

Resolução – Prova I (Química II)

06 de junho / Isabella B. & Joel B. & Jonathan B. – 118010773

Utilize caso achar necessário:

$R = 8,3145 \text{ J/(K mol)}$, $R = 0,082057 \text{ L atm/(K mol)}$, $R = 82,05745 \text{ cm}^3 \text{ atm/(K mol)}$, $R = 1,897 \text{ cal/(K mol)}$

Justifique sua resposta e mostre as etapas de cálculo. Não esqueça das unidades!

Questão 1

A equação de estado $P(V_m - b) = RT$ é adotada, às vezes, em cálculos aproximados envolvendo gases reais. Admitindo que existam gases que obedecem rigorosamente a essa equação.

- (a) É possível liquefazer tais gases? Justifique seu raciocínio. Sugestão: considere a similaridade da equação com a equação de van der Waals.

Resolução:

A equação proposta é só a equação de van der Waals sem o parâmetro a , que corrige valores para levar em conta interações intermoleculares atrativas. Essas interações são as responsáveis pela liquefação, então não se espera que os gases se liquefaçam.

Em particular, as isotermas da equação proposta são só uma translação por b das isotermas de gases ideais. A informação sobre liquefação contida na equação de van der Waals (regiões fisicamente “incorretas” onde P e V aumentam juntos) só existe pelo seu caráter cúbico, mas as isotermas de gases ideais e da equação proposta são lineares. Logo, não devem conter informação sobre ou prever liquefação.

Questão 2

A 273 K, o argônio tem os seguintes coeficientes do virial: $B = -21,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e $C = 1200 \text{ cm}^6/\text{mol}^2$. Admitindo que a lei dos gases perfeitos seja suficientemente exata para estimar o segundo e terceiro termos da expansão (ou seja, use a lei dos gases perfeitos em caso de necessidade):

- (a) calcule o fator de compressibilidade do argônio a 100 atm e 273 K. Sugestão: Obtenha uma expressão para Z em função de P com B, C e T constantes.

Resolução:

Sendo $Z = V_m/V_m^0$, $V_m^0 = RT/P$, devemos encontrar $V_m(P, T)$, dessa forma

$$P = RT \left(\frac{1}{V_m} + \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3} \right)$$
$$V_m^3 = \frac{RT}{P} (V_m^2 + B V_m + C)$$

sendo $\int \frac{d}{dx} f(x) dx = f(x)$, temos que

$$\int \frac{d[V_m^3]}{dV_m} dV_m = \int \frac{d}{dV_m} \left[\frac{RT}{P} (V_m^2 + B V_m) + \underbrace{\frac{RT}{P} C}_{=\beta} \right] dV_m$$
$$\int 3V_m^2 dV_m = \int \frac{RT}{P} (2V_m + B) dV_m$$

e, pela linearidade da integral, temos

$$\int V_m^2 - \underbrace{\frac{RT}{3P}}_{=\alpha} (2V_m + B) dV_m = \frac{\beta}{3} = \frac{RT}{3P} C$$

