

General Chemistry

Principles and Modern Applications

Petrucci • Harwood • Herring

8th Edition



Esponaneidade das Mudanças: Entropia e Energia de Gibbs

Philip Dutton
University of Windsor, Canada
N9B 3P4

Prentice-Hall © 2007

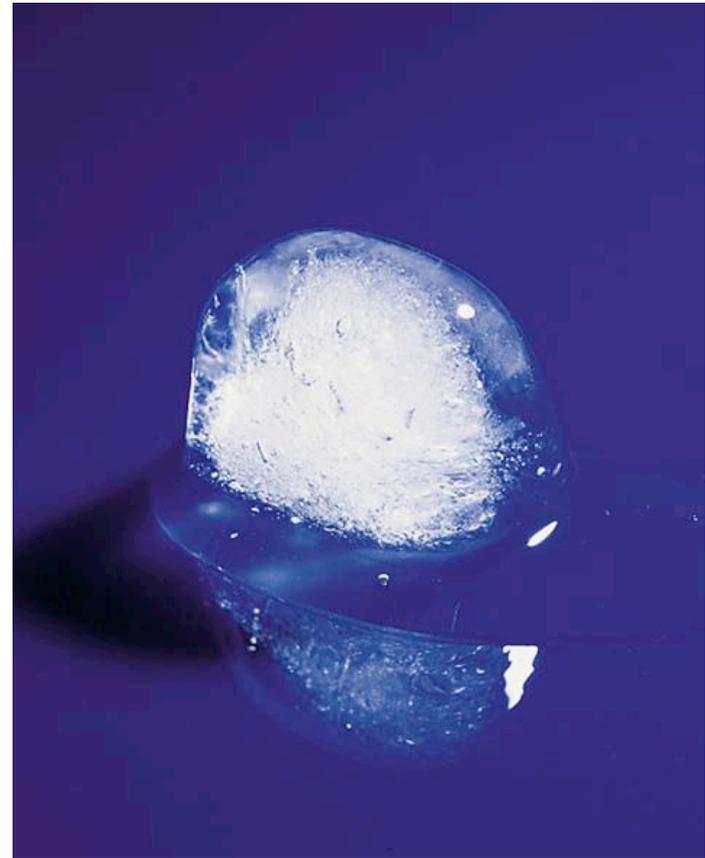
Dedicatória



Conteúdo

- 1 Espontaneidade: O Significado de Mudança Espontânea
- 2 O Conceito de Entropia
- 3 Avaliando Entropia e Variações de Entropia
- 4 Critérios Para Mudanças Espontâneas:
A Segunda Lei da Termodinâmica
- 5 Variação de Energia de Gibbs Padrão, ΔG°
- 6 Variação de Energia Gibbs e Equilíbrio
- 7 ΔG° e K_{eq} Como Funções de Temperatura
- 8 Reações Acopladas

Espontaneidade: O Significado de Mudança Espontânea



Entropia e Energia de Gibbs

Como prever se uma reação
irá ocorrer com uma
velocidade razoável?

CINÉTICA

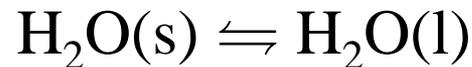
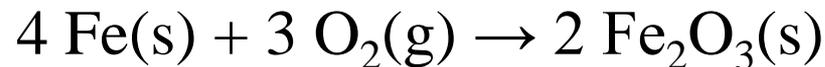
Como prever se uma reação irá
ocorrer, dado tempo suficiente?

TERMODINÂMICA



Processo Espontâneo

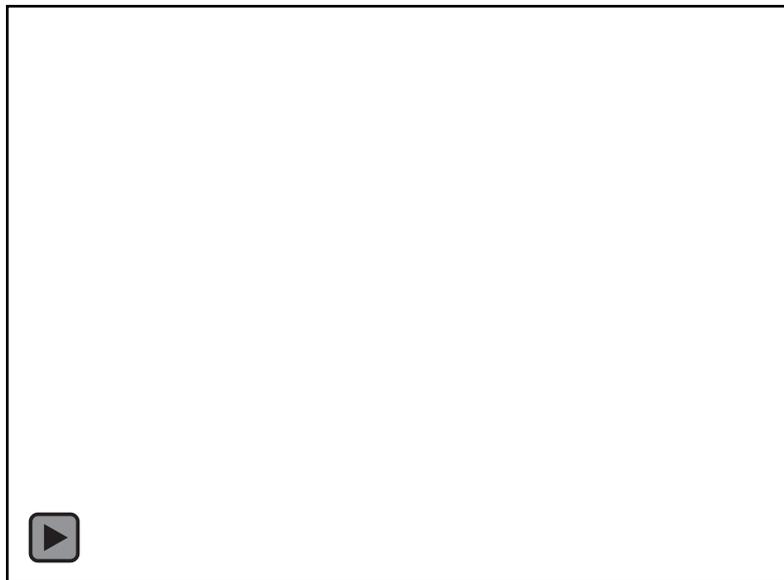
- Um processo que ocorre em um sistema, deixado por si só.
 - Uma vez iniciado, nenhuma ação externa é necessária para fazer com que o processo continue.
- Um processo não-espontâneo não irá ocorrer sem a aplicação constante de uma ação externa.



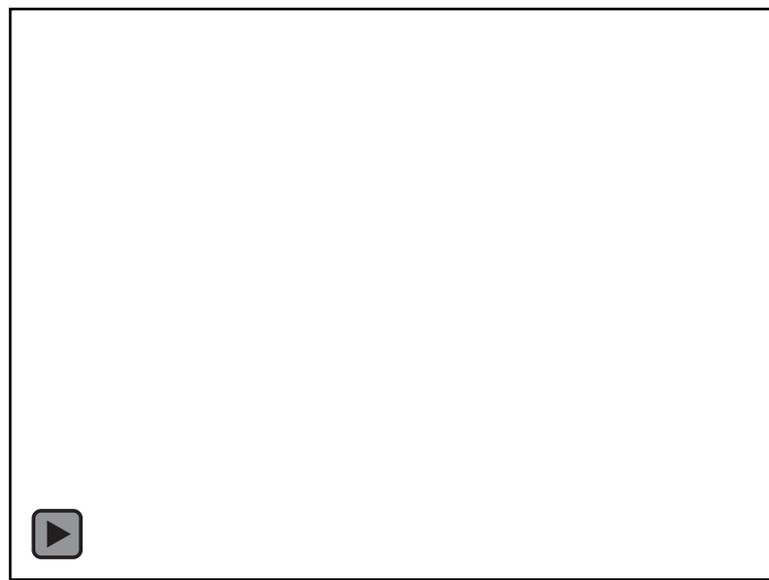
Processo Espontâneo

- A energia potencial diminui.
- Em sistemas químicos, a energia interna U é equivalente à energia potencial.
- Berthelot e Thomson na década de 1870
 - Uma mudança espontânea ocorre na direção em que a entalpia de um sistema diminui.
 - Basicamente verdade, mas há exceções.

Energia e Química

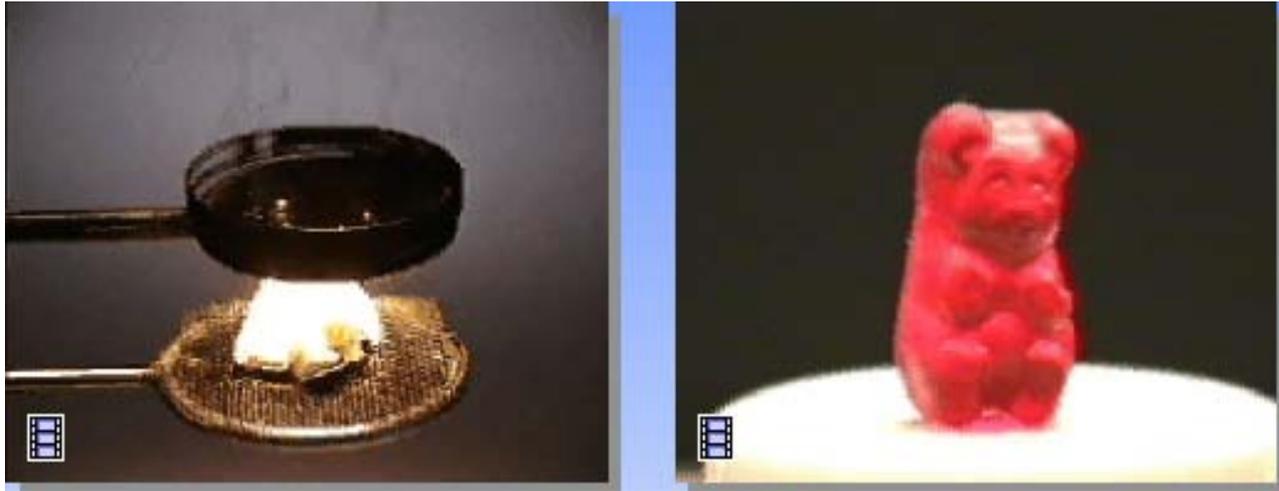


- Amendoins queimando fornecem energia suficiente para ferver uma xícara de água.



- Açúcar queimando (o açúcar reage com o KClO_3 , um forte agente oxidante)

Energia e Química



- Estas reações são
Produto-Favorecidas
- Elas vão completamente dos reagentes aos produtos, talvez com alguma ajuda externa

Termodinâmica

- Se o estado de um sistema químico é tal que um rearranjo de seus átomos e moléculas leva a uma diminuição da energia do sistema
- E K é maior do que 1
- Então o sistema é **PRODUTO-FAVORECIDO**
- A maioria das reações produto-favorecidas é exotérmica
- Mas este não é o único critério.

Termodinâmica

- Tanto as reações produto-favorecidas como as reagente-favorecidas podem ir em direção ao equilíbrio em um **processo espontâneo**



$$K = 1,8 \times 10^{-10}$$

A reação não é produto-favorecida, mas atinge espontaneamente o equilíbrio.

A espontaneidade não implica no tempo que a reação leva para ocorrer.

Termodinâmica e Cinética

A conversão de diamante a grafite é termodinamicamente favorecida, mas não é cineticamente favorecida

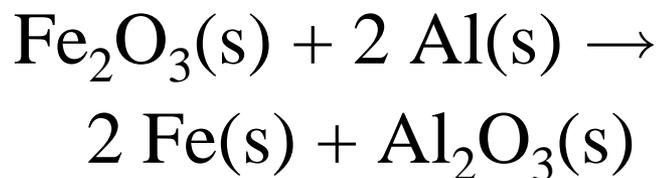


A queima do papel é produto- favorecida e cineticamente favorecida – uma vez iniciada, prossegue até o final.



Reações Espontâneas

Em geral, reações espontâneas são exotérmicas.

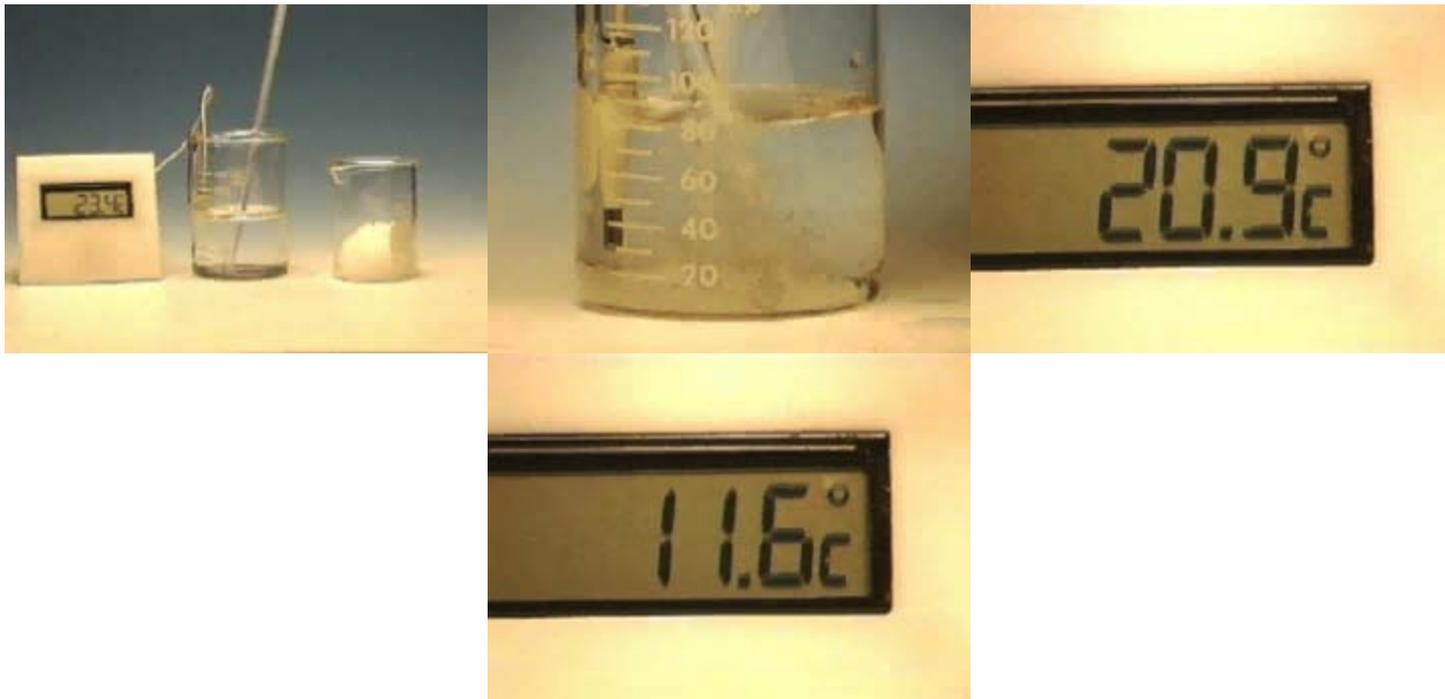


$$\Delta H = - 848 \text{ kJ}$$



Reações Espontâneas

Mas muitas reações ou processos espontâneos são endotérmicos, ou ainda têm $\Delta H = 0$.



