

Energia Livre

Gabriel Braun



| | |
|--|----------|
| 3C.1 A energia livre de Gibbs | 1 |
| 3C.1a A energia livre e a espontaneidade..... | 1 |
| 3C.1b A energia livre e o equilíbrio..... | 2 |
| 3C.2 Os equilíbrios de fase | 2 |
| 3C.2a O equilíbrio de fase e a temperatura..... | 2 |
| 3C.2b O equilíbrio de fase e a pressão..... | 3 |
| 3C.2c Os diagramas de fase de um componente..... | 4 |
| 3C.3 A espontaneidade das reações | 4 |
| 3C.3a A energia livre de Gibbs de reação..... | 4 |
| 3C.3b O trabalho de não expansão..... | 6 |
| 3C.3c A espontaneidade e a temperatura..... | 6 |

3C.1 A energia livre de Gibbs

Um dos problemas com o uso da segunda lei da termodinâmica para verificar se uma reação é espontânea é que, para avaliar a variação de entropia total, a variação de entropia do sistema e a variação de entropia da vizinhança precisam ser calculadas e somadas. Grande parte desse trabalho poderia ser evitada se uma única propriedade reunisse os cálculos de entropia do sistema e da vizinhança. Mas é possível simplificar empregando a energia livre de Gibbs, uma função de estado nova que é, provavelmente, a propriedade mais usada e mais útil nas aplicações da termodinâmica em química.

3C.1a A energia livre e a espontaneidade

A função de estado que permite medir a espontaneidade de processos que ocorrem em pressão e temperatura constantes é chamada de **energia livre de Gibbs**, G . A energia livre é definida como:

$$\text{Definição de energia livre de Gibbs: } G = H - TS \quad (3C.1)$$

em que H , T e S são a entalpia, a temperatura e a entropia do sistema. A energia livre de Gibbs é uma função de estado porque, H , T e S são funções de estado. Uma consequência dessa definição é que a variação da energia livre de um sistema é igual à variação total de entropia.

DEM. 3C.1 Variação de entropia total de um processo em temperatura e pressão constante

Em temperatura constante, a variação de energia livre é:

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

A variação total de entropia, ΔS_{tot} , é a soma das variações no sistema, ΔS , e sua vizinhança, ΔS_{viz} . Em um processo em temperatura e pressão constantes, a variação de entropia da vizinhança é dada por $\Delta S_{\text{viz}} = -\Delta H/T$. Portanto,

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{viz}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} = -\frac{\Delta G}{T}$$

Vemos que, em pressão e temperatura constante,

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{tot}} \quad (3C.2)$$

Em que ΔS_{tot} é a variação total de entropia.

O QUE ESTA EQUAÇÃO REVELA?

- Em temperatura e pressão constantes, uma diminuição da energia livre de Gibbs corresponde a um aumento na entropia total.
- Em temperatura e pressão constantes, a direção da mudança espontânea é a direção da diminuição da energia livre de Gibbs.
- Uma condição que pode levar a um ΔG negativo é um grande valor negativo de ΔH , como em uma reação de combustão. Um grande valor negativo de ΔH corresponde a um grande aumento de entropia da vizinhança.
- Um valor negativo de ΔG pode ocorrer mesmo se ΔH for positivo, quando $T\Delta S$ é grande e positivo. Neste caso, a força condutora da reação, a origem da espontaneidade, é o aumento de entropia do sistema.

A grande importância da introdução da energia livre de Gibbs é que, se a pressão e a temperatura permanecem constantes, é possível prever se um processo é espontâneo somente em termos das propriedades termodinâmicas do sistema.

EX. 3C.1 Determinação da espontaneidade de um processo

Verifique se a fusão da água é espontânea a 10 °C.

$$\bullet \Delta H_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \bullet \Delta S_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 22 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

Etapa 1. Calcule a energia livre de fusão da água.

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

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{fus}} &= \left(6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + (283 \text{ K}) \times \left(22 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{Kmol}}\right) \\ &= -0,22 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

A variação de energia livre de Gibbs é negativa em 10 °C, como esperado, já que a fusão é espontânea nessa temperatura.

A variação de energia livre de Gibbs de um processo é uma medida da variação da entropia total de um sistema e sua vizinhança quando a temperatura e a pressão são constantes. Os processos espontâneos, em temperatura e pressão constantes, são acompanhados pela diminuição da energia livre de Gibbs.

3C.1b A energia livre e o equilíbrio

O critério geral do equilíbrio é $\Delta S_{\text{tot}} = 0$. Da Eq. 3C.2, resulta que, para um processo em temperatura e pressão constantes, a condição do equilíbrio é

$$\text{Equilíbrio em P e T constantes: } \Delta G = 0$$

Se $\Delta G = 0$ para o processo, então fica claro que o sistema está em equilíbrio. Por exemplo, quando gelo e água estão em equilíbrio em uma determinada temperatura e pressão, sabemos que a energia livre de 1 mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ deve ser igual à energia livre de 1 mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Em outras palavras, a energia livre molar de água em cada fase é a mesma.

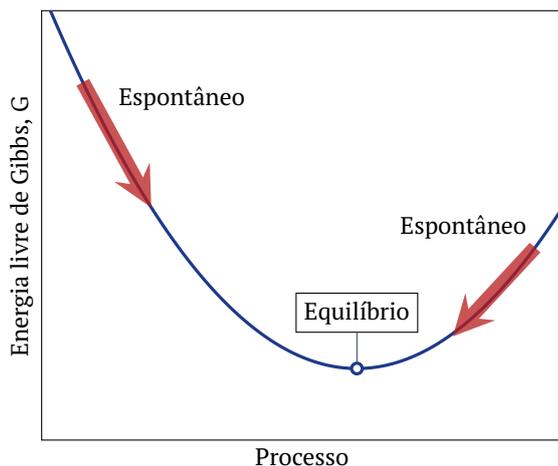


FIG. 3C.1 Em pressão e temperatura constantes, a direção da mudança espontânea é a diminuição da energia livre. O eixo horizontal representa a evolução da reação ou do processo. O estado de equilíbrio de um sistema corresponde ao ponto mais baixo na curva.

O critério para o equilíbrio em pressão e temperatura constantes é $\Delta G = 0$.

