

## Introdução à Química-Física

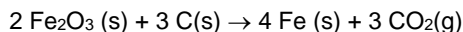
### Aula teórico-prática nº5

Conceitos importantes:

- calcular a variação de entropia padrão de uma reação química;
- estimar a variação de entropia do exterior devido a transferências de energia
- calcular a variação de energia de Gibbs padrão de uma reação química;
- prever a temperatura mínima à qual uma reação endotérmica ocorre espontaneamente.

### 2ª lei da Termodinâmica, cálculo de $\Delta_{\text{total}}S^\circ$ e $\Delta_r G^\circ$

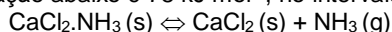
1. O carbono pode reduzir o óxido de ferro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a ferro, Fe, libertando dióxido de carbono segundo a reação



Responda às seguintes questões com base nos dados que lhe são fornecidos:  $\Delta_f H^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = -824,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $S_m^\circ (\text{Fe}, \text{s}) = 27,3 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ;  $S_m^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = 213,7 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ;  $S_m^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = 87,4 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ;  $S_m^\circ (\text{C}, \text{s}) = 5,7 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

- Qual a variação de entropia total quando ocorre a reação a 298 K? ( $\Delta_{\text{total}}S = -1,01 \text{ kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
- Qual a variação de energia de Gibbs da reação nas condições padrão? A 298 K a reação é espontânea? Justifique. ( $\Delta_r G^\circ = 301,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ )
- A que temperatura será possível produzir ferro através desta reação, nas condições padrão? ( $T > 838 \text{ K}$ )
- Determine a pressão de  $\text{CO}_2$  no equilíbrio a 1000K e diga qual a quantidade mínima de carbono que terá de oxidar para atingir esse equilíbrio num volume de  $5 \text{ dm}^3$ . ( $p_{\text{CO}_2} = 37,6 \text{ bar}$ ;  $n_{\text{C}} = 2,27 \text{ mol}$ )

4. A pressão de equilíbrio do  $\text{NH}_3$  na presença de  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3$  é 12.8 Torr a 400 K. A entalpia padrão da reação abaixo é  $78 \text{ kJ mol}^{-1}$ , no intervalo de temperaturas de 350 K a 470 K.



- Determine a constante de equilíbrio  $K_p$  a 400 K.
- Determine  $\Delta_r G^\circ$  e  $\Delta_r S^\circ$ .
- Determine uma expressão para calcular  $K_p$  em função da temperatura (válida na gama de temperaturas definida).

6. Considere a reação  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ .

- Com base nos dados, indicados na tabela, calcule o valor da constante de equilíbrio,  $K_p$ , a  $25^\circ \text{C}$ .  
( $p_{\text{total}} \text{ equilíbrio} = (p_{\text{NO}_2}) \text{ equilíbrio} + (p_{\text{N}_2\text{O}_4}) \text{ equilíbrio}$ )

$p_{\text{NO}_2}$ início/ bar	$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ início/ bar	$p_{\text{total}} \text{ equilíbrio/ bar}$
0	0.154	0.212
0	0.333	0.425

- Com base nos dados da tabela abaixo e da alínea anterior, calcule  $\Delta_r H^\circ$  e  $\Delta_r S^\circ$ . O sinal da variação de entropia está de acordo com as suas expectativas, explique a sua conclusão.

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$	+9.16
$\text{NO}_2 (\text{g})$	+33.18

Nota: Assuma que  $\Delta_r H^\circ$  e  $\Delta_r S^\circ$  da reação não variam com a temperatura.

10. Considere a reação  $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$ . Com base nos dados de entalpia padrão e energia de Gibbs padrão indicados, preveja a que temperatura a energia de Gibbs padrão da reação se anula.

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{PCl}_3 (\text{g})$	-287	-267.8
$\text{Cl}_2 (\text{g})$		0
$\text{PCl}_5 (\text{g})$	-374.9	-305.0