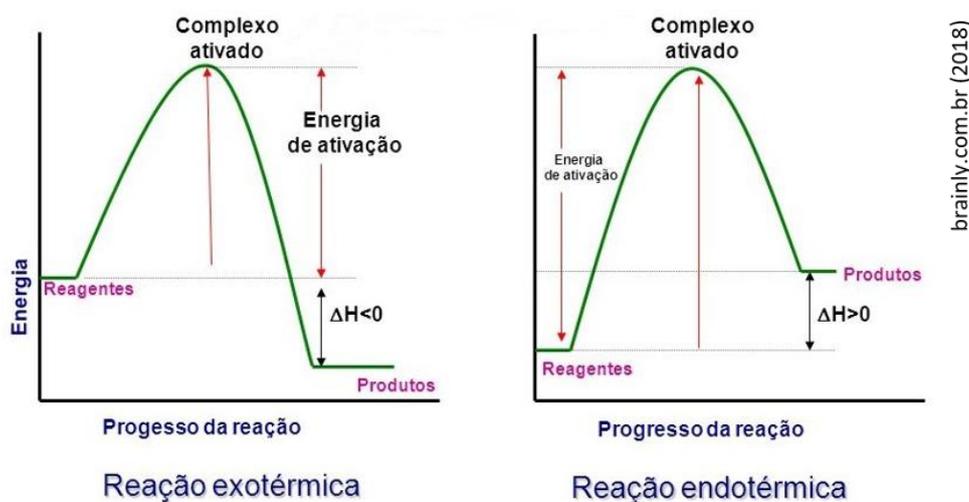
Por isso, para uma reação química, podemos escrever:

$$\Delta H = H(\text{produtos}) - H(\text{reagentes});$$

Varição de entalpia padrão (ΔH°): é a **variação de entalpia** quando os reagentes e produtos se encontram nos seus estados padrão;

Reação exotérmica: aquela em que $\Delta H < 0$. Quando realizamos a combustão da gasolina ou dissolvemos ácido sulfúrico em água, o meio reacional e as vizinhanças esquentam, ou seja, a reação **libera energia** (reação exotérmica) e, portanto, $\Delta H < 0$. Em uma reação exotérmica, **os produtos apresentam menor energia que os reagentes**. Fique atento aos patamares de energia dos reagentes e produtos no gráfico abaixo.

Reação endotérmica: aquela em que $\Delta H > 0$. Existem reações que absorvem energia, resfriando a vizinhança, denominadas reações endotérmicas, que apresentam $\Delta H > 0$. Em uma reação endotérmica, **os produtos apresentam maior energia que os reagentes** (vide gráficos abaixo).



Embora estejam representados na figura os termos complexo ativado (espécie de transição entre reagentes e produtos) e energia de ativação (barreira energética a ser vencida para que a reação aconteça), deixaremos a discussão mais detalhada sobre eles para a nossa aula sobre cinética química.

Entalpia associada a mudança de fase

Podemos medir também a variação de entalpia em transformações físicas, a exemplo das mudanças de fase. De início, precisamos ter uma ideia qualitativa do que acontece durante a mudança de fase para uma substância pura. Antes, porém, relembre as terminologias das mudanças de fase:

Mudança de estado	Fenômeno termodinâmico
Sólido → líquido	Fusão
Líquido → sólido	Solidificação
Líquido → gasoso	Vaporização



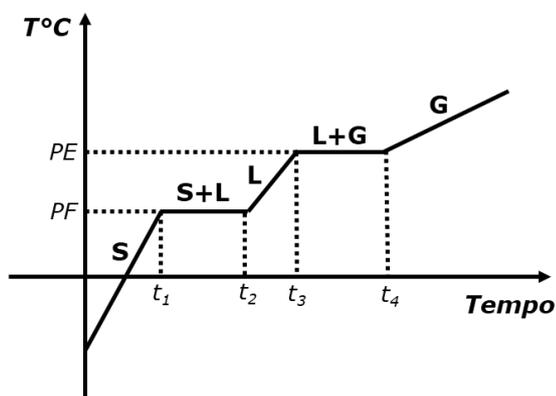
Gasoso → líquido	Condensação
Sólido → gasoso (sem passar pelo estado líquido)	Sublimação

Na tabela abaixo, faça uma abordagem qualitativa do que acontece a nível microscópico durante a curva de aquecimento de uma substância pura, a qual está ilustrada na figura logo a seguir.

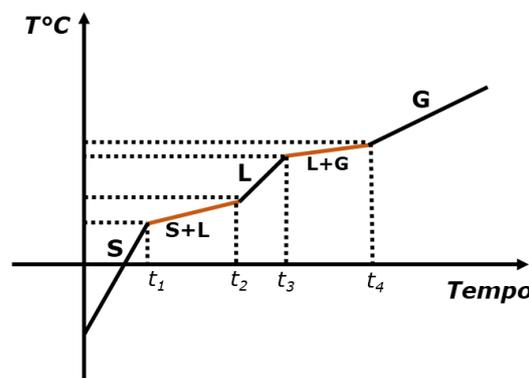
Sistema	Interpretação qualitativa do sistema
S	No estado sólido, as moléculas de uma substância pura estão muito próximas umas das outras e possuem pouca liberdade de movimento. À medida que é fornecida energia na forma de calor para o sólido, sua energia interna aumenta, as moléculas, embora ainda muito próximas, começam a se movimentar em torno de um ponto com maior frequência e a temperatura da substância aumenta linearmente com o calor fornecido.
S+L	Quando a substância atinge a temperatura do seu ponto de fusão (PF) , que é igual ao ponto de congelamento, as moléculas já adquiriram toda energia necessária para se afastarem, destruindo o retículo sólido. Durante a fusão, toda energia fornecida será utilizada para afastar as moléculas e por isso a temperatura será mantida constante.
L	Após todo derretimento (fusão), caso mantenhamos o fornecimento de energia na forma de calor, as moléculas da substância, agora no estado líquido, passarão a se movimentar mais rapidamente e a temperatura voltará a subir até que seja atingido o ponto de ebulição (PE) , que é igual ao de condensação. Durante o aquecimento do líquido, embora as moléculas apresentem um elevado grau de movimento, elas ainda possuem uma certa atração eletrostática o que as mantém a uma distância média que garante a constituição do líquido.
L+G	No ponto de vaporização, a energia interna do sistema é tão alta que as moléculas possuem energia suficiente para escapar uma das outras, ou seja, vencer a atração entre elas. Nessa mudança de fase, assim como na outra, toda energia é utilizada para a vaporização das moléculas e, por isso, a temperatura é mantida constante.
G	Por fim, após toda vaporização, as moléculas gasosas aumentam sua energia cinética e a temperatura da substância volta a subir à medida que mais energia é fornecida.

em que S=sólido, L=líquido e G=gasoso.

4 curvas de aquecimento que você deve conhecer

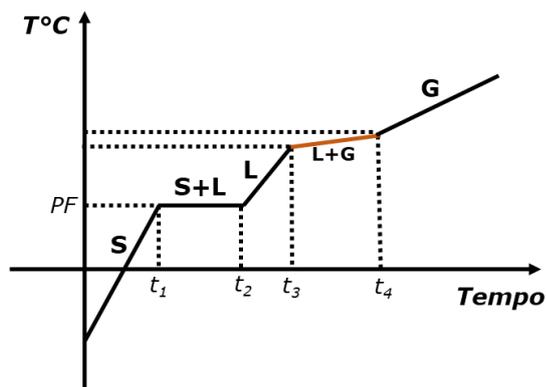


Substância pura. Temperatura constante durante as mudanças de fase com PF e PE definidos.

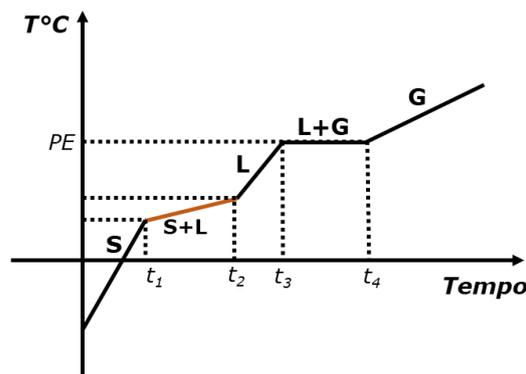


Mistura. Temperatura variável durante as mudanças de fase sem PF e PE definidos.





Mistura eutética. Um tipo de mistura de substâncias especial, pois se comporta como substância pura no PF, possuindo, portanto, PF definido. Ex: liga metálica de estanho e chumbo (solda); liga metálica entre cobre e estanho (bronze).



Mistura azeotrópica. Um tipo de mistura de substância especial, pois se comporta como substância pura no PE, possuindo, portanto, PE definido. Ex: etanol e água; acetona e metanol.

Quanto mais inclinado for determinada rampa de aquecimento, menor será a capacidade calorífica (C) da substância naquele estado, pois significa que menor a quantidade de calor exigida para a mesma variação de temperatura.

Sendo entalpia uma função de estado, ou seja, independente do caminho, podemos calcular a variação de entalpia de fusão, por exemplo, subtraindo, da entalpia do líquido, a entalpia do sólido, que obviamente será um valor positivo, pois a energia interna do líquido é maior que a do sólido.

Entalpia de fusão:

$$\Delta H_{\text{fusão}} = H_{\text{líquido}} - H_{\text{sólido}}$$

Seguindo o mesmo raciocínio, podemos calcular a entalpia de vaporização ou ebulição e, em seguida, somá-la com a entalpia de fusão para encontrar a entalpia de sublimação.

Entalpia de ebulição:

$$\Delta H_{\text{ebulição}} = H_{\text{gás}} - H_{\text{líquido}}$$

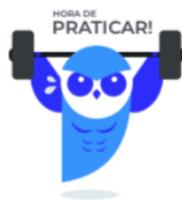
Entalpia de sublimação:

$$\Delta H_{\text{sublimação}} = \Delta H_{\text{fusão}} + \Delta H_{\text{ebulição}}$$

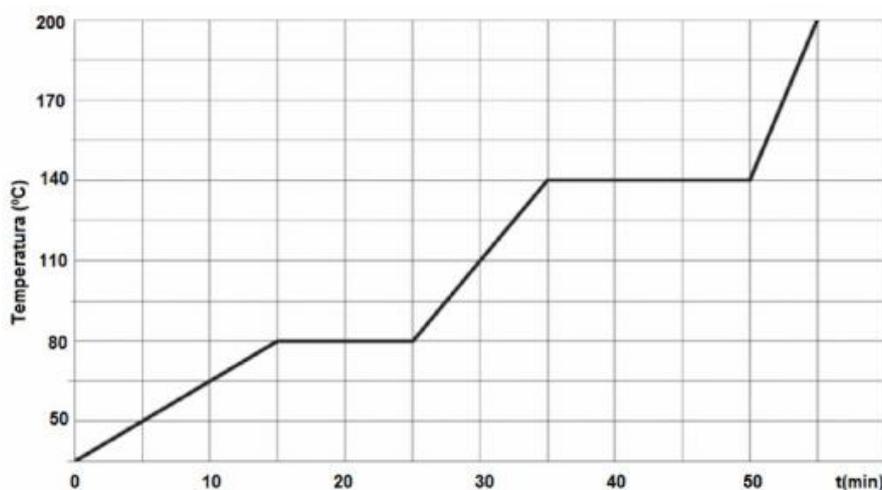
Decorre de a entalpia ser função de estado, o fato de que a entalpia requerida para se fazer o caminho inverso possua o mesmo módulo, mas com sinal oposto do caminho oposto, conforme exemplificado abaixo:

$$\Delta H_{\text{fusão}} = -\Delta H_{\text{solidificação}}$$





(AOCP - Perito Criminal/Químico - ITEP - 2018) Um quarto de quilograma de uma amostra de matéria desconhecida, inicialmente no estado sólido a 35°C , é aquecido à taxa de 150 calorias por minuto, e a variação de temperatura foi acompanhada conforme apresentado no gráfico da figura a seguir:



Assinale a alternativa correta.

- a) As temperaturas de fusão e ebulição são iguais a 140°C e 80°C , respectivamente.
- b) As temperaturas de condensação e solidificação são iguais a 80°C e 140°C .
- c) Trata-se de uma mistura eutética.
- d) Trata-se de uma mistura azeotrópica.
- e) Trata-se de uma substância pura.

Comentários:

Conforme estudamos, apenas uma substância pura apresenta curva de aquecimento com temperaturas constantes nas mudanças de fase (letra E). Caso partimos do sólido, passando pelo líquido, até chegarmos no estado gasoso, esses patamares de temperatura constante são conhecidos como ponto de fusão (PF) e ponto de ebulição (PE), que no gráfico acima, correspondem respectivamente às temperaturas 80°C e 140°C .

Resposta: letra E

(CESUPA - 2018) Uma solução foi preparada misturando-se 100 mL de uma solução aquosa $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH com 100 mL de uma solução aquosa $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ de CH_3COOH . No processo de mistura, a temperatura aumentou de 30°C para 32°C . Considerando a densidade da mistura igual a $1,0 \text{ g cm}^{-3}$, o calor liberado no processo é igual a,



Dados: Calor específico da mistura: $c = 0,96 \text{ cal g}^{-1} \text{ grau}^{-1}$

$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$

- A) 16,0 kJ
- B) 8,0 kJ
- C) 4,8 kJ
- D) 1,6 kJ

Comentários:

A massa teremos que calcular. O volume final da mistura entre as duas soluções é 200 mL. De acordo com o enunciado, a densidade da mistura é 1 g/cm^3 o que equivale a 1 g/mL . Sendo assim, 200 mL pesará 200 g. Substituindo os valores na equação temos:

$$q = m \cdot C_s \cdot \Delta T$$
$$q = 200 \times 0,96 \times (32 - 30)$$
$$q = 384 \text{ cal}$$

Note que as alternativas apresentam valores em kJ e, por isso, teremos que transformar de calorias para Joules.

$$1 \text{ cal} \text{ ----- } 4,18 \text{ J}$$

$$384 \text{ cal} \text{ ----- } Y$$

$$Y = 1605,12 \text{ J ou } 1,60 \text{ kJ}$$

Resposta: letra D

Outras entalpias, mas não menos importantes

Devido as similaridades em seu entendimento e para ser mais objetivo, resolvi agrupar em único tópico a explicação sobre outros tipos de entalpias muito importantes para sua prova: entalpia de reação, entalpia de formação e entalpia de ligação.

Conforme demonstrado anteriormente nos gráficos das reações endotérmica e exotérmica, **o ΔH padrão de reação** pode ser obtido pela diferença entre entalpia dos produtos e a, dos reagentes, conforme demonstrado na equação abaixo. **Em um raciocínio mais geral e sempre aplicável, o ΔH pode ser obtido subtraindo, da entalpia final, a entalpia inicial**, que no caso citado, os produtos seriam o final e os reagentes, a condição inicial. Você pode se deparar com o termo entalpia de combustão, mas saiba que é apenas um tipo de ΔH de reação, já que a combustão é um tipo de reação. O ΔH de combustão é muito útil na análise da quantidade de energia liberada por diferentes combustíveis.

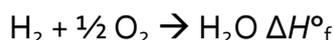
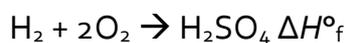
$$\Delta H_{\text{reação}}^{\circ} = \sum H_{\text{produtos}}^{\circ} - \sum H_{\text{reagentes}}^{\circ}$$

Seguindo um raciocínio semelhante, a **entalpia padrão de reação** também pode ser obtida subtraindo, do produto entre o número de mols dos compostos formados e suas **entalpias de formação**, o produto entre números de mols dos reagentes e respectivas **entalpias de formação** dos reagentes, como segue:



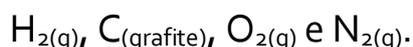
$$\Delta H^{\circ}_{\text{reação}} = \sum n_{\text{produtos}} \cdot H^{\circ}_{\text{formação dos produtos}} - \sum n_{\text{reagentes}} \cdot H^{\circ}_{\text{formação dos reagentes}}$$

A **entalpia de formação**, por sua vez, corresponde ao calor liberado ou absorvido na reação de formação de 1 mol de uma dada substância, tendo como reagentes as substâncias simples no estado padrão que possuem os elementos químicos necessários para sua formação. Veja abaixo dois exemplos de reações de formação do ácido sulfúrico e da água:



Entalpia de formação de substâncias simples em sua forma mais estável

A entalpia de formação ($\Delta H^{\circ}_{\text{formação}}$) das substâncias simples (formada por um único elemento), em seu estado padrão e na sua forma alotrópica¹ mais estável, sempre será igual a ZERO. Essa informação será extremamente útil quando se desejar calcular a entalpia de reação a partir das entalpias padrão de formação dos reagentes e produtos. Segue alguns exemplos de substâncias cujo $\Delta H^{\circ}_{\text{formação}} = 0$:



Cuidado! A regra é válida apenas para a formação de substâncias simples e, portanto, não são aplicáveis, por exemplo, a substâncias como H_2O , N_2O , que são substâncias compostas (formadas por mais de um elemento químico).

A **entalpia de ligação** é a quantidade de energia necessária para “quebrar” (desfazer) uma ligação entre dois átomos. Como a ligação entre dois átomos é sempre um processo exotérmico, ou seja, ocorre uma estabilização da energia (redução da energia) na sua formação, então a quebra de uma ligação exigirá o fornecimento de energia ao sistema (processo endotérmico). Uma reação pode ser vista como um processo em que ligações dos reagentes são quebradas e novas ligações são constituídas para a formação dos produtos. Portanto, uma outra maneira de calcular o ΔH de reação de reação é subtraindo o somatório das entalpias de ligação das ligações dos produtos, o somatório das entalpias de ligação das ligações dos reagentes. Além disso, é necessário fazer o ajuste de sinal, multiplicando por “-1”, pois, ao utilizar as entalpias de ligação dos produtos, estamos considerando que as ligações dos produtos estão sendo

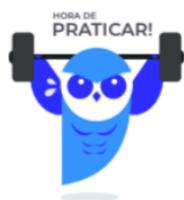
¹ Alotropia é um fenômeno químico em que átomos do mesmo elemento formam substâncias simples diferentes. Por exemplo: o oxigênio pode formar o gás oxigênio (O_2) e o gás ozônio (O_3).



quebradas, quando, na verdade, estamos interessados no caminho inverso, o de formação das ligações dos produtos.

$$\Delta H_{\text{reação}}^{\circ} = -1 \cdot \left(\sum n_{\text{ligações}} \cdot H_{\text{ligação dos produtos}}^{\circ} - \sum n_{\text{ligações}} \cdot H_{\text{ligação dos reagentes}}^{\circ} \right)$$

Em alguns exercícios, são fornecidas entalpias molares que precisarão ser multiplicadas pelo número de mols desejado. Por exemplo, se a combustão de 1 mol de um composto A gera 150 kJ de energia ($\Delta H = -150$ kJ), a queima de 2 mols produzirá 300 kJ de energia. A melhor maneira de entendermos efetivamente como essas entalpias são calculadas é resolvendo exercícios. Vamos lá?!



(AOCP - Perito Criminal/Químico - ITEP-RN - 2018) Considere que o combustível empregado num veículo leve seja o etanol puro e que a reação de combustão desse combustível, no motor do veículo, seja completa. A tabela a seguir, apresenta informações acerca da energia, em termos de entalpia das ligações químicas.

ligação	ΔH (kJ/mol)	ligação	ΔH (kJ/mol)
C - C	348	C = O	743
C - H	412	C - O	360
O - H	463	O = O	496

Com bases nessas informações, a entalpia de combustão do etanol, em kJ/mol é aproximadamente igual a

- a) +1.315.
- b) +1.031.
- c) -1.000.
- d) -1.031.
- e) -1.315

Comentários:

Estudamos que uma reação pode ser vista como um processo em que ligações dos reagentes são quebradas e novas ligações são constituídas para a formação dos produtos. Com isso, podemos calcular o ΔH de reação subtraindo, do somatório das **entalpias de ligação dos produtos**, o somatório das **entalpias de ligação dos reagentes**, realizando, nesse caso, um ajuste de sinal, multiplicando por "-1".

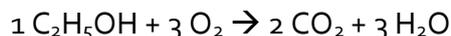
² ATKINS, P.; JONES, L. Chemical principles, the quest for insight. 6. ed. New York. P.300 (Adaptado).



