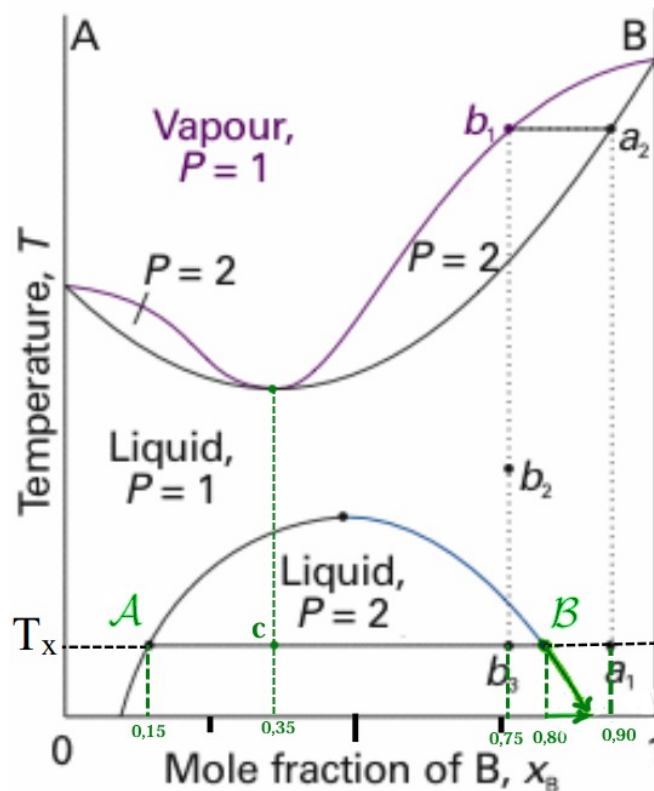


# Resolução – Prova II (Química II)

12 de julho / Isabella B. & Joel B. & Jonathan B.

## Questão 1

Considerando o diagrama de fases ao lado:



(a) Descreva a composição da fase ou das fases representadas pelos pontos  $a_1$ ,  $a_2$  e  $b_3$ . Inclua estado físico da fase ou das fases na sua resposta. No caso de mais de uma fase, inclua a razão em mols de uma em relação a outra.

### Resolução:

$a_1$  é óbvio: uma única fase líquida de B com A dissolvido. Proporção B:A é uns 90:10.

$a_2$  está bem no ponto de ebulição, descrevendo uma fase líquida e uma fase gasosa infinitésima. A fase líquida é idêntica a  $a_1$ , com 90 % de B. A fase gasosa é indicada pelo ponto  $b_1$ , tendo aprox. 75 % de B. Não há quase nada de gás em cima do ponto de ebulição, então a razão gás/liq é quase nula.

$b_3$  descreve duas fases líquidas, nos pontos de intersecção entre a sua reta e a curva líquido-líquido. O ponto da esquerda, chamemos de  $\mathcal{A}$ , descreve uma fase com aprox. 85 % de A dissolvendo 15 % de B, enquanto o da direita, chamemos de  $\mathcal{B}$ , descreve uma fase com aprox. 80 % de B dissolvendo 20 % de A. Pela regra da alavanca, temos  $\frac{\eta_{\mathcal{A}}}{\eta_{\mathcal{B}}} = \frac{l_{\mathcal{B}}}{l_{\mathcal{A}}}$ . Considerando  $l_{\mathcal{B}} \approx 0.05$  e  $l_{\mathcal{A}} \approx 0.6$ ,  $\frac{\eta_{\mathcal{A}}}{\eta_{\mathcal{B}}} \approx \frac{1}{12}$ .

(b) Suponha que você inicie uma destilação a partir do ponto  $a_1$ . Considerando que a destilação é conduzida até o azeótropo de mínimo ser atingido e que o vapor é recolhido e condensado a mesma temperatura que a destilação começou ( $T_x$ ), determine a composição da fase ou das fases que você vai obter após a destilação.

**Resolução:**

O ponto c no gráfico indica o ponto onde os destilados serão recolhidos. Por análise similar à feita para  $b_3$  no último item, vemos que duas fases serão geradas:  $\mathcal{A}$  de A:B 85:15 e  $\mathcal{B}$  de A:B 20:80. Por regra da alavanca com  $l_{\mathcal{B}} \approx 0.45$  e  $l_{\mathcal{A}} \approx 0.2$ , obtemos a razão entre fases  $\frac{\eta_{\mathcal{A}}}{\eta_{\mathcal{B}}} \approx \frac{9}{4}$ .