Entropia, S

Uma propriedade comum a todos os processos espontâneos é que o estado final é mais **“DESORDENADO”** ou **“ALEATÓRIO”** do que o original

A espontaneidade está relacionada a um aumento da aleatoriedade.

A propriedade termodinâmica relacionada à espontaneidade é a **ENTROPIA, S.**



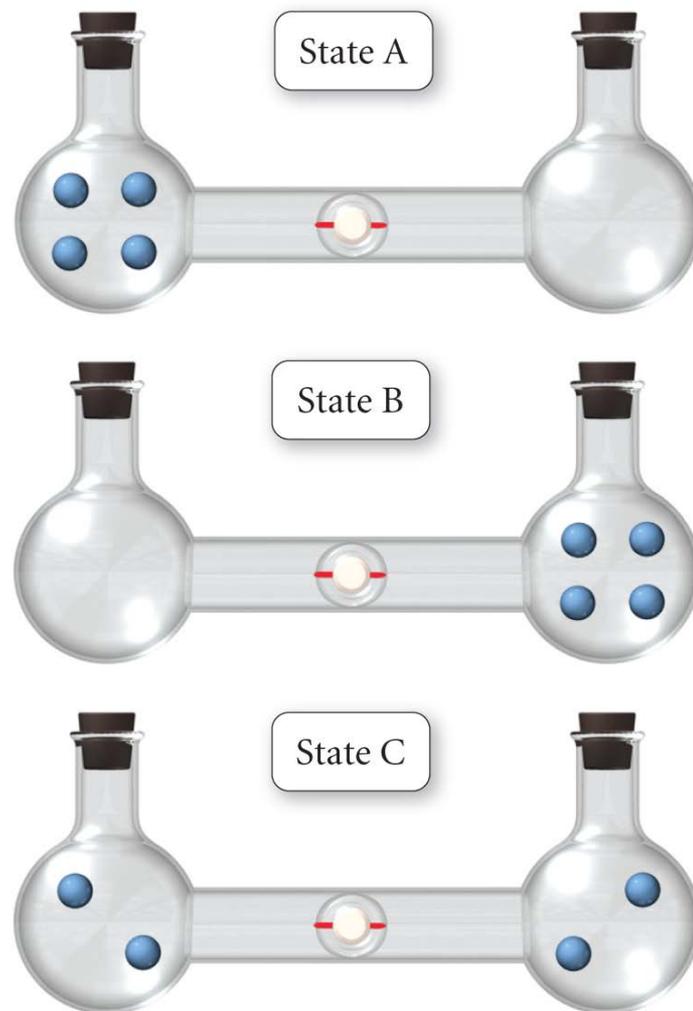
**Reação de K
com água**

Entropia

- **entropia** é uma função termodinâmica que aumenta à medida que aumenta o número de modos alternativos e energeticamente equivalentes de se arranjar os componentes de um sistema, S
 - S tem geralmente unidades de J/mol
- $S = k \ln W$
 - ✓ k = Constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-23}$ J/K
 - ✓ W é o número de modos energeticamente equivalentes, adimensional
- Sistemas aleatórios requerem menos energia que sistemas ordenados

W

Estados
Energeticamente
Equivalentes Para a
Expansão de um Gás



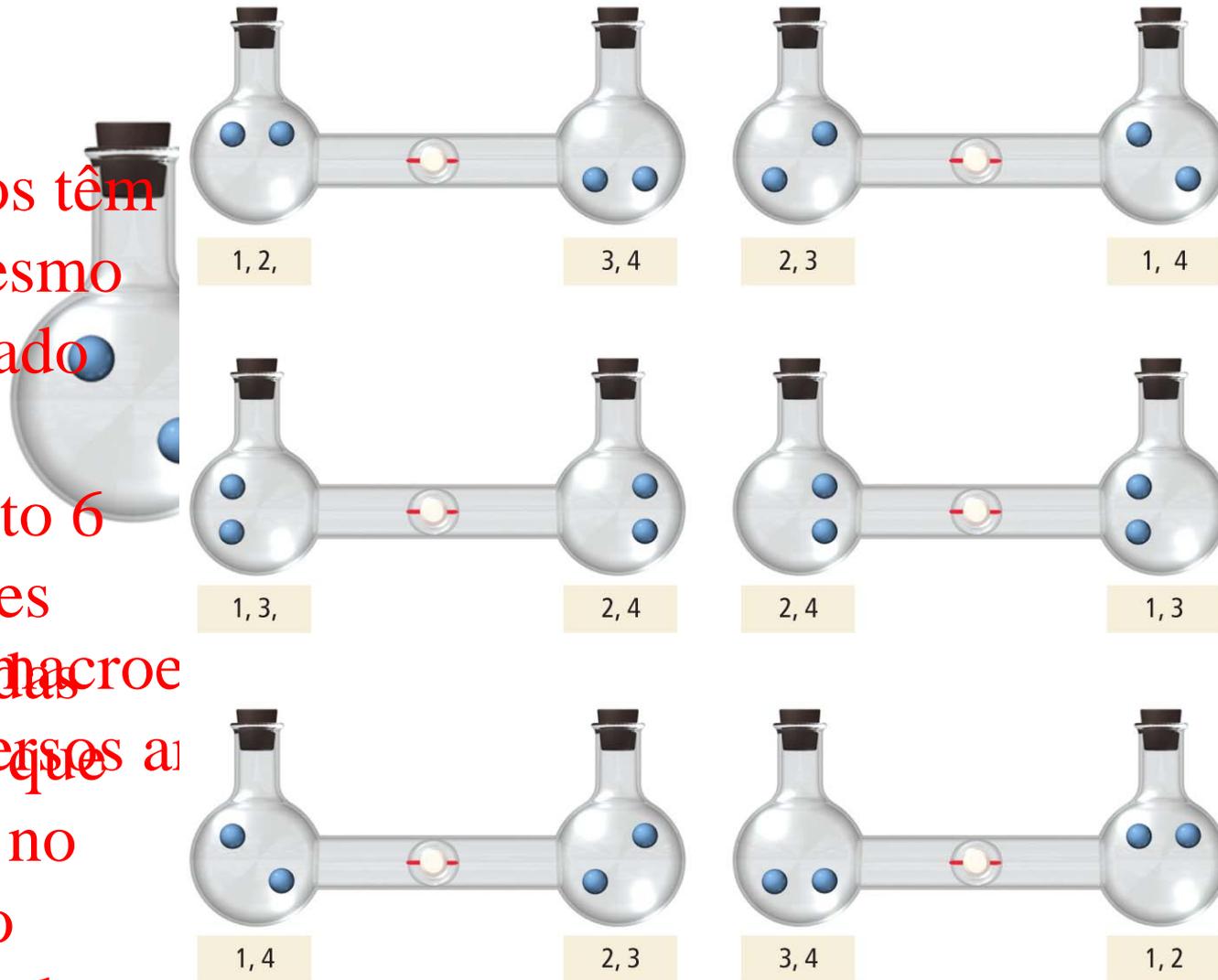
Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

Macroestados \rightarrow Microestados

Estes
microestados têm
todos o mesmo
macroestado

Há portanto 6
diferentes

arranjos das
partículas que
resultam no
mesmo
macroestado



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

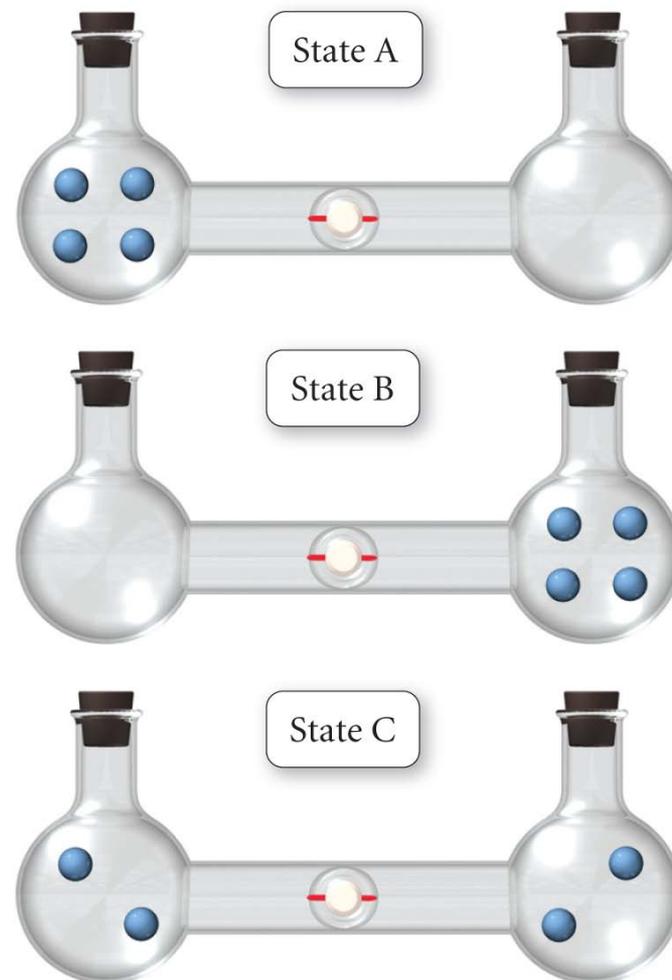
Macroestados → Microestados

Existe apenas um arranjo que
leva ao Estado A e um arranjo
que leva ao estado B

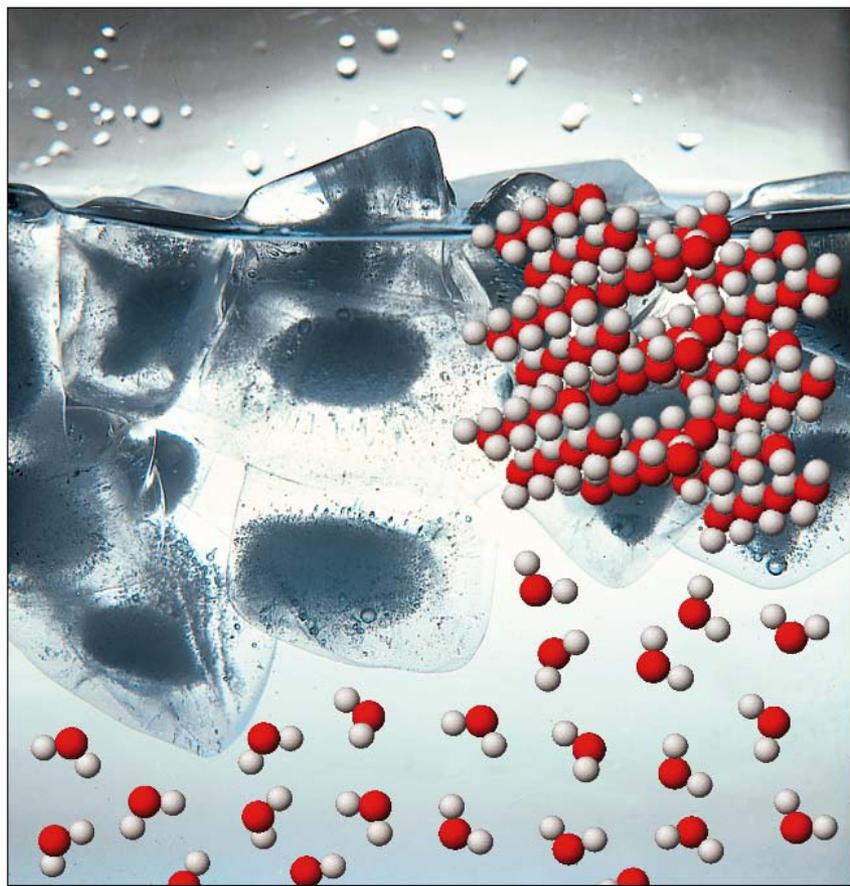
Há 6 possíveis arranjos que
levam ao Estado C

**Portanto o Estado C tem
entropia mais alta que os
estados A e B**

**O microestado com mais alta
entropia também tem a maior
dispersão de energia**



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.



A entropia da
água líquida é
maior do que a
entropia da água
sólida (gelo) a
 0°C .

Direcionalidade das Reações

Uma outra forma de descrever estes processos é dizer que um processo espontâneo resultará na DISPERSÃO de

- ☺ energia
- ☺ matéria
- ☺ Ou energia & matéria.

