

EXERCÍCIOS DE EQUILÍBRIO QUÍMICO E MISTURAS

META

Apresentar os conceitos relacionados à mistura simples e equilíbrios de fases e equilíbrio químico.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

compreender os conceitos relacionados à mistura entre substâncias simples e equilíbrio entre fases;

compreender os conceitos relacionados ao equilíbrio em soluções aquosas e gasosas;

fixar os conhecimentos através da resolução de exercícios aplicados ao tema.

PRÉ-REQUISITOS

Compreender conceitos relacionados à primeira e segunda lei da termodinâmica.



(Fonte: <http://www.diaadia.pr.gov.br>)

MISTURAS SIMPLES

EXERCÍCIOS RESOLVIDOS

1. Explique e justifique o critério de equilíbrio termodinâmico entre a solução e seu vapor.

Resposta:

No equilíbrio, os potenciais químicos de qualquer componente tanto no líquido quanto na fase vapor deve ser igual. Isto se deve à exigência de que para sistemas em equilíbrio a temperatura e pressões constantes: $\Delta G = 0$. Então $\Delta G = \mu_i(\text{vapor}) - \mu_i(\text{líquido})$, para todos os componentes, i , da solução. Portanto, seus potenciais químicos devem ser iguais na fase líquida e na fase vapor.

2. Considere um recipiente com volume de 250 cm^3 que é dividido em dois compartimentos de igual volume. No compartimento do lado esquerdo está preenchido com argônio a 100 kPa de pressão a $0 \text{ }^\circ\text{C}$; no lado direito está preenchido com Neônio na mesma temperatura e pressão. Calcule a entropia e a energia livre de Gibbs da mistura quando a partição que divide os dois compartimentos é removida. Assuma que os gases são perfeitos.

Resposta:

A variação da energia livre de uma mistura é dado pela equação:

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \cdot \ln x_A + x_B \cdot \ln x_B)$$

Considerando que o número de mols dos dois gases são iguais, temos que

$$n_{Ar} = n_{Ne}$$

e a fração molar também serão iguais:

$$x_{Ar} = x_{Ne}$$

Uma vez que o número de mols da mistura é a soma dos números de mols de cada componente, e admitindo que os gases se comportem idealmente, a Equação dos gases ideais pode ser escrita como:

$$n = n_{Ar} + n_{Ne} = \frac{pV}{RT}$$

Rearranjando:

$$pV = nRT$$

Que pode ser substituído na equação da energia livre de Gibbs, se tornando:

$$\Delta_{mix}G = pV(x_A \cdot \ln x_A + x_B \cdot \ln x_B)$$

Agora, só substituir os valores:

$$\Delta_{mix}G = -17,3J$$

A entropia de uma mistura é:

$$\Delta_{mix}S = -\frac{\Delta_{mix}G}{T} = \frac{17,3J}{273K} = 6,34 \times 10^{-2} J K^{-1}$$

3. Calcule a Energia livre de Gibbs, a entalpia e a entropia da mistura quando 1,0 mol de hexano é misturado com 1,0 mol de heptano a 25 °C, considere a solução formada como sendo ideal.

Resposta:

A variação da energia livre de uma mistura é dada pela equação:

$$\Delta_{mix}G = nRT(x_A \cdot \ln x_A + x_B \cdot \ln x_B)$$

Considerando que o número de mols dos dois líquidos são iguais, temos que,

$$n_{hep} = n_{hex}$$

e a fração molar também serão iguais:

$$x_{hep} = x_{hex}$$

Uma vez que o número de mols da mistura é a soma dos números de mols de cada componente,

$$n = n_{hep} + n_{hex} = 2 \text{ mol}$$

Substituindo os valores:

$$\Delta_{mix}G = 2 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot (0,5 \cdot \ln 0,5 + 0,5 \cdot \ln 0,5)$$

$$\Delta_{mix}G = -3,43 \text{ kJ}$$

A variação de entropia na formação da mistura:

$$\Delta_{mix}S = -\frac{\Delta_{mix}G}{T} = \frac{3,43 \times 10^3 J}{293K} = 11,5 J K^{-1}$$