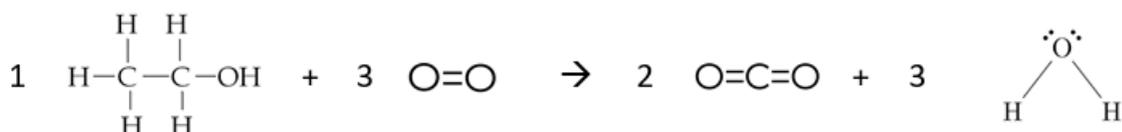
$$\Delta H^{\circ}_{\text{reação}} = -1 \cdot \left(\sum n_{\text{ligações}} \cdot H^{\circ}_{\text{ligação dos produtos}} - \sum n_{\text{ligações}} \cdot H^{\circ}_{\text{ligação dos reagentes}} \right)$$

Antes, porém, precisamos identificar as reações que estão sendo "quebradas" e as que estão sendo formadas. Para tanto, o candidato deveria conhecer a fórmula molecular do etanol e saber escrever sua reação de combustão balanceada, como segue (lembre-se de que a combustão completa de substâncias orgânicas contendo C, H e O sempre produzirá CO₂ e H₂O):

Reação de combustão balanceada:



Representação de Lewis para facilitar a identificação das ligações:



Do lado esquerdo, estão sendo quebradas 1 ligação C-C, 1 ligação C-O, 5 ligações C-H, 1 ligação OH e 3 ligações O=O. Do lado dos produtos, estão sendo formadas 4 (2x2) ligações C=O e 6 (3x2) ligações O-H.

DICA: caso uma ligação esteja presente em ambos lados da reação, você pode anulá-las, caso o número seja igual, ou subtrair o maior número do menor, caso estejam presentes em quantidades diferentes. Neste exemplo, temos 1 ligação OH do lado dos reagentes e 6 ligações O-H do lado dos produtos. Portanto, podemos inserir, no cálculo final da entalpia, apenas 5 ligações O-H do lado dos produtos.

Utilizando as considerações do parágrafo anterior e aplicando, no cálculo da entalpia, os valores tabelados de entalpia de ligação fornecidos no enunciado, temos:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reação}} = -1 \cdot \left(\sum n_{\text{ligações}} \cdot H^{\circ}_{\text{ligação dos produtos}} - \sum n_{\text{ligações}} \cdot H^{\circ}_{\text{ligação dos reagentes}} \right)$$

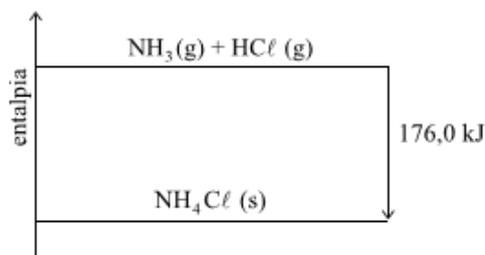
$$\Delta H^{\circ}_{\text{reação}} = -1 \cdot (1 \cdot H_{\text{C-C}} + 1 \cdot H_{\text{C-O}} + 5 \cdot H_{\text{C-H}} + 3 \cdot H_{\text{O=O}} - 4 \cdot H_{\text{C=O}} - 5 \cdot H_{\text{O-H}})$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reação}} = -1 \cdot (1 \cdot 348 + 1 \cdot 360 + 5 \cdot 412 + 3 \cdot 496 - 4 \cdot 743 - 5 \cdot 463)$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reação}} = -1031 \text{ kJ/mol}$$

Resposta: letra D

(VUNESP - Perito Criminal - PC-SP - 2014) Considere o seguinte diagrama de entalpia:



Esse diagrama representa uma reação



- a) endotérmica, cujo $\Delta H = -176,0$ kJ/mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.
- b) isotérmica, cujo $\Delta H = +176,0$ kJ/mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.
- c) exotérmica, cujo $\Delta H = -176,0$ kJ/mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.
- d) exotérmica, cujo $\Delta H = +176,0$ kJ/mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.
- e) endotérmica, cujo $\Delta H = +176,0$ kJ/mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.

Comentários:

Devemos identificar inicialmente que os produtos estão num patamar inferior de entalpia (H), pois a seta de cima para baixo indica o sentido da reação (reagentes \rightarrow produtos). Estudamos que $\Delta H = H_{(\text{produtos})} - H_{(\text{reagentes})}$.

Que neste caso terá valor negativo ($\Delta H < 0$). Portanto, a reação ilustrada no diagrama acima irá transferir energia para a vizinhança, na forma de calor, e, por isso, é exotérmica.

Resposta: letra C

(FGV - Eng. Químico - CAERN - 2010) Considere a reação química:



Dados os seguintes valores de entalpias padrão de formação

$\text{NH}_3(\text{g})$: $\Delta H^\circ_{\text{f},298} = -46110$ J/mol;

$\text{NO}_2(\text{g})$: $\Delta H^\circ_{\text{f},298} = 33180$ J/mol;

$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: $\Delta H^\circ_{\text{f},298} = -241818$ J/mol;

Assinale a alternativa que apresenta o valor da entalpia padrão da reação a 298k.

- a) -2913036 J
- b) -2732016 J
- c) -2333856 J
- d) -3071616 J
- e) -2833497 J

Comentários:

Conforme estudamos, uma maneira de se calcular a entalpia de reação é aplicar as entalpias de formação ($\Delta H^\circ_{\text{f}}$) dos produtos e reagentes na equação abaixo (lembre-se de multiplicar o valor das entalpias pelos respectivos coeficientes estequiométricos):

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = \sum n_{\text{produtos}} \cdot H^\circ_{\text{formação dos produtos}} - \sum n_{\text{reagentes}} \cdot H^\circ_{\text{formação dos reagentes}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = (7 \cdot 0 + 12 \cdot (-241818)) - (6 \cdot 33180 - 8 \cdot (-46110))$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = -2732016 \text{ J}$$

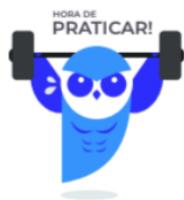


Obs.: a entalpia de formação do N_2 é ZERO, por se tratar de uma substância simples em sua forma alotrópica mais estável.

Resposta: letra B

Lei de Hess

Como já visto, podemos encontrar a entalpia de sublimação somando as entalpias dos dois passos envolvidos: fusão e vaporização. A **lei de Hess**, que é uma lei experimental, diz que esse mesmo raciocínio pode ser aplicado para as reações. Ou seja, se uma reação global pode ser obtida por meio de uma sequência de reações parciais, então a entalpia daquela reação corresponde à soma das entalpias das reações parciais. Analise atentamente o primeiro exemplo abaixo para entender na prática, a aplicação da Lei de Hess. Em seguida, tente resolver os exercícios subsequentes que são mais complexos. Já adianto que esse tópico despenca em prova, então não deixe de praticá-lo com a resolução de muitas questões.



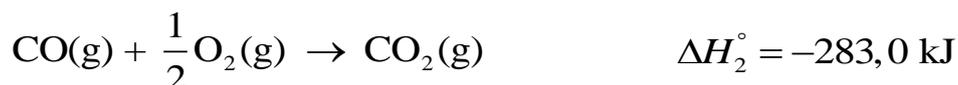
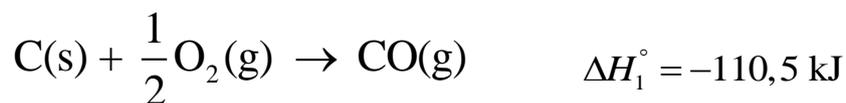
(Adaptado de Atkins - 2012) Dado



Pergunta-se: qual ΔH da reação de oxidação do carbono a dióxido de carbono?

Comentários:

A reação para qual deseja-se encontrar ΔH pode ser escrita como uma soma das duas reações fornecidas pelo enunciado, conforme demonstrado abaixo. Por isso, a entalpia procurada corresponde à soma das entalpias das reações parciais (Lembre-se de "cortar" os reagentes que estão em lados opostos).



Resposta: -393,5 kJ

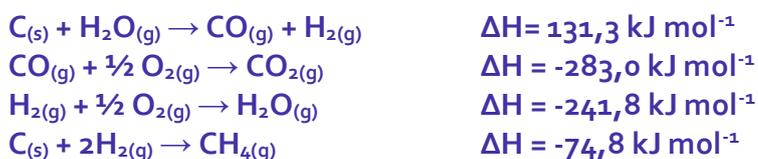


Começamos por um exemplo relativamente simples para consolidarmos o entendimento da Lei de Hess, mas, na maioria das vezes, não se consegue o resultado apenas somando as entalpias parciais. Isso porque muitas vezes é necessário inverter uma ou outra semi-reação e/ou multiplicá-las por um número inteiro para que, ao fim dessas operações, a soma das semi-reações obtidas resulte na reação para qual se deseja descobrir o ΔH . Veja como fazemos isso nos exemplos abaixo.

(UDESC) O gás metano pode ser utilizado como combustível, como mostra a equação 1:



Utilizando as equações termoquímicas abaixo, que julga necessário, e os conceitos da Lei de Hess, obtenha o valor de entalpia da equação 1.

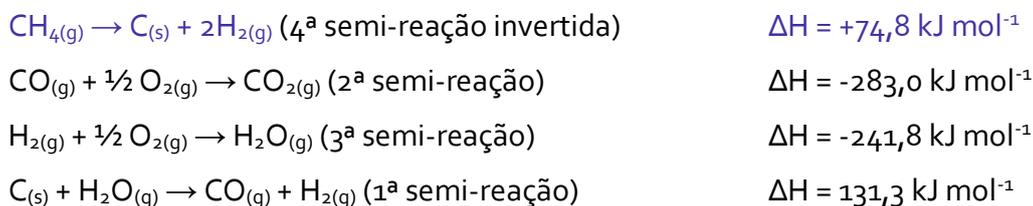


O valor da entalpia da equação 1, em kJ, é:

- a) -704,6
- b) -725,4
- c) -802,3
- d) -524,8
- e) -110,5

Comentários:

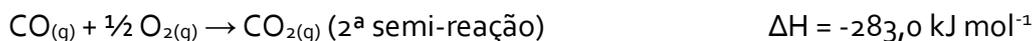
Aparentemente a reação global (equação 1) será obtida pela soma de 4 reações. Eu prefiro iniciar a resolução procurando, nas semi-reações os reagentes e produtos na ordem em que aparecem na reação global. Desta forma, o primeiro reagente é o metano ($\text{CH}_4(\text{g})$), o qual está presente na 4ª semi-reação do lado dos produtos, por isso precisaremos invertê-la. O próximo reagente é o gás oxigênio ($\text{O}_2(\text{g})$), presente nos produtos das 2ª e 3ª semi-reações. A única semi-reação ainda não mencionada foi a 1ª, a qual será necessária para "cortar" o $\text{C}(\text{s})$ da 4ª reação. Ordenando as reações e fazendo as inversões necessárias, temos (Lembre-se de que a entalpia inverte o sinal quando invertemos a reação):



Na reação global de interesse, há 2 mols de O_2 e de H_2O . Portanto, se faz necessário multiplicarmos a 3ª semi-reação por 3 para obtermos a reação global com as quantidades de mols desejadas. Em seguida, podemos "cortar" os reagentes idênticos em lados opostos e realizar o somatório das reações e das entalpias. Ao somarmos todas as reações, caso haja quantidade de mols diferentes nos produtos e nos reagentes de uma mesma substância, então você deve subtrair um pelo outro e adicionar o resto à equação global. Por exemplo, 3 mols de H_2O do lado dos produtos e 1 mol de H_2O do lado dos reagentes,



resultará em 2 mol de H₂O do lado dos produtos na equação global. Fazendo as operações necessárias, temos (Lembre-se de que ao multiplicamos uma reação, a sua entalpia também deve ser multiplicada):



Após a resolução de alguns exercícios, você sentirá confiança em realizar os dois passos de uma só vez, reduzindo o tempo de resolução do exercício.

Resposta: letra C

(UFMT - Téc. de laboratório/Química - UFSBA - 2017) Dada a seguinte reação:



Assinale a variação de entalpia, em kJ/mol, dessa reação.

Dados:



- a) -334
- b) -906
- c) -135
- d) -707

Comentários:

Utilizando a Lei de Hess, para obtermos a reação global, se faz necessário dividirmos a 1ª semi-reação por 2, multiplicarmos a 2ª semi-reação por 2, e inverter a 3ª semi-reação. Em seguida, podemos "cortar" os reagentes idênticos em lados opostos e realizar o somatório das reações e das entalpias.



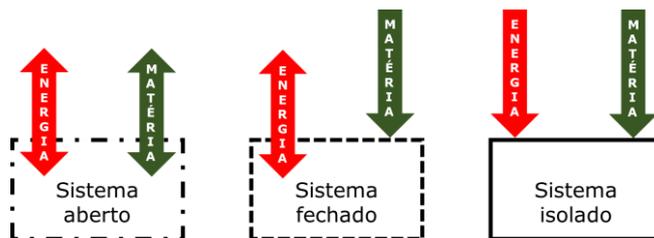
Resposta: letra A



PRINCIPAIS PONTOS DO TÓPICO

Conceitos iniciais da termodinâmica

Sistema: é a parte do mundo em que estamos interessados. Pode ser, por exemplo, o bécquer em que ocorre uma reação ou um cilindro em que está contido um gás comprimido. Os sistemas são classificados em aberto, fechado e isolado.



Vizinhança: é tudo que não é o sistema, ou seja, o resto do mundo. É da vizinhança que podemos fazer observações sobre a transferência de energia.

Sistema aberto: aquele que pode trocar (doar ou receber) energia e matéria com a vizinhança.

Sistema fechado: aquele que pode trocar apenas energia com a vizinhança, pois sua massa é constante.

Sistema isolado: aquele que não pode trocar energia e matéria. No tubo da direita do desenho acima, há paredes isolantes térmicas que impedem a troca de energia.

Trabalho: é a ação contra uma força.

$$\text{Trabalho} = \text{força} \cdot \text{distância}$$

Energia interna: é a quantidade total de trabalho que um sistema pode realizar. Podemos calcular a variação da energia interna por meio do trabalho por ele realizado (w).

$$\Delta U = w$$

Da equação acima, podemos definir **trabalho** como sendo a variação da energia interna de um sistema durante a movimentação de um peso por uma certa distância.

Temperatura é uma grandeza física que mede o grau médio de agitação das partículas de um corpo. Sua mensuração é feita a partir do termômetro.

Calor é a energia térmica em trânsito de um corpo para o outro (ou de um corpo para sua vizinhança), decorrente da diferença de temperatura entre esses. Podemos entender também que o calor é um fluxo de energia térmica, que sai do corpo com maior temperatura (maior energia) para o menos quente (menor energia), conforme ilustrado abaixo. Esse fluxo de energia ocorre até que ambos os corpos passem a apresentar a mesma temperatura.



Variáveis de estado ou funções de estado: recebem esse nome porque não dependem do caminho que o sistema percorreu, apenas do seu estado atual.

Funções de estado: energia interna (U), entropia (S), entalpia (H), pressão (P), temperatura (T), massa (m), quantidade de matéria (n) e volume (V).

Não são funções de estado: calor (q) e trabalho (w).

1ª lei da termodinâmica

Também conhecida como o princípio da conservação da energia

Enunciado: a variação da energia interna de um sistema é a soma entre o calor recebido ou transferido por ele e o trabalho realizado ou sofrido pelo mesmo.

Equação:

$$\Delta U = q + w$$

Da fórmula acima, temos que a energia interna de um sistema isolado será constante.

Convenção: vamos adotar $q > 0$ (positivo), quando o sistema for aquecido (energia recebida pelo sistema) e $q < 0$ (negativo) quando o sistema for resfriado (energia perdida pelo sistema para as vizinhanças). Além disso, vamos adotar $w > 0$ (positivo), quando for realizado trabalho sobre o sistema, a exemplo de uma compressão (redução do seu volume), e $w < 0$ (negativo) quando o sistema realizar trabalho sobre a vizinhança, por exemplo, uma expansão.

Medindo o calor

Capacidade calorífica (C) é a relação entre calor (q) e a variação de temperatura (ΔT), como segue:

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

Utilizando a equação da 1ª lei da termodinâmica, podemos reescrever a equação de C , como segue:

$$C = \frac{\Delta U - w}{\Delta T}$$

Capacidade calorífica específica (C_s):

$$C_s = \frac{C}{m}$$

$$C_s = \frac{q}{m \cdot \Delta T} \rightarrow q = m \cdot C_s \cdot \Delta T$$

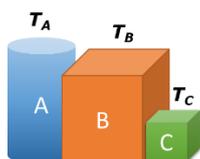


Obs.: mnemônico da última fórmula "QueMaCete".

Capacidade calorífica molar (C_m):

$$C_m = \frac{C}{n}$$

$$C_m = \frac{q}{n \cdot \Delta T} \rightarrow q = n \cdot C_m \cdot \Delta T$$



Lei zero da termodinâmica: se A está em equilíbrio térmico com B ($T_A=T_B$) e se C está em equilíbrio térmico com B ($T_C=T_B$), então A e C também estarão em equilíbrio térmico entre si ($T_A=T_C=T_B$)

O calor perdido por um objeto é igual ao recebido pelo outro.

$$q_1 = q_2$$

$$m_1 \cdot C_{s1} \cdot \Delta T_1 = m_2 \cdot C_{s2} \cdot \Delta T_2$$

Relembre abaixo as fórmulas para conversão de temperaturas entre as escalas **Celsius (T_C)**, **Fahrenheit (T_F)** e **Kelvin (T_K)**.

Kelvin e Celsius	Celsius e Fahrenheit
$T_K = T_C + 273$	$\frac{T_C}{5} = \frac{T_F - 32}{9}$

Entalpia

Entalpia (H) é a energia interna acrescida do produto pressão volume, conforme demonstrado na equação abaixo.

$$H = U + P \cdot V$$

A pressão constante, temos:

$$\Delta H = q$$



Varição de Entalpia (ΔH): é a variação de energia envolvida em uma reação que ocorre a pressão constante. Lembre-se de que qualquer variação (representado por Δ) será a diferença entre o ponto final e o ponto inicial ou de partida. Por isso, em uma reação

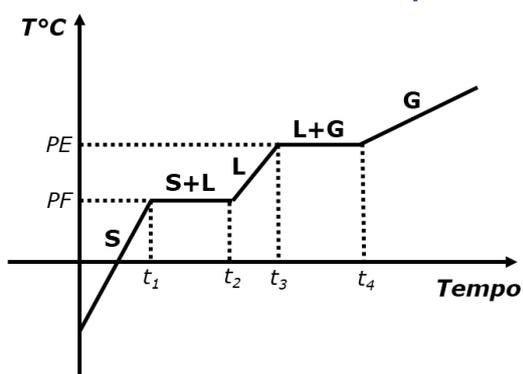
$$\Delta H = H(\text{produtos}) - H(\text{reagentes});$$

Varição de entalpia padrão (ΔH°): é a **variação de entalpia** quando os reagentes e produtos se encontram nos seus estados padrão;

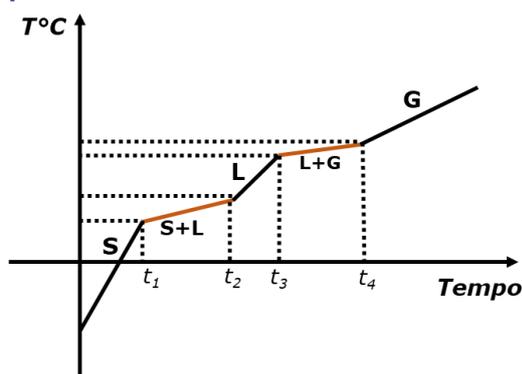
Reação exotérmica: aquela em que $\Delta H < 0$. Quando realizamos a combustão da gasolina ou dissolvemos ácido sulfúrico em água, o meio reacional e as vizinhanças esquentam, ou seja, a reação **libera energia** (reação exotérmica) e, portanto, $\Delta H < 0$. Em uma reação exotérmica, **os produtos apresentam menor energia que os reagentes**; e

Reação endotérmica: aquela em que $\Delta H > 0$. Existem reações que absorvem energia, resfriando a vizinhança, denominadas reações endotérmicas, que apresentam $\Delta H > 0$. Em uma reação endotérmicas, **os produtos apresentam maior energia que os reagentes**.