Reversibilidade de um Processo

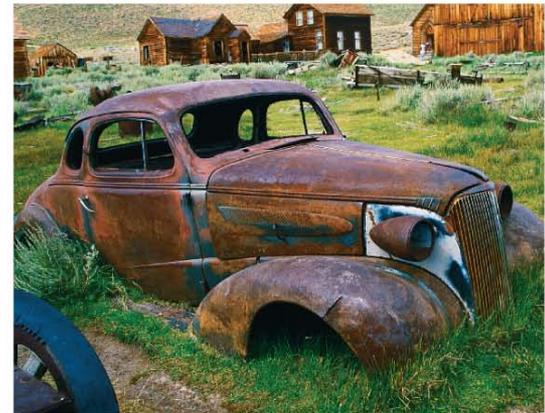
- um processo espontâneo é irreversível
 - ✓ prossegue numa única direção
- um processo reversível segue para frente e para trás entre as duas condições finais
 - ✓ equilíbrio
 - ✓ não há variação de energia de Gibbs
- se um processo é espontâneo numa direção, deverá ser não-espontâneo na direção oposta



Espontâneo



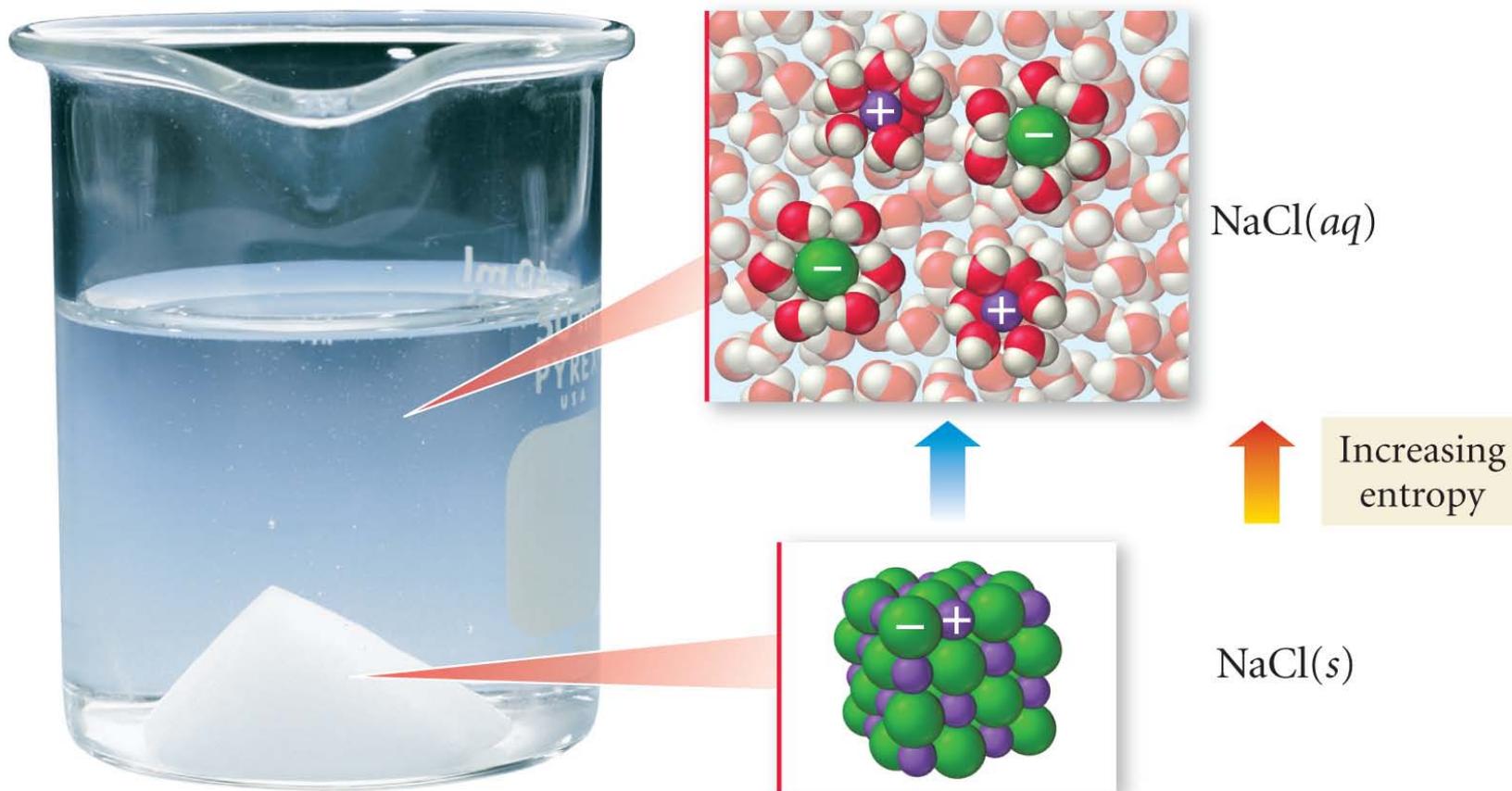
Não-Espontâneo



Variações de Entropia, ΔS

- a variação de entropia é favorável quando resulta em um sistema mais “aleatório”.
 - ✓ ΔS é positivo
- Algumas mudanças que aumentam a entropia são:
 - ✓ reações cujos produtos estão num estado mais “desordenado”.
 - (sólido > líquido > gás)
 - ✓ reações que têm mais moléculas de produtos do que de reagentes.
 - ✓ **aumento de temperatura**
 - ✓ sólidos se dissociando em íons quando dissolvem

Aumento de Entropia

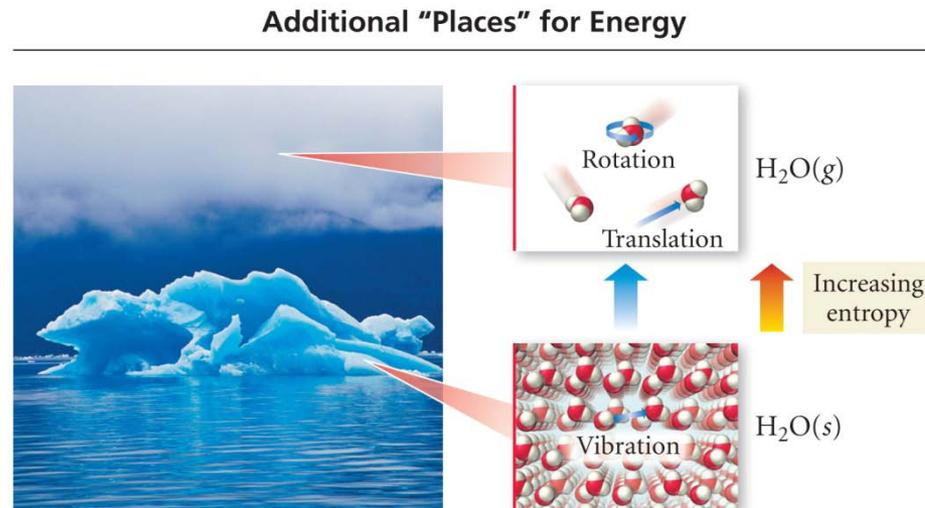


A 2a. Lei da Termodinâmica

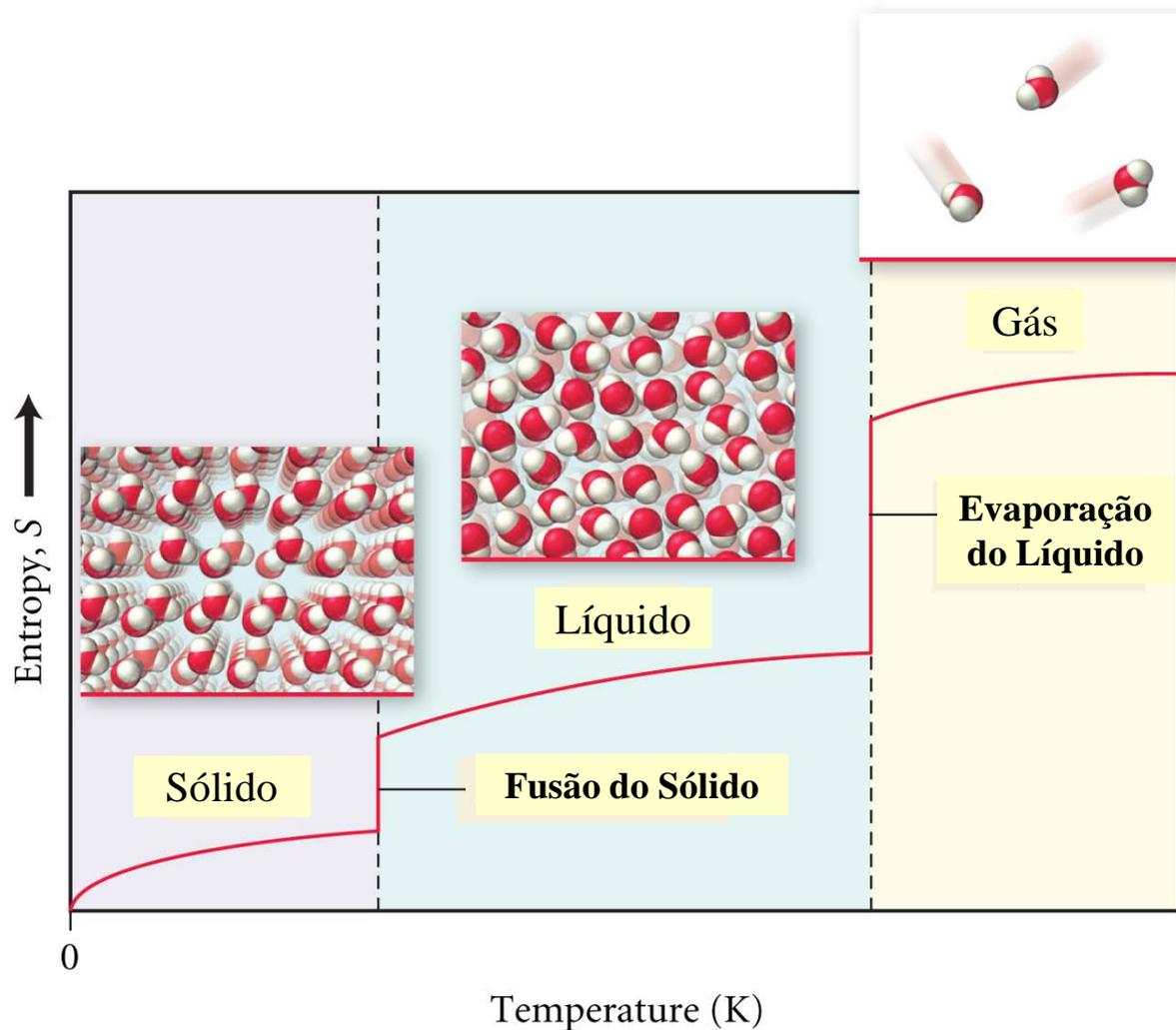
- a variação total de entropia do universo deve ser positiva para que um processo seja espontâneo
 - ✓ para um processo reversível: $\Delta S_{\text{univ}} = 0$,
 - ✓ para um processo irreversível (espontâneo): $\Delta S_{\text{univ}} > 0$
- $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}}$
- se a entropia de um sistema diminui, então a entropia da vizinhança deve aumentar em uma maior quantidade
 - ✓ quando $\Delta S_{\text{sistema}}$ é negativo, $\Delta S_{\text{vizinhança}}$ é positivo
- o aumento de $\Delta S_{\text{vizinhança}}$ vem muitas vezes do calor liberado em uma reação exotérmica

Variação de Entropia e Mudança de Estado

- quando as substâncias mudam de estado, muda também o número de macroestados que ela pode ter
 - ✓ entropia: sólido < líquido < gás
 - ✓ pois os graus de liberdade de movimento aumentam na ordem sólido → líquido → gás

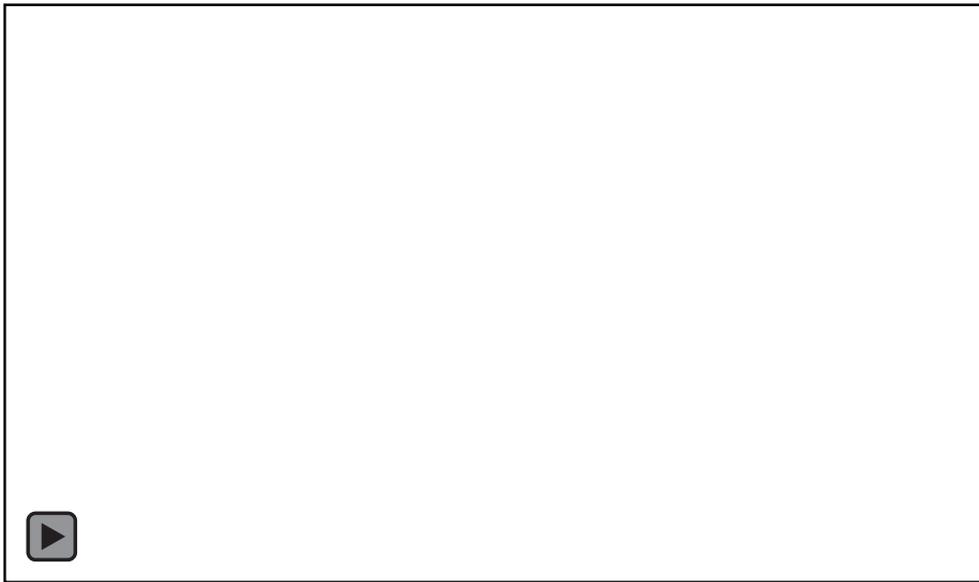


Varição de Entropia e Mudança de Estado



Entropia, S

S (gases) > S (líquidos) > S (sólidos)