A variação de entalpia de uma mistura de líquido que se comporte idealmente é zero, assim como se encontra para gases:

$$\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H - T \cdot \Delta_{mix}S$$

Substituindo os valores encontrados:

$$\Delta_{mix}H = 0$$

DIAGRAMA DE FASES

ATIVIDADES



1. Defina os seguintes termos: fase, componente e grau de liberdade

Resposta:

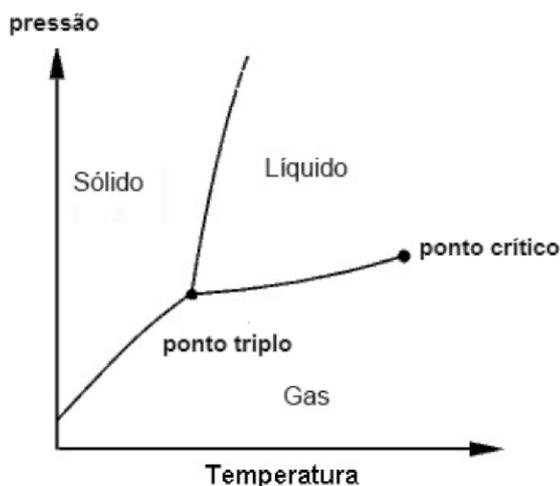
Fase: um estado uniforme da matéria, embora não somente na composição química mas também no seu estado físico.

Componente: um constituinte quimicamente independente do sistema. Pode ser melhor compreendido em relação ao número de componentes, o qual é o número mínimo de espécies independentes necessário para definir a composição de todas as fases presentes no sistema.

Graus de Liberdade (variança): é o número de variáveis intensivas que podem ser mudadas sem que ocorra uma mudança no número de fases em equilíbrio.

2. Desenhe um diagrama (p vs. T) de fases para um sistema de apenas um componente. Escreva que estado físico da matéria se encontra nas diferentes regiões do diagrama.

Resposta:



3. Estime o efeito do aumento da pressão na temperatura de ebulição de um líquido.

Resposta: pela regra de Trouton sabemos que a relação entre a pressão e temperatura numa dada transformação de fases é dada por:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T_{eb} \Delta_{vap}V}$$

Na temperatura de ebulição, o termo $\Delta_{vap}H / T_{eb}$ (aproximadamente 85 J/mol K) é constante, e o efeito da pressão em função da temperatura será influenciado unicamente pela variação de volume entre a espécie na forma

líquida e na forma vapor. Sabemos que o volume molar do gás é muito maior que o volume molar do líquido, de modo que podemos escrever:

$$\Delta_{\text{vap}}V = V_m(\text{vapor}) - V_m(\text{líquido}) \approx V_m(\text{vapor})$$

Considerando que se comporte como um gás ideal, a temperatura ambiente é 1 atm e o volume molar de um gás perfeito é aproximadamente 25 L mol⁻¹. podemos escrever:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_{\text{eb}} \cdot V_m(\text{vapor})} = \frac{85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{25 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} = 3,4 \text{ Pa K}^{-1}$$

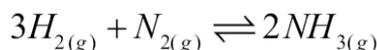
Convertendo para unidades de atm K⁻¹, esse valor corresponde a 0,034 atm K⁻¹. O que nos diz que a mudança de +0,1 atm leva a aproximadamente a mudança na temperatura de ebulição de +3 K.

EQUILÍBRIO QUÍMICO

ATIVIDADES

1. Numa mistura de nitrogênio, hidrogênio e amônia em equilíbrio químico, a 400 °C, as pressões parciais dos 3 gases eram, respectivamente, 17,9 atm, 12,7 atm e 2,45 atm.

(a) Calcule a constante de equilíbrio para a reação:



(b) calcule a constante de equilíbrio para a reação inversa.

(c) discuta em que direção avançará a reação numa mistura em que as pressões parciais do nitrogênio, do hidrogênio e da amônia são respectivamente: 10 atm, 20 atm e 3 atm?