(c) Se você precisa obter, após essa destilação descrita no item anterior, uma fase ainda mais concentrada em B, seria melhor resfriar o líquido recolhido a uma temperatura maior ou menor que  $T_x$ ? Justifique.

**Resolução:**

Menor: valores menores de temperatura correspondem a proporções maiores de B na fase  $\mathcal{B}$  rica em B. Isso se deve ao fato que a curva líquido-líquido do diagrama é côncava, com valores menores de temperatura correspondendo a frações molares de B maiores à direita (e menores à esquerda).

(d) O diagrama ao lado representa uma mistura de componentes não ideais. Para essa mistura, você espera que o coeficiente de atividade seja maior ou menor que 1? Justifique.

**Resolução:**

Se há separação de fase, então o desvio da idealidade parte de uma entalpia de excesso positiva: existem condições onde a interação A-B é menos favorável que A-A e B-B. Nessas condições, o potencial químico de A ou B em solução é maior (i.e. menos favorável) que o ideal, indicando que o coeficiente de atividade é maior que 1.

(e) Considere a parte inferior do diagrama que representa uma mistura líquido-líquido. Discuta como varia o valor do  $\Delta G^0$  de mistura (diga se é positivo, negativo ou nulo), à temperatura  $T_x$  constante, conforme se adiciona B à mistura.

**Resolução:**

No intervalo entre os pontos  $\mathcal{A}$  e  $\mathcal{B}$ , a mistura não ocorre: os dois líquidos se separam em duas fases. Isso indica que a mistura não é favorável, e portanto que o  $\Delta G^0$  de mistura é positivo. Antes e depois desse intervalo, a mistura ocorre, logo ela é favorável e o  $\Delta G^0$  de mistura é negativo. Naturalmente, o  $\Delta G^0$  de mistura é nulo nesses dois pontos.

## Questão 2

A equação de redução do óxido de estanho  $\text{SnO}_2(s) = \text{SnO}(s) + 1/2\text{O}_2(g)$  é importante na ciência de materiais para produção de diversos materiais de alto desempenho. Considerando a tabela abaixo:

Unidade	298 K:	$\text{O}_2(g)$	$\text{SnO}(s)$	$\text{SnO}_2(s)$
$\text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H_f^0$		-285,8	-580,7
$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$S_m^0$	205,1	56,5	52,3
	$C_p$	26,36	44,31	52,59

(a) Obtenha o potencial químico  $\mu^0$  de todas as espécies a 298 K.

**Resolução:**

Calculamos  $\mu^o$  a partir das propriedades de formação da espécie:

$$\mu^o = \Delta G_f^o = \Delta H_f^o - TS_m^o$$

$$\mu^o(\text{SnO}_2(s)) = -580,7 - (298 \times 52,3 \times 10^{-3}) = -596,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\mu^o(\text{SnO}(s)) = -285,8 - (298 \times 56,5 \times 10^{-3}) = -302,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\mu^o(\text{O}_2(s)) = 0 - (298 \times 205,1 \times 10^{-3}) = -61,1 \text{ kJ/mol}$$

(b) Mostre que a reação de redução do  $\text{SnO}_2(s)$  não é espontânea obtendo e discutindo o significado da constante de equilíbrio  $K$  da reação a 298 K e 1 atm.

**Resolução:**

No equilíbrio,

$$\Delta\mu^o = -RT \ln K$$

$$= \mu_{prod}^o - \mu_{reag}^o$$

$$\Delta\mu^o = -302,6 + (-61,1 \times 0,5) - (-596,3) = 263,15 \text{ kJ/mol}$$

Assim,

$$\ln K = -\frac{263,15 \cdot 10^3}{8,314 \times 298} = -106,2 \implies K \approx 7,5 \cdot 10^{-47}$$

Pelo  $\Delta\mu^o$  positivo, sabemos que a reação não é espontânea no sentido direto.

A dependência de  $\Delta\mu^o$  em  $T$  e  $\ln K$  permite que analisemos como a espontaneidade da reação muda com mudanças de temperatura na vizinhança de 298 K. Nesse caso, o  $\ln K$  negativo indica que um aumento na temperatura torna o sentido direto ainda mais não espontâneo, enquanto uma diminuição o torna mais espontâneo.

Também podemos estender a análise de ensino médio sobre a predominância de produtos e reagentes. No ensino médio, vemos que  $K > 1$  indica predominância de produtos e  $K < 1$  indica predominância de reagentes, com uma justificativa algébrica. Isso faz sentido termodinâmico: para  $K > 1$ ,  $\ln K > 0$ , logo  $\Delta\mu^o > 0$  e a reação direta (que forma produtos) é a mais favorável. Análogamente,  $K < 1$  implica em  $\Delta\mu^o < 0$ , em qual caso a reação inversa (que forma reagentes) é a mais favorável.