S° (J/K•mol)	
$\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	69,95
$\text{H}_2\text{O}(\text{gás})$	188,8

Fluxo de Calor, Entropia e a 2a. Lei

Calor deve fluir da água para o gelo para que haja um aumento na entropia do universo



A Dependência de $\Delta S_{\text{vizinhança}}$ com a Temperatura

- quando um processo é exotérmico, ele libera calor para a vizinhança, aumentando a entropia da vizinhança
- quando um processo é endotérmico, ele retira calor da vizinhança, diminuindo a entropia da vizinhança
- a magnitude da variação de entropia da vizinhança depende da temperatura em que ela se encontrava originalmente
 - ✓ quanto maior a temperatura original, menor será o efeito da adição ou remoção de calor (ou eructação na biblioteca e no bandeirão).

$$\Delta S_{\text{vizinhança}} = \frac{-\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

Variações de Entropia para Mudanças de Fase



Numa mudança de fase,

$$\Delta S = q/T$$

onde q = calor transferido em uma mudança de fase

Para $\text{H}_2\text{O (liq)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(g)}$

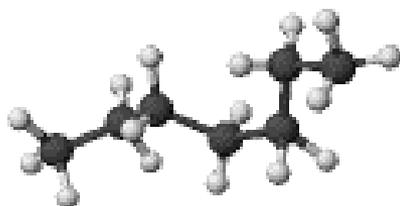
$$\Delta H = q = +40.700 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{40,700 \text{ J/mol}}{373.15 \text{ K}} = +109 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

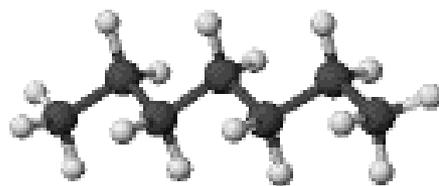
Entropia, S

A entropia de uma substância aumenta com a temperatura, devido ao aumento dos movimentos

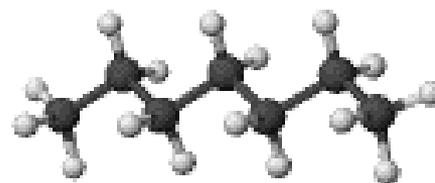
Heptano a diferentes temperaturas



Heptane, $C_7H_{16}(g)$
at 1500 K
 $S^\circ = 921 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$



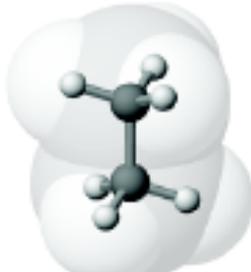
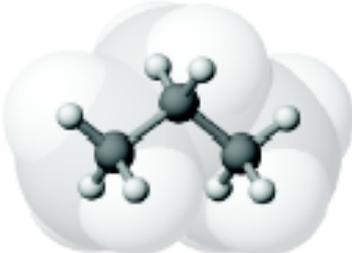
Heptane, $C_7H_{16}(g)$
at 200 K
 $S^\circ = 370 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$



Heptane, $C_7H_{16}(g)$
at 200 K
 $S^\circ = 370 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

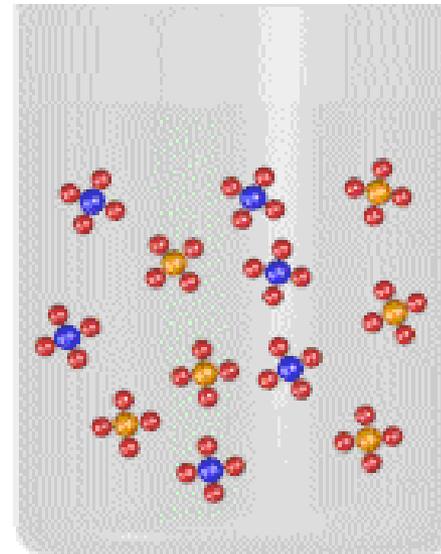
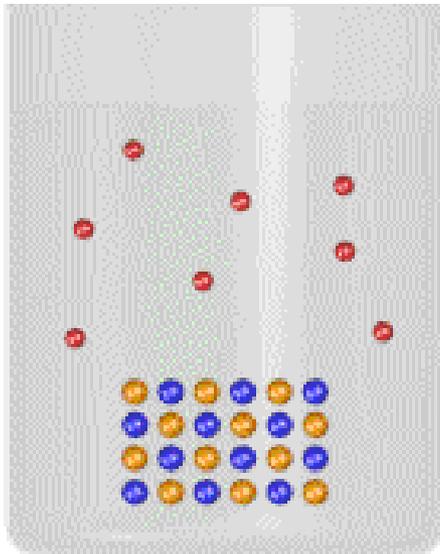
Entropia, S

Um aumento na complexidade da molécula geralmente acarreta em um aumento de entropia.

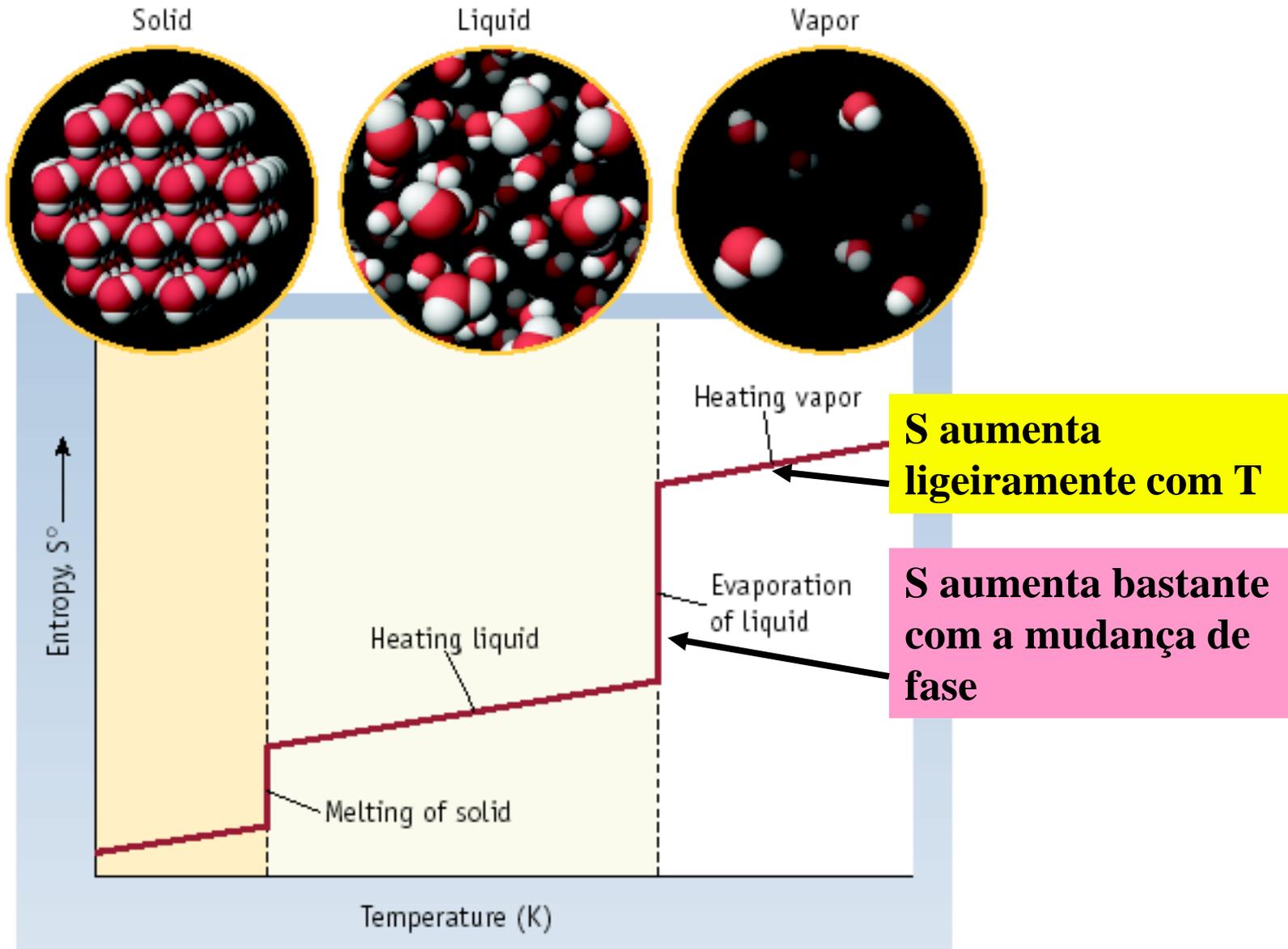
	<u>S°(J/K · mol)</u>
 methane	186.3
 ethane	229.6
 propane	269.9

Entropia, S

A entropia geralmente aumenta quando um líquido ou sólido puro se dissolve em um solvente



Entropia e Temperatura



Entropias Molares Padrão

Table 19.1 • Some Standard Molar Entropy Values at 298 K

Element	Entropy, S° (J/K · mol)	Compound	Entropy, S° (J/K · mol)
C(graphite)	5.6	CH ₄ (g)	186.3
C(diamond)	2.377	C ₂ H ₆ (g)	229.2
C(vapor)	158.1	C ₃ H ₈ (g)	270.3
Ca(s)	41.59	CH ₃ OH(<i>ℓ</i>)	127.2
Ar(g)	154.9	CO(g)	197.7
H ₂ (g)	130.7	CO ₂ (g)	213.7
O ₂ (g)	205.1	H ₂ O(g)	188.84
N ₂ (g)	191.6	H ₂ O(<i>ℓ</i>)	69.95
F ₂ (g)	202.8	HCl(g)	186.2
Cl ₂ (g)	223.1	NaCl(s)	72.11
Br ₂ (<i>ℓ</i>)	152.2	MgO(s)	26.85
I ₂ (s)	116.1	CaCO ₃ (s)	91.7

Calculando o ΔS de Uma Reação

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ (\text{produtos}) - \sum S^\circ (\text{reagentes})$$

Considere $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{liq})$

$$\Delta S^\circ = 2 S^\circ (\text{H}_2\text{O}) - [2 S^\circ (\text{H}_2) + S^\circ (\text{O}_2)]$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ = & 2 \text{ mol } (69,9 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) - \\ & [2 \text{ mol } (130,7 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) + \\ & 1 \text{ mol } (205,3 \text{ J/K}\cdot\text{mol})] \end{aligned}$$

$$\Delta S^\circ = -326,9 \text{ J/K}$$

Note que há um **decréscimo em S** porque 3 mols de gás formam 2 mols de líquido.

2ª. Lei da Termodinâmica



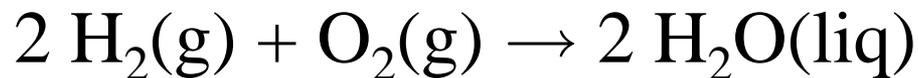
Dissolução de NH_4NO_3 em água:

Processo **movido a entropia**

O aumento de entropia na solução (sistema) é maior do que a diminuição de S da vizinhança. Assim, $\Delta S_{\text{universo}}$ aumenta (2ª. Lei)