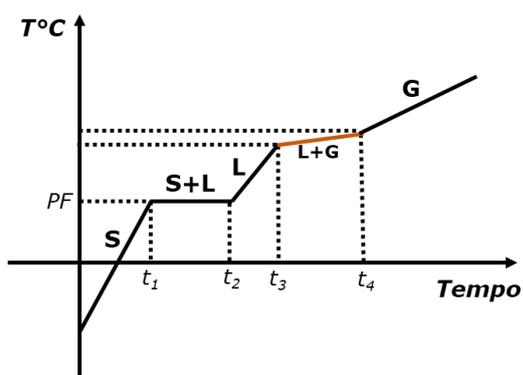
4 curvas de aquecimento que você deve conhecer



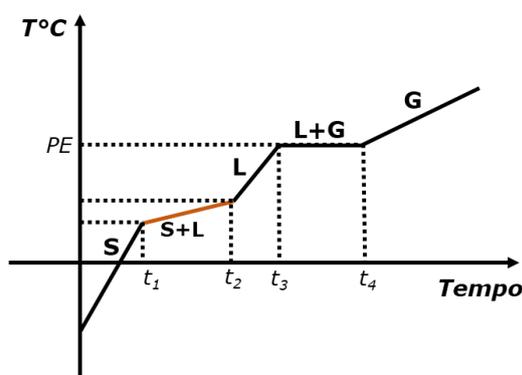
Substância pura. Temperatura constante durante as mudanças de fase com PF e PE definidos.



Mistura. Temperatura variável durante as mudanças de fase sem PF e PE definidos.



Mistura eutética. Um tipo de mistura de substâncias especial, pois se comporta como substância pura no PF, possuindo, portanto, PF definido. Ex: liga metálica de estanho e chumbo (solda); liga metálica entre cobre e estanho (bronze).



Mistura azeotrópica. Um tipo de mistura de substância especial, pois se comporta como substância pura no PE, possuindo, portanto, PE definido. Ex: etanol e água; acetona e metanol.



ΔH padrão de reação pode ser obtido pela diferença entre entalpia dos produtos e a, dos reagentes, conforme demonstrado na equação abaixo. Em um raciocínio mais geral e sempre aplicável, o ΔH pode ser obtido subtraindo, da entalpia final, a entalpia inicial.

$$\Delta H_{\text{reação}}^{\circ} = \sum H_{\text{produtos}}^{\circ} - \sum H_{\text{reagentes}}^{\circ}$$

Entalpia padrão de reação também pode ser obtida subtraindo, do produto entre o número de mols dos compostos formados e suas **entalpias de formação**, o produto entre números de mols dos reagentes e respectivas **entalpias de formação** dos reagentes, como segue:

$$\Delta H_{\text{reação}}^{\circ} = \sum n_{\text{produtos}} \cdot H_{\text{formação dos produtos}}^{\circ} - \sum n_{\text{reagentes}} \cdot H_{\text{formação dos reagentes}}^{\circ}$$

A **entalpia de formação** corresponde ao calor liberado ou absorvido na reação de formação de 1 mol de uma dada substância, tendo como reagentes as substâncias simples no estado padrão que possuem os elementos químicos necessários para sua formação.

Lembre-se: a entalpia de formação ($\Delta H_{\text{formação}}^{\circ}$) das substâncias simples (formada por um único elemento), em seu estado padrão e na sua forma alotrópica mais estável, sempre será igual a ZERO.

Entalpia de ligação é a quantidade de energia necessária para “quebrar” (desfazer) uma ligação entre dois átomos

Podemos calcular o **ΔH de reação** de reação subtraindo, do somatório **das entalpias de ligação das ligações dos produtos**, o somatório das **entalpias de ligação das ligações dos reagentes**, realizando, nesse caso, um ajuste de sinal, multiplicando por “-1”.

$$\Delta H_{\text{reação}}^{\circ} = -1 \cdot \left(\sum n_{\text{ligações}} \cdot H_{\text{ligação dos produtos}}^{\circ} - \sum n_{\text{ligações}} \cdot H_{\text{ligação dos reagentes}}^{\circ} \right)$$

Lei de Hess

A **lei de Hess**, que é uma lei experimental, diz que se uma reação global pode ser obtida por meio de uma sequência de reações parciais, então a entalpia daquela reação corresponde à soma das entalpias das reações parciais.



QUESTÕES COMENTADAS

Termoquímica

1. (CONSULPLAN - Químico - MAPA - 2014) "Se dois corpos estiverem em equilíbrio térmico com um terceiro, estarão em equilíbrio térmico entre si." Tal afirmativa está contida na

- a) Lei Zero da Termodinâmica.
- b) Terceira Lei da Termodinâmica.
- c) Primeira Lei da Termodinâmica.
- d) Segunda Lei da Termodinâmica.

Comentários:

Estudamos que a **Lei zero da termodinâmica** diz que se A está em equilíbrio térmico com B ($T_A=T_B$) e se C está em equilíbrio térmico com B ($T_C=T_B$), então A e C também estarão em equilíbrio térmico entre si ($T_A=T_C=T_B$).

Resposta: letra A

2. (CESGRANRIO - Téc. de Laboratório Jr. – PETROQUÍMICA SUAPE - 2011) Em um experimento realizado em um calorímetro, à pressão atmosférica constante, a dissolução total de 2,00 g de hidróxido de sódio em 100,0 mL de água provocou um aumento de temperatura igual a 5,2 °C. Considerando-se desprezível a capacidade térmica do calorímetro, que o calor específico da solução aquosa é igual a 4,2 J/g °C, que a densidade da água é 1,0 g/mL e que a massa molar do NaOH é 40 g/mol, o calor de solubilização do NaOH na água, em kJ/mol, é, aproximadamente,

- a) 22,2
- b) 44,5
- c) 60,2
- d) 82,6
- e) 120

Comentários:

Quando for dito no enunciado que a capacidade térmica do calorímetro é desprezível, devemos considerar que nenhum calor será absorvido por ele. Com isso, temos que todo o calor gerado na dissolução (q_1) será



igual ao calor absorvido pela solução aquosa (q_2). Aplicando a fórmula da capacidade calorífica específica, temos (note que a massa total é 102g: 100g de água + 2g de NaOH):

$$q_1 = q_2$$

$$q_1 = m_2 \cdot C_{s2} \cdot \Delta T_2$$

$$q_1 = 102\text{g} \cdot 4,2 \frac{\text{J}}{\text{g}^\circ\text{C}} \cdot 5,2^\circ\text{C}$$

$$q_1 = 2227,68 \text{ J} = 2,228 \text{ kJ}$$

Sabendo que esse calor foi gerado pela dissolução de apenas 2g de NaOH e que a massa molar do NaOH é 40 g/mol, podemos estruturar a regra de três abaixo para encontrar o calor gerado da dissolução de 1 mol de NaOH (q_m).

$$2\text{g de NaOH} \text{ _____ } 2,228 \text{ kJ}$$

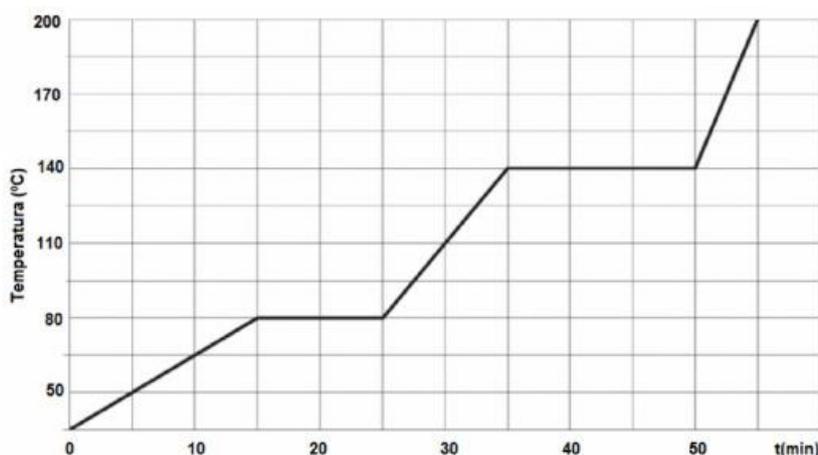
$$40\text{g}(=1\text{mol}) \text{ de NaOH} \text{ _____ } q_m$$

$$q_m = 44,56 \text{ kJ}$$

Portanto, a dissolução de 1 mol de NaOH produzirá 44,56 kJ de calor.

Resposta: letra B

3. (AOCP - Perito Criminal/Químico - ITEP - 2018) Um quarto de quilograma de uma amostra de matéria desconhecida, inicialmente no estado sólido a 35°C , é aquecido à taxa de 150 calorias por minuto, e a variação de temperatura foi acompanhada conforme apresentado no gráfico da figura a seguir:



Assinale a alternativa correta.

- a) As temperaturas de fusão e ebulição são iguais a 140°C e 80°C , respectivamente.
- b) As temperaturas de condensação e solidificação são iguais a 80°C e 140°C .
- c) Trata-se de uma mistura eutética.
- d) Trata-se de uma mistura azeotrópica.
- e) Trata-se de uma substância pura.

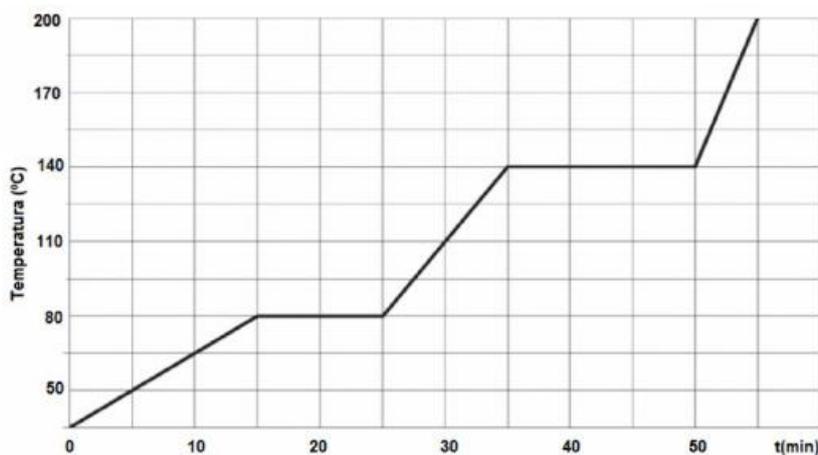
Comentários:

Conforme estudamos, apenas uma substância pura apresenta curva de aquecimento com temperaturas constantes nas mudanças de fase (letra E). Caso partimos do sólido, passando pelo líquido, até chegarmos no estado gasoso, esses patamares de temperatura constante são conhecidos como ponto de fusão (PF) e ponto de ebulição (PE), que no gráfico acima, correspondem respectivamente às temperaturas 80°C e 140°C .

Resposta: letra E

4. (AOCP - Perito Criminal/Químico - ITEP - 2018)

Um quarto de quilograma de uma amostra de matéria desconhecida, inicialmente no estado sólido a 35°C , é aquecido à taxa de 150 calorias por minuto, e a variação de temperatura foi acompanhada conforme apresentado no gráfico da figura a seguir:



Qual é, em $\text{cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$, a capacidade calorífica do material no estado sólido?

- a) 0,11
- b) 0,20
- c) 0,30



d) 0,41

e) 0,60

Comentários:

A questão apresenta um erro conceitual, embora seja perguntado qual a capacidade calorífica (C) do material, o examinador está interessado no valor da capacidade calorífica específica (C_s), o que pode ser percebido pela presença de grama (g) na unidade apresentada "cal/(g·K)". Além disso, o candidato deve ter atenção à escala do gráfico, pois no eixo da Temperatura, o gráfico não se inicia no ponto ZERO, mas sim em 35°C, conforme explicado no texto que antecede o exercício.

Uma vez atento aos detalhes destacados acima, a resolução do exercício é relativamente simples, pois basta extrairmos as informações de calor (q) e variação de temperatura (ΔT) do gráfico e do enunciado e aplicarmos esses valores na equação da C_s , conforme demonstrado abaixo:

$$q = 150 \text{ cal} \cdot \text{min}^{-1} \cdot 15 \text{ min} = 2250 \text{ cal}$$

$$\Delta T = 80 - 35 = 45^\circ\text{C} = 45\text{K} \text{ (Lembre-se de que } \Delta T \text{ na escala celsius corresponde ao mesmo valor na escala Kelvin)}$$

$$m = 250 \text{ g} \text{ (=1/4 de um quilograma)}$$

Aplicando os dados acima na equação de C_s , temos:

$$C_s = \frac{q}{m \cdot \Delta T} \rightarrow C_s = \frac{2250 \text{ cal}}{250 \text{ g} \cdot 45^\circ\text{C}} = 0,20 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

Resposta: letra B

5. (AOCP - Perito Criminal/Químico - ITEP-RN - 2018) Considere que o combustível empregado num veículo leve seja o etanol puro e que a reação de combustão desse combustível, no motor do veículo, seja completa. A tabela a seguir, apresenta informações acerca da energia, em termos de entalpia das ligações químicas.

ligação	ΔH (kJ/mol)	ligação	ΔH (kJ/mol)
C - C	348	C = O	743
C - H	412	C - O	360
O - H	463	O = O	496

Com bases nessas informações, a entalpia de combustão do etanol, em kJ/mol é aproximadamente igual a

¹ ATKINS, P.; JONES, L. Chemical principles, the quest for insight. 6. ed. New York. P.300 (Adaptado).



- a) +1.315.
- b) +1.031.
- c) -1.000.
- d) -1.031.
- e) -1.315

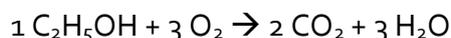
Comentários:

Estudamos que uma reação pode ser vista como um processo em que ligações dos reagentes são quebradas e novas ligações são constituídas para a formação dos produtos. Com isso, podemos calcular o ΔH de reação subtraindo, do somatório das **entalpias de ligação dos produtos**, o somatório das **entalpias de ligação dos reagentes**, realizando, nesse caso, um ajuste de sinal, multiplicando por "-1".

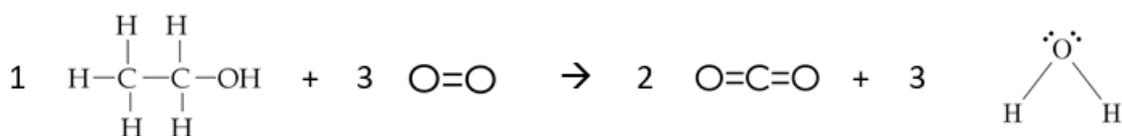
$$\Delta H_{\text{reação}}^{\circ} = -1 \cdot \left(\sum n_{\text{ligações}} \cdot H_{\text{ligação dos produtos}}^{\circ} - \sum n_{\text{ligações}} \cdot H_{\text{ligação dos reagentes}}^{\circ} \right)$$

Antes, porém, precisamos identificar as reações que estão sendo "quebradas" e as que estão sendo formadas. Para tanto, o candidato deveria conhecer a fórmula molecular do etanol e saber escrever sua reação de combustão balanceada, como segue ([lembre-se de que a combustão completa de substâncias orgânicas contendo C, H e O sempre produzirá CO₂ e H₂O](#)):

Reação de combustão balanceada:



Representação de Lewis para facilitar a identificação das ligações:



Do lado esquerdo, estão sendo quebradas 1 ligação C-C, 1 ligação C-O, 5 ligações C-H, 1 ligação OH e 3 ligações O=O. Do lado dos produtos, estão sendo formadas 4 (2x2) ligações C=O e 6 (3x2) ligações O-H. **DICA:** caso uma ligação esteja presente em ambos lados da reação, você pode anulá-las, caso o número seja igual, ou subtrair o maior número do menor, caso estejam presentes em quantidades diferentes. Neste exemplo, temos 1 ligação OH do lado dos reagentes e 6 ligações O-H do lado dos produtos. Portanto, podemos inserir, no cálculo final da entalpia, apenas 5 ligações O-H do lado dos produtos.

Utilizando as considerações do parágrafo anterior e aplicando, no cálculo da entalpia, os valores tabelados de entalpia de ligação fornecidos no enunciado, temos:

$$\Delta H_{\text{reação}}^{\circ} = -1 \cdot \left(\sum n_{\text{ligações}} \cdot H_{\text{ligação dos produtos}}^{\circ} - \sum n_{\text{ligações}} \cdot H_{\text{ligação dos reagentes}}^{\circ} \right)$$



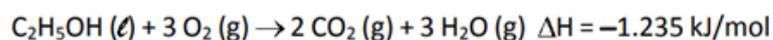
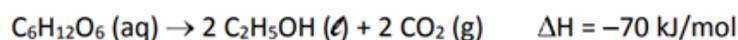
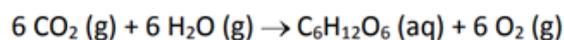
$$\Delta H_{\text{reação}}^{\circ} = -1 \cdot (1 \cdot H_{\text{C-C}} + 1 \cdot H_{\text{C-O}} + 5 \cdot H_{\text{C-H}} + 3 \cdot H_{\text{O=O}} - 4 \cdot H_{\text{C=O}} - 5 \cdot H_{\text{O-H}})$$

$$\Delta H_{\text{reação}}^{\circ} = -1 \cdot (1 \cdot 348 + 1 \cdot 360 + 5 \cdot 412 + 3 \cdot 496 - 4 \cdot 743 - 5 \cdot 463)$$

$$\Delta H_{\text{reação}}^{\circ} = -1031 \text{ kJ/mol}$$

Resposta: letra D

6. (FUVEST - 2018) A energia liberada na combustão do etanol de cana-de-açúcar pode ser considerada advinda da energia solar, uma vez que a primeira etapa para a produção do etanol é a fotossíntese. As transformações envolvidas na produção e no uso do etanol combustível são representadas pelas seguintes equações químicas:

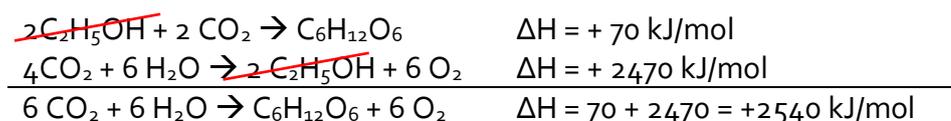


Com base nessas informações, podemos afirmar que o valor de ΔH para a reação de fotossíntese é

- A) -1.305 kJ/mol.
- B) +1.305 kJ/mol.
- C) +2.400 kJ/mol.
- D) -2.540 kJ/mol.
- E) +2.540 kJ/mol.

Comentários:

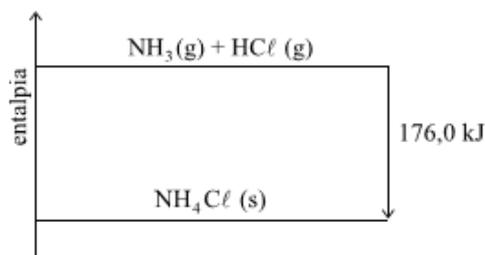
Usaremos a lei de Hess. O nosso objetivo é chegar na primeira equação, para isso, somaremos a segunda e a terceira equação. Além disso, será necessário inverter a ordem das duas reações (não se esqueça que, ao inverter a reação, o ΔH muda de sinal) e multiplicar a segunda equação por 2. Seguindo esses passos, temos:



Resposta: letra E

7. (VUNESP - Perito Criminal - PC-SP - 2014) Considere o seguinte diagrama de entalpia:





Esse diagrama representa uma reação

- a) endotérmica, cujo $\Delta H = -176,0$ kJ/mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.
- b) isotérmica, cujo $\Delta H = +176,0$ kJ/mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.
- c) exotérmica, cujo $\Delta H = -176,0$ kJ/mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.
- d) exotérmica, cujo $\Delta H = +176,0$ kJ/mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.
- e) endotérmica, cujo $\Delta H = +176,0$ kJ/mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.

Comentários:

Devemos identificar inicialmente que os produtos estão num patamar inferior de entalpia (H), pois a seta de cima para baixo indica o sentido da reação (reagentes \rightarrow produtos). Estudamos que $\Delta H = H_{(\text{produtos})} - H_{(\text{reagentes})}$.

Que neste caso terá valor negativo ($\Delta H < 0$). Portanto, a reação ilustrada no diagrama acima irá transferir energia para a vizinhança, na forma de calor, e, por isso, é exotérmica.

Resposta: letra C

8. (FGV - Eng. Químico - CAERN - 2010) Considere a reação química:



Dados os seguintes valores de entalpias padrão de formação

$\text{NH}_3(\text{g})$: $\Delta H^\circ_{\text{f},298} = -46110$ J/mol;

$\text{NO}_2(\text{g})$: $\Delta H^\circ_{\text{f},298} = 33180$ J/mol;

$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: $\Delta H^\circ_{\text{f},298} = -241818$ J/mol;

Assinale a alternativa que apresenta o valor da entalpia padrão da reação a 298k.