3C.2 Os equilíbrios de fase

A energia livre de Gibbs de uma substância diminui quando a temperatura aumenta em pressão constante. Esta conclusão é uma consequência da definição $G = H - TS$ e do fato de que a entropia de uma substância pura é sempre positiva. Outra importante conclusão é que a energia livre de Gibbs diminui mais rapidamente com a temperatura na fase gás de uma substância do que na fase líquido. O mesmo acontece com a energia livre de Gibbs do líquido, que diminui mais rapidamente do que a energia livre de Gibbs do sólido.

3C.2a O equilíbrio de fase e a temperatura

Agora você tem condições de entender a origem termodinâmica das transições de fase. Em temperaturas baixas, a energia livre molar do sólido é a mais baixa, logo, existe a tendência para que o líquido congele e reduza sua energia livre. Acima de uma determinada temperatura, a energia livre do líquido torna-se menor do que a do sólido e a substância tem a tendência espontânea de fundir. Em temperaturas ainda mais altas, a energia livre molar da fase gás fica abaixo da linha do líquido e a substância tende espontaneamente a vaporizar. A temperatura de cada mudança de fase corresponde ao ponto de interseção das linhas das duas fases, como mostrado na Fig. 3C.2.

- Na **temperatura de ebulição**, T_{eb} , as fases líquida e vapor estão em equilíbrio dinâmico.
- Na **temperatura de fusão**, T_{fus} , as fases sólida e líquida estão em equilíbrio dinâmico.

FIG. 3C.2 Variação da energia livre molar com a temperatura para três fases de uma substância em uma dada pressão. A fase mais estável é a que tem a energia livre molar mais baixa. Observe que, quando a temperatura aumenta, a fase sólida, a fase líquido e a fase vapor tornam-se, sucessivamente, a fase mais estável.

As posições relativas das três linhas na Fig. 3C.2 são diferentes para cada substância. Uma possibilidade, que depende da energia das interações intermoleculares nas fases condensadas, é mostrada na Fig. 3C.3. Neste caso, o estado líquido nunca é a linha mais baixa, em qualquer temperatura. Quando a temperatura sobe acima do ponto de interseção das linhas do sólido e do gás, a transição direta do sólido ao vapor, chamada de sublimação, torna-se espontânea.

FIG. 3C.3 No caso de certas substâncias e em certas pressões, a energia livre molar da fase líquido pode não ficar, em algum momento, abaixo das outras duas fases. Nestes casos, o líquido nunca é a fase estável e, em pressão constante, o sólido sublima quando a temperatura aumenta até o ponto de interseção das linhas do sólido e do vapor.

A temperatura de cada mudança de fase corresponde ao ponto de interseção da curva de energia livre das duas fases.

3C.2b O equilíbrio de fase e a pressão

Para a maior parte das substâncias, a densidade da fase sólido é maior do que a da fase líquido, porque as moléculas têm empacotamento mais compacto na fase sólido. A pressão aplicada ajuda a manter as moléculas juntas, logo uma temperatura mais alta deve ser alcançada antes que elas possam separar-se. Em consequência, a maior parte dos sólidos funde em temperaturas mais elevadas quando sob pressões altas. Entretanto, exceto em pressões extremamente altas, o efeito da pressão no ponto de congelamento normalmente é muito pequeno. O ferro, por exemplo, funde em 1800 K em 1 atm, e o ponto de fusão é somente alguns graus mais alto quando a pressão é mil vezes maior. No centro da Terra, porém, a pressão é suficientemente alta para que o ferro seja sólido apesar das temperaturas elevadas.

DEM. 3C.2 Relação entre a pressão de equilíbrio sólido-líquido e a energia livre de fusão

Para um sólido ou líquido em pressão P ,

$$G_m = H_m - TS_m = U_m + PV_m - TS_m$$

Considerando sólidos e líquidos incompressíveis, isto é, com volume molar independente da pressão,

$$G_m = G_m^\circ + V_m(P - P^\circ)$$

em que P° é a pressão padrão (1 bar) e G_m° é a energia livre de Gibbs padrão molar (seu valor em 1 bar).

No equilíbrio de fase $G_{m,l} = G_{m,s}$,

$$G_{m,l}^\circ + (P - P^\circ)V_{m,l} = G_{m,s}^\circ + (P - P^\circ)V_{m,s}$$

Sendo $\Delta G_{fus}^\circ = G_{m,l}^\circ - G_{m,s}^\circ$ e $\Delta V_{fus}^\circ = V_{m,l}^\circ - V_{m,s}^\circ$,

$$\Delta G_{fus}^\circ = -(P - P^\circ)\Delta V_{fus}^\circ$$

Essa equação permite determinar a pressão, P , para que haja equilíbrio entre as fases sólida e líquida na temperatura T ,

$$(P - P^\circ)\Delta V_{fus}^\circ = -\Delta G_{fus}^\circ = T\Delta S_{fus}^\circ - \Delta H_{fus}^\circ \quad (3C.3)$$

Em que ΔV_{fus}° é a diferença entre o volume do líquido e o do sólido e ΔG_{fus}° é a energia livre de fusão. Como a entropia dos líquidos é maior que a dos sólidos, ΔG_{fus}° diminui quando a temperatura aumenta.

O QUE ESTA EQUAÇÃO REVELA?

- Se o sólido é mais denso do que o líquido (como na maioria dos materiais), então o ponto de fusão sobe com a pressão.
- Se o líquido é mais denso do que o sólido (como na água), então o ponto de fusão cai à medida que a pressão sobe.
- Como ΔV_{fus}° é pequeno, a influência da pressão na temperatura de fusão é pequena.

No ponto de fusão do gelo, o volume molar da água líquida é inferior ao do gelo. Como resultado, o gelo funde-se a uma temperatura ligeiramente mais baixa sob alta pressão, e o ponto de fusão da água diminui com o aumento da pressão. Esse comportamento anômalo é devido às ligações hidrogênio do gelo, que provocam uma estrutura muito aberta. Quando o gelo derrete, muitas dessas ligações hidrogênio se rompem e isso permite que as moléculas de água se aproximem.

A relação da Eq. 3C.3 é válida para o equilíbrio entre quaisquer duas fases sólidas ou líquidas, não estando restrita apenas à fusão.