(c) Calcule a pressão de oxigênio em equilíbrio a 298 K e 1 atm considerando que o sistema pode ser considerado ideal.

**Resolução:**

Fases condensadas não contribuem para o valor de  $K$  (o termo em  $RT$  delas é constante para  $T$  fixo e entra no seu  $\mu^o$ ). Assim, temos que

$$K = \sqrt{\frac{P(\text{O}_2)}{P(\text{O}_2)^0}} = \sqrt{\frac{P(\text{O}_2)}{1 \text{ bar}}}$$

$$P(\text{O}_2) \approx (7,5 \cdot 10^{-47})^2$$

$$P(\text{O}_2) \approx 5,625 \cdot 10^{-93} \text{ bar}$$

(d) Obtenha a constante de equilíbrio dessa reação a 500 K e 1 atm. Considere que  $C_p$  não varia com a temperatura.

### Resolução:

Usando o  $C_p$  dado, calculamos a entropia molar padrão para cada espécie dada

$$\text{O}_2 \Rightarrow S^0_m = \int_0^{500} \frac{C_p}{T} dT \Rightarrow S^0_m = C_p \ln 500 = 26,4 \cdot 6,2 = 163,7$$

$$\text{SnO} \Rightarrow S^0_m = \int_0^{500} \frac{C_p}{T} dT \Rightarrow S^0_m = C_p \ln 500 = 275,2$$

$$\text{SnO}_2 \Rightarrow S^0_m = \int_0^{500} \frac{C_p}{T} dT \Rightarrow S^0_m = C_p \ln 500 = 326,6$$

Usando a equação da relação da energia livre de Gibbs da reação temos que

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = 296 - 9,1 = 285,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^0 = \frac{1}{2}(163,7) + 275,2 - 326,6 = 30,4$$

e, portanto:

$$\Delta \mu^0 = -RT \ln(K_p)$$

$$\frac{-285,94 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 500} = \ln(K_p) = -68,8 \Rightarrow K_p = 1,3 \cdot 10^{-30}$$

(e) Estime o valor da constante de equilíbrio a 298 K e 3 atm considerando que o sistema pode ser tratado como ideal.

### Resolução:

Seja a integral da derivada parcial em relação a pressão:

$$\mu = \mu^0 + \underbrace{RT \ln(3)}_c$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + c, \mu_f = \mu_f^0 + c$$

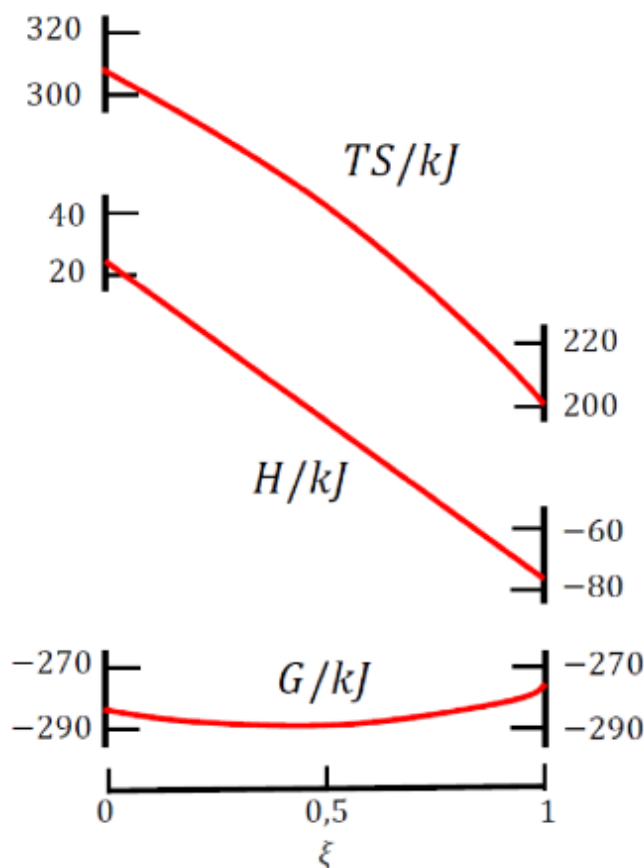
Como a diferença se mantém constante independente da pressão, i.e.

$$\Rightarrow \Delta \mu = \Delta \mu^0$$

Temos que essa quantidade se conserva. Assim sendo, o  $K_p$  vai ser igual para qualquer pressão  $P$ .