$$\int V_m^2 - 2\alpha V_m + \alpha^2 + \alpha B - \alpha^2 dV_m = \alpha C$$

$$\int (V_m - \alpha)^2 + \alpha B - \alpha^2 dV_m = \alpha C$$

tomando $u = V_m - \alpha \Rightarrow dV_m = du$, temos

$$\int u^2 + \alpha B - \alpha^2 du = \alpha C$$

$$\frac{1}{3}u^3 + \underbrace{(\alpha B - \alpha^2)}_{=\gamma} u = \alpha C$$

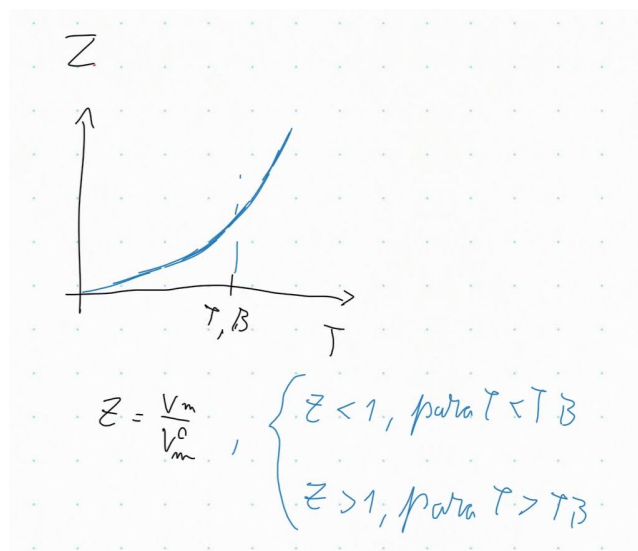
realizando os próximos cálculos com o Mathematica (vide 5), substituímos as variáveis, resolvendo para V e tomamos a razão de $Z = V_m/V_m^0 = 137,661$.

(b) Explique como o fator de compressibilidade varia com a temperatura. Faça um esboço indicando o comportamento de Z acima e abaixo da temperatura de Boyle (TB), identificando também essa temperatura no esboço.

Resolução:

Quanto menor a temperatura maior a tendência de forças interatômicas se sobressaírem já que moléculas mais inertes tendem a interagir mais entre si, provocando efeitos diferentes daqueles estimados pela lei dos gases ideais.

Como a temperatura de Boyle marca o ponto onde as forças se cancelam, temos que para temperaturas menores do que esta as forças de atração devem vencer e, portanto, $Z < 1$ (volume real menor do que o esperado), e vice-versa.



Questão 3

A seguinte equação que relaciona (p/ρ) com p (em atm) a temperatura constante, onde ρ é a densidade do gás (em g/L), foi obtida para o oxigênio a 273,15 K:

$$(p) \rho = 0,700\,510 - 6,732 \cdot 10^{-4} p$$

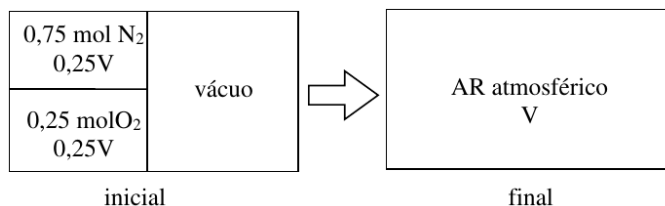
Considerando essa equação, calcule o valor da constante dos gases, R , com a maior precisão possível.

Resolução:

$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ &= \frac{m}{MM} RT \\ P &= \frac{\rho RT}{MM} \\ \frac{P}{\rho} &= \frac{RT}{MM} \\ \lim_{P \rightarrow 0} 0,700\,510 - 6,732 \cdot 1 \cdot 10^{-4} P &= \frac{RT}{MM} \\ 0,700\,510 &= \frac{RT}{MM} \\ R &= \frac{0,700\,510 \cdot 32}{273,15} \\ R &= 0,082\,066 \text{ L atm/(mol K)} \end{aligned}$$

Questão 4

Considere o sistema representado abaixo, onde um compartimento de volume V , dividido em dois volumes de $0,25V$ e um de $0,50V$. Um dos volumes menores foi preenchido com $0,75 \text{ mol de N}_2$ e o outro dos volumes menores com $0,25 \text{ mol de O}_2$, ambos a 300 K , como ilustrado abaixo. Em um certo momento, a barreira que divide o volume é removida. Considere ainda que os gases são ideais.



- (a) Calcule a variação de entropia do N₂ e do O₂ entre os estados final e inicial sabendo que a temperatura permanece constante. Indique os cálculos a partir da derivada total apropriada.