- a) -2913036 J
- b) -2732016 J



c) -2333856 J

d) -3071616 J

e) -2833497 J

Comentários:

Conforme estudamos, uma maneira de se calcular a entalpia de reação é aplicar as entalpias de formação (ΔH°_f) dos produtos e reagentes na equação abaixo (lembre-se de multiplicar o valor das entalpias pelos respectivos coeficientes estequiométricos):

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = \sum n_{\text{produtos}} \cdot H^\circ_{\text{formação dos produtos}} - \sum n_{\text{reagentes}} \cdot H^\circ_{\text{formação dos reagentes}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = (7 \cdot 0 + 12 \cdot (-241818)) - 6 \cdot 33180 - 8 \cdot (-46110))$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = -2732016 \text{ J}$$

Obs.: a entalpia de formação do N_2 é ZERO, por se tratar de uma substância simples em sua forma alotrópica mais estável.

Resposta: letra B

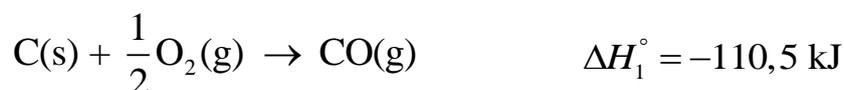
9. (Adaptado de Atkins - 2012) Dado

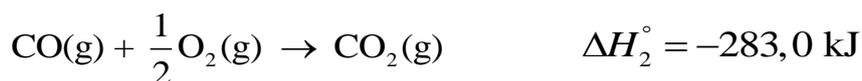


Pergunta-se: qual ΔH da reação de oxidação do carbono a dióxido de carbono?

Comentários:

A reação para qual deseja-se encontrar ΔH pode ser escrita como uma soma das duas reações fornecidas pelo enunciado, conforme demonstrado abaixo. Por isso, a entalpia procurada corresponde à soma das entalpias das reações parciais (Lembre-se de "cortar" os reagentes que estão em lados opostos).



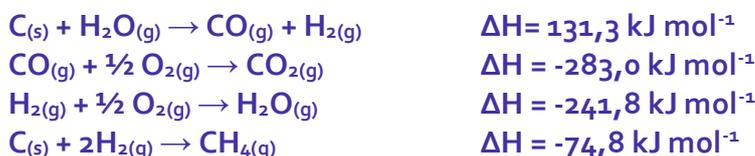


Resposta: -393,5 kJ

10. (UDESC-2012) O gás metano pode ser utilizado como combustível, como mostra a equação 1:



Utilizando as equações termoquímicas abaixo, que julga necessário, e os conceitos da Lei de Hess, obtenha o valor de entalpia da equação 1.

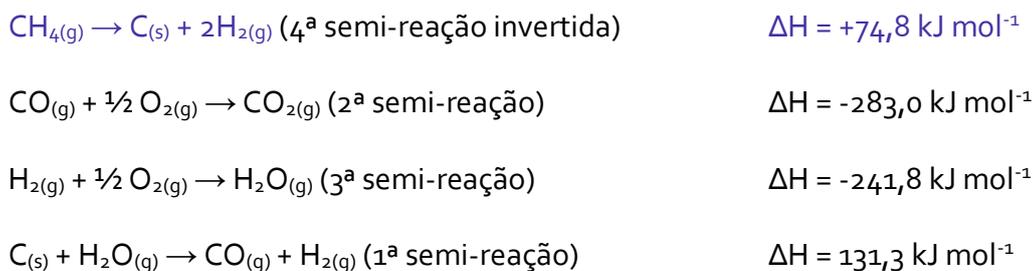


O valor da entalpia da equação 1, em kJ, é:

- a) -704,6
- b) -725,4
- c) -802,3
- d) -524,8
- e) -110,5

Comentários:

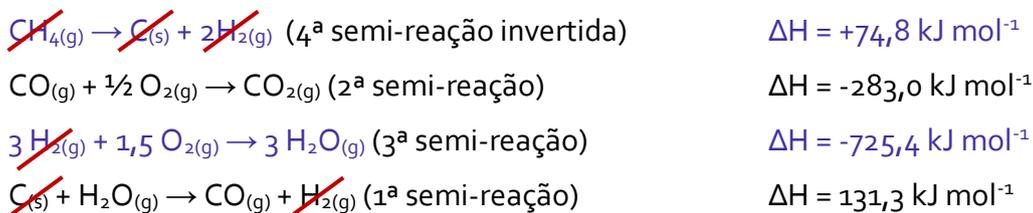
Aparentemente a reação global (equação 1) será obtida pela soma de 4 reações. Eu prefiro iniciar a resolução procurando, nas semi-reações os reagentes e produtos na ordem em que aparecem na reação global. Desta forma, o primeiro reagente é o metano ($\text{CH}_{4(g)}$), o qual está presente na 4ª semi-reação do lado dos produtos, por isso precisaremos invertê-la. O próximo reagente é o gás oxigênio ($\text{O}_{2(g)}$), presente nos produtos das 2ª e 3ª semi-reações. A única semi-reação ainda não mencionada foi a 1ª, a qual será necessária para "cortar" o $\text{C}_{(s)}$ da 4ª reação. Ordenando as reações e fazendo as inversões necessárias, temos (Lembre-se de que a entalpia inverte o sinal quando invertemos a reação):



Na reação global de interesse, há 2 mols de O_2 e de H_2O . Portanto, se faz necessário multiplicarmos a 3ª semi-reação por 3 para obtermos a reação global com as quantidades de mols desejadas. Em seguida,



podemos “cortar” os reagentes idênticos em lados opostos e realizar o somatório das reações e das entalpias. Ao somarmos todas as reações, caso haja quantidade de mols diferentes nos produtos e nos reagentes de uma mesma substância, então você deve subtrair um pelo o outro e adicionar o resto à equação global. Por exemplo, 3 mols de H₂O do lado dos produtos e 1 mol de H₂O do lado dos reagentes, resultará em 2 mol de H₂O do lado dos produtos na equação global. Fazendo as operações necessárias, temos (Lembre-se de que ao multiplicamos uma reação, a sua entalpia também deve ser multiplicada):



Após a resolução de alguns exercícios, você sentirá confiança em realizar os dois passos de uma só vez, reduzindo o tempo de resolução do exercício.

Resposta: letra C

11. (UFMT - Téc. de laboratório/Química - UFSBA - 2017) Dada a seguinte reação:



Assinale a variação de entalpia, em kJ/mol, dessa reação.

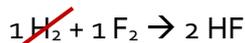
Dados:	
$4 \text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2 \text{Cl}_{2(g)}$	$\Delta H = -148 \text{ kJ/mol}$
$\frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{F}_{2(g)} \rightarrow \text{HF}_{(g)}$	$\Delta H = -273 \text{ kJ/mol}$
$\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\Delta H = -286 \text{ kJ/mol}$

- a) -334
- b) -906
- c) -135
- d) -707

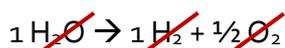
Comentários:

Utilizando a Lei de Hess, para obtermos a reação global, se faz necessário dividirmos a 1ª semi-reação por 2, multiplicarmos a 2ª semi-reação por 2, e inverter a 3ª semi-reação. Em seguida, podemos “cortar” os reagentes idênticos em lados opostos e realizar o somatório das reações e das entalpias.

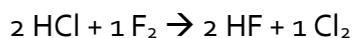




$$\Delta H = -546,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H = 286 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H = -334 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Resposta: letra A

12. (FUNDATEC - Perito Criminal - Química/Eng. Química - IGP-RS - 2017) Considerando a reação de combustão do metano ($\text{CH}_4(\text{g})$), é correto afirmar que se trata de um processo termoquímico:

- a) Endotérmico, com liberação de energia e $\Delta H < 0$.
- b) Exotérmico, com liberação de energia e $\Delta H < 0$.
- c) Exotérmico, com liberação de energia e $\Delta H > 0$.
- d) Endotérmico, com absorção de energia e $\Delta H > 0$.
- e) Exotérmico, com absorção de energia e $\Delta H < 0$.

Comentários:

Conforme discutido, ΔH de combustão é um tipo de ΔH de reação, já que a combustão é um tipo de reação. Uma grande utilidade do ΔH de combustão é avaliar a quantidade de energia contida em uma substância combustível por meio da medição do calor liberado em sua combustão. Em virtude desse tipo de reação **liberar calor**, ela é classificada como um **processo exotérmico**, apresentando $\Delta H < 0$.

Resposta: letra B

13. (CESPE - Perito Criminal/Química - POLÍCIA CIENTÍFICA - PE - 2016) Acerca da Lei de Hess e de entalpias de formação, assinale a opção correta.

- a) Ao se considerar o múltiplo de uma reação, deve-se utilizar o mesmo múltiplo para calcular a variação de energia, haja vista ser a entalpia uma propriedade intensiva.
- b) A entalpia de formação dos elementos em seu estado padrão sempre é negativa.
- c) A termoquímica estuda as variações de energia das reações químicas em termos de calor e velocidade de reação.
- d) Novas transformações químicas podem derivar da combinação de reações químicas conhecidas, haja vista ser a entalpia da equação global resultante da soma das entalpias das reações individuais.
- e) Na determinação da equação global, o sinal da variação de energia da reação é mantido quando uma das reações é invertida, em razão de a entalpia ser uma função de estado.



Comentários:

Letra A: incorreta. A entalpia é uma propriedade extensiva.

Letra B: incorreta. A entalpia de formação de substância simples (constituída de um único elemento químico) em seu estado padrão sempre é igual a ZERO e não negativa.

Letra C: incorreta. Em termoquímica, estamos interessados principalmente na energia dos sistemas e nas transferências de energia na forma de calor e trabalho. O estudo da velocidade de reações é foco de outro ramo da química conhecido como "cinética".

Letra D: correta. A alternativa é uma reescrita da Lei de Hess.

Letra E: incorreta. Conforme estudamos, nas situações em que se faz necessário inverter uma reação, devemos também inverter o sinal da variação de entalpia (ΔH).

Resposta: letra D

14. (CEPERJ - Professor-Química - SEDUC - 2013) O pentacloroetano foi durante algum tempo utilizado para limpeza a seco e solvente para resinas e borrachas. Por causa de seu impacto ambiental, o pentacloroetano não é vendido ou importado em muitos países. Este composto pode reagir com o fluoreto de hidrogênio de acordo com a seguinte equação:



Utilizando as energias de ligação médias:

Ligação	Energia de Ligação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
C-Cl	338
C-F	484
H-F	565
H-Cl	431

A variação de entalpia da reação apresentada, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, é igual a:

- a) - 52
- b) - 24
- c) + 24
- d) + 52
- e) + 66

Comentários:



Note que a parte da molécula CCl_3CH é mantida na transformação do $\text{CCl}_3\text{CHCl}_2$ (reagente) para CCl_3CHF_2 (produto). Portanto, conforme já discutido, podemos desconsiderar as ligações dessa parte da molécula no cômputo das ligações que serão "quebradas" e nas que serão constituídas.

Do lado dos reagentes, estão sendo "quebradas" 2 ligações C-Cl e 2 ligações H-F. Do lado dos produtos, 2 ligações C-F e 2 ligações H-Cl. Por fim, aplicando no cálculo da entalpia os valores tabelados de entalpia de ligação fornecidos no enunciado, temos:

$$\Delta H_{\text{reação}}^{\circ} = -1 \cdot \left(\sum n_{\text{ligações}} \cdot H_{\text{ligação dos produtos}}^{\circ} - \sum n_{\text{ligações}} \cdot H_{\text{ligação dos reagentes}}^{\circ} \right)$$

$$\Delta H_{\text{reação}}^{\circ} = -1 \cdot (2 \cdot H_{\text{C-Cl}} + 2 \cdot H_{\text{H-F}} - 2 \cdot H_{\text{C-F}} - 2 \cdot H_{\text{H-Cl}})$$

$$\Delta H_{\text{reação}}^{\circ} = -1 \cdot (2 \cdot 484 + 2 \cdot 431 - 2 \cdot 338 - 2 \cdot 565)$$

$$\Delta H_{\text{reação}}^{\circ} = -24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Resposta: letra B

15. (IBFC - Perito Criminal - Química - PC-RJ - 2013) A termodinâmica é a ciência que estuda a energia. Aspectos de transferência e transformação de energia são conceitos importantes para o entendimento de diversas situações práticas de atuação do perito, dentro deste contexto. Assim, identifique a afirmativa CORRETA:

- a) Calor é uma forma de energia que não se transfere.
- b) A transferência de energia se dá na forma de calor, trabalho e fluxo de massa.
- c) A transferência de energia se dá na forma de trabalho e volume.
- d) A energia transferida é função exclusiva da massa do sistema.
- e) A energia transferida se perde ao final do processo.

Comentários:

Pela definição, o calor é a **transferência de energia** devido a uma diferença de temperatura entre dois objetos ou entre o sistema e a vizinhança. Além do calor, a energia pode ser transferida por meio da realização de trabalho e do fluxo de massa.

Resposta: letra B

16. (FUNRIO - Téc. em Química - 2015) Em termodinâmica, o mundo está dividido em um sistema e suas vizinhanças. Um sistema aberto pode trocar matéria e energia com suas vizinhanças; um sistema



fechado pode trocar somente energia; um sistema isolado não pode trocar nada. Um processo que libera calor para as vizinhanças é denominado:

- a) Calorímetro.
- b) Endotérmico.
- c) Entalpia.
- d) Exotérmico.
- e) Osmose.

Comentários:

Considerando que as reações com $\Delta H < 0$ são denominadas exotérmicas e que $\Delta H = q$ em um processo ou uma reação sujeita à pressão constante, a exemplo da pressão atmosférica, então uma reação exotérmica também apresentará $q < 0$, ou seja, a energia será liberada para a vizinhança na forma de calor. Em suma, se $q < 0$, então o processo será exotérmico, caso $q > 0$, então o processo será endotérmico.

Resposta: letra D

17. (COSEAC - Eng. Mecânico - UFF - 2015) Observando-se a definição de temperatura contida em uma Lei da Termodinâmica, que trata do equilíbrio térmico entre sistemas, sabe-se que, se os sistemas A e B estão:

- a) relacionados e um terceiro está relacionado com A, então há uma relação matemática intransitiva.
- b) em equilíbrio e um terceiro está em equilíbrio com B, então todos estão em equilíbrio.
- c) em equilíbrio com um terceiro, há apenas uma propriedade termodinâmica diferente entre eles.
- d) em equilíbrio e um terceiro está em equilíbrio com B, então não há equilíbrio entre A e este último.
- e) a uma temperatura maior que um terceiro, há uma relação matemática transitiva entre todos.

Comentários:

Os assuntos abordados nas diferentes alternativas dizem respeito à lei zero da termodinâmica. Somente a letra B traz um enunciado que concorda com que estudamos: se A está em equilíbrio térmico com B ($T_A = T_B$) e se C está em equilíbrio térmico com B ($T_C = T_B$), então A e C também estarão em equilíbrio térmico entre si ($T_A = T_C = T_B$). Desta forma, todos os três sistemas estarão em equilíbrio.

Resposta: letra B



18. (CONSULPLAN - Professor Classe I/Química - SEDUC-PA - 2018) Muitas reações envolvem o ganho ou a perda de energia e são chamadas de reações endotérmicas ou exotérmicas. Para o estudo quantitativo desta variação de energia utilizamos ΔH , que é igual à quantidade de calor trocado à pressão constante. Nesse estudo, foram formuladas três leis conhecidas como Leis da Termodinâmica; analise-as.

I. O valor de ΔH é diretamente proporcional à quantidade de reagente ou produto, desde que não haja reagente limitante.

II. O ΔH para uma reação é igual em módulo, mas de sinal contrário ao ΔH da reação inversa, ou seja, a quantidade de calor liberado e a de calor recebido são iguais.

III. O valor de ΔH para uma reação é o mesmo, seja a reação direta ou em etapas.

Corresponde(m) às Leis da Termodinâmica apenas

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

Comentários:

Afirmativa I: a afirmativa traz um erro pernicioso que pode confundir mesmo os candidatos atentos. Estudamos que podemos aumentar a quantidade de energia liberada ou absorvida por uma reação, multiplicando todos os seus coeficientes estequiométricos e seu ΔH por um dado número. Entretanto, isso não altera o ΔH da reação, o qual depende, única e exclusivamente, da entalpia dos produtos e dos reagentes. Portanto, afirmativa incorreta.

Afirmativas II: afirmativa correta. Sendo a entalpia (H) uma função de estado, ou seja, depende apenas do ponto em que o estado se encontra e independe do caminho percorrido até o ponto final, então podemos dizer que a entalpia associada à transformação $A \rightarrow B$ é igual a entalpia associada à transformação $B \rightarrow A$ com sinal trocado (contrário). Inclusive utilizamos esse artifício na aplicação da Lei de Hess nas situações em que é necessário a inversão de uma ou outra reação química.

Afirmativa III: afirmativa correta. Estudamos que o ΔH de uma reação global corresponde ao somatório dos ΔH de suas semi-reações (etapas). Esse raciocínio traduz o próprio enunciado da Lei de Hess.

Resposta: letra D

19. (CESGRANRIO - Profissional de Vendas - LIQUIGÁS - 2018) Em uma transformação química que envolve dois reagentes produzindo um único produto, observa-se que



- a) calor envolvido depende da quantidade de produto formado.
- b) calor de reação é sempre negativo.
- c) calor liberado indica processo endotérmico.
- d) reagente presente em excesso limitará a variação de entalpia envolvida.
- e) variação de entalpia é nula.

Comentários:

Letra A: correta. Conforme estudamos, podemos obter uma maior liberação ou absorção de calor se multiplicarmos todos os coeficientes estequiométricos de uma reação. Se o produto obtido for aumentado, por exemplo, saberemos que certamente os reagentes também foram aumentados.

Letra B: incorreta. O calor de uma reação pode ser tanto positivo, reação endotérmica, como negativo, reação exotérmica.

Letra C: incorreta. Calor liberado indica um processo exotérmico e não endotérmico como afirma a alternativa.

Letra D: incorreta. É o reagente limitante que limitará a liberação ou absorção de calor de um dado processo.

Letra E: incorreta. A variação de entalpia poderá ser nula, mas isso não é a regra.

Resposta: letra A

20. (CESUPA 2018) Uma solução foi preparada misturando-se 100 mL de uma solução aquosa 0,50 mol.L⁻¹ de NaOH com 100 mL de uma solução aquosa 0,50 mol.L⁻¹ de CH₃COOH. No processo de mistura, a temperatura aumentou de 30 °C para 32 °C. Considerando a densidade da mistura igual a 1,0 g cm⁻³, o calor liberado no processo é igual a,

Dados: Calor específico da mistura: $c = 0,96 \text{ cal g}^{-1} \text{ grau}^{-1}$

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

- A) 16,0 kJ
- B) 8,0 kJ
- C) 4,8 kJ
- D) 1,6 kJ

Comentários:



A massa teremos que calcular. O volume final da mistura entre as duas soluções é 200 mL. De acordo com o enunciado, a densidade da mistura é 1g/cm^3 o que equivale a 1g/mL . Sendo assim, 200 mL pesará 200 g. Substituindo os valores na equação temos:

$$q = m \cdot C_s \cdot \Delta T$$
$$q = 200 \times 0,96 \times (32 - 30)$$
$$q = 384 \text{ cal}$$

Note que as alternativas apresentam valores em kJ e, por isso, teremos que transformar de calorias para Joules.

$$1 \text{ cal} \text{ ----- } 4,18 \text{ J}$$

$$384 \text{ cal} \text{ ----- } Y$$

$$Y = 1605,12 \text{ J ou } 1,60 \text{ kJ}$$

Resposta: letra D

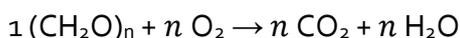
21. (UNICAMP - 2016) Podemos obter energia no organismo pela oxidação de diferentes fontes. Entre essas fontes destacam-se a gordura e o açúcar. A gordura pode ser representada por uma fórmula mínima $(\text{CH}_2)_n$ enquanto um açúcar pode ser representado por $(\text{CH}_2\text{O})_n$. Considerando essas duas fontes de energia, podemos afirmar corretamente que, na oxidação total de 1 grama de ambas as fontes em nosso organismo, os produtos formados são

- A) os mesmos, mas as quantidades de energia são diferentes.
- B) diferentes, mas as quantidades de energia são iguais.
- C) os mesmos, assim como as quantidades de energia.
- D) diferentes, assim como as quantidades de energia.