EX. 3C.2 Comparação da densidade do sólido e do líquido a partir da variação do ponto de fusão com a pressão

Um determinado metal funde em 1650 K em 1 atm, e em 1700 K em 100 atm.

Compare a densidade das fases sólida e líquida desse metal.

Etapa 1. Determine o sinal da inclinação do limite de fase sólido-líquido é positiva ou negativa.

A temperatura de fusão aumenta com o aumento da pressão, mostrando que o sólido é a fase estável em pressões mais altas. O sólido é mais denso.

A pressão de vapor

Os gases são **compressíveis**, isto é, seu volume é dependente da pressão. Assim, a pressão exerce muito mais influência na energia livre de um gás do que na dos líquidos e sólidos.

DEM. 3C.3 Relação entre a pressão de equilíbrio líquido-gás e a energia livre de vaporização

Para um gás ideal em pressão P ,

$$S_{m,g} = S_{m,g}^\circ - R \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$

Como $G_{m,g} = H_{m,g} - TS_{m,g}$, e a entalpia molar dos gases ideais é independente da pressão:

$$G_{m,g} = G_{m,g}^\circ + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$

em que P° é a pressão padrão (1 bar) e G_m° é a energia livre de Gibbs padrão molar (seu valor em 1 bar). A energia livre de um líquido é quase independente da pressão, logo:

$$G_{m,l} \approx G_{m,l}^\circ$$

No equilíbrio de fase $G_{m,g} = G_{m,l}$,

$$G_{m,g}^\circ + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) = G_{m,l}^\circ$$

Sendo $\Delta G_{vap}^\circ = G_{m,g}^\circ - G_{m,l}^\circ$,

$$\Delta G_{vap}^\circ = -RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$

O resultado desse cálculo é a **pressão de vapor**, a pressão na qual as fases líquida e gás estão em equilíbrio dinâmico:

$$\text{Pressão de vapor: } P_{vap} = P^\circ e^{-\Delta G_{vap}^\circ/RT} \quad (3C.4)$$

Em que ΔG_{vap}° é a energia livre de vaporização e $P^\circ = 1$ bar é a pressão padrão. As pressões de vapor dos líquidos são o tema do Tópico 3D.

EX. 3C.3 Cálculo da pressão de vapor a partir da energia livre de vaporização

Calcule a pressão de vapor do benzeno em 300 K.

$$\bullet \Delta H_{\text{vap}}^{\circ}(\text{benzeno}) = 30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \bullet \Delta S_{\text{vap}}^{\circ}(\text{benzeno}) = 84 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

Etapa 1. Calcule a energia livre de vaporização do benzeno.

$$\text{De } \Delta G_{\text{vap}}^{\circ} = \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{vap}}^{\circ},$$

$$\Delta G_{\text{vap}}^{\circ} = 30\,000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - (300 \text{ K}) \times (84 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}) = 4800 \text{ J mol}^{-1}$$

Etapa 2. Calcule a pressão de vapor do benzeno.

$$\text{De } P_{\text{vap}} = e^{-\Delta G_{\text{vap}}^{\circ}/RT},$$

$$P_{\text{vap}} = (1 \text{ bar}) \times \exp\left(\frac{-4800 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{(300 \text{ K}) \times (8,3 \frac{\text{J}}{\text{K mol}})}\right) = 0,14 \text{ bar}$$

Os pontos de congelamento dos líquidos sofrem um pequeno aumento com a pressão. A pressão de vapor de uma substância é a pressão exercida pelo vapor que está em equilíbrio dinâmico com a fase condensada.

3C.2c Os diagramas de fase de um componente

Os diagramas de fases permitem monitorar as condições nas quais as diferentes fases de uma substância são estáveis e avaliar o efeito da pressão na mudança de fase. Se uma das fases é um vapor, a pressão que corresponde ao equilíbrio é a pressão de vapor da substância. Portanto, o limite das fases líquido-vapor mostra como a pressão de vapor do líquido varia com a temperatura.

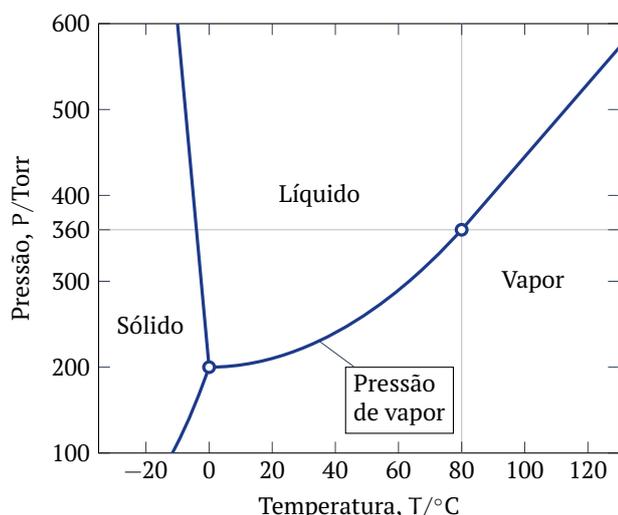


FIG. 3C.4 A linha limite líquido-vapor é um gráfico da pressão de vapor do líquido (neste caso, a água) em função da temperatura. O líquido e seu vapor estão em equilíbrio em cada ponto da curva.

Por exemplo, o ponto em 80 °C e 360 Torr no diagrama de fases da água está na linha que limita as fases líquido e vapor (Fig. 3C.4), logo, a pressão de vapor da água líquida em 80 °C é 360 Torr. Da mesma forma, a linha que limita as fases sólido-vapor mostra como a pressão de vapor do sólido varia com a temperatura.

O limite sólido-líquido, uma linha quase vertical mostra as pressões e as temperaturas em que a água sólida e a água líquida coexistem em equilíbrio. Em outras palavras, ele mostra como o ponto de fusão do sólido (ou, de modo equivalente, o ponto de congelamento do líquido) varia com a pressão. A inclinação das linhas mostra que mesmo grandes mudanças de pressão resultam em variações muito pequenas do ponto de fusão. A inclinação do limite sólido-líquido depende das densidades do sólido e do líquido.

Um diagrama de fases permite monitorar o efeito da temperatura e da pressão na estabilidade das fases de uma substância.