Resposta: (a) a constante de equilíbrio para reações em fase gasoso é definida por:

$$K_p = \frac{(2,45)^2}{(12,7)^3 \cdot (17,9)} = 1,64 \times 10^{-4}$$

$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2}}$, no qual devemos substituir os valores das pressões parciais:

(b) Para a reação inversa $K'_p = \frac{1}{K_p} = \frac{1}{1,64 \times 10^{-4}} = 6,1 \times 10^3$

(c) para determinar em que direção avançará a reação devemos utilizar a relação entre $\Delta_R G = \Delta_R G^\circ - RT \ln Q$, sabemos que para o equilíbrio:

$\Delta_R G^\circ = -RT \ln K_p$, substituindo os valores na equação acima, temos:

$\Delta_R G = -RT \ln K_p - RT \ln Q$, que rearranjando se torna:

$$\Delta_R G = RT \ln \frac{Q}{K_p}$$



como o valor de K_p foi encontrado no item (a), basta encontrarmos o valor de Q :

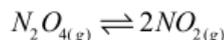
$$Q = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2}} = \frac{(3)^2}{(20)^3 \cdot (10)} = 1,125 \times 10^{-4}$$

e substituir em:

$$\Delta_R G = RT \ln \frac{Q}{K_p} = -2122 J$$

o que mostra que a reação é espontânea no sentido da formação de amônia.

2. Considere a reação:



para o qual $K_p = 0,166$, $\Delta_R H = 61,9 \text{ kJ}$ a 27°C . Calcule a constante de equilíbrio para essa reação a 77°C .

Resposta: da variação da constante de equilíbrio de uma reação com a

$$\ln \frac{K_{T_2=350K}}{K_{T_1=300K}} = \frac{\Delta_R H}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right); \text{rearranjando}$$

$$\ln K_{T_2=350K} = \frac{\Delta_R H}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) + \ln K_{T_1=300K}, \text{ substituindo os valores:}$$

$$\ln K_{T_2=350K} = 1,75$$

$$K_{T_2=350K} = 5,75$$

Note que para uma reação endotérmica ($\Delta_R H > 0$) o aumento da temperatura favorece a formação dos produtos como se pode observar pelo aumento do valor da constante de equilíbrio.

LEI DE HENRY

3. As frações molares de N_2 e O_2 em ar ao nível do mar é aproximadamente 0,78 e 0,21. Calcule as molalidades (mol kg^{-1}) das soluções formadas por um recipiente com água aberto à atmosfera a 298K .

Resposta: com as concentrações expressas em molalidades, a Lei de Henry se torna $p_B = b_B \cdot K$. Resolvendo para B, temos que $b_B = \frac{p_B}{K}$.

Resolvendo para B, temos que $b_B = \frac{p_B}{K}$.

Sabemos que a pressão parcial de uma mistura de gases é:

$p_B = x_B \cdot p_T$, sendo p_T , a pressão total formada pela mistura dos gases.

$$b_B = \frac{x_B \cdot p_T}{K}$$

Resolvendo para N_2 , temos que encontrar o valor de K para o N_2 , que pode ser encontrado em diversos livros de Físico-Química. Para o N_2 , $K_{N_2} = 1,56 \times 10^5 \text{ kPa kg mol}^{-1}$ substituindo para $b_{N_2} = 0,78 \cdot 101,3 \text{ kPa} = 0,51 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$

$$\frac{0,51 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}}{1,56 \times 10^5 \text{ kPa kg mol}^{-1}}$$

Resolvendo para O_2 , assim como fizemos para o N_2 , $K, K_{O_2} = 7,92 \times 10^5 \text{ kPa kg mol}^{-1} b_{O_2}$

CONCLUSÃO

Os exercícios resolvidos nessa aula mostram aplicações dos conceitos fundamentais da termodinâmica aplicados ao equilíbrio de reações químicas, misturas entre substâncias e equilíbrio de fases.

REFERÊNCIAS

- PILLA, L. **Físico-Química I**. 1 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1979.
- BALL, D. W. **Físico Química**. v 1. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 6 ed. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química e Fundamentos**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.