## Questão 3

Para a formação de amônia gasosa a partir de 2 mol de nitrogênio e 3 mol hidrogênio gasosos a 500 K e 4 atm, o diagrama de energias de reação em função da extensão de reação ao lado foi construído:



(a) Explique porque a entalpia da reação varia linearmente enquanto as outras funções não variam linearmente.

**Resolução:**

Em  $\Delta H$  temos uma reação que ocorre linearmente, porque conforme há a variação da extensão da reação, teremos uma variação diretamente proporcional à variação de entalpia, isto é, quanto mais reações ocorrem no sistema, mais energia será liberada ou absorvida, diminuindo a entalpia, linearmente. Enquanto, por outro lado, o  $\Delta TS$  que por um lado teria uma tendência linear de diminuição energética (pelo número de espécies da reação), terá de modo concomitante uma variação não-linear do  $\Delta S$  da mistura, isto posto, a função final será não linear e o  $\Delta G$  terá um ponto de mínimo em extensão igual a 0,5 em que a energia livre do sistema será mínima.

(b) Indique a extensão de reação relacionada à composição de equilíbrio nessas condições e calcule o  $K_p$ .

**Resolução:**

A extensão da reação em que teremos o equilíbrio, será o ponto 0,5, devido ao fato de este ser o ponto de mínimo em  $\Delta G$ ;

tomando,  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$  e sabendo que temos 2 mols de nitrogênio e 3 mol hidrogênio a ( $T = 500\text{ K}$  e  $atm = 4$ ), o que irá gerar 2 mols de amônia

Tomemos a fração molar para pegar a pressão total, isto posto fração molar:

Pela extensão da Reação:

teremos os  $N_s$ : 1,5 para Nitrogênio; 1,5 para Hidrogênio; 3 para Amônia

Calculando as frações molares:

$$X(\text{N}_2) = 1,5/6$$

$$X(\text{NH}_3) = 3/6$$

Seguindo a

$$P = P_t \cdot X_n$$

$$P(\text{N}_2) = 4\text{atm} \cdot 1,5/6$$

$$P(\text{NH}_3) = 4\text{atm} \cdot 3/6$$

Dada a expressão de  $K_p$ ,

$$K_p = \frac{(P_B/P^0)^b}{(P_A/P^0)^a}$$

Portanto, temos  $K_p = P(\text{NH}_3)^2 / P(\text{N}_2)P(\text{H}_2)^3 = (4\text{atm} \cdot 3/6)^2 / (4\text{atm} \cdot 1,5/6)(1,5/6)(4\text{atm} \cdot 1,5/6) = 4/1$

Ou seja  $K_p = 4$ .

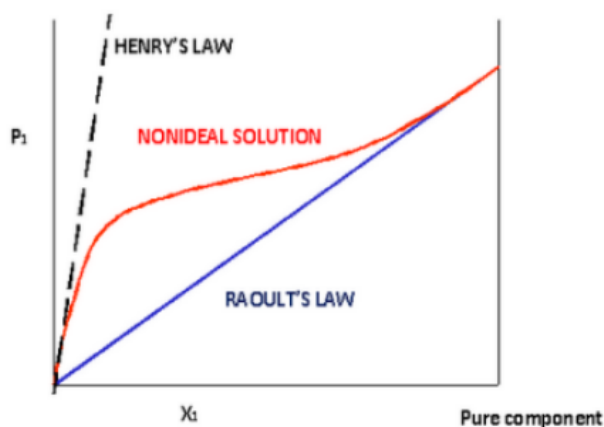
(c) Esboce um diagrama contendo as funções termodinâmicas para a mesma reação a 500 K, mas a 10 atm. Inclua no seu esboço as funções já apresentadas para comparação. Justifique sua resposta utilizando derivadas parciais. Identifique qualquer consideração necessária para a resolução da questão.

### Resolução:

(d) Considere o efeito na entalpia de mistura  $H_{mix} = H_{mix}(\text{ideal}) + HE$ , onde HE representa a entalpia de excesso e discuta qual seria o efeito na entalpia da reação H, caso os gases fossem considerados com não-ideais. Identifique todas as considerações feitas para chegar nessa conclusão.