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}}$$

2ª. Lei da Termodinâmica



$$\Delta S^\circ_{\text{sistema}} = -326,9 \text{ J/K}$$

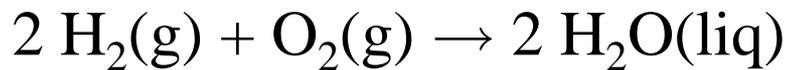
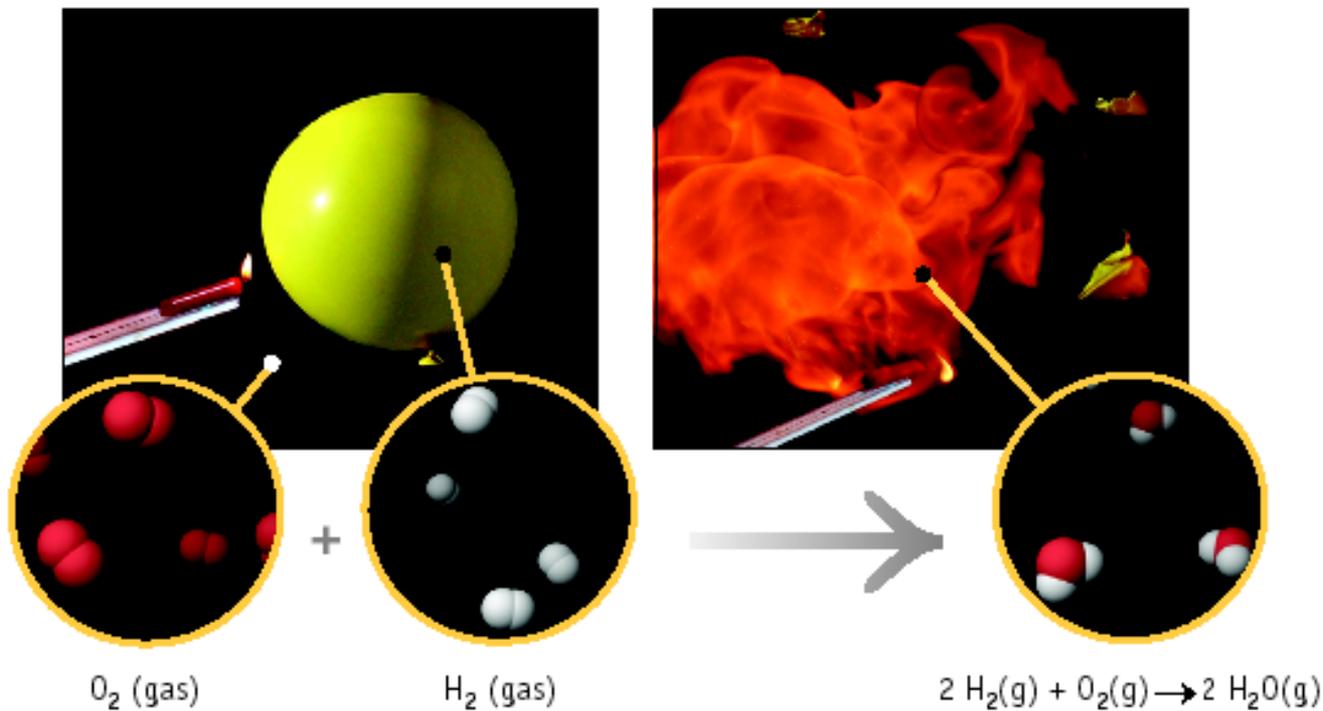
$$\Delta S_{\text{vizinhança}} = \frac{q_{\text{vizinhança}}}{T} = \frac{-\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

Pode-se calcular que $\Delta H^\circ_{\text{reação}} = \Delta H^\circ_{\text{sistema}} = -571,7 \text{ kJ}$

$$\Delta S_{\text{vizinhança}} = \frac{-(-571,7 \text{ kJ})(1000 \text{ J/kJ})}{298,15 \text{ K}}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{vizinhança}} = +1917 \text{ J/K}$$

2ª. Lei da Termodinâmica



$$\Delta S^\circ_{\text{sistema}} = -326,9 \text{ J/K}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{vizinhança}} = +1917 \text{ J/K}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{universo}} = +1590, \text{ J/K}$$

- A entropia do universo está aumentando, portanto a reação é produto-favorecida.

Espontâneo ou Não?

Tipo	$\Delta H^\circ_{\text{sistema}}$	$\Delta S^\circ_{\text{sistema}}$	Espontâneo?
1	Processo exotérmico $\Delta H^\circ_{\text{sistema}} < 0$	Menos ordem $\Delta S^\circ_{\text{sistema}} > 0$	Espontâneo sob qualquer condição $\Delta S^\circ_{\text{universo}} > 0$
2	Processo exotérmico $\Delta H^\circ_{\text{sistema}} < 0$	Mais ordem $\Delta S^\circ_{\text{sistema}} < 0$	Depende das magnitudes relativas de ΔH e ΔS . Favorecido em temp. mais <i>baixa</i>
3	Processo endotérmico $\Delta H^\circ_{\text{sistema}} > 0$	Menos ordem $\Delta S^\circ_{\text{sistema}} > 0$	Depende das magnitudes relativas de ΔH e ΔS . Favorecido em temp. mais <i>alta</i>
4	Processo endotérmico $\Delta H^\circ_{\text{sistema}} > 0$	Mais ordem $\Delta S^\circ_{\text{sistema}} < 0$	Não-espontâneo sob qualquer condição $\Delta S^\circ_{\text{universo}} < 0$

Lembre-se que $-\Delta H^\circ_{\text{sistema}}$ é proporcional a $\Delta S^\circ_{\text{vizinhança}}$

Um processo exotérmico tem $\Delta S^\circ_{\text{vizinhança}} > 0$.

Energia de Gibbs, G

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{viz}} + \Delta S_{\text{sistema}}$$

$$\Delta S_{\text{univ.}} = \frac{-\Delta H_{\text{sistema}}}{T} + \Delta S_{\text{sistema}}$$

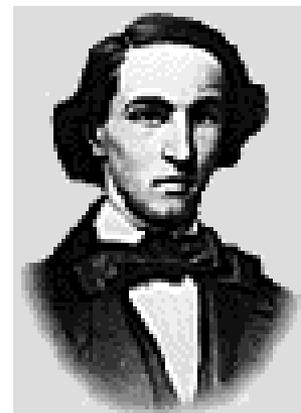
Multiplicar tudo por -T

$$-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}}$$

-TΔS_{univ} = variação da energia de Gibbs para o sistema = ΔG_{sistema}

Sob condições padrão —

$$\Delta G^{\circ}_{\text{sistema}} = \Delta H^{\circ}_{\text{sistema}} - T\Delta S^{\circ}_{\text{sistema}}$$



J. Willard Gibbs

Não se Esqueçam!

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$



$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

Varição da energia de Gibbs = variação total de energia do sistema – energia perdida no desordenamento do sistema

Se a reação é :

- exotérmica (ΔH° negativo) (energia é dispersada)
- e a entropia aumenta (ΔS° positivo) (matéria é dispersada)
- então ΔG° tem que ser **NEGATIVO**
- **a reação é espontânea e produto-favorecida**

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

Varição da energia livre de Gibbs = variação total de energia do sistema – energia perdida no desordenamento do sistema

Se a reação é :

- endotérmica (ΔH° positivo)
- e a entropia diminui (ΔS° negativo)

- então ΔG° tem que ser **POSITIVO**
- **a reação não é espontânea (e é reagente-favorecida)**

Energia de Gibbs, G

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

ΔH°	ΔS°	ΔG°	Reação
Exo (-)	Aumenta (+)	-	Produto-favorecida
Endo (+)	Diminui (-)	+	Reagente-favorecida
Exo (-)	Diminui (-)	?	Dependente de T
Endo (+)	Aumenta (+)	?	Dependente de T

Energia de Gibbs, G

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

Há dois métodos de se calcular ΔG°

- a) Determinar $\Delta H^{\circ}_{\text{reação}}$ e $\Delta S^{\circ}_{\text{reação}}$ e usar a equação de Gibbs.
- b) Usar valores tabelados de energia de Gibbs de formação, ΔG_f° .

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reação}} = \sum \Delta G_f^{\circ} (\text{produtos}) - \sum \Delta G_f^{\circ} (\text{reagentes})$$

Energia Livre de Formação

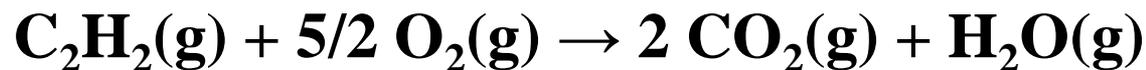
Table 19.3 • Standard Molar Free Energies of Formation of Some Substances at 298 K

Element/Compound	ΔG_f° (kJ · mol ⁻¹)	Element/Compound	ΔG_f° (kJ · mol ⁻¹)
H ₂ (g)	0	CO ₂ (g)	-394.4
O ₂ (g)	0	CH ₄ (g)	-50.87
N ₂ (g)	0	H ₂ O(g)	-228.6
C(graphite)	0	H ₂ O(l)	-237.2
C(diamond)	2.900	NH ₃ (g)	-16.4
CO(g)	-137.2	Fe ₂ O ₃ (s)	-742.2

Note que ΔG_f° para substância simples = 0

Cálculo de $\Delta G^\circ_{\text{reação}}$

Combustão do acetileno



Use entalpias de formação para calcular

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = -1238 \text{ kJ}$$

Use entalpias molares padrão para calcular

$$\Delta S^\circ_{\text{reação}} = -97,4 \text{ J/K ou } -0,0974 \text{ kJ/K}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = -1238 \text{ kJ} - (298 \text{ K})(-0,0974 \text{ J/K}) = -1209 \text{ kJ}$$

A reação é produto-favorecida apesar do $\Delta S^\circ_{\text{reação}}$ negativo.

A reação é “movidada a entalpia”

Cálculo de $\Delta G^{\circ}_{\text{reação}}$



A dissolução do nitrato de amônio é produto-favorecida?

Caso seja, ela é movida a entalpia ou a entropia?

Cálculo de $\Delta G^\circ_{\text{reação}}$



Nas tabelas de dados termodinâmicos, encontramos que

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = +25,7 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reação}} = +108,7 \text{ J/K ou } +0,1087 \text{ kJ/K}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{\text{reação}} &= +25,7 \text{ kJ} - (298 \text{ K})(+0,1087 \text{ J/K}) \\ &= -6,7 \text{ kJ}\end{aligned}$$

O processo é **produto-favorecido** apesar do $\Delta H^\circ_{\text{reação}}$ positivo.

O processo é “**movido a entropia**”

Energia de Gibbs, G

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

Há dois métodos de se calcular ΔG°

- a) Determinar $\Delta H^{\circ}_{\text{reação}}$ e $\Delta S^{\circ}_{\text{reação}}$ e usar a equação de Gibbs.
- b) Usar valores tabelados de energia de Gibbs de formação, ΔG_f° .

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reação}} = \sum \Delta G_f^{\circ} (\text{produtos}) - \sum \Delta G_f^{\circ} (\text{reagentes})$$

Cálculo de $\Delta G^\circ_{\text{reação}}$

$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = \Sigma \Delta G_f^\circ (\text{produtos}) - \Sigma \Delta G_f^\circ (\text{reagentes})$$

Combustão do carbono



$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) - [\Delta G_f^\circ(\text{graf.}) + \Delta G_f^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = -394,4 \text{ kJ} - [0 + 0]$$

Note que a energia de Gibbs de formação de uma substância simples é 0.

$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = -394,4 \text{ kJ}$$

A reação é produto-favorecida conforme o esperado

Energia Livre e Temperatura



$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = +467,9 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reação}} = +560,3 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reação}} = +300,8 \text{ kJ}$$

A reação é **reagente-favorecida** a 298 K

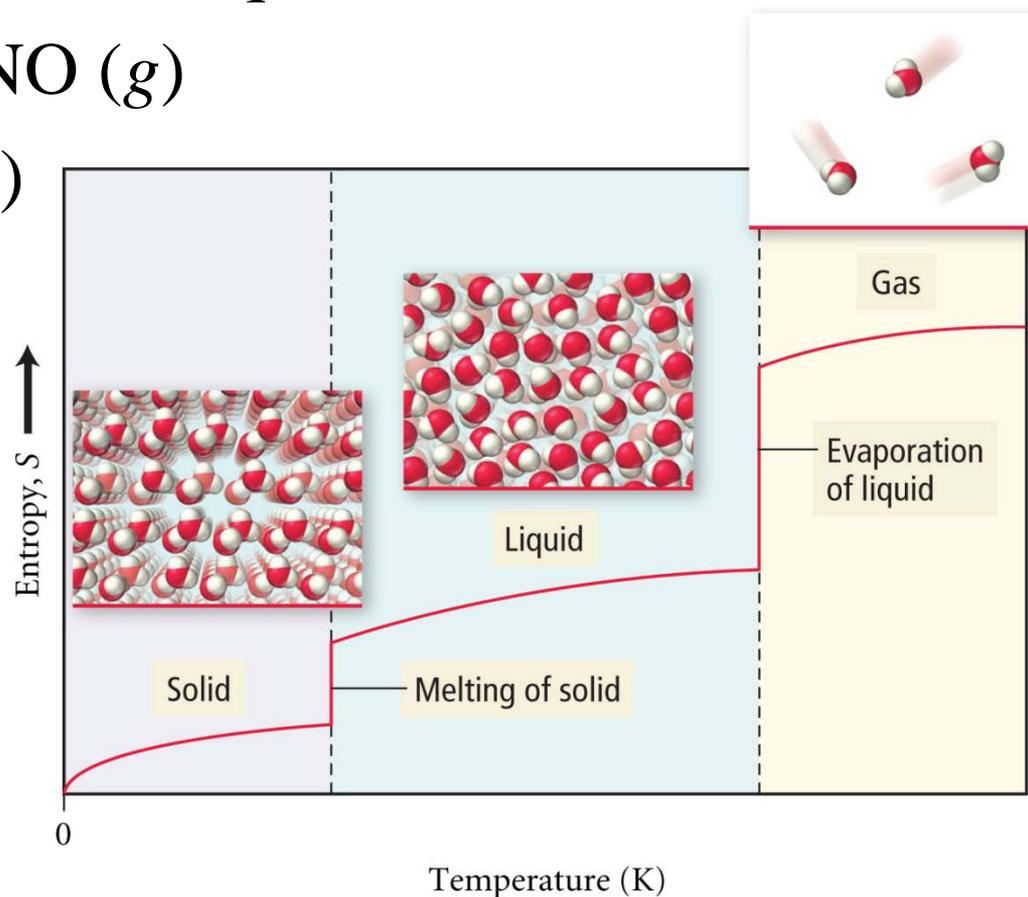
A que temperatura o $\Delta G^\circ_{\text{reação}}$ muda de (+) para (-)?