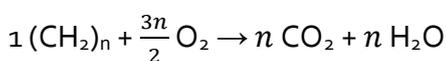
Comentários

De início, vamos verificar quais são os produtos formados pela oxidação da gordura e do açúcar.

Oxidação da gordura:



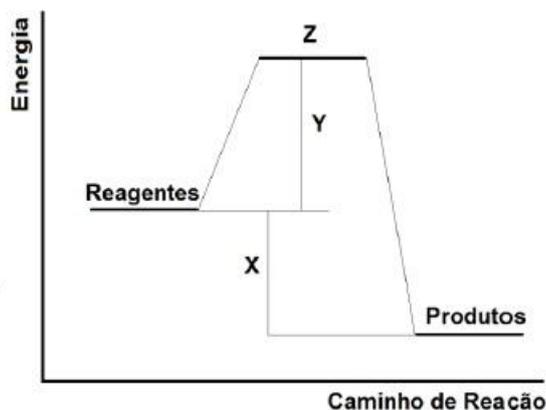
Oxidação do açúcar:



Como se vê, os produtos formados e suas quantidades são as mesmas nas oxidações da gordura e do açúcar. As quantidades de energia serão diferentes porque a massa é a mesma para ambos (1 g), porém, as massas molares são diferentes, logo a quantidade em mol por grama será diferente, assim como a quantidade de energia.

Resposta: letra A

22. (UEG - 2018) No gráfico a seguir, é apresentada a variação da energia durante uma reação química hipotética.



Com base no gráfico, pode-se correlacionar X, Y e Z, respectivamente, como

- A) intermediário da reação, energia de ativação e variação da entalpia.
- B) variação da entalpia, intermediário da reação e complexo ativado.
- C) complexo ativado, energia de ativação e variação de entalpia.
- D) variação da entalpia, energia de ativação e complexo ativado.
- E) energia de ativação, complexo ativado e variação da entalpia.

Comentários:

O exercício apresenta um gráfico com a variação de energia durante uma reação química. Perceba que a reação é exotérmica, pois a energia nos reagentes é maior que a energia nos produtos, sendo a variação da entalpia representada pela letra X. O estado ativado é o estado intermediário, de transição entre os reagentes e os produtos e no gráfico é representado pela letra Z. Já a letra Y representa a energia de ativação, que é a energia mínima necessária para que uma reação possa ocorrer.

Resposta: letra D

23. (CESPE - Pesquisador - Metrologia Legal - INMETRO - 2010)



entalpia inicial transformação entalpia final

O processo ilustrado no esquema acima deverá ser

- a) exotérmico, com $\Delta H = -900$ kJ.
- b) endotérmico, com $\Delta H = +200$ kJ
- c) endotérmico, com $\Delta H = -200$ kJ.
- d) exotérmico e absorve 900 kJ
- e) exotérmico e liberará 200 kJ.

Comentários:

Podemos aplicar diretamente a equação da variação de entalpia de uma reação

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

$$\Delta H = 350 \text{ kJ} - 550 \text{ kJ} = -200 \text{ kJ}$$

Conforme estudado, se $\Delta H < 0$, então a reação é exotérmica.

Resposta: letra E

24. (CESPE - Professor/Química - SEDU-ES - 2010) Considere as seguintes entalpias padrão a 25 °C



Com base nessas informações, é correto afirmar que a entalpia padrão da reação $2 \text{SO}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{SO}_{3(\text{g})}$, a 25 °C, é igual a -197,78 kJ.

Comentários:

Para obtermos a reação global por meio da Lei de Hess, devemos inverter e multiplicar por dois a primeira reação e a segunda mantemos da forma em que está. Em seguida, devemos "cortar" os reagentes idênticos em lados opostos e realizar o somatório das reações e das entalpias para obter a reação desejada e sua entalpia, cujo valor obtido é -197,78 kJ.

Resposta: certo

25. (CESGRANRIO - Químico de Petróleo Júnior - Transpetro - 2012) Observe as afirmações a seguir relacionadas com importantes conceitos da termodinâmica:

I - Entalpia é uma grandeza cuja variação depende apenas do estado inicial e final do sistema.



II - A variação de energia de um sistema é função do calor e do trabalho realizado.

III - O trabalho realizado por um sistema não é uma função de estado, pois independe de como a mudança foi produzida.

Está correto o que se afirma em

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

Comentários:

Afirmativa I: correta. A entalpia é uma função de estado, isto é, não depende do caminho percorrido, apenas do estado final e inicial.

Afirmativa II: correta. A energia interna de um sistema pode ser modificada por meio da realização e trabalho (por ele ou sobre ele) e também por resfriamento e aquecimento. Isto é descrito pela primeira lei de termodinâmica. Logo, conforme a equação abaixo, a variação de energia de um sistema é função tanto do calor quanto do trabalho.

$$\Delta U = q + w$$

Afirmativa III: incorreta. O trabalho realmente não é uma função de estado, mas isto significa, ao contrário do que afirma a questão, que a função depende de todo caminho percorrido para atingir o estado final.

Resposta: letra C

26. (UDESC - Químico - UESC - 2009) A manutenção do peso corporal de um ser humano é matéria de interesse de vários ramos das ciências da saúde. O consumo de energia pelo corpo humano pode ser calculado se o considerarmos como um sistema termodinâmico. Suponha que durante um determinado teste você realize 650 kJ de trabalho numa corrida em uma esteira ergométrica e perca 90 kJ de energia como calor. Calcule a variação de energia interna no sistema e despreze qualquer perda de matéria pela transpiração.

- a) -740 kJ
- b) -560 kJ
- c) +560 kJ



d) +740 kJ

e) +1300 kJ

Comentários:

Segundo a convenção adotada nesta aula, se o trabalho foi realizado pelo sistema e se o calor foi perdido, então ambos serão negativos. Aplicando os valores na equação da 1ª lei da termodinâmica, obtemos:

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = -90 \text{ kJ} - 650 \text{ kJ} = -740 \text{ kJ}$$

Resposta: letra A

27. (UFMG - Químico - UFMG - 2009) Na escala Fahrenheit, o zero corresponde, grosso modo, à temperatura de uma mistura gelo e sal (4:1) feita em um recipiente com paredes adiabáticas, e a fusão da água, a 1,0 atm, é observada na marca 32 dessa escala.

Na escala Celsius, o zero corresponde à fusão da água a 1,0 atm e a ebulição da água é observada, a 1,0 atm, na marca 100.

Por sua vez, na escala kelvin, o zero corresponde à temperatura da fonte fria que proporcionaria o maior rendimento teórico possível de uma máquina térmica, e a fusão da água, a 1,0 atm, é observada na marca 273,15 desta escala.

A utilização de termômetros e a construção de diferentes escalas de temperatura baseiam-se na

- a) Lei Zero da Termodinâmica.
- b) primeira Lei da Termodinâmica.
- c) segunda Lei da Termodinâmica.
- d) terceira Lei da Termodinâmica.

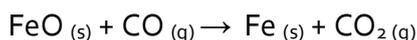
Comentários:

Sabemos pela **Lei zero da termodinâmica** que se dois objetos estão em contato e a temperatura de um é superior ao do outro, então o objeto de maior temperatura, mais "quente", transferirá energia para o outro na forma de calor até que as temperaturas de ambos sejam iguais. Considerando ainda que as escalas termométricas se baseiam em pontos de fusão e evaporação de substâncias puras e/ou misturas, conforme demonstrado no enunciado, que são transformações físicas que envolvem transferência de energia na forma de calor, então essas escalas estão baseadas na própria **Lei zero da termodinâmica**. Por exemplo, a água para ser evaporada, precisa ter a energia cinética de suas moléculas aumentada por meio da absorção de energia, na forma de calor, da vizinhança.

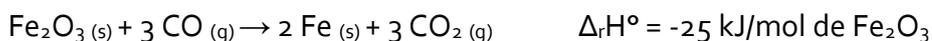


Resposta: letra A

28. (MEC - 2017) O ferro é encontrado na natureza na forma de seus minérios, tais como a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a magnetita (Fe_3O_4) e a wustita (FeO). Na siderurgia, o ferro gusa é obtido pela fusão de minérios de ferro em altos fornos em condições adequadas. Uma das etapas nesse processo é a formação de monóxido de carbono. O CO (gasoso) é utilizado para reduzir o FeO (sólido), conforme a equação química:



Considere as seguintes equações termoquímicas:

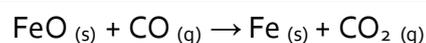
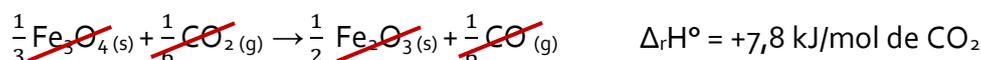
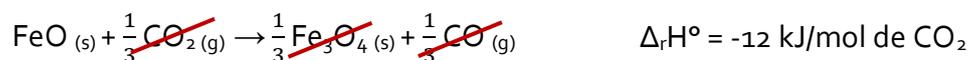
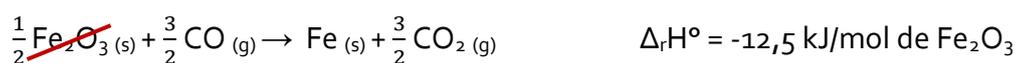


O valor mais próximo de $\Delta_r H$ em kJ/mol de FeO, para a reação indicada do FeO (sólido) com o CO (gasoso) é

- A) -14
- B) -17
- C) -50
- D) -64
- E) -100

Comentários:

A lei de Hess afirma que, se uma reação global pode ser obtida por meio de uma sequência de reações parciais, então a entalpia daquela reação corresponde à soma das entalpias das reações parciais. Vamos escrever as semi-reações de tal forma que ao final tenhamos a equação global. O primeiro reagente é o FeO e o encontramos na segunda reação, só que, para obtê-lo, teremos que dividir a equação por 3. Depois teremos que dividir a primeira equação por 2 e a terceira por 6. O resultado desses artifícios é:



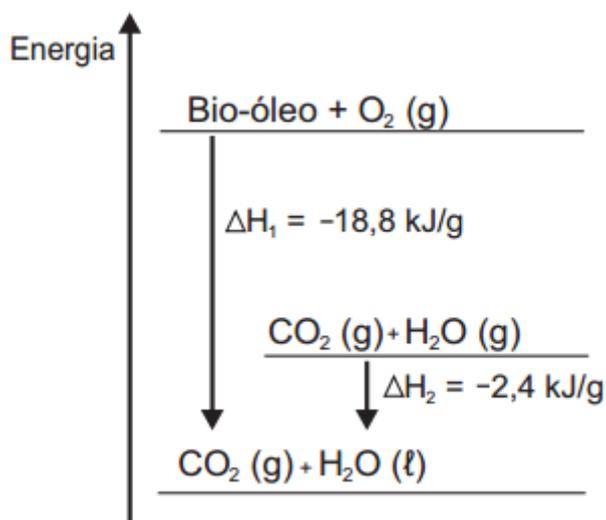
O valor de $\Delta_r H$ em kJ/mol de FeO será o somatório das semirreações acima:

$$\Delta_r H \text{ de FeO} = -12,5 + (-12) + 7,8 = -16,7 \text{ KJ/mol}$$

O item que apresenta o valor mais próximo a -16,7 é a letra B (-17).

Resposta: letra B

29. (MEC - 2015) O aproveitamento de resíduos florestais vem se tornando cada dia mais atrativo, pois eles são uma fonte renovável de energia. A figura representa a queima de um bio-óleo extraído do resíduo de madeira, sendo ΔH_1 a variação de entalpia devido à queima de 1g desse bio-óleo, resultando em gás carbônico e água líquida, e ΔH_2 a variação de entalpia envolvida na conversão de 1g de água no estado gasoso para o estado líquido.



A variação de entalpia, em kJ, para a queima de 5 g desse bio-óleo resultando em CO_2 (gasoso) e H_2O (gasoso) é:

- A) -106.
- B) -94,0.
- C) -82,0.
- D) -21,2.
- E) -16,4.

Comentários:

O enunciado pede a variação de entalpia para a queima de 5g do bio-óleo. Perceba que ΔH_1 e ΔH_2 estão em KJ/g, o que facilita nosso trabalho.



Para obtermos a entalpia, faremos $\Delta H_1 - \Delta H_2$ porque na combustão a água é produzida na forma de vapor (g), ou seja, queremos saber a diferença entre os patamares "Bio-óleo + O₂(g)" e "CO₂ (g) + H₂O (g)", como segue:

$$\Delta H_1 - \Delta H_2 = -18,8 - (-2,4) = -16,4 \text{ KJ/g}$$

Atenção! Esse ainda não é o nosso resultado final, pois o enunciado pede a entalpia para a queima de 5 g e o resultado acima fornece a entalpia para 1g. Podemos encontrar a resposta por meio de uma regra de três simples, como segue:

$$\begin{array}{r} -16,4 \text{ KJ} \text{ ----- } 1 \text{ g} \\ X \text{ ----- } 5 \text{ g} \\ X = -82 \text{ KJ} \end{array}$$

Resposta: letra C

30. (MEC - 2012) Em dias com baixas temperaturas, as pessoas utilizam casacos ou blusas de lã com o intuito de minimizar a sensação de frio. Fisicamente, esta sensação ocorre pelo fato de o corpo humano liberar calor, que é a energia transferida de um corpo para outro em virtude da diferença de temperatura entre eles.

A utilização de vestimenta de lã diminui a sensação de frio, porque

- A) possui a propriedade de gerar calor.
- B) é constituída de material denso, o que não permite a entrada do ar frio.
- C) diminui a taxa de transferência de calor do corpo humano para o meio externo.
- D) tem como principal característica a absorção de calor, facilitando o equilíbrio térmico.
- E) está em contato direto com o corpo humano, facilitando a transferência de calor por condução.

Comentários:

A roupa atua como uma barreira para diminuir a transferência de calor do nosso corpo (maior temperatura) para a vizinhança (menor temperatura), logo a letra C é a alternativa correta.

Letra A: incorreta. A lã não gera calor, lembre-se que calor é uma forma energia em trânsito.

Letra B: incorreta. O calor é uma forma de energia em trânsito e flui de um de corpo de maior temperatura para outro de menor temperatura. Veja como esse conceito é recorrentemente cobrado em prova e, por isso, você não deve confundí-lo.

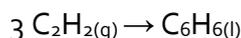


Letra D: incorreto. Se a lã absorvesse calor, você sentiria frio, pois haveria transferência de calor do seu corpo para ela.

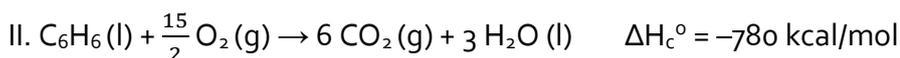
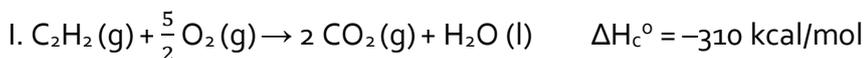
Letra E: incorreta. O objetivo de se usar uma roupa de lã é exatamente o contrário, diminuir a transferência de calor do nosso corpo (sistema) para a vizinhança.

Resposta: letra C

31. (MEC - 2016) O benzeno, um importante solvente para a indústria química, é obtido industrialmente pela destilação do petróleo. Contudo, também pode ser sintetizado pela trimerização do acetileno catalisada por ferro metálico sob altas temperaturas, conforme a equação química:



A energia envolvida nesse processo pode ser calculada indiretamente pela variação de entalpia das reações de combustão das substâncias participantes, nas mesmas condições experimentais:



A variação de entalpia do processo de trimerização, em kcal, para a formação de um mol de benzeno é mais próxima de

A) -1090.

B) -150.

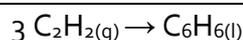
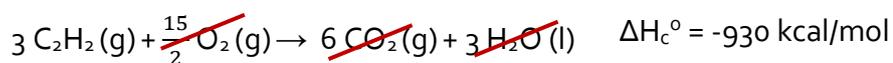
C) -50.

D) +157.

E) +470.

Comentários:

Novamente vamos utilizar a lei de Hess e a partir da entalpia das semi-reações encontraremos a variação de entalpia do processo de trimerização. Perceba que nos reagentes há 3 moles de C_2H_2 , portanto teremos que multiplicar a primeira equação por 3. Nos produtos há apenas C_6H_6 e nas equações 1 e 2 percebemos a presença de CO_2 , o que torna necessário inverter a segunda equação (não se esqueça de mudar o sinal de ΔH_c°).



Somando as entalpias das duas equações, temos que a variação de entalpia do processo de trimerização é:

$$\Delta H = -150 \text{ kcal/mol.}$$

Resposta: letra B

32. (MEC - 2014) A escolha de uma determinada substância para ser utilizada como combustível passa pela análise da poluição que ela causa ao ambiente e pela quantidade de energia liberada em sua combustão completa. O quadro apresenta a entalpia de combustão de algumas substâncias. As massas molares dos elementos H, C e O são, respectivamente, iguais a 1 g/mol, 12 g/mol e 16 g/mol.

Substância	Fórmula	Entalpia de combustão (kJ/mol)
Acetileno	C_2H_2	-1298
Etano	C_2H_6	-1558
Etanol	C_2H_5OH	-1366
Hidrogênio	H_2	-242
Metanol	CH_3OH	-558

Levando-se em conta somente o aspecto energético, a substância mais eficiente para a obtenção de energia, na combustão de 1 kg de combustível, é o

- A) etano.
- B) etanol.
- C) metanol.
- D) acetileno.
- E) hidrogênio.

Comentários:

Vamos verificar qual substância libera mais energia na queima de 1 kg. Como a entalpia de combustão foi dada em KJ/mol e o enunciado fala na combustão de 1 kg, teremos que conhecer a massa molar de cada uma das substâncias, pois ela relaciona massa (em gramas) com quantidade de matéria (mol). Como o enunciado fornece a massa molar dos elementos e o quadro apresenta a fórmula molecular, fica fácil encontrar esses valores. Vamos começar com o acetileno.

Acetileno: massa molar igual a 26g/mol

De acordo com o quadro a entalpia de combustão do acetileno é -1298 KJ/mol, ou seja, para a combustão de 1 mol há liberação de 1298 KJ de energia (a entalpia negativa nos diz que a reação é exotérmica: libera energia).



A massa molar (26 g/mol) nos informa que, em 1 mol de acetileno, há 26 g de acetileno, então podemos dizer que a combustão de 26 g de acetileno libera 1298 KJ de energia, certo? Sim! De posse dessa informação, conseguimos determinar a energia liberada pela combustão de 1 kg (= 1000 g) de acetileno.

$$26 \text{ g de acetileno} \text{ ----- } -1298 \text{ KJ}$$

$$1000 \text{ g de acetileno} \text{ ----- } X \text{ KJ}$$

$$X = -49.923 \text{ kJ}$$

Etano: massa molar igual a 30 g/mol

Usaremos o mesmo raciocínio do acetileno e poderemos montar a seguinte regra de três

$$30 \text{ g de etano} \text{ ----- } -1558 \text{ KJ}$$

$$1000 \text{ g de etano} \text{ ----- } Y$$

$$Y = -51.933 \text{ KJ}$$

Etanol: massa molar igual a 46 g/mol

$$46 \text{ g de etanol} \text{ ----- } -1366 \text{ KJ}$$

$$1000 \text{ g de etanol} \text{ ----- } Z$$

$$Z = -29.695,6 \text{ KJ}$$

Hidrogênio: massa molar igual a 2g/mol

$$2 \text{ g de hidrogênio} \text{ ----- } -242 \text{ KJ/mol}$$

$$1000 \text{ g de hidrogênio} \text{ ----- } W$$

$$W = -121.000 \text{ KJ}$$

Metanol: massa molar igual a 31 g/mol

$$31 \text{ g de metanol} \text{ ----- } -558 \text{ KJ}$$

$$1000 \text{ g de metanol} \text{ ----- } A$$

$$A = -18.000 \text{ KJ}$$

Dentre todas as opções de combustível, o que libera maior quantidade de energia é o hidrogênio e, portanto, ele é a substância mais eficiente dentre todas as apresentadas.