### Resolução:

Caso os gases não fossem considerados ideais, teríamos também uma variação de  $\Delta H/P$  que também seguiria uma forma de uma solução não ideal, isto é, não seguindo a Lei de Raoult, isto é, haveria uma variação não-linear da pressão dos gases do sistema. Do seguinte modo:



Pela definição de entalpia,  $dH \equiv dE_{int} + P dV + V dP$ . Teremos então uma variação não linear da

entalpia do sistema, devido a variação não-linear da pressão.

Assim como, podemos considerar a variação da energia interna do sistema, como sendo dependente do trabalho  $w$ , em que para nosso caso, a variação de P.V não será mais linear, podemos esperar também uma variação não linear de  $w$ .

Isto posto, a variação de  $\Delta H$  não será linear, não somente pela variação não linear de parte de suas variáveis, como também pelo fato de que são esperadas contribuições da entalpia de acesso por conta de interações como as forças de dispersão de London ou interações dipolo-dipolo.

## Questão 4

Para a reação  $2 \text{ Hipitrazolina(aq)} = \text{Mauritimato(aq)} + \text{Terconozol(aq)}$ , as constantes de equilíbrio do quadro abaixo foram medidas em função da temperatura.

T/K	300	350	500	600
$K_p$	5.84	0.227	$6.33 \cdot 10^{-4}$	$6.68 \cdot 10^{-5}$

(a) Obtenha os valores de  $\Delta_r H^0$ ,  $\Delta_r S^0$  e  $\Delta_r G^0$  o a 300 K considerando que as funções termodinâmicas podem ser consideradas constantes com a temperatura, nesse intervalo.

### Resolução:

Para a variação da energia livre de Gibbs padrão a  $T = 300 \text{ K}$ :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p = -8.32 \cdot 300 \cdot \ln(5.84) = -4.4 \text{ kJ/mol}$$

Para a variação de entalpia padrão:

$$\Delta_r H^0 = R \frac{T_2 T_1}{T_1 - T_2} \ln \left( \frac{K(T_2)}{K(T_1)} \right)$$

para  $T_1$  e  $T_2$  próximos de tal forma que a função possa ser considerada constante. Então, tomando  $T_1 = 350 \text{ K}$  e  $T_2 = 300 \text{ K}$ , temos:

$$\Delta_r H^0 = -8.32 \cdot \left( \frac{105000}{50} \right) \cdot \ln \left( \frac{5.84}{0.227} \right) = -56.7 \text{ kJ/mol}$$

Como  $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$ , então para  $T = 300 \text{ K}$ :

$$-4.4 \text{ kJ/mol} = -56.7 \text{ kJ/mol} - 300 \text{ K} \Delta_r S^0$$

e, portanto

$$\Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r G^0 - \Delta_r H^0}{-T} = \frac{-4.4 + 56.7}{-300} = -0.17 \text{ kJ/(mol K)}$$

(b) Discuta se a reação é entropicamente ou entalpicamente favorável.

### Resolução:

Sendo a entropia negativa, i.e.  $-T \Delta_r S^0 > 0$ , com a entalpia também negativa temos que  $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 < 0$ , portanto a reação é entalpicamente favorável.

(c) Sabendo que a reação acima se torna mais rápida com o aumento de temperatura, foi sugerido que a temperatura do reator fosse aumentada para produzir mais mauritinato<sup>+</sup>(aq). Com base nos cálculos realizados anteriormente, avalie se vale a pena aumentar a temperatura e forneça uma proposta alternativa para aumentar a produção de mauritinato<sup>+</sup>(aq).

**Resolução:**

Com o aumento de temperatura  $\Delta_r G^0$  decresce, o que torna a reação mais favorável e mais rápida.

(d) O que acontece com o equilíbrio estudado se uma quantidade apreciável de nitrato de sódio for adicionada ao reator? (Considere que os sais de mauritinato<sup>+</sup>, terconozol<sup>-</sup> e que a hipitrazolina não precipitam ou interagem com o nitrato de sódio). Justifique.

**Resolução:**

Considerando que os sais do sistema não reagem ou interagem com nitrato de sódio, então a adição de substância não causaria interferência diretamente ao equilíbrio. No entanto, caso o nitrato de sódio saturasse a solução aquosa a ponto de precipitar hipitrazolina, então o equilíbrio seria desfeito pois a parte sólida da hipitrazolina conseguiria se dissociar nos sais mauritinato<sup>+</sup> e terconozol<sup>-</sup>.

(e) Esboce no mesmo gráfico o potencial químico da reação em função da extensão da reação para 300 e 600 K (você pode querer calcular o valor de  $\Delta_r G^0$  a 600 K para ser mais exato, mas não é necessário).

**Resolução:**