3C.3 A espontaneidade das reações

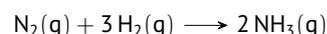
A diminuição da energia livre como um indicador de mudança espontânea aplicam-se a qualquer tipo de processo em pressão e temperatura constantes, e é muito útil para estudar a espontaneidade das reações químicas.

3C.3a A energia livre de Gibbs de reação

A função termodinâmica usada como critério de espontaneidade para uma reação química é a **energia livre de Gibbs de reação**, ΔG_r , definida como a diferença entre as energias livres de Gibbs molares, G_m , de produtos e reagentes:

$$\Delta G_r = \sum_{\text{produtos}} n G_m - \sum_{\text{reagentes}} n G_m \quad (3C.5)$$

Nessa expressão, os valores de n são os coeficientes estequiométricos da equação química. Por exemplo, para a formação da amônia:



A energia livre de Gibbs de reação é:

$$\Delta G_r = 2G_{m,\text{NH}_3} - G_{m,\text{N}_2} - 3G_{m,\text{H}_2}$$

Como as energias livres de Gibbs mudam quando a reação prossegue, devido à mudança da pressão parcial de cada componente, a energia livre de Gibbs da reação também muda. Para uma determinada composição

- Se $\Delta G_r < 0$ a reação direta é espontânea.
- Se $\Delta G_r > 0$ a reação inversa é espontânea.

A **energia livre de Gibbs padrão de reação**, ΔG_r° , é definida da mesma forma que a energia livre de Gibbs da reação, mas em termos das energias livres de Gibbs molares padrão dos reagentes e produtos.

$$\Delta G_r^{\circ} = \sum_{\text{produtos}} n G_m^{\circ} - \sum_{\text{reagentes}} n G_m^{\circ} \quad (3C.6)$$

Como no estado padrão a pressão parcial das substância gasosas é 1 bar, a energia livre de Gibbs padrão de reação é uma quantidade fixa para uma dada reação e não varia quando a reação prossegue:

- ΔG_r° é fixo para uma dada reação e temperatura e, por isso, não varia durante a reação.
- ΔG_r depende da composição da mistura de reação; logo, varia quando a reação prossegue.

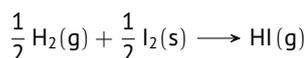
A mesma técnica usada para encontrar a entalpia padrão de reação pode ser empregada, em que uma entalpia padrão de formação, ΔH_f° , é atribuída a cada componente. De modo análogo, a **energia livre de Gibbs padrão de formação**, ΔG_f° é a *energia livre de Gibbs padrão de reação por mol de formação de um composto a partir de seus elementos na forma mais estável*.

EX. 3C.4 Cálculo da energia livre padrão de formação a partir de dados de entalpia e entropia

Calcule a energia livre padrão de formação de HI (g) em 25 °C.

| | I ₂ (s) | H ₂ (s) | HI (g) |
|---|--------------------|--------------------|--------|
| $\Delta H_f^\circ / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ | | | +26,5 |
| $S_m^\circ / \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$ | 116 | 131 | 207 |

Etapa 1. Escreva a reação de formação do HI (g)



Etapa 2. Calcule a entalpia padrão de formação.

$$\Delta H_f^\circ = +26,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Etapa 3. Calcule a entropia padrão de formação.

$$\text{De } \Delta S_f^\circ = \sum_{\text{produtos}} n S_m^\circ - \sum_{\text{reagentes}} n S_m^\circ,$$

$$\Delta S_f^\circ = S_{m,\text{HI}(\text{g})}^\circ - \frac{1}{2} S_{m,\text{H}_2(\text{g})}^\circ - \frac{1}{2} S_{m,\text{I}_2(\text{s})}^\circ$$

logo,

$$\begin{aligned} \Delta S_f^\circ &= \left\{ (207) - \frac{1}{2}(131) - \frac{1}{2}(116) \right\} \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \\ &= +83,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Etapa 4. Calcule a energia livre padrão de reação.

$$\text{De } \Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ &= (+26,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - (298 \text{ K}) \times (+83,5 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{Kmol}}) \\ &= 1,62 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

A energia livre de Gibbs padrão de formação de um composto, em uma dada temperatura, é uma medida de sua estabilidade em relação a seus elementos em condições padrão. Se $\Delta G_f^\circ < 0$ em uma certa temperatura, o composto tem energia livre menor do que seus elementos puros e os elementos tendem espontaneamente a formar o composto nesta temperatura. Dizemos que o composto é *mais estável* nas condições padrão do que seus elementos. Se $\Delta G_f^\circ > 0$, a energia livre do composto é maior do que a de seus elementos e o composto tende espontaneamente a se decompor nos elementos puros. Neste caso, dizemos que os elementos são “mais estáveis” do que o composto puro. Por exemplo, a energia livre padrão de formação do benzeno é $+124 \text{ kJ mol}^{-1}$, em 25 °C, e o benzeno é instável em relação a seus elementos em condições padrão em 25 °C. Logo:

- Um composto **termodinamicamente estável** é um composto cuja energia livre de Gibbs padrão de formação é negativa (a água é um exemplo).
- Um composto **termodinamicamente instável** é um composto cuja energia livre de Gibbs padrão de formação é positiva (o benzeno é um exemplo).

A tendência de decomposição pode não ser observada na prática porque a decomposição pode ser muito lenta. Na verdade, o benzeno pode ser guardado por um tempo infinito sem que ocorra decomposição. Substâncias termodinamicamente instáveis, mas que sobrevivem por longos períodos, são chamadas de **não lábeis** ou, até mesmo, de **inertes**. Por exemplo, o benzeno é termodinamicamente instável, mas é não lábil. Substâncias que se decompõem ou reagem rapidamente são chamadas de **lábeis**. A maior parte dos radicais é lábil. É importante perceber a diferença entre estabilidade e labilidade:

- *Estável e instável* são termos que se referem à tendência termodinâmica de uma substância em se decompor em seus elementos.
- *Lábil, não lábil e inerte* são termos que se referem à velocidade na qual essa tendência é concretizada.

Assim como as entalpias padrão de formação podem ser combinadas para obter entalpias padrão de reação, é possível combinar energias livres de Gibbs padrão de formação para obter energias livres de Gibbs padrão de reação:

$$\Delta G_r^\circ = \sum_{\text{produtos}} n \Delta G_f^\circ - \sum_{\text{reagentes}} n \Delta G_f^\circ \quad (3C.7)$$

em que n são os coeficientes estequiométricos.