Resolução:

Modelamos a expansão livre dos dois gases no vácuo e a difusão de um gás no outro como expansões isotérmicas. Primeiro calculamos dQ para a expansão isotérmica de um gás ideal:

$$\begin{aligned} dT = 0 &\implies dU = dQ + dw = 0 \\ dQ &= -dw \\ dQ &= -(-P dV) = P dV \end{aligned}$$

A partir disso, obtemos a entropia para as duas expansões:

De N_2 :

E de O_2 :

$$\begin{aligned}\Delta S_{N_2} &= \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} \\ &= \int_i^f \frac{P dV}{T} \\ &= \int_i^f \frac{nRT dV}{VT} \\ &= nR \int_i^f \frac{dV}{V} \\ &= nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \\ &= 0,75 \cdot 8,3145 \cdot \ln 4 \\ &= 6,235\,875 \cdot \ln 4 \\ \Rightarrow \Delta S_{N_2} &\approx 8,64 \text{ J/K}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{O_2} &= \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} \\ &= \int_i^f \frac{P dV}{T} \\ &= \int_i^f \frac{nRT dV}{VT} \\ &= nR \int_i^f \frac{dV}{V} \\ &= nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \\ &= 0,25 \cdot 8,3145 \cdot \ln 4 \\ &= 2,078\,625 \cdot \ln 4 \\ \Rightarrow \Delta S_{O_2} &\approx 2,88 \text{ J/K}\end{aligned}$$

(b) Calcule a variação de entropia total do sistema entre o estado inicial e final (após a remoção das divisórias).

Resolução:

Não há interação com a vizinhança, então a variação total de entropia é só a soma das variações de entropia dos dois gases:

$$\Delta S_{tot} = 2,88 + 8,64 = 11,52 \text{ J/K}$$

(c) Explique porque a mistura de O_2 e N_2 , nas condições descritas, pode ser considerada como um processo adiabático ($dq = 0$).

Resolução:

Os dois gases estão na mesma temperatura ao longo do processo todo, então não há troca de calor entre os dois. A parede adiabática também previne a troca de calor entre os gases e a vizinhança.

(d) Algumas vezes os alunos respondem o item a dizendo que a variação de entropia é zero pois a entropia é definida como $dS = dq_{rev}/T$ e, sendo o processo adiabático (item c), dS também deveria ser zero. Explique qual é o problema com esse raciocínio.

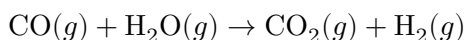
Resolução:

A entropia é definida a partir de dQ **reversível**, e a expansão livre não é um processo reversível. Isso já basta para determinar que dS não é 0 (processos irreversíveis tem dS maior que 0).

Para obter o valor de dS , é necessário obter dQ para um processo reversível que leve o sistema do mesmo estado inicial para o mesmo estado final que a expansão livre. Esse processo não é uma expansão adiabática, mas sim uma expansão **isotérmica**, já que o gás não sofre mudança de temperatura.

Questão 5

Você sabe que a combustão incompleta de combustíveis fósseis pode gerar monóxido de carbono e dióxido de carbono, gases importantes no efeito estufa tido como responsável pelo aquecimento global. Em função disso, o estudo da reação



é de fundamental importância sob o ponto de vista prático. A partir dos dados fornecidos, calcule:

- (a) verifique se a reação é favorável a 298 K

Resolução:

Dada a equação da energia livre de Gibbs:

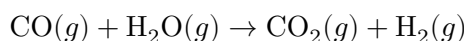
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

em que a espontaneidade de uma reação dependerá diretamente de ΔG (para $\Delta G < 0$ a reação será espontânea, por aumentar entropia do sistema e para $\Delta G > 0$ a reação não será espontânea).

Sabendo que em $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, teremos $\Delta S = -42,4 \text{ J}/(\text{mol K})$, assim como $T = 298 \text{ K}$, desse modo precisaremos calcular ΔH , tal que

$$\Delta H = \sum \underbrace{\Delta H(f)}_{\text{produtos}} - \sum \underbrace{\Delta H(f)}_{\text{reagentes}}.$$

Isto é, da reação:



dado que entalpia do gás de hidrogênio é nula, teremos

$$\Delta H = (-393,54 \text{ kJ/mol} + 0) - (-120,52 \text{ kJ/mol} - 241,83 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H = (-393,54 + 362,35) = -32,19 \text{ kJ/mol}.$$

Logo,

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T \cdot \Delta S \\ &= -32,19 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot (-42,4 \text{ J}/(\text{mol K})) \\ &= -32,19 \text{ kJ/mol} + 12\,635,2 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

Ou seja, $\Delta G < 0$, logo a reação será espontânea.