Quando $\Delta G^\circ_{\text{reação}} = 0 = \Delta H^\circ_{\text{reação}} - T\Delta S^\circ_{\text{reação}}$

$$T = \frac{\Delta H_{\text{reação}}}{\Delta S_{\text{reação}}} = \frac{467,9 \text{ kJ}}{0,5603 \text{ kJ}} = 835,1 \text{ K}$$

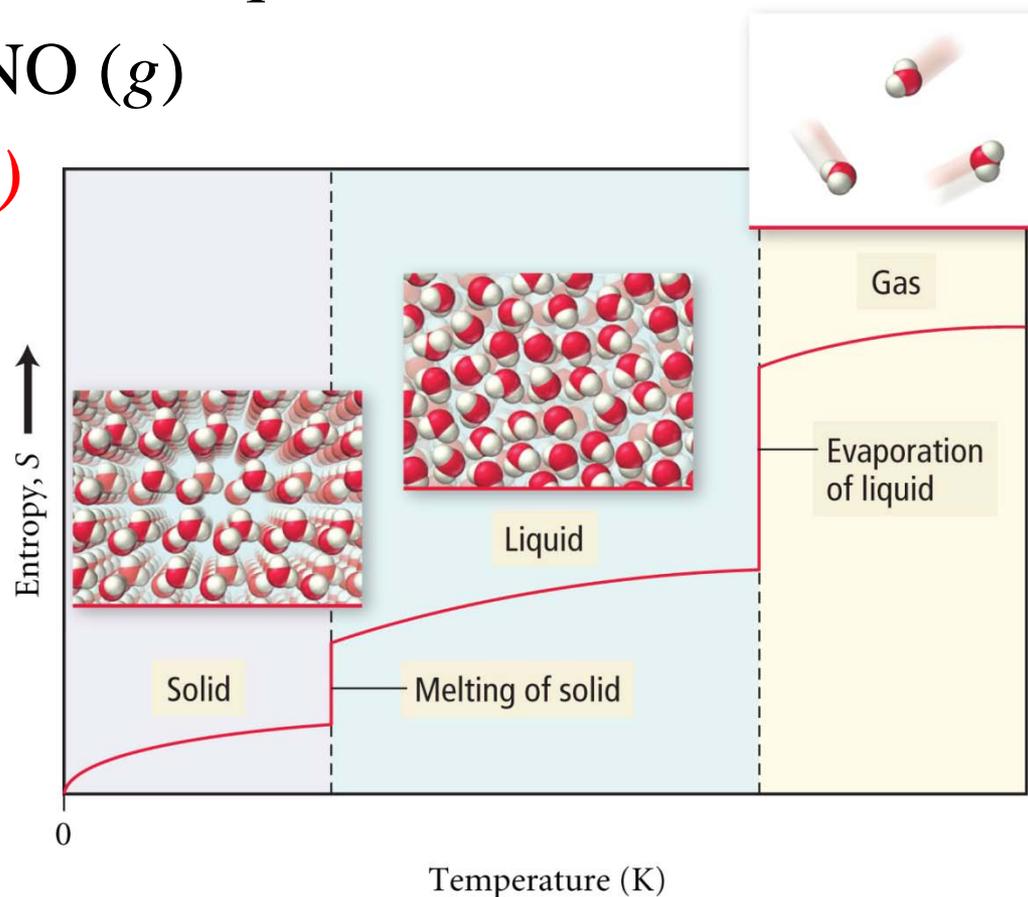
Qual dos seguintes sistemas apresenta uma redução de entropia?

- a) $\text{CH}_3\text{OH} (l) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} (g)$
- b) $\text{NaCl} (s) \rightarrow \text{Na}^+ (aq) + \text{Cl}^- (aq)$
- c) $\text{N}_2 (g) + \text{O}_2 (g) \rightarrow 2 \text{NO} (g)$
- d) $2 \text{NO}_2 (g) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 (g)$



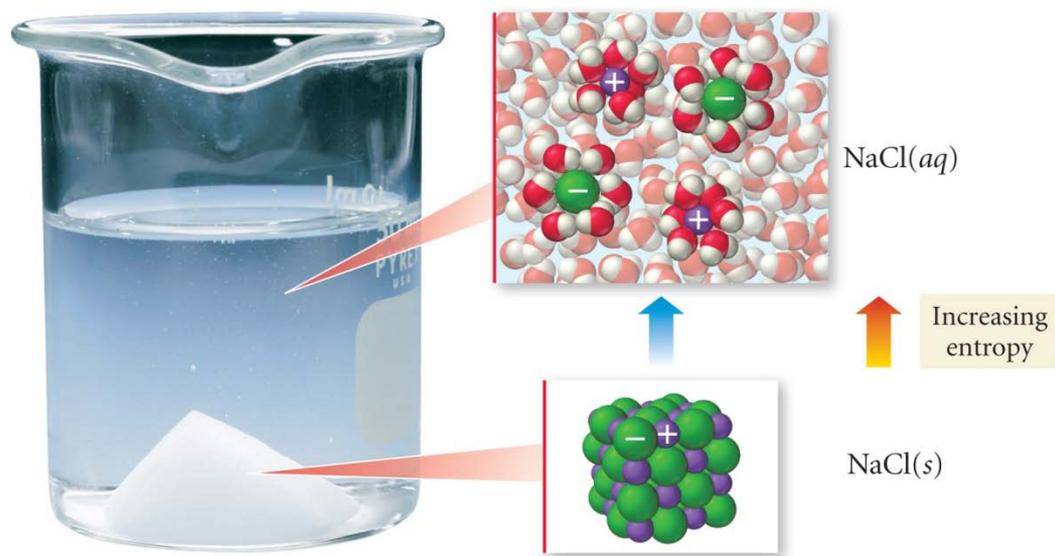
Qual dos seguintes sistemas apresenta uma redução de entropia?

- a) $\text{CH}_3\text{OH} (l) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} (g)$
- b) $\text{NaCl} (s) \rightarrow \text{Na}^+ (aq) + \text{Cl}^- (aq)$
- c) $\text{N}_2 (g) + \text{O}_2 (g) \rightarrow 2 \text{NO} (g)$
- d) $2 \text{NO}_2 (g) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 (g)$



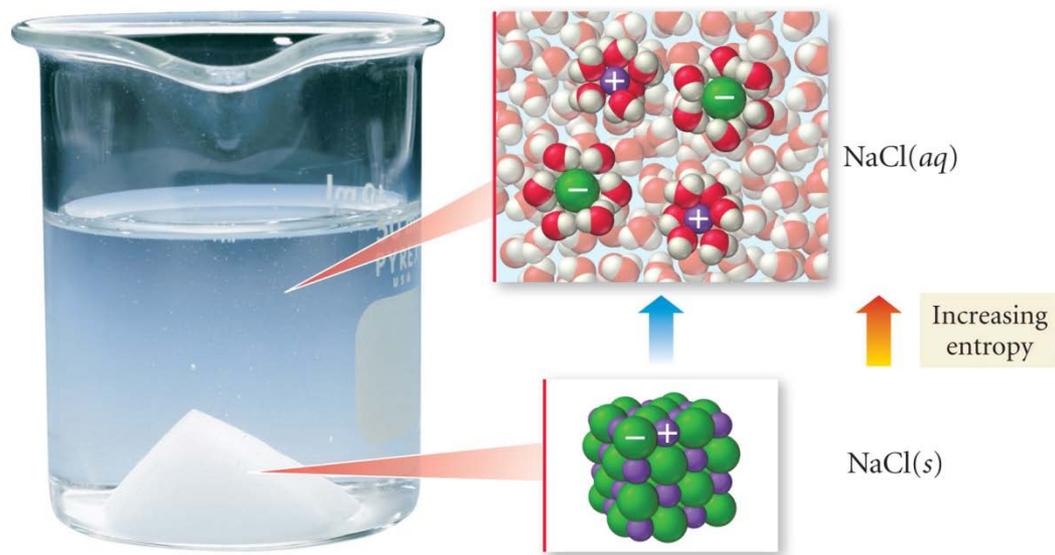
Qual dos processos abaixo é SEMPRE espontâneo?

- a) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} (l) + 3 \text{O}_2 (g) \rightarrow 2 \text{CO}_2 (g) + 3 \text{H}_2\text{O} (g) ; \Delta H < 0$
- b) A sublimação de gelo seco (CO_2)
- c) O congelamento da água (H_2O)
- d) A formação da água a partir de H_2 e O_2 .
- e) Nenhum dos processos acima é SEMPRE espontâneo.



Qual dos processos abaixo é SEMPRE espontâneo?

- a) $C_2H_6O(l) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + 3 H_2O(g) ; \Delta H < 0$
- b) A sublimação de gelo seco (CO_2)
- c) O congelamento da água (H_2O)
- d) A formação da água a partir de H_2 e O_2 .
- e) Nenhum dos processos acima é SEMPRE espontâneo.



Para a reação $\text{C (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightarrow \text{CO (g)} + \text{H}_2 \text{(g)}$

$\Delta S^\circ_{\text{sis}} = 133,6 \text{ J/mol K}$; e $\Delta H^\circ_{\text{sis}} = 131,3 \text{ kJ/mol}$ a 298K;

Em temperaturas maiores que _____°C, esta reação é espontânea.

a) 273

b) 325

c) 552

d) 710

e) 983

Para a reação $\text{C (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightarrow \text{CO (g)} + \text{H}_2 \text{(g)}$

$\Delta S^\circ_{\text{sis}} = 133,6 \text{ J/mol K}$; e $\Delta H^\circ_{\text{sis}} = 131,3 \text{ kJ/mol}$ a 298K;

Em temperaturas maiores que _____°C, esta reação é espontânea.

a) 273

b) 325

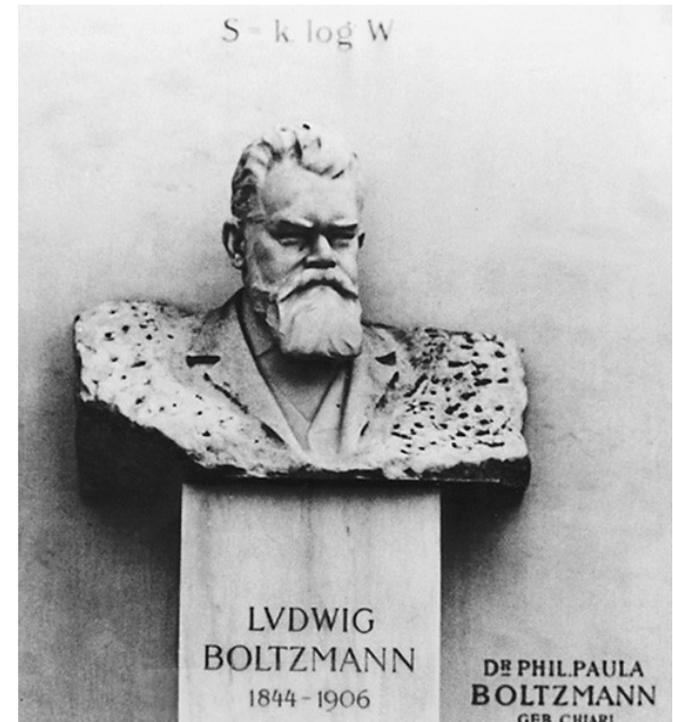
c) 552

d) 710

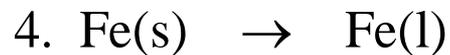
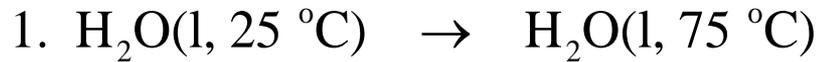
e) 983

Qual dos seguintes processos deverá ter a maior variação positiva de entropia?

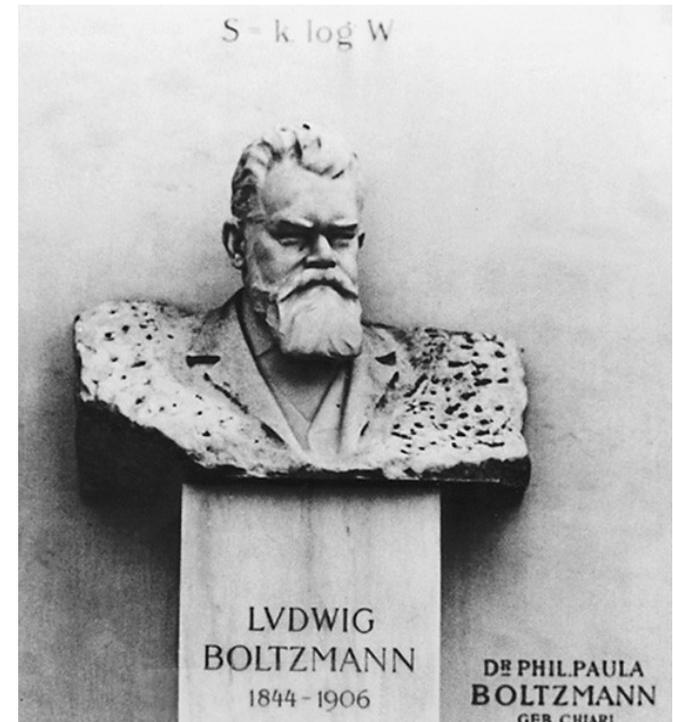
1. $\text{H}_2\text{O}(l, 25\text{ }^\circ\text{C}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l, 75\text{ }^\circ\text{C})$
2. $\text{CO}_2(s, 101\text{ kPa}) \rightarrow \text{CO}_2(g, 2\text{ kPa})$
3. $\text{CH}_3\text{OH}(l, 101\text{ kPa}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(g, 2\text{ kPa})$
4. $\text{Fe}(s) \rightarrow \text{Fe}(l)$
5. Nenhum destes processos envolve uma variação positiva de entropia.