EX. 3C.5 Cálculo da energia livre padrão de uma reação

A amônia tem estabilidade por tempo indefinido no ar. Um agrônomo estuda a estabilidade da amônia no solo e precisa saber se o composto se mantém estável porque sua oxidação não é espontânea ou porque ela é espontânea, mas muito lenta.



- Calcule a energia livre padrão de oxidação da amônia.
- Classifique a reação quanto à espontaneidade.

| | NH ₃ (g) | NO (g) | H ₂ O (g) |
|---|---------------------|--------|----------------------|
| $\Delta G_f^\circ / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ | -16,5 | +86,5 | -229 |

Etapa 1. Calcule a energia livre padrão de reação.

$$\text{De } \Delta G_r^\circ = \sum_{\text{produtos}} n \Delta G_f^\circ - \sum_{\text{reagentes}} n \Delta G_f^\circ,$$

$$\Delta G_r^\circ = 4\Delta G_{f,\text{NO}(\text{g})}^\circ - 6\Delta G_{f,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ - 4\Delta G_{f,\text{NH}_3(\text{g})}^\circ - 5\Delta G_{f,\text{O}_2(\text{g})}^\circ$$

logo,

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= \left\{ 4(86,5) + 6(-229) - 4(-16,5) - 5(0) \right\} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &= -962 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Como a energia livre de padrão é negativa, a combustão da amônia é espontânea em 25 °C em condições padrão.

As energias livres de Gibbs padrão de formação são usadas no cálculo das energias livres de Gibbs padrão de reação.

3C.3b O trabalho de não expansão

A variação de energia livre de Gibbs que acompanha um processo permite prever o trabalho máximo de não expansão que um processo pode realizar em temperatura e pressão constantes. Em outras palavras, a energia livre de Gibbs é uma medida da energia que está livre para realizar o trabalho de não expansão (daí seu nome, *energia livre*). O trabalho de não expansão, w_e , é qualquer tipo de trabalho que não seja devido à expansão contra uma pressão e inclui o trabalho elétrico e o trabalho mecânico. O trabalho de não expansão também inclui o trabalho de atividade muscular, o trabalho envolvido na ligação dos amino-ácidos para formar as moléculas de proteínas e o trabalho de enviar sinais nervosos através dos neurônios. Assim, o conhecimento das variações na energia livre é fundamental para a compreensão da **bioenergética**, o desenvolvimento e a utilização da energia nas células vivas.

DEM. 3C.4 Relação entre a energia livre o trabalho de não expansão

Em temperatura constante, a variação de energia livre é:

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

Use a definição de entalpia, $H = U + PV$, para expressar a variação de energia livre em pressão constante em termos da variação de energia interna e do volume:

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

Agora, use a primeira lei da termodinâmica, $\Delta U = Q - W$, e obtenha:

$$\Delta G = Q - W + P\Delta V - T\Delta S$$

Para que um processo realize o máximo de trabalho, ele precisa ocorrer de forma reversível. Para uma mudança reversível, esta equação assume a forma:

$$\Delta G = Q_{\text{rev}} - W_{\text{rev}} + P\Delta V - T\Delta S$$

Agora, como $\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$:

$$\Delta G = -W_{\text{rev}} + P\Delta V$$

Neste ponto, observe que o sistema pode realizar trabalho tanto de expansão como de não expansão:

$$W_{\text{rev}} = W_{\text{rev, ne}} + W_{\text{rev, exp}} = W_{\text{rev, ne}} + P\Delta V$$

Substituindo W_{rev} por essa expressão:

$$\Delta G = -W_{\text{rev, ne}}$$

Como $W_{\text{rev, ne}}$ é a quantidade máxima de trabalho de não expansão que o sistema pode realizar (porque foi atingido reversivelmente), obtém-se

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

Em temperatura e pressão constantes:

$$\Delta G = -W_{\text{max, ne}} \quad (3C.8)$$

Essa importante relação diz que, se a variação de energia livre de um processo que acontece em temperatura e pressão constantes é conhecida, então você imediatamente sabe quanto trabalho de não expansão ele pode realizar. A Eq. 3C.8 também é importante na prática, porque permite considerar as relações energéticas dos processos biológicos de forma quantitativa.

TAB. 3C.1 Critérios para espontaneidade

| ΔH° | ΔS° | Espontâneo |
|------------------|------------------|----------------------------|
| – | + | Sempre |
| + | – | Nunca |
| – | – | Se $T < \Delta H/\Delta S$ |
| + | + | Se $T > \Delta H/\Delta S$ |

Por exemplo, a energia livre padrão da oxidação da glicose:



é $-2879 \text{ kJ mol}^{-1}$. Portanto, em 1 bar, o trabalho máximo de não expansão que se pode obter de 1 mol de $C_6H_{12}O_6$, isto é, 180 g de glicose, é 2879 kJ. Como cerca de 17 kJ de trabalho precisam ser realizados para formar um mol de ligações peptídicas (uma ligação entre amino-ácidos) em uma proteína, a oxidação de 180 g de glicose pode ser usada para formar cerca de 170 mol dessas ligações. Em outras palavras, a oxidação de uma molécula de glicose é necessária para formar cerca de 170 ligações peptídicas. Na prática, a biossíntese ocorre indiretamente, há perdas de energia, e somente 10 ligações peptídicas se formam. Uma proteína típica tem várias centenas de ligações peptídicas, então, muitas moléculas de glicose precisam ser sacrificadas para construir uma molécula de proteína.

A variação de energia livre de Gibbs de um processo é igual ao trabalho máximo de não expansão que o sistema pode realizar em temperatura e pressão constantes.