- (b) determine a temperatura na qual a reação se torna favorável no sentido oposto. Considere que apenas o $C_{P,m}$, das espécies envolvidas pode ser considerado constante nesse intervalo de temperatura.

Dados:

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}, g) = -110,52 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, g) = -241,83 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2, g) = -393,54 \text{ kJ/mol}.$$

Para a reação direta:

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{298}^0 &= -42,4 \text{ J/(mol K)} \\ C_{P,m}(298 \text{ K})(\text{CO}(g)) &= 29,14 \text{ J/(mol K)} \\ C_{P,m}(298 \text{ K})(\text{H}_2\text{O}(g)) &= 33,58 \text{ J/(mol K)} \\ C_{P,m}(298 \text{ K})(\text{CO}_2(g)) &= 37,11 \text{ J/(mol K)} \\ C_{P,m}(298 \text{ K})(\text{H}_2(g)) &= 28,82 \text{ J/(mol K)}.\end{aligned}$$

Resolução:

Dada a equação de Kirchhoff, derivamos que

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P^0 dT.$$

Em $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2(g)$.

$$\begin{aligned}\Delta C_{P,m} &= \sum_{\text{produtos}} C_P - \sum_{\text{reagentes}} C_P = C_{P,m}(298 \text{ K}) \\ &= C_{P,\text{reagentes}} - C_{P,\text{produtos}} = ((37,11 + 28,82) - (29,14 + 33,58)) \\ \Delta C_{P,m} &= 3,21 \text{ J/(mol K)} \\ &= \Delta_r H^0(T_1) + \Delta_r C_P^0(T_2 - T_1)\end{aligned}$$

Para $T_1 = 298 \text{ K}$

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0(T_1) &= \Delta_r H^0(298 \text{ K}) = -32,19 \text{ kJ/mol} \\ C_{P,m} &= 3,21 \text{ J/(mol K)}.\end{aligned}$$

Logo,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0(T_2) &= -32,19 \text{ kJ/mol} + 3,21 \text{ J/(mol K)}(T_2 - 298 \text{ K}) \\ &= -32,19 \text{ kJ/mol} - 956,58 \text{ J/mol} + (3,21 \text{ J/mol})T_2 \\ &= -31\,233,42 \text{ kJ/mol} + (3,21 \text{ J/mol})T_2\end{aligned}$$

dado

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

temos que $\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}} = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT/T$, para C_P constante,

$$\Delta S = C_P \int_{T_1}^{T_2} dT/T = C_P (\ln(T_2) - \ln(T_1)).$$

Dado, $C_{P,m} = 3,21 \text{ J/(mol K)}$, teremos que para a situação limite $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0$. A raiz de T_2 será a temperatura que estamos procurando, isto é,

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T \cdot \Delta S \\ &= -31\,233,42 \text{ kJ/mol} + (3,21 \text{ J/mol}) \cdot T_2 - T_2(3,21 \text{ J/(mol K)})(\ln(T_2) - \ln(298 \text{ K})) = 0\end{aligned}$$

```
In[2]:= FullSimplify[
  NSolve[
    -31*233.42 + (3.21) T2 - T2 (3.21 (Log[T2] - Log[298] )) == 0, T2]
]
Out[2]:= {{T2 -> -273.495 + 1192.18 i}}
```

NSolve: Inverse functions are being used by NSolve, so some solutions may not be fo