Resposta: letra E



LISTA DE QUESTÕES

Termoquímica

1. (CONSULPLAN - Químico - MAPA - 2014) "Se dois corpos estiverem em equilíbrio térmico com um terceiro, estarão em equilíbrio térmico entre si." Tal afirmativa está contida na

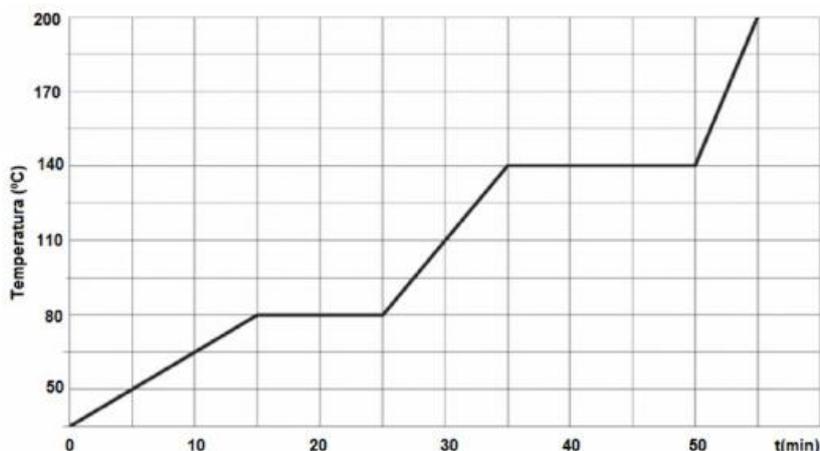
- a) Lei Zero da Termodinâmica.
- b) Terceira Lei da Termodinâmica.
- c) Primeira Lei da Termodinâmica.
- d) Segunda Lei da Termodinâmica.

2. (CESGRANRIO - Téc. de Laboratório Jr. – PETROQUÍMICA SUAPE - 2011) Em um experimento realizado em um calorímetro, à pressão atmosférica constante, a dissolução total de 2,00 g de hidróxido de sódio em 100,0 mL de água provocou um aumento de temperatura igual a 5,2 °C. Considerando-se desprezível a capacidade térmica do calorímetro, que o calor específico da solução aquosa é igual a 4,2 J/g °C, que a densidade da água é 1,0 g/mL e que a massa molar do NaOH é 40 g/mol, o calor de solubilização do NaOH na água, em kJ/mol, é, aproximadamente,

- a) 22,2
- b) 44,5
- c) 60,2
- d) 82,6
- e) 120

3. (AOCP - Perito Criminal/Químico - ITEP - 2018) Um quarto de quilograma de uma amostra de matéria desconhecida, inicialmente no estado sólido a 35°C, é aquecido à taxa de 150 calorias por minuto, e a variação de temperatura foi acompanhada conforme apresentado no gráfico da figura a seguir:



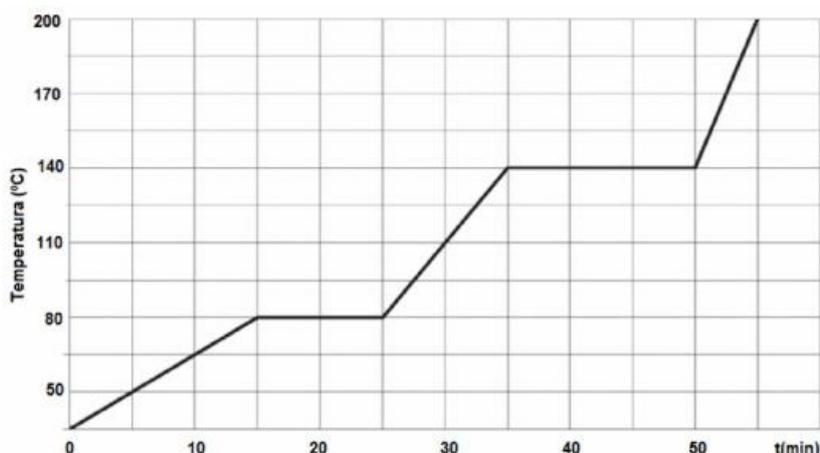


Assinale a alternativa correta.

- a) As temperaturas de fusão e ebulição são iguais a 140°C e 80°C , respectivamente.
- b) As temperaturas de condensação e solidificação são iguais a 80°C e 140°C .
- c) Trata-se de uma mistura eutética.
- d) Trata-se de uma mistura azeotrópica.
- e) Trata-se de uma substância pura.

4. (AOCP - Perito Criminal/Químico - ITEP - 2018)

Um quarto de quilograma de uma amostra de matéria desconhecida, inicialmente no estado sólido a 35°C , é aquecido à taxa de 150 calorias por minuto, e a variação de temperatura foi acompanhada conforme apresentado no gráfico da figura a seguir:



Qual é, em $\text{cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$, a capacidade calorífica do material no estado sólido?

- a) 0,11



- b) 0,20
- c) 0,30
- d) 0,41
- e) 0,60

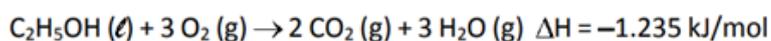
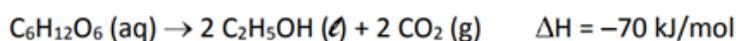
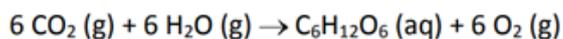
5. (AOCP - Perito Criminal/Químico - ITEP-RN - 2018) Considere que o combustível empregado num veículo leve seja o etanol puro e que a reação de combustão desse combustível, no motor do veículo, seja completa. A tabela a seguir, apresenta informações acerca da energia, em termos de entalpia das ligações químicas.

ligação	ΔH (kJ/mol)	ligação	ΔH (kJ/mol)
C - C	348	C = O	743
C - H	412	C - O	360
O - H	463	O = O	496

Com bases nessas informações, a entalpia de combustão do etanol, em kJ/mol é aproximadamente igual a

- a) +1.315.
- b) +1.031.
- c) -1.000.
- d) -1.031.
- e) -1.315

6. (FUVEST - 2018) A energia liberada na combustão do etanol de cana-de-açúcar pode ser considerada advinda da energia solar, uma vez que a primeira etapa para a produção do etanol é a fotossíntese. As transformações envolvidas na produção e no uso do etanol combustível são representadas pelas seguintes equações químicas:



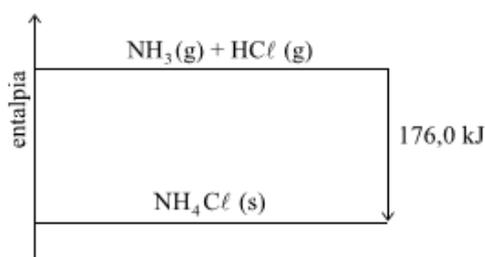
¹ ATKINS, P.; JONES, L. Chemical principles, the quest for insight. 6. ed. New York. P.300 (Adaptado).



Com base nessas informações, podemos afirmar que o valor de ΔH para a reação de fotossíntese é

- A) -1.305 kJ/mol.
- B) +1.305 kJ/mol.
- C) +2.400 kJ/mol.
- D) -2.540 kJ/mol.
- E) +2.540 kJ/mol.

7. (VUNESP - Perito Criminal - PC-SP - 2014) Considere o seguinte diagrama de entalpia:



Esse diagrama representa uma reação

- a) endotérmica, cujo $\Delta H = -176,0$ kJ/mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.
- b) isotérmica, cujo $\Delta H = +176,0$ kJ/mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.
- c) exotérmica, cujo $\Delta H = -176,0$ kJ/mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.
- d) exotérmica, cujo $\Delta H = +176,0$ kJ/mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.
- e) endotérmica, cujo $\Delta H = +176,0$ kJ/mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.

8. (FGV - Eng. Químico - CAERN - 2010) Considere a reação química:



Dados os seguintes valores de entalpias padrão de formação

$\text{NH}_3(\text{g})$: $\Delta H^\circ_{\text{f},298} = -46110$ J/mol;

$\text{NO}_2(\text{g})$: $\Delta H^\circ_{\text{f},298} = 33180$ J/mol;

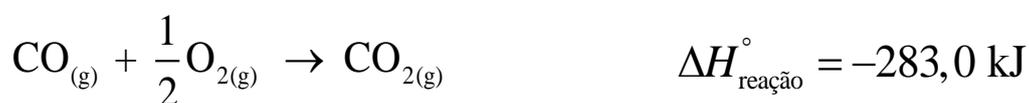
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: $\Delta H^\circ_{\text{f},298} = -241818$ J/mol;

Assinale a alternativa que apresenta o valor da entalpia padrão da reação a 298k.



- a) -2913036 J
- b) -2732016 J
- c) -2333856 J
- d) -3071616 J
- e) -2833497 J

9. (Adaptado de Atkins - 2012) Dado

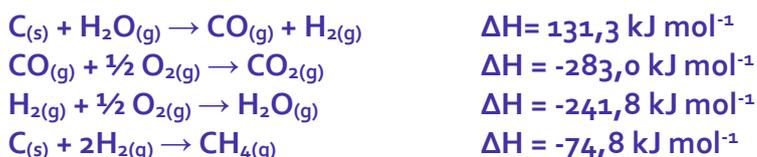


Pergunta-se: qual ΔH da reação de oxidação do carbono a dióxido de carbono?

10. (UDESC-2012) O gás metano pode ser utilizado como combustível, como mostra a equação 1:



Utilizando as equações termoquímicas abaixo, que julga necessário, e os conceitos da Lei de Hess, obtenha o valor de entalpia da equação 1.



O valor da entalpia da equação 1, em kJ, é:

- a) -704,6
- b) -725,4
- c) -802,3
- d) -524,8
- e) -110,5

11. (UFMT - Téc. de laboratório/Química - UFSBA - 2017) Dada a seguinte reação:



Assinale a variação de entalpia, em kJ/mol, dessa reação.



Dados:



- a) -334
- b) -906
- c) -135
- d) -707

12. (FUNDATEC - Perito Criminal - Química/Eng. Química - IGP-RS - 2017) Considerando a reação de combustão do metano ($\text{CH}_4(g)$), é correto afirmar que se trata de um processo termoquímico:

- a) Endotérmico, com liberação de energia e $\Delta H < 0$.
- b) Exotérmico, com liberação de energia e $\Delta H < 0$.
- c) Exotérmico, com liberação de energia e $\Delta H > 0$.
- d) Endotérmico, com absorção de energia e $\Delta H > 0$.
- e) Exotérmico, com absorção de energia e $\Delta H < 0$.

13. (CESPE - Perito Criminal/Química - POLÍCIA CIENTÍFICA - PE - 2016) Acerca da Lei de Hess e de entalpias de formação, assinale a opção correta.

- a) Ao se considerar o múltiplo de uma reação, deve-se utilizar o mesmo múltiplo para calcular a variação de energia, haja vista ser a entalpia uma propriedade intensiva.
- b) A entalpia de formação dos elementos em seu estado padrão sempre é negativa.
- c) A termoquímica estuda as variações de energia das reações químicas em termos de calor e velocidade de reação.
- d) Novas transformações químicas podem derivar da combinação de reações químicas conhecidas, haja vista ser a entalpia da equação global resultante da soma das entalpias das reações individuais.
- e) Na determinação da equação global, o sinal da variação de energia da reação é mantido quando uma das reações é invertida, em razão de a entalpia ser uma função de estado.

14. (CEPERJ - Professor-Química - SEDUC - 2013) O pentacloroetano foi durante algum tempo utilizado para limpeza a seco e solvente para resinas e borrachas. Por causa de seu impacto ambiental,



o pentacloroetano não é vendido ou importado em muitos países. Este composto pode reagir com o fluoreto de hidrogênio de acordo com a seguinte equação:



Utilizando as energias de ligação médias:

Ligação	Energia de Ligação (kJ·mol ⁻¹)
C–Cl	338
C–F	484
H–F	565
H–Cl	431

A variação de entalpia da reação apresentada, em kJ·mol⁻¹, é igual a:

- a) – 52
- b) – 24
- c) + 24
- d) + 52
- e) + 66

15. (IBFC - Perito Criminal - Química - PC-RJ - 2013) A termodinâmica é a ciência que estuda a energia. Aspectos de transferência e transformação de energia são conceitos importantes para o entendimento de diversas situações práticas de atuação do perito, dentro deste contexto. Assim, identifique a afirmativa CORRETA:

- a) Calor é uma forma de energia que não se transfere.
- b) A transferência de energia se dá na forma de calor, trabalho e fluxo de massa.
- c) A transferência de energia se dá na forma de trabalho e volume.
- d) A energia transferida é função exclusiva da massa do sistema.
- e) A energia transferida se perde ao final do processo.

16. (FUNRIO - Téc. em Química - 2015) Em termodinâmica, o mundo está dividido em um sistema e suas vizinhanças. Um sistema aberto pode trocar matéria e energia com suas vizinhanças; um sistema fechado pode trocar somente energia; um sistema isolado não pode trocar nada. Um processo que libera calor para as vizinhanças é denominado:

- a) Calorímetro.



- b) Endotérmico.
- c) Entalpia.
- d) Exotérmico.
- e) Osmose.

17. (COSEAC - Eng. Mecânico - UFF - 2015) Observando-se a definição de temperatura contida em uma Lei da Termodinâmica, que trata do equilíbrio térmico entre sistemas, sabe-se que, se os sistemas A e B estão:

- a) relacionados e um terceiro está relacionado com A, então há uma relação matemática intransitiva.
- b) em equilíbrio e um terceiro está em equilíbrio com B, então todos estão em equilíbrio.
- c) em equilíbrio com um terceiro, há apenas uma propriedade termodinâmica diferente entre eles.
- d) em equilíbrio e um terceiro está em equilíbrio com B, então não há equilíbrio entre A e este último.
- e) a uma temperatura maior que um terceiro, há uma relação matemática transitiva entre todos.

18. (CONSULPLAN - Professor Classe I/Química - SEDUC-PA - 2018) Muitas reações envolvem o ganho ou a perda de energia e são chamadas de reações endotérmicas ou exotérmicas. Para o estudo quantitativo desta variação de energia utilizamos ΔH , que é igual à quantidade de calor trocado à pressão constante. Nesse estudo, foram formuladas três leis conhecidas como Leis da Termodinâmica; analise-as.

- I. O valor de ΔH é diretamente proporcional à quantidade de reagente ou produto, desde que não haja reagente limitante.
- II. O ΔH para uma reação é igual em módulo, mas de sinal contrário ao ΔH da reação inversa, ou seja, a quantidade de calor liberado e a de calor recebido são iguais.
- III. O valor de ΔH para uma reação é o mesmo, seja a reação direta ou em etapas.

Corresponde(m) às Leis da Termodinâmica apenas

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



19. (CESGRANRIO - Profissional de Vendas - LIQUIGÁS - 2018) Em uma transformação química que envolve dois reagentes produzindo um único produto, observa-se que

- a) calor envolvido depende da quantidade de produto formado.
- b) calor de reação é sempre negativo.
- c) calor liberado indica processo endotérmico.
- d) reagente presente em excesso limitará a variação de entalpia envolvida.
- e) variação de entalpia é nula.

20. (CESUPA 2018) Uma solução foi preparada misturando-se 100 mL de uma solução aquosa 0,50 mol.L⁻¹ de NaOH com 100 mL de uma solução aquosa 0,50 mol.L⁻¹ de CH₃COOH. No processo de mistura, a temperatura aumentou de 30 °C para 32 °C. Considerando a densidade da mistura igual a 1,0 g cm⁻³, o calor liberado no processo é igual a,

Dados: Calor específico da mistura: $c = 0,96 \text{ cal g}^{-1} \text{ grau}^{-1}$

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

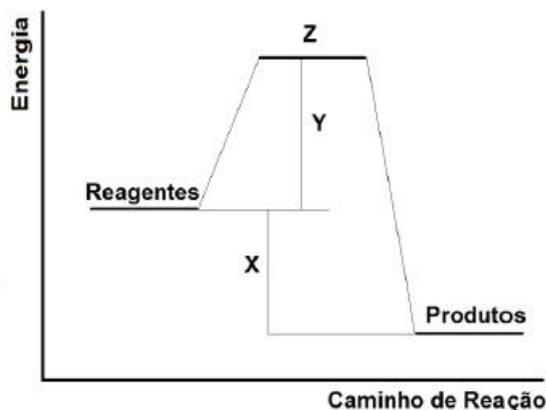
- A) 16,0 kJ
- B) 8,0 kJ
- C) 4,8 kJ
- D) 1,6 kJ

21. (UNICAMP - 2016) Podemos obter energia no organismo pela oxidação de diferentes fontes. Entre essas fontes destacam-se a gordura e o açúcar. A gordura pode ser representada por uma fórmula mínima (CH₂)_n enquanto um açúcar pode ser representado por (CH₂O)_n. Considerando essas duas fontes de energia, podemos afirmar corretamente que, na oxidação total de 1 grama de ambas as fontes em nosso organismo, os produtos formados são

- A) os mesmos, mas as quantidades de energia são diferentes.
- B) diferentes, mas as quantidades de energia são iguais.
- C) os mesmos, assim como as quantidades de energia.
- D) diferentes, assim como as quantidades de energia.



22. (UEG - 2018) No gráfico a seguir, é apresentada a variação da energia durante uma reação química hipotética.



Com base no gráfico, pode-se correlacionar X, Y e Z, respectivamente, como

- A) intermediário da reação, energia de ativação e variação da entalpia.
- B) variação da entalpia, intermediário da reação e complexo ativado.
- C) complexo ativado, energia de ativação e variação de entalpia.
- D) variação da entalpia, energia de ativação e complexo ativado.
- E) energia de ativação, complexo ativado e variação da entalpia.

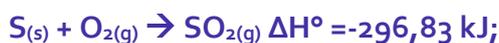
23. (CESPE - Pesquisador - Metrologia Legal - INMETRO - 2010)



O processo ilustrado no esquema acima deverá ser

- a) exotérmico, com $\Delta H = -900 \text{ kJ}$.
- b) endotérmico, com $\Delta H = +200 \text{ kJ}$
- c) endotérmico, com $\Delta H = -200 \text{ kJ}$.
- d) exotérmico e absorve 900 kJ
- e) exotérmico e liberará 200 kJ .

24. (CESPE - Professor/Química - SEDU-ES - 2010) Considere as seguintes entalpias padrão a 25°C





Com base nessas informações, é correto afirmar que a entalpia padrão da reação $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{SO}_{3(g)}$, a 25 °C, é igual a -197,78 kJ.

25. (CESGRANRIO - Químico de Petróleo Júnior - Transpetro - 2012) Observe as afirmações a seguir relacionadas com importantes conceitos da termodinâmica:

I - Entalpia é uma grandeza cuja variação depende apenas do estado inicial e final do sistema.

II - A variação de energia de um sistema é função do calor e do trabalho realizado.

III - O trabalho realizado por um sistema não é uma função de estado, pois independe de como a mudança foi produzida.

Está correto o que se afirma em

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

26. (UDESC - Químico - UESC - 2009) A manutenção do peso corporal de um ser humano é matéria de interesse de vários ramos das ciências da saúde. O consumo de energia pelo corpo humano pode ser calculado se o considerarmos como um sistema termodinâmico. Suponha que durante um determinado teste você realize 650 kJ de trabalho numa corrida em uma esteira ergométrica e perca 90 kJ de energia como calor. Calcule a variação de energia interna no sistema e despreze qualquer perda de matéria pela transpiração.

- a) -740 kJ
- b) -560 kJ
- c) +560 kJ
- d) +740 kJ
- e) +1300 kJ



27. (UFMG - Químico - UFMG - 2009) Na escala Fahrenheit, o zero corresponde, grosso modo, à temperatura de uma mistura gelo e sal (4:1) feita em um recipiente com paredes adiabáticas, e a fusão da água, a 1,0 atm, é observada na marca 32 dessa escala.

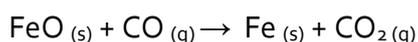
Na escala Celsius, o zero corresponde à fusão da água a 1,0 atm e a ebulição da água é observada, a 1,0 atm, na marca 100.

Por sua vez, na escala kelvin, o zero corresponde à temperatura da fonte fria que proporcionaria o maior rendimento teórico possível de uma máquina térmica, e a fusão da água, a 1,0 atm, é observada na marca 273,15 desta escala.

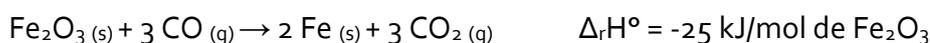
A utilização de termômetros e a construção de diferentes escalas de temperatura baseiam-se na

- a) Lei Zero da Termodinâmica.
- b) primeira Lei da Termodinâmica.
- c) segunda Lei da Termodinâmica.
- d) terceira Lei da Termodinâmica.