3C.3c A espontaneidade e a temperatura

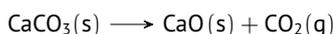
As entalpias dos reagentes e produtos dependem da temperatura, mas a *diferença* entre as variações de entalpia varia pouco com a temperatura. O mesmo vale para a entropia. Como resultado, os valores de ΔH° e ΔS° não variam muito com a temperatura. Entretanto, ΔG° depende da temperatura e pode mudar de sinal quando a temperatura se altera. Temos de considerar quatro casos (Tab. 3C.1):

- Para uma reação exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$) com uma entropia de reação negativa ($\Delta S^\circ < 0$), $-T\Delta S^\circ$ contribui como termo positivo para ΔG° . Em temperaturas elevadas, $T\Delta S^\circ$ prevalece sobre ΔH° , e ΔG° é positivo (e a reação inversa, a decomposição dos produtos puros, é espontânea). Em temperaturas baixas, ΔH° prevalece sobre $-T\Delta S^\circ$ e, por isso, ΔG° é negativo (e a formação de produtos é espontânea). A temperatura na qual ΔG° muda de sinal é $T = \Delta H^\circ/\Delta S^\circ$.
- Para uma reação endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$) com uma entropia de reação positiva ($\Delta S^\circ > 0$), o inverso é verdadeiro. Neste caso, ΔG° é positivo em temperaturas baixas, mas pode tornar-se negativo quando a temperatura cresce e $T\Delta S^\circ$ supera ΔH° . A formação de produtos a partir dos reagentes puros torna-se espontânea quando a temperatura é suficientemente alta. Na reação exotérmica, a temperatura na qual ΔG° muda de sinal é $T = \Delta H^\circ/\Delta S^\circ$.
- Para uma reação endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$) com uma entropia de reação negativa ($\Delta S^\circ < 0$), $\Delta G^\circ > 0$ em todas as temperaturas, e a reação direta não é espontânea qualquer que seja a temperatura porque as entropias do sistema e da vizinhança diminuem durante o processo.

- Para uma reação exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$) com uma entropia de reação positiva ($\Delta S^\circ > 0$), $\Delta G^\circ < 0$ e a formação de produtos a partir dos reagentes puros é espontânea em qualquer temperatura porque as entropias do sistema e da vizinhança aumentam durante o processo.

EX. 3C.6 Cálculo da temperatura na qual uma reação torna-se espontânea

A cal é produzida a partir do carbonato de cálcio:



Para reduzir a quantidade de calor que deve ser fornecida, os engenheiros precisam descobrir a menor temperatura em que as reações são espontâneas.

Calcule a temperatura mínima na qual a reação é espontânea.

| | CaCO ₃ (s) | CaO(s) | CO ₂ (g) |
|---|-----------------------|--------|---------------------|
| $\Delta H_f^\circ / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ | -1210 | -635 | -394 |
| $S_m^\circ / \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$ | 93 | 40 | 214 |

Etapa 1. Calcule a entalpia padrão de reação.

$$\text{De } \Delta H_r^\circ = \sum_{\text{produtos}} n \Delta H_f^\circ - \sum_{\text{reagentes}} n \Delta H_f^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{f,\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + \Delta H_{f,\text{CaO}(\text{s})}^\circ - \Delta H_{f,\text{CaCO}_3(\text{s})}^\circ$$

logo,

$$\Delta H_r^\circ = \left\{ (-394) + (-635) - (-1210) \right\} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ = +181 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Etapa 2. Calcule a entropia padrão de reação.

$$\text{De } \Delta S_r^\circ = \sum_{\text{produtos}} n S_m^\circ - \sum_{\text{reagentes}} n S_m^\circ$$

$$\Delta S_r^\circ = S_{m,\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + S_{m,\text{CaO}(\text{s})}^\circ - S_{m,\text{CaCO}_3(\text{s})}^\circ$$

logo,

$$\Delta S_r^\circ = \left\{ (214) + (40) - (93) \right\} \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \\ = +161 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Etapa 3. Calcule a temperatura na qual a energia livre de reação torna-se negativa.

$$\text{De } \Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0,$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

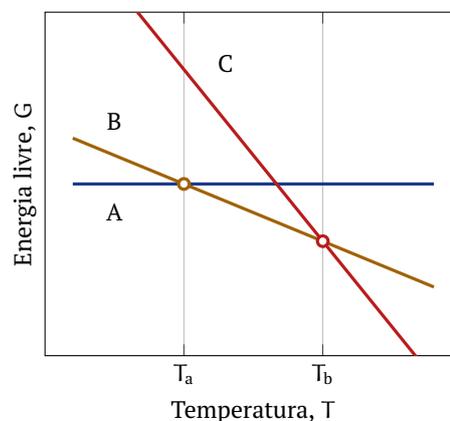
logo,

$$T = \frac{(181 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}})}{(161 \frac{\text{J}}{\text{K mol}})} = 1120 \text{ K}$$

A energia livre de Gibbs cresce com a temperatura em reações em que ΔS_r° é negativo e decresce com a temperatura em reações em que ΔS_r° é positivo.

Nível I

3C.01 A variação da energia livre molar de uma substância pura com a temperatura em seus estados sólido, líquido e gasoso é apresentada a seguir:



Considere as proposições:

- As três retas são decrescentes, pois a expressão:

$$G_m = H_m - T S_m$$

é representada por uma reta com inclinação definida pelo termo $-S_m$.

- As retas A, B e C representam a substância nos estados sólido, líquido e gasoso, respectivamente.
- A temperatura T_a indica o ponto de fusão da substância nas condições onde o gráfico foi obtido.
- Em temperaturas mais altas do que T_b , a fase A da substância é a mais estável.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições corretas.

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

3C.02 Considere as proposições:

- Grafite e diamante são exemplos de carbono puro, mas não são formas alotrópicas de um mesmo elemento.
- Sob altas pressões, o diamante é mais estável que o grafite, logo, altas pressões favorecem a formação de diamante.
- O diamante se transforma, de forma espontânea, em grafite.
- A conversão do grafite em diamante é endotérmica e possui entropia padrão negativa.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições corretas.

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

Dados

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

3C.03 Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia livre de Gibbs de vaporização da água em 1 atm e 95 °C.

- A 195 J mol⁻¹ B 342 J mol⁻¹ C 600 J mol⁻¹
D 1050 J mol⁻¹ E 1850 J mol⁻¹

Dados em 368 K

• $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 40,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ • $\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 109 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$

3C.04 Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia livre de Gibbs de vaporização do mercúrio em 1 atm e 370 °C.

