

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

1) Considerando o diagrama de fases ao lado:

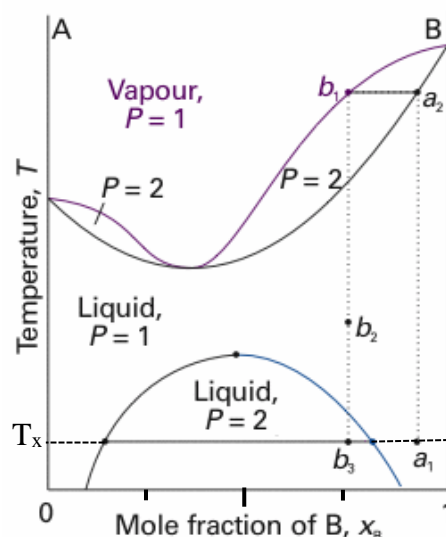
a) Descreva a composição da fase ou das fases representadas pelos pontos  $a_1$ ,  $a_2$  e  $b_3$ . Inclua estado físico da fase ou das fases na sua resposta. No caso de mais de uma fase, inclua a razão em mols de uma em relação a outra.

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.

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.

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.

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.



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

Considerando a tabela abaixo:

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

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

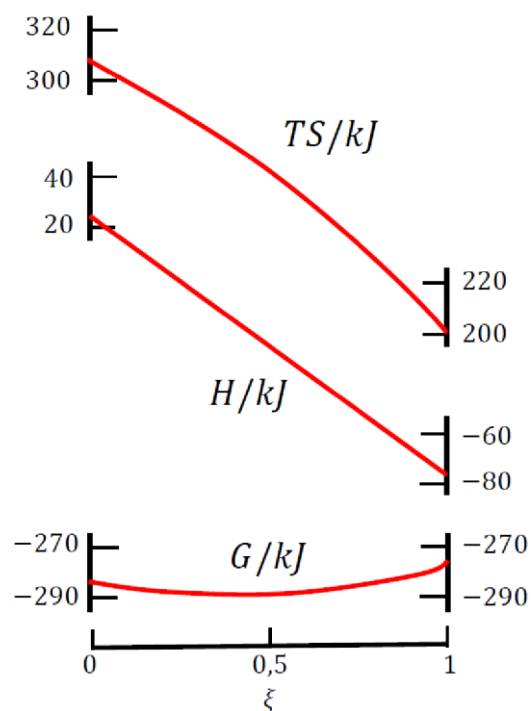
b) Mostre que a reação de redução do  $\text{SnO}_2(\text{s})$  não é espontânea obtendo e discutindo o significado do da constante de equilíbrio  $K$  da reação a 298 K e 1 atm.

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

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

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

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 por que a entalpia da reação varia linearmente enquanto as outras funções não variam linearmente.

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

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.

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

4) Para a reação  $2 \text{ Hipitrazolina}_{(\text{aq})} = \text{Mauritimato}^+_{(\text{aq})} + \text{Terconozol}^-_{(\text{aq})}$ , 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 | $6.33 \cdot 10^{-4}$ | $6.68 \cdot 10^{-5}$ |

- Obtenha os valores de  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  e  $\Delta_r G^\circ$  a 300 K considerando que as funções termodinâmicas podem ser consideradas constantes com a temperatura, nesse intervalo.
- Discuta se a reação é entropicamente ou entalpicamente favorável.
- 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 mauritimato<sup>+</sup><sub>(aq)</sub>. Com base nos cálculos realizados anteriormente, avalie se vale a pena aumentar a temperatura e forneça uma proposta alternativa para aumentar a produção de mauritimato<sup>+</sup><sub>(aq)</sub>.
- O que acontece com o equilíbrio estudado se uma quantidade apreciável de nitrato de sódio for adicionada ao reator? (Considere que os sais de mauritimato<sup>+</sup>, terconozol<sup>-</sup> e que a hipitrazolina não precipitam ou interagem com o nitrato de sódio). Justifique.
- 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  $\Delta_r G^\circ$  a 600K para ser mais exato, mas não é necessário).