28. (MEC - 2017) O ferro é encontrado na natureza na forma de seus minérios, tais como a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a magnetita (Fe_3O_4) e a wustita (FeO). Na siderurgia, o ferro gusa é obtido pela fusão de minérios de ferro em altos fornos em condições adequadas. Uma das etapas nesse processo é a formação de monóxido de carbono. O CO (gasoso) é utilizado para reduzir o FeO (sólido), conforme a equação química:



Considere as seguintes equações termoquímicas:



O valor mais próximo de $\Delta_r H$ em kJ/mol de FeO, para a reação indicada do FeO (sólido) com o CO (gasoso) é

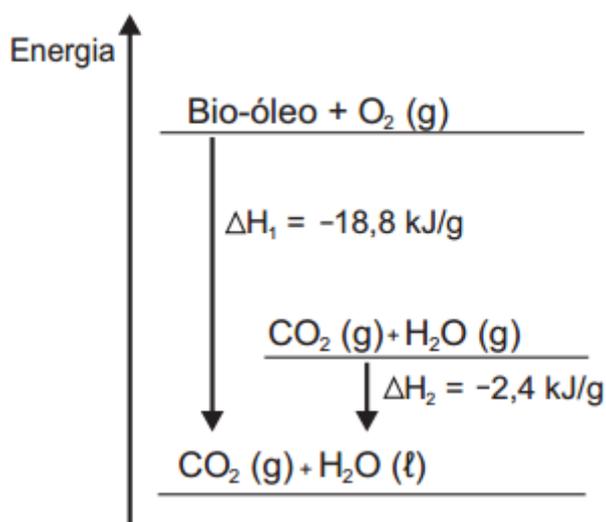
- A) -14
- B) -17
- C) -50



D) -64

E) -100

29. (MEC - 2015) O aproveitamento de resíduos florestais vem se tornando cada dia mais atrativo, pois eles são uma fonte renovável de energia. A figura representa a queima de um bio-óleo extraído do resíduo de madeira, sendo ΔH_1 a variação de entalpia devido à queima de 1g desse bio-óleo, resultando em gás carbônico e água líquida, e ΔH_2 a variação de entalpia envolvida na conversão de 1g de água no estado gasoso para o estado líquido.



A variação de entalpia, em kJ, para a queima de 5 g desse bio-óleo resultando em CO₂ (gasoso) e H₂O (gasoso) é:

A) -106.

B) -94,0.

C) -82,0.

D) -21,2.

E) -16,4.

30. (MEC - 2012) Em dias com baixas temperaturas, as pessoas utilizam casacos ou blusas de lã com o intuito de minimizar a sensação de frio. Fisicamente, esta sensação ocorre pelo fato de o corpo humano liberar calor, que é a energia transferida de um corpo para outro em virtude da diferença de temperatura entre eles.

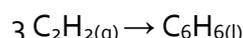
A utilização de vestimenta de lã diminui a sensação de frio, porque

A) possui a propriedade de gerar calor.

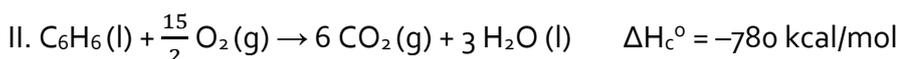
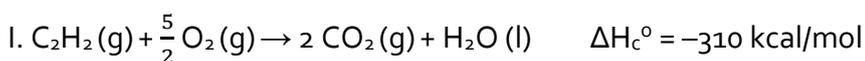


- B) é constituída de material denso, o que não permite a entrada do ar frio.
- C) diminui a taxa de transferência de calor do corpo humano para o meio externo.
- D) tem como principal característica a absorção de calor, facilitando o equilíbrio térmico.
- E) está em contato direto com o corpo humano, facilitando a transferência de calor por condução.

31. (MEC - 2016) O benzeno, um importante solvente para a indústria química, é obtido industrialmente pela destilação do petróleo. Contudo, também pode ser sintetizado pela trimerização do acetileno catalisada por ferro metálico sob altas temperaturas, conforme a equação química:



A energia envolvida nesse processo pode ser calculada indiretamente pela variação de entalpia das reações de combustão das substâncias participantes, nas mesmas condições experimentais:



A variação de entalpia do processo de trimerização, em kcal, para a formação de um mol de benzeno é mais próxima de

- A) -1090.
- B) -150.
- C) -50.
- D) +157.
- E) +470.

32. (MEC - 2014) A escolha de uma determinada substância para ser utilizada como combustível passa pela análise da poluição que ela causa ao ambiente e pela quantidade de energia liberada em sua combustão completa. O quadro apresenta a entalpia de combustão de algumas substâncias. As massas molares dos elementos H, C e O são, respectivamente, iguais a 1 g/mol, 12 g/mol e 16 g/mol.



Substância	Fórmula	Entalpia de combustão (kJ/mol)
Acetileno	C_2H_2	-1298
Etano	C_2H_6	-1558
Etanol	C_2H_5OH	-1366
Hidrogênio	H_2	-242
Metanol	CH_3OH	-558

Levando-se em conta somente o aspecto energético, a substância mais eficiente para a obtenção de energia, na combustão de 1 kg de combustível, é o

- A) etano.
- B) etanol.
- C) metanol.
- D) acetileno.
- E) hidrogênio.



GABARITO

GABARITO



1	A	21	A
2	B	22	D
3	E	23	E
4	B	24	Certo
5	D	25	C
6	E	26	A
7	C	27	A
8	B	28	B
9	-393,5kJ	29	C
10	C	30	C
11	A	31	B
12	B	32	E
13	D		
14	B		
15	B		
16	D		
17	B		
18	D		
19	A		
20	D		



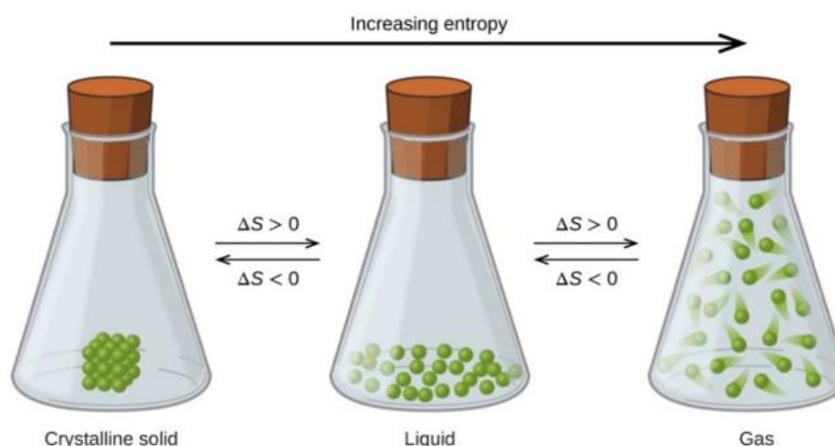
SEGUNDA E TERCEIRA LEIS DA TERMODINÂMICA

Entropia e leis da termodinâmica

Na discussão da 1ª lei da termodinâmica e dos conceitos dela decorrentes, nosso foco principal foi quantificar a energia, o calor e o trabalho envolvidos nas reações, dado que elas ocorriam. Agora, precisamos discutir e entender se uma dada reação irá ocorrer ou não, o que chamamos de espontaneidade das reações.

Para iniciarmos esse entendimento, se faz necessário definirmos e discutirmos um conceito muito importante: o de entropia.

Entropia (S): é uma função de estado que pode ser entendida como o grau de liberdade das partículas e representa o **grau de desordem do sistema**. À medida que os átomos e moléculas se afastam entre si, o grau de desordem aumenta e por isso as substâncias no estado gasoso apresentam maior entropia do que no estado líquido, que por sua vez apresenta maior desordem que o estado sólido, conforme demonstrado na figura abaixo. **Varição de entropia (ΔS)** é, portanto, uma medida da variação da desordem durante uma reação. Caso $\Delta S > 0$, então os produtos são mais desordenados que os reagentes e o contrário acontece se $\Delta S < 0$. ΔS° corresponde a **variação de entropia padrão**.



Fonte: opentextbc.ca (2018).

Uma vez conhecidas as entropias molares (S°_m) dos produtos e reagentes, podemos calcular a entropia de reação ($\Delta S^\circ_{\text{reação}}$) de forma análoga ao cálculo da entalpia de reação, conforme demonstrado abaixo:

$$\Delta S^\circ_{\text{reação}} = \sum n_{\text{produtos}} \cdot S^\circ_{\text{m, formação dos produtos}} - \sum n_{\text{reagentes}} \cdot S^\circ_{\text{m, formação dos reagentes}}$$

Vale lembrar que as moléculas no estado gasoso apresentam uma entropia muito maior que as mesmas moléculas no estado líquido ou sólido.

$$S_{\text{gás}} \gg S_{\text{líquido}}$$

$$S_{\text{gás}} \gg S_{\text{sólido}}$$



Por isso, quando em um processo houver a formação ou consumo de gás, esse efeito irá predominar no cálculo da entropia. Em muitos casos, podemos, inclusive, desconsiderar o valor das entropias dos líquidos e sólidos envolvidos.

Os enunciados da 2ª e da 3ª leis da termodinâmica estão baseados no conceito de entropia, conforme descrito abaixo.

2ª lei da termodinâmica: encontramos diferentes enunciados para essa lei nas diferentes literaturas, mas elas possuem o mesmo significado. Talvez o enunciado mais útil para o estudo das reações químicas seja “**o aumento da entropia ($\Delta S > 0$) favorece a espontaneidade das reações e dos processos químicos**”. Outro enunciado da 2ª lei da termodinâmica bastante usual é “**A quantidade de entropia de qualquer sistema isolado termodinamicamente tende a incrementar-se com o tempo, até alcançar um valor máximo**”. Em ambos enunciados, se percebe que a entropia (grau de desordem) tende a aumentar e esse aumento favorece a reação. Nesse sentido, precisamos compreender de forma objetiva o que são reações ou processos espontâneos e não espontâneos.

Processo espontâneo: aquele que ocorre naturalmente sem influência ou força externa. Não confunda essa espontaneidade com velocidade: um processo ou reação espontânea não acontece necessariamente de forma rápida. Lembre-se, cinética química é outro ramo da química que estudaremos em uma aula dedicada a esse assunto.

Processo não espontâneo: só ocorre se for aplicada uma força sobre o sistema. Por exemplo: a eletrólise (processo não espontâneo) da água ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$) ocorre por meio da passagem de uma corrente elétrica (força externa) pelo sistema.

3ª Lei da termodinâmica: é também conhecida como postulado de Nernst. Esta lei diz que a entropia de um sistema no zero absoluto (0 K) é uma constante. A entropia de cristais perfeitos, por exemplo, a 0 K é igual a ZERO. Considerando que a entropia é uma medida do grau de desorganização do sistema, é como se a 0 K esses cristais perfeitos atingissem o grau máximo de organização de suas moléculas. Há substâncias que não formam cristais perfeitos e, por isso, mesmo no zero absoluto, apresentam algum grau de desordem ($S > 0$). Essa entropia que alguns compostos apresentam em 0 K é chamada de ENTROPIA RESIDUAL, que corresponde a uma desordem sobrevivente.

Espontaneidade e energia livre de Gibbs

Estudamos que o aumento da entropia favorece a espontaneidade da reação, em linhas gerais, a partir do ΔS_{total} , podemos concluir se o processo é reversível, espontâneo ou não espontâneo, como segue:

$\Delta S_{total} = 0$	Reversível e não apresenta tendência
$\Delta S_{total} > 0$	Espontâneo
$\Delta S_{total} < 0$	Não espontâneo

Portanto, para avaliarmos a espontaneidade de uma reação, precisamos avaliar tanto o ΔS do sistema como o da vizinhança, já que



$$\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{vizinhança}$$

Sabemos ainda que a entropia da vizinhança pode ser mensurada medindo a ΔH .

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

Para simplificar a avaliação da espontaneidade das reações, foi pensado em uma nova função de estado, chamada **energia livre de Gibbs (G)**, que avalia conjuntamente as variações de entropia do sistema e da vizinhança e pode, por isso, ser utilizada para prever se um processo ou uma reação será espontânea ou não espontânea. Podemos dizer que a energia livre de Gibbs, que é definida pela equação abaixo, é uma medição da energia total e, portanto, teremos processos espontâneos quando G diminuir, ou seja, $\Delta G < 0$, já que energias menores correspondem a uma maior estabilidade.

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

Considerando T constante e reescrevendo a equação acima, em termos de variação, temos:

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

Note que o primeiro termo da soma tem relação com a entropia da vizinhança (já que, conforme visto anteriormente, $\Delta H = -T \cdot \Delta S_{vizinhança}$), enquanto o segundo se relaciona com a entropia do sistema. Ou seja, em uma única função de estado, avaliamos a entropia total.

Analisando a fórmula da energia livre de Gibbs, temos que se $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$, então obrigatoriamente $\Delta G < 0$ e a reação será, portanto, espontânea. Por outro lado, caso $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$, então a reação será não espontânea, já que, desta forma, $\Delta G > 0$. Por fim, quando ΔH e ΔS possuir o mesmo sinal, você terá que comparar em módulo (sem sinal) os termos $|\Delta H|$ e $|T \cdot \Delta S|$. Por exemplo, caso $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$, a reação será espontânea se $T \cdot \Delta S > \Delta H$, pois assim $\Delta G < 0$. Em outro exemplo, se $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$, a reação será espontânea se $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, pois assim $\Delta G < 0$. Podemos sintetizar essa importante discussão na forma de tabela, como segue.

Variação de entalpia	Variação de entropia	Espontâneo?
Exotérmico, $\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	Sim, $\Delta G < 0$
Exotérmico, $\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	Sim, se $ T \cdot \Delta S < \Delta H $, $\Delta G < 0$
Endotérmico, $\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	Sim, se $T \cdot \Delta S > \Delta H$, $\Delta G < 0$
Endotérmico, $\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	Não

Fonte: Adaptado de ATKINS, Peter W.; JONES, Loretta. Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. Bookman Editora, 2009.

Você poderá se deparar com os termos **reação exergônica** e **reação endergônica**. Uma reação exergônica é aquela em que $\Delta G < 0$, ou seja, reação espontânea. Enquanto que reação endergônica é aquela que apresenta $\Delta G > 0$, ou seja, reação não espontânea.



A absorção de calor da vizinhança por uma reação (reação endotérmica), ΔH positivo, não favorece a espontaneidade da reação. No entanto, caso $\Delta S > 0$, a reação poderá ser espontânea, a depender da temperatura (T). Caso T seja elevado, o produto $T \cdot \Delta S$ predominará sobre o efeito do ΔH positivo, ou seja, $T \cdot \Delta S > \Delta H$. Portanto, temperaturas elevadas favorecem reações endotérmicas. Por outro lado, temperaturas mais baixas favorecem reações exotérmicas.

Uma outra maneira de analisarmos o efeito da temperatura é utilizando o princípio de Le Châtelier. Podemos considerar a temperatura mais elevada como fornecimento de calor, enquanto que a temperatura mais baixa corresponde a retirada de calor do sistema. Nesses moldes, as reações exotérmicas e endotérmicas podem ser escritas da seguinte forma:

Reação exotérmica: Reagentes \rightleftharpoons Produtos + Calor

Reação endotérmica: Calor + Reagentes \rightleftharpoons Produtos

A partir daí podemos usar o raciocínio da concentração das espécies. Por exemplo, nas reações exotérmicas, caso o meio seja aquecido, é como se tivéssemos a adição de um dos produtos (calor) e, por isso, a reação será deslocada para os reagentes. A aplicação de aquecimento em uma reação endotérmica promoverá um deslocamento do equilíbrio para a formação de produtos.

Por fim, a energia livre de Gibbs (G) sendo função de estado assim como entropia e entalpia, podemos, de forma análoga, calcular a energia livre de Gibbs da reação ($\Delta S^\circ_{\text{reação}}$) a partir das energias livre de Gibbs (G°_m) molar padrão dos reagentes e produtos, conforme demonstrado abaixo:

$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = \sum n_{\text{produtos}} \cdot G^\circ_{\text{m, formação dos produtos}} - \sum n_{\text{reagentes}} \cdot G^\circ_{\text{m, formação dos reagentes}}$$



(AOCP - Perito Criminal/Químico - ITEP-RN - 2018) A reação de ionização do ácido clorídrico, $\text{HCl}_{(g)} \rightarrow \text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$, processa-se a 25°C e 1 atm e são conhecidos os seguintes valores termodinâmicos $\Delta H = -75 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta S = -131,5 \text{ J/(mol. K)}$.

A energia livre de Gibbs, em kJ/mol , é aproximadamente igual a

- a) $-39,1$.
- b) $-35,8$.
- c) $+32,1$.
- d) $+35,8$.
- e) $+39,1$.

Comentários:



Exercício de aplicação da equação da energia livre de Gibbs.

Dados fornecidos:

$$\Delta H = -75 \text{ kJ/mol} = -75.000 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S = -131,5 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = 25^{\circ}\text{C} \rightarrow T(\text{K}) = 273+25 = 298\text{K}$$

Aplicando os dados na fórmula de Gibbs, temos:

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

$$\Delta G = -75000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 298\text{K} \left(-131,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right)$$

$$\Delta G = -35813 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} = -35,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Resposta: letra B



PRINCIPAIS PONTOS DO TÓPICO

2ª e 3ª lei da termodinâmica

Entropia (S): é uma função de estado que pode ser entendida como o grau de liberdade das partículas e representa o **grau de desordem do sistema**. À medida que os átomos e moléculas se afastam entre si, o grau de desordem aumenta e por isso as substâncias no estado gasoso apresentam maior entropia do que no estado líquido, que por sua vez apresenta maior desordem que o estado sólido, conforme demonstrado na figura abaixo. **Variação de entropia (ΔS)** é, portanto, uma medida da variação da desordem durante uma reação. Caso $\Delta S > 0$, então os produtos são mais desordenados que os reagentes e o contrário acontece se $\Delta S < 0$. ΔS° corresponde a **variação de entropia padrão**.

Entropia de reação ($\Delta S^\circ_{\text{reação}}$):

$$\Delta S^\circ_{\text{reação}} = \sum n_{\text{produtos}} \cdot S^\circ_{\text{m, formação dos produtos}} - \sum n_{\text{reagentes}} \cdot S^\circ_{\text{m, formação dos reagentes}}$$

Lembrar que as moléculas no estado gasoso apresentam uma entropia muito maior que as mesmas moléculas no estado líquido ou sólido.

$$S_{\text{gás}} \gg S_{\text{líquido}}$$

$$S_{\text{gás}} \gg S_{\text{sólido}}$$

2ª lei da termodinâmica: encontramos diferentes enunciados para essa lei nas diferentes literaturas, mas elas possuem o mesmo significado. Talvez o enunciado mais útil para o estudo das reações químicas seja "**o aumento da entropia ($\Delta S > 0$) favorece a espontaneidade das reações e dos processos químicos**". Outro enunciado da 2ª lei da termodinâmica bastante usual é "**A quantidade de entropia de qualquer sistema isolado termodinamicamente tende a incrementar-se com o tempo, até alcançar um valor máximo**". Em ambos enunciados, se percebe que a **entropia (grau de desordem) tende a aumentar e esse aumento favorece a reação**. Nesse sentido, precisamos compreender de forma objetiva o que são reações ou **processos espontâneos e não espontâneos**.

Processo espontâneo: aquele que ocorre naturalmente sem influência ou força externa. Não confunda essa espontaneidade com velocidade: um processo ou reação espontânea não acontece necessariamente de forma rápida. Lembre-se, cinética química é outro ramo da química que estudaremos em uma aula dedicada a esse assunto.

Processo não espontâneo: só ocorre se for aplicada uma força sobre o sistema. Por exemplo: a eletrólise (processo não espontâneo) da água ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$) ocorre por meio da passagem de uma corrente elétrica (força externa) pelo sistema.

3ª Lei da termodinâmica: é também conhecida como postulado de Nernst. Esta lei diz que **a entropia de um sistema no zero absoluto (0 K) é uma constante**. A entropia de cristais perfeitos, por exemplo, a 0K é igual a ZERO. Considerando que a entropia é uma medida do grau de desorganização do sistema, é como se a 0K esses cristais perfeitos atingissem o grau máximo de organização de suas moléculas. Há substâncias



que não formam cristais perfeitos e, por isso, mesmo no zero absoluto, apresentam algum grau de desordem ($S>0$). Essa entropia que alguns compostos apresentam em 0K é chamada de ENTROPIA RESIDUAL, que corresponde a uma desordem sobrevivente.