- A -1,1 kJ mol⁻¹ B -1,3 kJ mol⁻¹ C -1,6 kJ mol⁻¹
D -1,9 kJ mol⁻¹ E -2,4 kJ mol⁻¹

Dados em 643 K

• $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}(\text{Hg}) = 59,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ • $\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}(\text{Hg}) = 94,2 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$

3C.05 Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão de vapor do CCl₄ em 25 °C.

- A 74 Torr B 120 Torr C 194 Torr
D 313 Torr E 506 Torr

Dados em 298 K

• $\Delta G_f^{\circ}(\text{CCl}_4, \text{l}) = -68,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ • $\Delta G_f^{\circ}(\text{CCl}_4, \text{g}) = -64,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

3C.06 Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão de vapor do ácido tricloroacético em 100 °C.

- A 12 Torr B 17 Torr C 25 Torr
D 36 Torr E 51 Torr

Dados em 373 K

• $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}(\text{CCl}_3\text{COOH}) = 58 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ • $\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}(\text{CCl}_3\text{COOH}) = 124 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$

3C.07 Considere as proposições:

1. Reações cujas energias livres de Gibbs de reação são negativas ocorrem espontânea e rapidamente.
2. Todas as amostras de um elemento puro, independentemente de seu estado físico, têm energia livre de Gibbs de formação nula.
3. Uma reação exotérmica que produz mais mols de gás do que consome tem energia livre de Gibbs padrão de reação positivo.
4. Uma reação exergônica ocorrendo em pressão e temperatura constantes é espontânea.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições corretas.

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

3C.08 Considere as proposições para processos em pressão e temperatura constantes:

1. Se a variação de entropia do processo é positiva, então esse será espontâneo.
2. Se a variação de entropia do processo é negativa e o processo não for espontâneo, esse pode tornar-se espontâneo se a temperatura for aumentada.
3. Se a variação de entropia do processo é positiva e o processo não for espontâneo, esse pode tornar-se espontâneo se a temperatura for aumentada.
4. Se a variação de entropia do processo é positiva e o processo não for espontâneo, então a variação de entalpia é positivo.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições corretas.

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

3C.09 Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia livre padrão de formação do ciclopropano gasoso em 25 °C.

- A 15 kJ mol⁻¹ B 24 kJ mol⁻¹ C 39 kJ mol⁻¹
D 62 kJ mol⁻¹ E 100 kJ mol⁻¹

Dados

• $\Delta H_f^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_6, \text{g}) = 53,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ • $S_m^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_6, \text{g}) = 237 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
• $S_m^{\circ}(\text{C}, \text{grafite}) = 5,74 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$ • $S_m^{\circ}(\text{H}_2, \text{g}) = 131 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$

3C.10 A fotossíntese pode ser descrita pela reação química:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia livre padrão da fotossíntese de 1 mol de glicose em 25 °C.

- A 1 MJ B 1,3 MJ C 1,7 MJ
D 2,2 MJ E 2,9 MJ

Dados

• $\Delta G_f^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) = -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ • $\Delta G_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
• $\Delta G_f^{\circ}(\text{glicose}, \text{s}) = -910 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

3C.11 Uma reação química que ocorre a pressão e temperatura constantes apresenta energia livre de reação nula e entropia e entalpia de reação positivas.

1. A temperatura do meio reacional é próxima de $\Delta H/\Delta S$.
2. A reação está em equilíbrio dinâmico.
3. Se a temperatura aumenta, a reação avança no sentido direto, com variação da composição do meio reacional.
4. Se a temperatura diminui, a reação passa a ser não espontânea, portanto, não há variação na composição do meio reacional.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições corretas.

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

3C.12 A reação ocorre em pressão e temperatura constantes:



Considere as proposições:

1. A reação nunca será espontânea, se for endotérmica.
2. A reação nunca será espontânea, se for exotérmica.
3. A reação será sempre espontânea, se for endotérmica.
4. A reação será sempre espontânea, se for exotérmica.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 3 **B** 4 **C** 1 e 4 **D** 2 e 4 **E** 3 e 4

3C.13 Considere as reações exotérmicas:

1. $\text{CaC}_2(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) \longrightarrow \text{CaCl}_2(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$
2. $\text{C}(\text{diamante}) \longrightarrow \text{C}(\text{grafita})$
3. $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$
4. $\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$

Assinale que relaciona as reações que são espontâneas em qualquer temperatura.

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

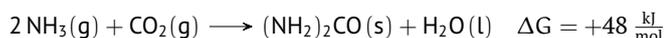
3C.14 Considere as substâncias:

1. $\text{CS}_2(\text{g})$
2. $\text{CaO}(\text{s})$
3. $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$
4. $\text{C}_6\text{Br}_6(\text{s})$

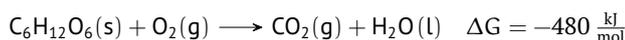
Assinale a alternativa que relaciona as substâncias que tornam-se menos estáveis em relação aos elementos quando a temperatura aumenta.

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

3C.15 Em uma célula de um organismo a síntese da ureia é feita a partir de amônia e do dióxido de carbono:



A energia necessária para a reação é obtida da oxidação da glicose:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da quantidade de máxima de ureia que pode ser formada pela oxidação de $10,8 \text{ ug L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ de glicose.

- A** $24 \text{ ug L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ **B** $36 \text{ ug L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
C $54 \text{ ug L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ **D** $82 \text{ ug L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
E $124 \text{ ug L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

3C.16 O trifosfato de adenina, ATP, é o principal fornecedor de energia nas reações biológicas. Numa célula, o ATP é constantemente formado e consumido. Quando 1 mol de ATP é hidrolisado em adenina difosfato, ADP e ortofosfato, Pi, 17 kcal de energia livre são liberados:



A energia da hidrólise do ATP é usada para bombear os íons sódio e potássio através da membrana celular, cuja diferença de potencial elétrico é 70 mV, conforme a equação:



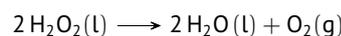
Assinale a alternativa que mais se aproxima da maior quantidade possível de íons potássio que podem ser bombeados pela hidrólise de 1 nmol de ATP.