Apêndice

```

1 \[Alpha][R_, T_, P_] := (R T)/(3 P)
2
3 u[R_, T_, P_] := V - \[Alpha][R, T, P]
4
5 \[Gamma][R_, T_, P_, B_] := \[Alpha][R, T, P] B - \[Alpha][R, T, P]^2
6
7 f := 1/3 u^3 + u \[Gamma] - \[Alpha] C
8
9 fn[R_, T_, P_, B_, C_] :=
10   1/3 u[R, T, P]^3 +
11   u[R, T, P] \[Gamma][R, T, P, B] - \[Alpha][R, T, P] C
12
13 FullSimplify[
14   Solve[
15     {
16       fn[R, T, P, B, C]
17     } == 0, V
18   ]
19 ]
20 {V -> (-6 2^(1/3) B P^5 R T + 2 2^(1/3) P^4 R^2 T^2 +
21   2 P^2 R T (27 C P^8 R T + Sqrt[
22     P^12 R^2 T^2 (729 C^2 P^4 - 4 R T (-3 B P + R T)^3)])^(1/3) +
23   2^(2/3) (27 C P^8 R T + Sqrt[
24     P^12 R^2 T^2 (729 C^2 P^4 - 4 R T (-3 B P + R T)^3)])^(
25     2/3))/(6 P^3 (27 C P^8 R T + Sqrt[
26     P^12 R^2 T^2 (729 C^2 P^4 - 4 R T (-3 B P + R T)^3)])^(1/3))}
27
28 FullSimplify[
29   NSolve[
30     {((-6 2^(1/3) B P^5 R T + 2 2^(1/3) P^4 R^2 T^2 +
31       2 P^2 R T (27 C P^8 R T + \[Sqrt](P^12 R^2 T^2 (729 C^2 P^4 \
32       - 4 R T (-3 B P + R T)^3))))^(1/3) +
33       2^(2/3) (27 C P^8 R T + \[Sqrt](P^12 R^2 T^2 (729 C^2 P^4 -
34       4 R T (-3 B P + R T)^3))))^(
35       2/3))/(6 P^3 (27 C P^8 R T + \[Sqrt](P^12 R^2 T^2 (729 C^2 \
36       P^4 - 4 R T (-3 B P + R T)^3))))^(1/3)))/(R T/P) == Z} /. {
37       T -> 273,
38       R -> 0.082057,
39       B -> -21.7,
40       C -> 1200
41     }, Z]]
42 {Z -> (9.40807 P^4 + 27.3403 P^5 +
43   0.333333 P^2 (725811. P^8 +
44   22.4016 \[Sqrt](P^12 (1.04976*10^9 P^4 -
45   2.47219*10^7 (0.34411 + 1. P)^3))))^(1/3) +
46   0.0118102 (725811. P^8 +
47   22.4016 \[Sqrt](P^12 (1.04976*10^9 P^4 -
48   2.47219*10^7 (0.34411 + 1. P)^3))))^(
49   2/3))/(P^2 (725811. P^8 +
50   22.4016 \[Sqrt](P^12 (1.04976*10^9 P^4 -
51   2.47219*10^7 (0.34411 + 1. P)^3))))^(1/3))}
52
53 NSolve[
54   {Z == (9.408066084801346' P^4 + 27.340286782718742' P^5 +
55   0.3333333333333333' P^2 (725810.5764' P^8 +
56   22.401561' \[Sqrt](P^12 (1.04976'*^9 P^4 -
57   2.472186549455204'*^7 (0.34411' + 1.' P)^3))))^(1/3) +
58   0.011810196708823098' (725810.5764' P^8 +
59   22.401561' \[Sqrt](P^12 (1.04976'*^9 P^4 -
60   2.472186549455204'*^7 (0.34411' + 1.' P)^3))))^(
61   2/3))/(P^2 (725810.5764' P^8 +
62   22.401561' \[Sqrt](P^12 (1.04976'*^9 P^4 -
63   2.472186549455204'*^7 (0.34411' + 1.' P)^3))))^(
64   1/3))} /. {P -> 100*101325/100^2}]
65 {Z -> 137.661}

```