Energia livre de Gibbs (G): avalia conjuntamente as variações de entropia do sistema e da vizinhança e pode, por isso, ser utilizada para prever se um processo ou uma reação será espontânea ou não espontânea. Podemos dizer que a energia livre de Gibbs, que é definida pela equação abaixo, é uma medição da energia total e, portanto, teremos processos espontâneos quando G diminuir, ou seja, $\Delta G < 0$, já que energias menores correspondem a uma maior estabilidade.

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

Conclusões a partir da análise da equação da Energia Livre de Gibbs

Variação de entalpia	Variação de entropia	Espontâneo?
Exotérmico, $\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	Sim, $\Delta G < 0$
Exotérmico, $\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	Sim, se $ T \cdot \Delta S < \Delta H $, $\Delta G < 0$
Endotérmico, $\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	Sim, se $T \cdot \Delta S > \Delta H$, $\Delta G < 0$
Endotérmico, $\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	Não

Fonte: Adaptado de ATKINS, Peter W.; JONES, Loretta. Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. Bookman Editora, 2009.

Podemos, de forma análoga, calcular a energia livre de Gibbs da reação ($\Delta G^\circ_{\text{reação}}$) a partir das energias livre de Gibbs (G°_m) molar padrão dos reagentes e produtos, conforme demonstrado abaixo:

$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = \sum n_{\text{produtos}} \cdot G^\circ_{\text{m, formação dos produtos}} - \sum n_{\text{reagentes}} \cdot G^\circ_{\text{m, formação dos reagentes}}$$



QUESTÕES COMENTADAS

Segunda e terceira lei da termodinâmica

1. (CESMAC - 2016) Se considerarmos que as reações de combustão são sempre exotérmicas, podemos dizer que:

- A) as reações exotérmicas são sempre espontâneas se a entropia de reação for positiva.
- B) se a entropia de reação for negativa, uma reação de combustão não pode ser espontânea.
- C) a energia de Gibbs de uma combustão é sempre negativa.
- D) a energia de Gibbs de uma combustão aumenta sempre com o aumento da temperatura.
- E) em pressão constante, não podem ocorrer reações com liberação de calor.

Comentários:

Letra A: correta. Da análise da fórmula da energia livre de Gibbs, concluímos que reações exotérmicas são sempre espontâneas se a entropia de reação for positiva. Isso porque, se $\Delta H < 0$ e $T \cdot \Delta S > 0$, então ΔG (obtido pela equação $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$) será obrigatoriamente negativo ($\Delta G < 0$), o que define uma reação como sendo espontânea.

Letra B: incorreta. Se a entropia for negativa e $\Delta H < 0$ (exotérmica), a reação será espontânea ($|T \cdot \Delta S| < |\Delta H|$ e $\Delta G < 0$).

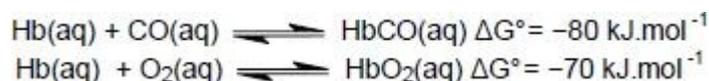
Letra C: incorreta. Se $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$, então o ΔG dependerá da temperatura. Se a temperatura for baixa, o ΔG provavelmente será negativo e o processo será espontâneo. Se a temperatura for alta, ΔG provavelmente será positivo e o processo não será espontâneo.

Letra D: incorreta. Com o aumento da temperatura, aumenta o valor numérico da segunda parte da equação de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$), logo o seu valor diminuirá.

Letra E: incorreta. Em pressão constante, podem ocorrer tanto reações endotérmicas quanto exotérmicas.

Resposta: letra A

2. (CESMAC - 2017) O monóxido de carbono (CO) é um gás tóxico para o ser humano podendo levar à asfixia e à morte. Isso está associado à sua forte interação com a hemoglobina (Hb), impossibilitando o transporte de oxigênio (O₂) e de gás carbônico (CO₂) envolvidos no processo da respiração.



De acordo com as equações químicas acima, qual é a variação de energia livre para a reação de substituição do CO ligado à hemoglobina (HbCO) pelo O₂?

- A) -150 kJ.mol⁻¹.
- B) -10 kJ.mol⁻¹.
- C) +150 kJ.mol⁻¹.
- D) +10 kJ.mol⁻¹.
- E) 0 kJ.mol⁻¹.

Comentários:

A variação de energia livre de Gibbs para a reação de substituição será a diferença entre a energia livre de Gibbs final e a inicial, portanto teremos:

$$\Delta G = \Delta G_f - \Delta G_i$$

$$\Delta G = -70 - (-80) = +10 \text{ kJ/mol}$$

Resposta: letra D

3. (CEPERJ - 2015). As Leis da Termodinâmica explicam as variações de energia e a tendência de ocorrência dos processos de modo espontâneo, sendo essenciais para a compreensão da Química. Considerando, por exemplo, um processo que é exotérmico, em relação à espontaneidade, à variação de entropia (ΔS) e à temperatura, pode-se afirmar que:

- A) será espontâneo a qualquer temperatura, se ΔS for negativo
- B) será espontâneo a qualquer temperatura, se ΔS for positivo
- C) nunca será espontâneo, se ΔS for negativo
- D) nunca será espontâneo, se ΔS for positivo
- E) será espontâneo, independente de ΔS e da temperatura

Comentários:

A liberação de energia (reação exotérmica), $\Delta H < 0$, favorece a espontaneidade da reação, uma vez que a níveis mais baixos de energia, os produtos apresentam maior estabilidade que os reagentes. Por outro lado, a espontaneidade das reações é favorecida quando há um aumento da entropia ($\Delta S > 0$). Portanto, considerando que a reação é exotérmica, basta que ΔS seja positivo para que a reação seja espontânea, independente da temperatura.



A energia livre de Gibbs é uma função de estado que foi criada para analisar a espontaneidade dos processos, considerando, em uma só equação, os efeitos ΔH e ΔS . Por isso, outra maneira de julgar os itens dessa questão é por meio da análise da fórmula de Gibbs (G) abaixo.

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

Da análise da equação acima, temos que

Varição de entalpia	Varição de entropia	Espontâneo?
Exotérmico, $\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	Sim, $\Delta G < 0$
Exotérmico, $\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	Sim, se $ T \cdot \Delta S < \Delta H $, $\Delta G < 0$
Endotérmico, $\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	Sim, se $T \cdot \Delta S > \Delta H$, $\Delta G < 0$
Endotérmico, $\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	Não

Resposta: letra B

4. (IBFC - 2015). A entropia é uma medida termodinâmica que mede o grau de desordem em um sistema: quanto mais ordenado o sistema, menor a entropia, e vice-versa. Assinale a alternativa incorreta acerca da entropia de um sistema.

- a) Transformações físico-químicas que aumentem a entropia do sistema tendem a ocorrer espontaneamente.
- b) Uma substância na forma gasosa tem maior entropia do que a mesma substância nas formas sólida ou líquida.
- c) Em um sistema fechado, não há como ocorrer variação da entropia.
- d) Em sistema fechado, a variação de entropia respeitará a lei da conservação de energia.

Comentários:

Letra A: correta. Caso $\Delta S > 0$, o processo será espontâneo.

Letra B: correta. As moléculas no estado gasoso apresentam desorganização consideravelmente maior do que quando no estado líquido ou sólido. Vale lembrar que a entropia é uma função de estado que expressa o grau de desorganização.



Letra C: incorreta. Um dos enunciados da 2ª lei da termodinâmica diz que “a quantidade de entropia de qualquer sistema isolado termodinamicamente tende a incrementar-se com o tempo, até alcançar um valor máximo”.

Letra D: correta. Um sistema fechado pode trocar energia com a vizinhança na forma de calor, respeitando a 1ª lei da termodinâmica (princípio da conservação de energia, $\Delta U = q + W$). Além disso, sabemos que $\Delta S = q/T$. Portanto, em um sistema isolado, a variação de entropia guarda relação indireta com 1ª lei da termodinâmica que é o princípio da conservação de energia.

Resposta: letra C

5. (CEPERJ - Professor/Química - SEDUC-RJ - 2015) As Leis da Termodinâmica explicam as variações de energia e a tendência de ocorrência dos processos de modo espontâneo, sendo essenciais para a compreensão da Química. Considerando, por exemplo, um processo que é exotérmico, em relação à espontaneidade, à variação de entropia (ΔS) e à temperatura, pode-se afirmar que:

- a) será espontâneo a qualquer temperatura, se ΔS for negativo
- b) será espontâneo a qualquer temperatura, se ΔS for positivo
- c) nunca será espontâneo, se ΔS for negativo
- d) nunca será espontâneo, se ΔS for positivo
- e) será espontâneo, independente de ΔS e da temperatura

Comentários:

A liberação de energia (reação exotérmica), $\Delta H < 0$, favorece a espontaneidade da reação, uma vez que a níveis mais baixos de energia, os produtos apresentam maior estabilidade que os reagentes. Por outro lado, a espontaneidade das reações é favorecida quando há um aumento da entropia ($\Delta S > 0$). Portanto, considerando que a reação é exotérmica, basta que ΔS seja positivo para que a reação seja espontânea, independente da temperatura.

A energia livre de Gibbs é uma função de estado que foi criada para analisar a espontaneidade dos processos, considerando, em uma só equação, os efeitos ΔH e ΔS . Por isso, outra maneira de julgar os itens dessa questão é por meio da análise da fórmula de Gibbs (G) abaixo.

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

Da análise da equação acima, temos que

Variação de entalpia

Variação de entropia

Espontâneo?



Exotérmico, $\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	Sim, $\Delta G < 0$
Exotérmico, $\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	Sim, se $ T \cdot \Delta S < \Delta H $, $\Delta G < 0$
Endotérmico, $\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	Sim, se $T \cdot \Delta S > \Delta H$, $\Delta G < 0$
Endotérmico, $\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	Não

Fonte: Adaptado de ATKINS, Peter W.; JONES, Loretta. Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. Bookman Editora, 2009.

Resposta: letra B

6. (CESPE - Químico - FUB - 2015) Em uma reação química, a variação da energia de Gibbs de reação com a temperatura depende da entropia de reação. A energia de Gibbs de uma reação que produz gás aumenta com o aumento da temperatura.

Comentários:

Os gases são muito mais desorganizados que líquidos e sólidos, e, por isso, sua entropia é consideravelmente mais elevada. Portanto, via de regra, o ΔS de uma reação que produz gás é sempre positivo ($\Delta S > 0$). Levando em consideração a equação de Gibbs, apresentada abaixo, percebemos que, em uma reação com $\Delta S > 0$, o aumento da temperatura (T) torna o termo $-T \cdot \Delta S$ ainda mais negativo, diminuindo, portanto, a energia livre de Gibbs (ΔG).

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

Resposta: Errado

7. (UECE - 2016) Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903) foi um pesquisador norte-americano que contribuiu para a determinação da energia livre de um sistema termodinâmico através de uma lei que é associada ao seu nome. Em se tratando de energia livre e de entropia, analise as seguintes proposições:

I. A energia livre pode ser positiva ou negativa, mas nunca pode ser nula.

II. A energia livre é a totalidade de energia de um sistema termodinâmico, que pode ser usada para a realização de trabalho útil.



- III. Toda a reação exotérmica é espontânea.
- IV. A variação de entropia de uma reação espontânea pode ser negativa.
- V. Em certas reações químicas a variação de entalpia coincide com a variação da energia interna.

É correto o que se afirma somente em

- A) I e II.
- B) III e IV.
- C) I, III e V.
- D) II, IV e V.

Comentários:

AFIRMATIVA I: incorreta. O ΔG de uma reação pode ser o, condição na qual a reação estará em equilíbrio.

As AFIRMATIVAS II, IV e V estão todas corretas.

AFIRMATIVA III: incorreta. Se em uma reação exotérmica o $\Delta S < 0$, a espontaneidade da reação dependerá da temperatura, pois na diferença $\Delta H - T \Delta S$, se T for alto, provavelmente o ΔG será positivo e a reação não será espontânea.

Resposta: letra D

8. (CESMAC - 2017) Na maioria dos organismos aeróbicos, a vida existe simplesmente porque eles utilizam a energia livre contida na glicose ($C_6H_{12}O_6$), através do processo de oxidação e liberação de CO_2 e H_2O de acordo com a reação:



Sabendo os valores de entalpia ($\Delta H = -2.805 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e entropia ($\Delta S = 259 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$), à temperatura ambiente ($25^\circ C = 298 \text{ K}$), determine a energia livre de Gibbs (ΔG) para esta reação e indique se a reação é espontânea ou não.

- A) $2.882 \text{ kJ.mol}^{-1}$, não-espontânea.
- B) $-2.728 \text{ kJ.mol}^{-1}$, espontânea.
- C) $-2.882 \text{ kJ.mol}^{-1}$, espontânea.
- D) $-3.064 \text{ kJ.mol}^{-1}$, espontânea.
- E) $3.064 \text{ kJ.mol}^{-1}$, não-espontânea.



Comentários:

Para determinar a energia livre de Gibbs, vamos usar a fórmula a seguir:

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

$$\Delta G = \frac{-2805000 \text{ J}}{\text{mol}} - 298 \text{ K} \times \frac{259 \text{ J}}{\text{mol} \times \text{K}}$$

$$\Delta G = -2882182 \text{ J/mol} = -2882,182 \text{ kJ/mol}$$

Como ΔH é negativo e ΔS é positivo, já sabíamos que ΔG seria negativo. A reação é, portanto, espontânea.

Resposta: letra C



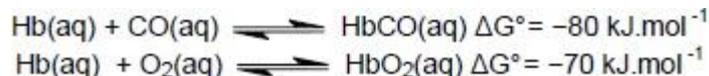
LISTA DE QUESTÕES

Segunda e terceira lei da termodinâmica

1. (CESMAC - 2016) Se considerarmos que as reações de combustão são sempre exotérmicas, podemos dizer que:

- A) as reações exotérmicas são sempre espontâneas se a entropia de reação for positiva.
- B) se a entropia de reação for negativa, uma reação de combustão não pode ser espontânea.
- C) a energia de Gibbs de uma combustão é sempre negativa.
- D) a energia de Gibbs de uma combustão aumenta sempre com o aumento da temperatura.
- E) em pressão constante, não podem ocorrer reações com liberação de calor.

2. (CESMAC - 2017) O monóxido de carbono (CO) é um gás tóxico para o ser humano podendo levar à asfixia e à morte. Isso está associado à sua forte interação com a hemoglobina (Hb), impossibilitando o transporte de oxigênio (O₂) e de gás carbônico (CO₂) envolvidos no processo da respiração.



De acordo com as equações químicas acima, qual é a variação de energia livre para a reação de substituição do CO ligado à hemoglobina (HbCO) pelo O₂?

- A) -150 kJ.mol⁻¹.
- B) -10 kJ.mol⁻¹.
- C) +150 kJ.mol⁻¹.
- D) +10 kJ.mol⁻¹.
- E) 0 kJ.mol⁻¹.

3. (CEPERJ - 2015). As Leis da Termodinâmica explicam as variações de energia e a tendência de ocorrência dos processos de modo espontâneo, sendo essenciais para a compreensão da Química. Considerando, por exemplo, um processo que é exotérmico, em relação à espontaneidade, à variação de entropia (ΔS) e à temperatura, pode-se afirmar que:

- A) será espontâneo a qualquer temperatura, se ΔS for negativo



- B) será espontâneo a qualquer temperatura, se ΔS for positivo
- C) nunca será espontâneo, se ΔS for negativo
- D) nunca será espontâneo, se ΔS for positivo
- E) será espontâneo, independente de ΔS e da temperatura

4. (IBFC - 2015). A entropia é uma medida termodinâmica que mede o grau de desordem em um sistema: quanto mais ordenado o sistema, menor a entropia, e vice-versa. Assinale a alternativa incorreta acerca da entropia de um sistema.

- a) Transformações físico-químicas que aumentem a entropia do sistema tendem a ocorrer espontaneamente.
- b) Uma substância na forma gasosa tem maior entropia do que a mesma substância nas formas sólida ou líquida.
- c) Em um sistema fechado, não há como ocorrer variação da entropia.
- d) Em sistema fechado, a variação de entropia respeitará a lei da conservação de energia.

5. (CEPERJ - Professor/Química - SEDUC-RJ - 2015) As Leis da Termodinâmica explicam as variações de energia e a tendência de ocorrência dos processos de modo espontâneo, sendo essenciais para a compreensão da Química. Considerando, por exemplo, um processo que é exotérmico, em relação à espontaneidade, à variação de entropia (ΔS) e à temperatura, pode-se afirmar que:

- a) será espontâneo a qualquer temperatura, se ΔS for negativo
- b) será espontâneo a qualquer temperatura, se ΔS for positivo
- c) nunca será espontâneo, se ΔS for negativo
- d) nunca será espontâneo, se ΔS for positivo
- e) será espontâneo, independente de ΔS e da temperatura

6. (CESPE - Químico - FUB - 2015) Em uma reação química, a variação da energia de Gibbs de reação com a temperatura depende da entropia de reação. A energia de Gibbs de uma reação que produz gás aumenta com o aumento da temperatura.

7. (UECE - 2016) Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903) foi um pesquisador norte-americano que contribuiu para a determinação da energia livre de um sistema termodinâmico através de uma lei que é associada ao seu nome. Em se tratando de energia livre e de entropia, analise as seguintes proposições:



- I. A energia livre pode ser positiva ou negativa, mas nunca pode ser nula.
- II. A energia livre é a totalidade de energia de um sistema termodinâmico, que pode ser usada para a realização de trabalho útil.
- III. Toda a reação exotérmica é espontânea.
- IV. A variação de entropia de uma reação espontânea pode ser negativa.
- V. Em certas reações químicas a variação de entalpia coincide com a variação da energia interna.

É correto o que se afirma somente em

- A) I e II.
- B) III e IV.
- C) I, III e V.
- D) II, IV e V.

8. (CESMAC - 2017) Na maioria dos organismos aeróbicos, a vida existe simplesmente porque eles utilizam a energia livre contida na glicose ($C_6H_{12}O_6$), através do processo de oxidação e liberação de CO_2 e H_2O de acordo com a reação:



Sabendo os valores de entalpia ($\Delta H = -2.805 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e entropia ($\Delta S = 259 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), à temperatura ambiente ($25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$), determine a energia livre de Gibbs (ΔG) para esta reação e indique se a reação é espontânea ou não.

- A) $2.882 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, não-espontânea.
- B) $-2.728 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, espontânea.
- C) $-2.882 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, espontânea.
- D) $-3.064 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, espontânea.
- E) $3.064 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, não-espontânea.



GABARITO

GABARITO



- | | |
|---|--------|
| 1 | A |
| 2 | D |
| 3 | B |
| 4 | C |
| 5 | B |
| 6 | Errado |
| 7 | D |
| 8 | C |



ESSA LEI TODO MUNDO CONHECE: PIRATARIA É CRIME.

Mas é sempre bom revisar o porquê e como você pode ser prejudicado com essa prática.



1

Professor investe seu tempo para elaborar os cursos e o site os coloca à venda.



2

Pirata divulga ilicitamente (grupos de rateio), utilizando-se do anonimato, nomes falsos ou laranjas (geralmente o pirata se anuncia como formador de "grupos solidários" de rateio que não visam lucro).



3

Pirata cria alunos fake praticando falsidade ideológica, comprando cursos do site em nome de pessoas aleatórias (usando nome, CPF, endereço e telefone de terceiros sem autorização).



4

Pirata compra, muitas vezes, clonando cartões de crédito (por vezes o sistema anti-fraude não consegue identificar o golpe a tempo).



5

Pirata fere os Termos de Uso, adultera as aulas e retira a identificação dos arquivos PDF (justamente porque a atividade é ilegal e ele não quer que seus fakes sejam identificados).



6

Pirata revende as aulas protegidas por direitos autorais, praticando concorrência desleal e em flagrante desrespeito à Lei de Direitos Autorais (Lei 9.610/98).



7

Concurseiro(a) desinformado participa de rateio, achando que nada disso está acontecendo e esperando se tornar servidor público para exigir o cumprimento das leis.



8

O professor que elaborou o curso não ganha nada, o site não recebe nada, e a pessoa que praticou todos os ilícitos anteriores (pirata) fica com o lucro.



Deixando de lado esse mar de sujeira, aproveitamos para agradecer a todos que adquirem os cursos honestamente e permitem que o site continue existindo.