Qual dos seguintes processos deverá ter a maior variação positiva de entropia?

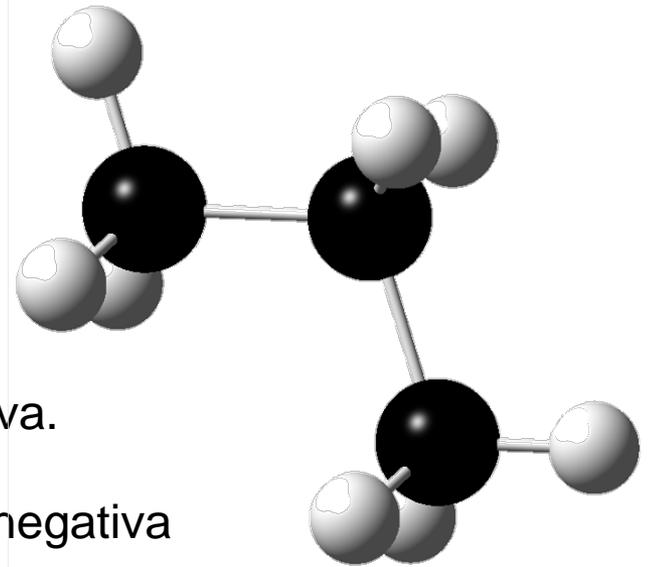


5. Nenhum destes processos envolve uma variação positiva de entropia.



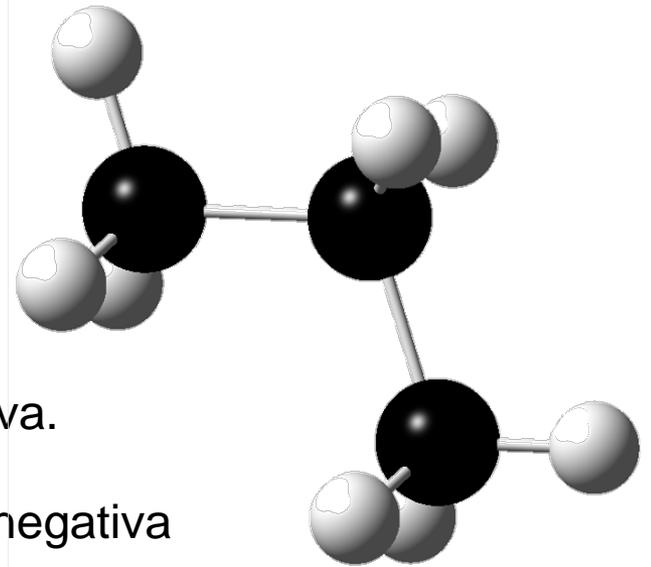
Qual das seguintes afirmações é incorreta??

1. A entropia absoluta para C_2H_6 gasoso é menor que a de C_3H_8 gasoso à mesma temperatura.
2. A entropia de formação de C_3H_8 gasoso é negativa.
3. A entropia de formação de C_3H_8 gasoso é mais negativa que a entropia de formação de C_2H_6 gasoso.
4. A entropia absoluta de C_3H_8 gasoso diminui quando a temperatura é aumentada.
5. $\Delta_{fus}S$ (sólido para líquido) para H_2O é maior que para C_3H_8 .



Qual das seguintes afirmações é incorreta??

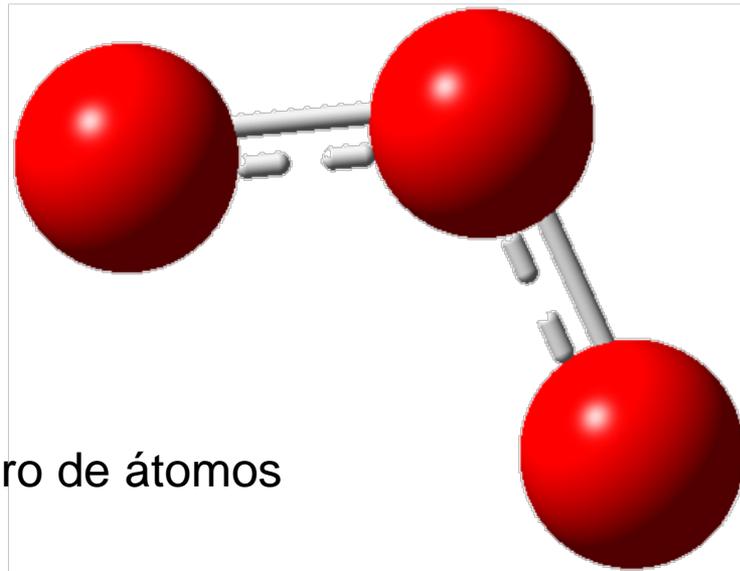
1. A entropia absoluta para C_2H_6 gasoso é menor que a de C_3H_8 gasoso à mesma temperatura.
2. A entropia de formação de C_3H_8 gasoso é negativa.
3. A entropia de formação de C_3H_8 gasoso é mais negativa que a entropia de formação de C_2H_6 gasoso.
4. A entropia absoluta de C_3H_8 gasoso diminui quando a temperatura é aumentada.
5. $\Delta_{fus}S$ (sólido para líquido) para H_2O é maior que para C_3H_8 .



A variação de entropia para a decomposição de ozônio, formando oxigênio molecular:



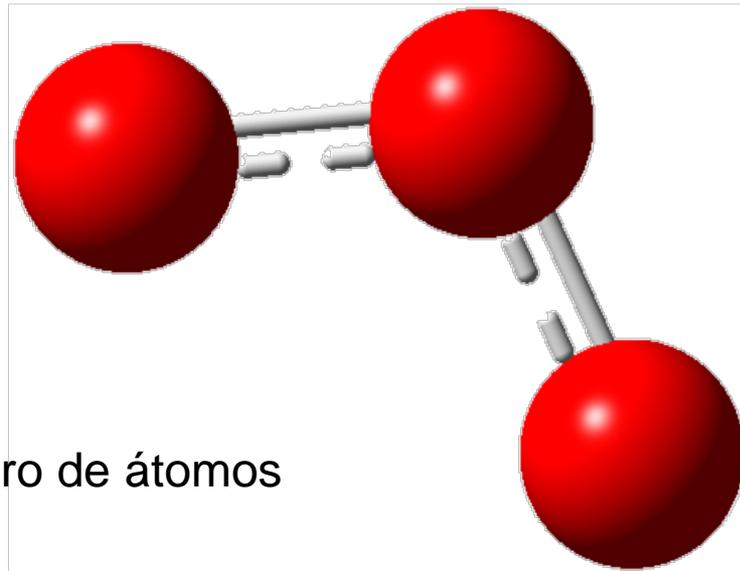
1. É positiva porque dois mols de gás formam três mols de gás.
2. É próxima de zero, pois há o mesmo número de átomos de cada lado da equação.
3. É negativa, pois há liberação de energia na reação.
4. É próxima de zero, pois tanto o ozônio quanto o oxigênio estão em fase gasosa.
5. Nenhuma das respostas acima faz sentido para mim....



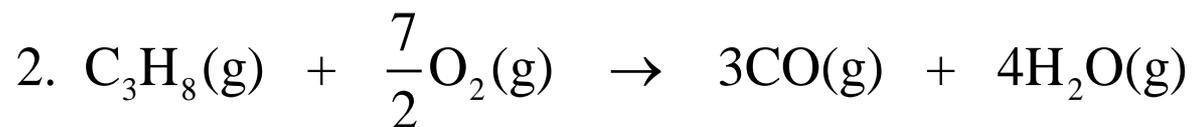
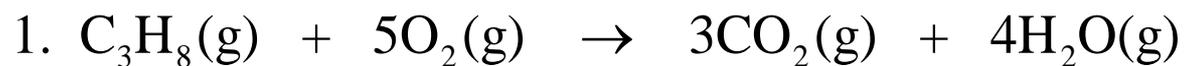
A variação de entropia para a decomposição de ozônio, formando oxigênio molecular:



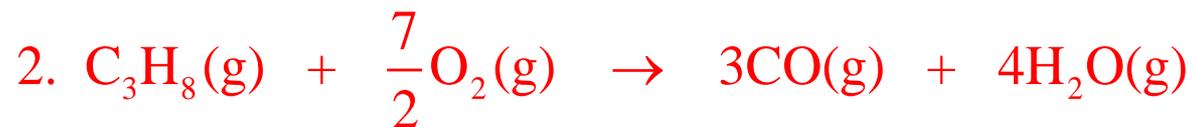
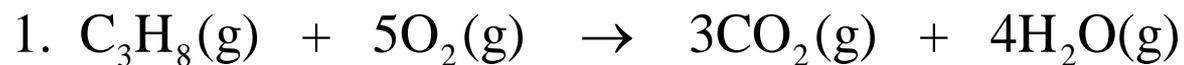
1. É positiva porque dois mols de gás formam três mols de gás.
2. É próxima de zero, pois há o mesmo número de átomos de cada lado da equação.
3. É negativa, pois há liberação de energia na reação.
4. É próxima de zero, pois tanto o ozônio quanto o oxigênio estão em fase gasosa.
5. Nenhuma das respostas acima faz sentido para mim....



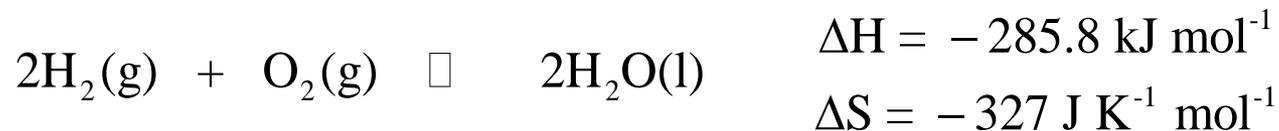
Qual das seguintes reações, que ocorrem quando o propano é queimado, você espera que seja mais favorecida entropicamente (maior variação positiva de entropia)?



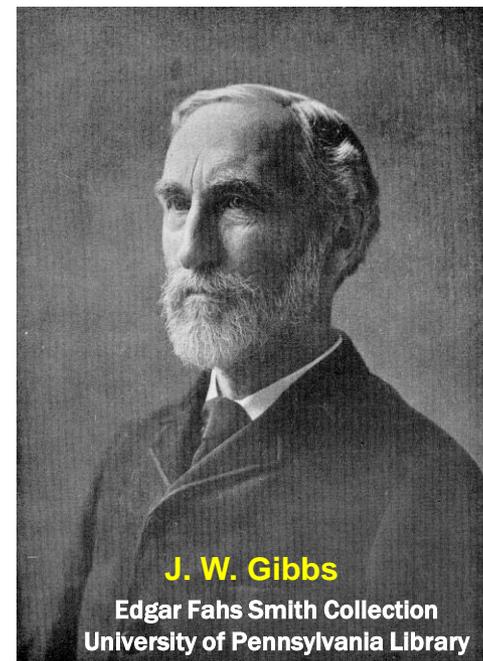
Qual das seguintes reações, que ocorrem quando o propano é queimado, você espera que seja mais favorecida entropicamente (maior variação positiva de entropia)?



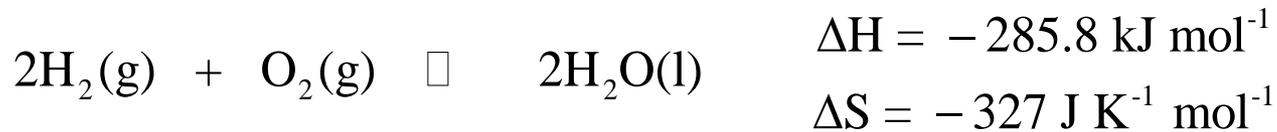
A temperatura ambiente, ~ 290 K, a reação entre H_2 e O_2 formando água:



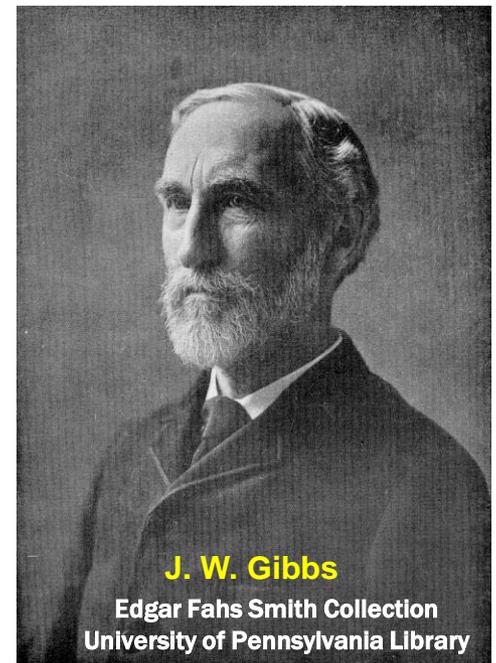
1. É espontânea pois é exotérmica.
2. Não é espontânea pois ΔS é negativo.
3. É espontânea pois ΔS é negativo.
4. É espontânea pois ΔG é negativo.
5. É espontânea pois ΔG é positivo.