- A** 6,7 nmol **B** 9,8 nmol **C** 14 nmol
D 21 nmol **E** 31 nmol

Dados

- $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

3C.17 Considere a decomposição do peróxido de hidrogênio:



Assinale a alternativa que mais se aproxima do trabalho não expansivo máximo que pode ser realizado por essa reação em 25°C

- A** 29 kJ mol^{-1} **B** 49 kJ mol^{-1} **C** 82 kJ mol^{-1}
D 138 kJ mol^{-1} **E** 230 kJ mol^{-1}

Dados

- $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) = -188 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) = 110 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
- $S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 69,9 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
- $S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$

3C.18 O oxigênio e o hidrogênio combinam-se, em células de combustível, produzindo água líquida e gerando corrente elétrica. O trabalho elétrico máximo que essas células podem produzir é 237 kJ por mol de hidrogênio em 300 K.

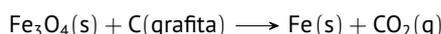
Assinale a alternativa que mais se aproxima da temperatura de ebulição da água nas condições do experimento.

- A** 80°C **B** 85°C **C** 90°C
D 96°C **E** 100°C

Dados

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

3C.19 Considere a reação de produção do ferro a partir da redução da magnetita:



Suponha que ΔH_f° e ΔS_f° são independentes da temperatura.

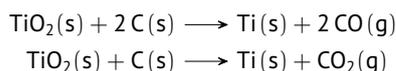
Assinale a alternativa que mais se aproxima da menor temperatura em que a redução da magnetita é espontânea.

- A** 529 K **B** 950 K **C** 1710 K
D 3060 K **E** 5500 K

Dados

- $\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{s}) = -1120 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $S_m^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{s}) = 146 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $S_m^\circ(\text{C, grafite}) = 5,74 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $S_m^\circ(\text{Fe, s}) = 27,3 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $S_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = 214 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$

3C.20 O titânio é produzido industrialmente pela redução do óxido de titânio com carbono. Esse processo pode ser descrito por duas reações:



Suponha que ΔH_f° e ΔS_f° são independentes da temperatura.

- a. **Determine** a entalpia padrão das reações de redução do óxido de titânio em 1000 K.
- b. **Determine** a entropia padrão das reações de redução do óxido de titânio em 1000 K.
- c. **Determine** a temperatura mínima na qual o óxido de titânio pode ser reduzido pelo carbono.

Dados em 1000 K

- $\Delta H_f^\circ(\text{TiO}_2, \text{s}) = -940 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -137 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $S_m^\circ(\text{Ti}, \text{s}) = 20 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $S_m^\circ(\text{C}, \text{s}) = 6 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $S_m^\circ(\text{TiO}_2, \text{s}) = 50 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $S_m^\circ(\text{CO}, \text{g}) = 198 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $S_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = 214 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$

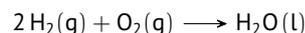
3C.21 **Assinale** a alternativa que mais se aproxima da massa de glicose que um pássaro de 30 g deve consumir para voar até uma altura de 100 m em 300 K.

- A** 1,2 mg **B** 1,5 mg **C** 1,9 mg
D 2,4 mg **E** 3 mg

Dados em 300 K

- $\Delta G_f^\circ(\text{glicose}, \text{s}) = -910 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

3C.22 O hidrogênio vem sendo estudado como uma alternativa aos combustíveis fósseis. Na célula de combustível o hidrogênio reage com oxigênio gerando corrente elétrica:



A eficiência de uma célula combustível é definida como a razão entre o trabalho produzido e o calor dissipado pela reação.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da eficiência energética máxima da célula de hidrogênio em 298 K.

- A** 50% **B** 61% **C** 72% **D** 83% **E** 94%

Dados em 298 K

- $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $S_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 131 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 70 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$

Nível III

3C.23 Uma amostra de 1 kg de carbonato de cálcio em 800 K é introduzida em um forno que opera sob 101 kPa. O forno é então aquecido para que ocorra a reação de calcinação. A reação é espontânea e o valor absoluto da variação de energia livre é 11 kJ mol^{-1} .

Considere a variação da entalpia e da entropia com a temperatura.

- a. **Determine** a temperatura mínima para que ocorra a calcinação completa do carbonato de cálcio.
- b. **Determine** o calor necessário para a calcinação completa do carbonato de cálcio.

Dados em 800 K

- $\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s}) = -1210 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{CaO}, \text{s}) = -635 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $S_m^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s}) = 93 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $S_m^\circ(\text{CaO}, \text{s}) = 40 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $S_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = 214 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $C_{P,m}(\text{CaCO}_3, \text{s}) = 80 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $C_{P,m}(\text{CaO}, \text{s}) = 43 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $C_{P,m}(\text{CO}_2, \text{g}) = 37 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$

3C.24 Considere desprezível a variação da entropia e da energia interna dos sólidos com a pressão.

- a. **Esboce** o diagrama de fases para o carbono, indicando as fases líquida, gasosa, grafite e diamante.
- b. **Explique** por que não se verifica a conversão de diamante em grafite a 27°C .
- c. **Explique** por que a conversão do grafite em diamante nunca é espontânea em 1 atm.
- d. **Determine** a pressão necessária para que a conversão de grafite em diamante seja espontânea em 27°C .

Dados em 300 K

- $\Delta H_f^\circ(\text{C, diamante}) = 1,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $S_m^\circ(\text{C, diamante}) = 2,4 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $S_m^\circ(\text{C, grafite}) = 5,7 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $\rho(\text{C, diamante}) = 4,0 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
- $\rho(\text{C, grafite}) = 2,4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

Gabarito: Nível I

- 3C.01 **D** 3C.02 **D** 3C.03 **C** 3C.04 **B** 3C.05 **B** 3C.06 **B**
3C.07 **B** 3C.08 **C** 3C.09 **E** 3C.10 **E** 3C.11 **D** 3C.12 **B**
3C.13 **C** 3C.14 **C** 3C.15 **B** 3C.16 **D** 3C.17 **E** 3C.18 **D**
3C.19 **B** 3C.21 **C** 3C.22 **D**
-

- 3C.20 a. $+666 \text{ kJ mol}^{-1}$
b. $+364 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
c. 1830 K

Gabarito: Nível III

- 3C.23 a. 1192 K
b. 1810 kJ
- 3C.24 b. $\Delta G < 0$
c. Reação endotérmica com variação de entropia negativa.
d. 14450 atm