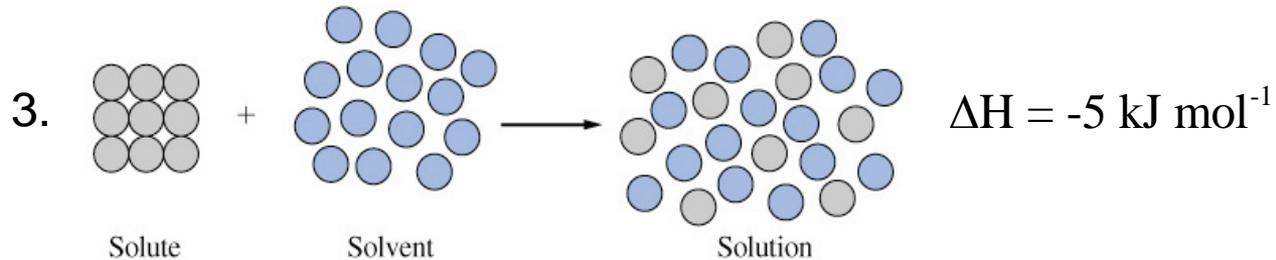
A temperatura ambiente, ~ 290 K, a reação entre H_2 e O_2 formando água:



1. É espontânea pois é exotérmica.
2. Não é espontânea pois ΔS é negativo.
3. É espontânea pois ΔS é negativo.
4. É espontânea pois ΔG é negativo.
5. É espontânea pois ΔG é positivo.



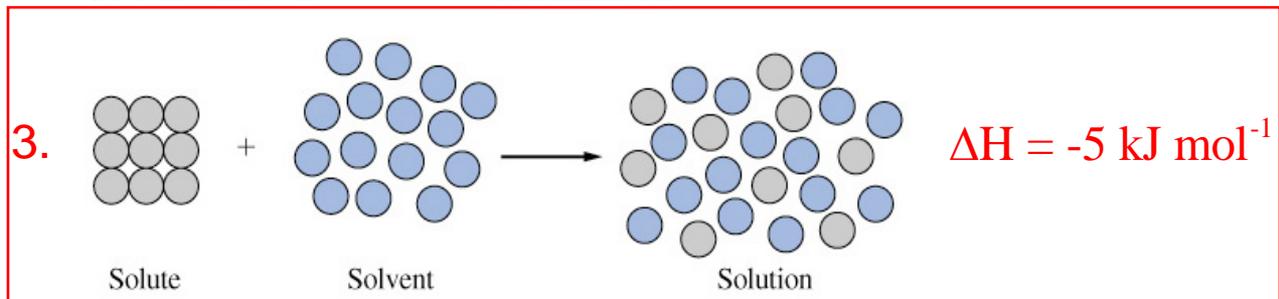
Qual dos seguintes processos você espera que seja espontâneo em qualquer temperatura?



4. Nenhum é espontâneo em qualquer temperatura.

5. Todos são espontâneos em qualquer temperatura.

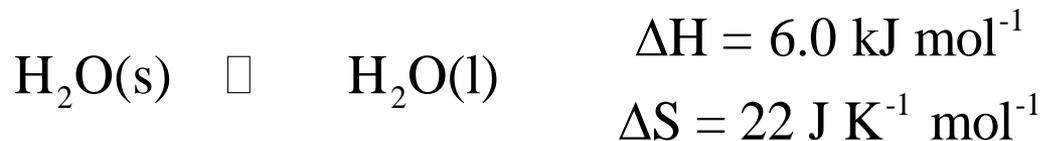
Qual dos seguintes processos você espera que seja espontâneo em qualquer temperatura?



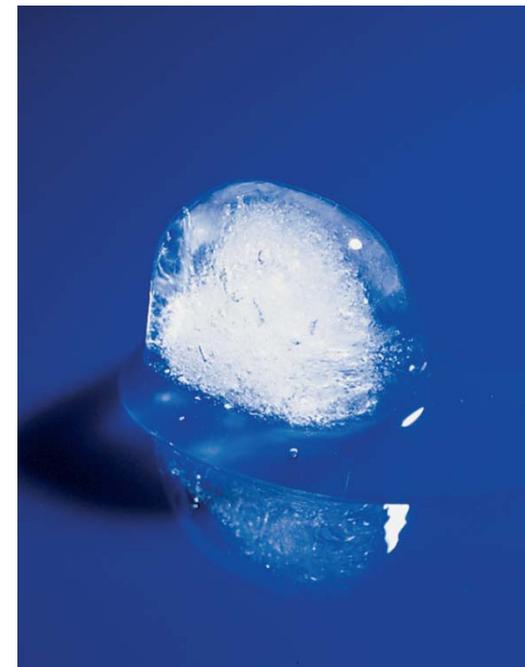
4. Nenhum é espontâneo em qualquer temperatura.

5. Todos são espontâneos em qualquer temperatura.

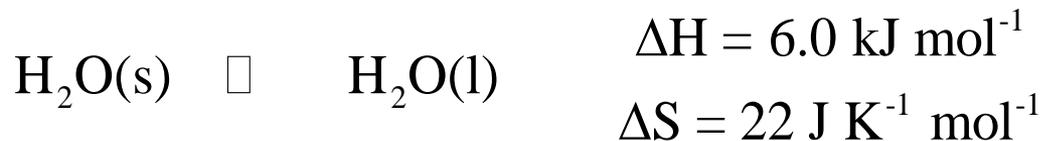
A transformação de gelo em água:



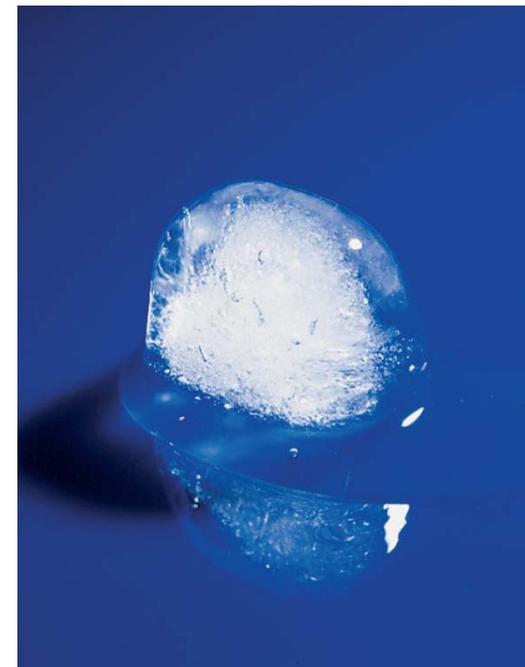
1. É espontânea na direção escrita pois ΔS é positivo.
2. É espontânea na direção inversa à escrita pois ΔH é positivo.
3. É espontânea na direção escrita acima de 273 K e espontânea na direção inversa à escrita abaixo de 273 K.
4. As três respostas estão corretas.
5. Não há informação suficiente para responder à pergunta.



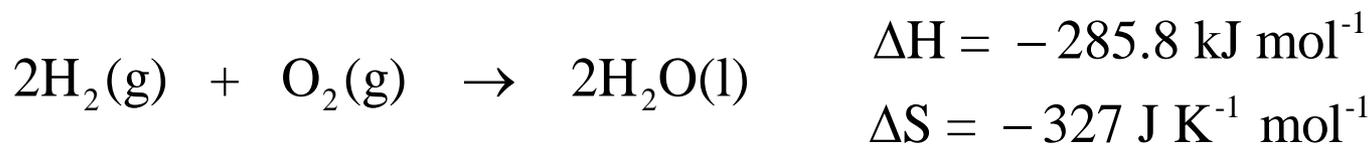
A transformação de gelo em água:



1. É espontânea na direção escrita pois ΔS é positivo.
2. É espontânea na direção inversa à escrita pois ΔH é positivo.
3. É espontânea na direção escrita acima de 273 K e espontânea na direção inversa à escrita abaixo de 273 K.
4. As três respostas estão corretas.
5. Não há informação suficiente para responder à pergunta.



Uma mistura de H₂ e O₂ pode ficar indefinidamente em um frasco a 298 K sem que haja reação.

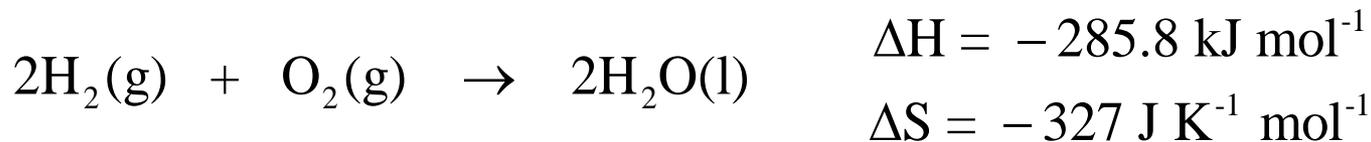


Qual é a melhor explicação para a ausência de reação?

1. Uma barreira de energia significativa impede o início da reação.
2. A reação não é espontânea nesta temperatura.
3. A reação é entropicamente desfavorecida.
4. Os três fatores acima contribuem.
5. Nenhuma das respostas acima é correta.



Uma mistura de H_2 e O_2 pode ficar indefinidamente em um frasco a 298 K sem que haja reação.



Qual é a melhor explicação para a ausência de reação?

1. Uma barreira de energia significativa impede o início da reação.
2. A reação não é espontânea nesta temperatura.
3. A reação é entropicamente desfavorecida.
4. Os três fatores acima contribuem.
5. Nenhuma das respostas acima é correta.



Abaixo temos alguns dados termoquímicos para diamante e grafite:

	C(diamante)	□	C(grafite)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	2		0
$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	2		6

O equilíbrio favorece o grafite na equação acima. Falso ou verdadeiro?

1. Verdadeiro
2. Falso
3. As proporções entre grafite e diamante são iguais.
4. Não é possível afirmar a partir destes dados.



Abaixo temos alguns dados termoquímicos para diamante e grafite:

	C(diamante)	□	C(grafite)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	2		0
$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	2		6

O equilíbrio favorece o grafite na equação acima. Falso ou verdadeiro?

1. Verdadeiro
2. Falso
3. As proporções entre grafite e diamante são iguais.
4. Não é possível afirmar a partir destes dados.

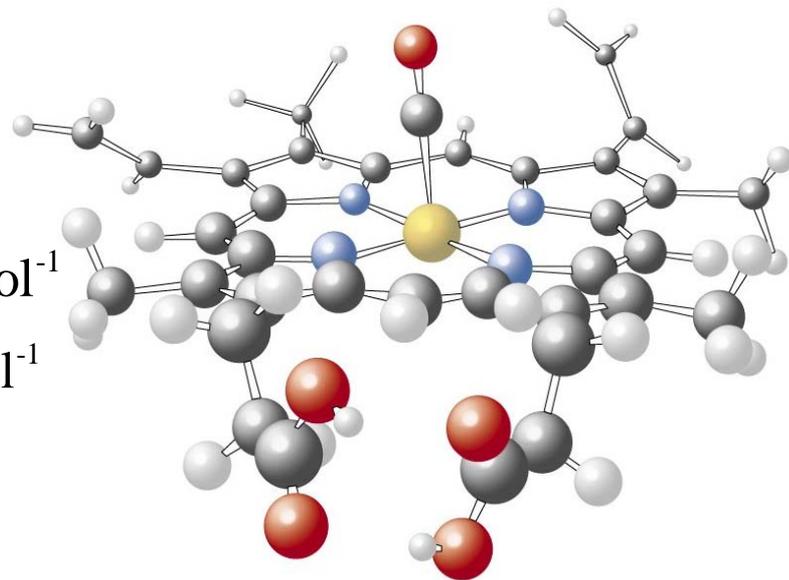


CO se liga ao ferro na hemoglobina mais favoravelmente que o oxigênio, e por isso o CO é venenoso.



Qual é a variação de energia livre para a substituição do CO ligado ao ferro por O₂ na hemoglobina?

1. 150 kJ mol⁻¹
2. 10 kJ mol⁻¹
3. -10 kJ mol⁻¹
4. -150 kJ mol⁻¹
5. 5600 kJ mol⁻¹



CO se liga ao ferro na hemoglobina mais favoravelmente que o oxigênio, e por isso o CO é venenoso.



Qual é a variação de energia livre para a substituição do CO ligado ao ferro por O₂ na hemoglobina?

1. 150 kJ mol⁻¹

2. 10 kJ mol⁻¹

3. -10 kJ mol⁻¹

4. -150 kJ mol⁻¹

5. 5600 kJ mol⁻¹

