Soluções Eletrolíticas

Atividade T11

Modelo 1: Soluções Iônicas

Se soluções não forem muito concentradas, compostos iônicos dissociam essencialmente 100 % para formar os íons que o formam.

Questões para pensar criticamente

1. Quais dos seguintes compostos são iônicos: NaCl, CaF_2, Li_2SO_4, CH_3COOH ?

2. Escreva uma equação que descreva a dissolução de um dos compostos iônicos do item (1) e a reação de formação de íons a partir de um composto molecular do item (1) e a água.

3. (a) Para um sal iônico de fórmula geral $M_{\nu+}A_{\nu-}$, escreva uma equação que descreva sua completa dissocição em água. Seja Z_+ a valência (carga) do íon positivo e Z_- a valência do íon negativo.

   (b) Qual deve ser a relação quantitativa envolvendo ν_+, ν_-, Z_+ e Z_-?

4. Para cada um dos compostos iônicos do item (1), dê o valor de ν_+, ν_- e ν, onde $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

5. (a) Se μ_+ for a energia de Gibbs molar parcial do íon carregado positivamente e μ_- for a energia de Gibbs molar parcial do íon carregado negativamente, qual será o $\Delta_r G$ para o seguinte processo de dissolução em termos da energia de Gibbs do sólido, $\mu^*_{BaCl_2(s)}$, μ_+ e μ_- ?

$$BaCl_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$$

(b) Obtenha uma expressão análoga para o sal iônico de fórmula geral $M_{\nu+}A_{\nu-}$.

(c) Qual é o valor de $\Delta_r G$ para uma solução saturada?

6. Da sua resposta ao item 5b, identifique a energia parcial molar de Gibbs para a parte iônica da solução eletrolítica, $\mu_{(iônico)}$.

7. A energia de Gibbs iônica média, $\mu_{\pm}$, é definida como sendo $\mu_{iônico}/\nu$. Obtenha uma expressão para $\mu_{\pm}$ em termos de ν_+, ν_-, μ_+, μ_- e ν.

Modelo 2: Energia de Gibbs Molar Parcial para Soluções.

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \tag{1}$$

A energia molar parcial de Gibbs para uma solução ideal é dada pela equação (1), onde μ^*_i é a energia de Gibbs molar do líquido puro i e x_i a fração molar do componente i na solução ideal. Infelizmente não é conveniente tratar soluções reais usando a equação (1). Contudo, devido à forma dessa equação, bastante conveniente, uma equação análoga à (1) é usada para soluções reais:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \tag{1a}$$

onde a_i, a **atividade** da espécie i na solução, pode ser "pensada" como sendo a concentração "efetiva" da espécie i na solução não-ideal. O grau do desvio da idealidade é geralmente dependente da concentração, de modo que a atividade pode ser escrita como

$$a_i = \gamma_i m_i \tag{2}$$

quando a concentração for dada em termos de molalidade, m. γ_i é o coeficiente de atividade. Para soluções diluídas, $\gamma_i \rightarrow 1$ para $m_i \rightarrow 0$. Para um íon positivamente carregado:

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+ \tag{2a}$$

$$\mu_+^0 + RT \ln \gamma_+ m_+ \tag{2b}$$

onde μ^0_+ é o potencial químico padrão do íon positivo a diluição infinita.

Questões para pensar criticamente.

8. (a) Defina claramente o sentido de cada símbolo nas equações (2a) e (2b).

(b) Escreva as expressões análogas às (2a) e (2b) para um íon negativo.

9. (a) Comece com a sua expressão para $\mu_{\pm}$ do item (7) (talvez seja mais fácil partir da expressão para $\nu\mu_{\pm}$) e substitua as expressões para μ_{+} e μ_{-}, acima. Obtenha, então uma expressão para $\mu_{\pm}$, análoga à (2a). Faça

$$\mu_{\pm}^{0} = \frac{\nu_{+}\mu_{+}^{0} + \nu_{-}\mu_{-}^{0}}{\nu} \quad \text{e} \quad a_{\pm}^{\nu} = a_{+}^{\nu_{+}} a_{-}^{\nu_{-}}$$

(b) Use a expressão para $a_{\pm}^{\nu}$ da parte (a) para mostrar que se $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$, então

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}} \quad \text{e} \quad m_{\pm}^{\nu} = m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}}$$

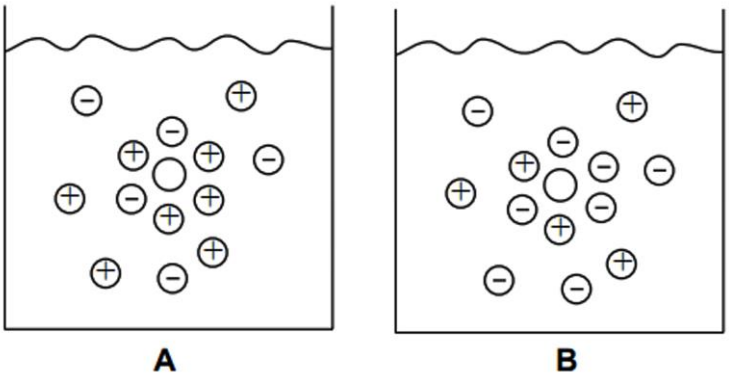
Exercícios recomendados - lista

Q63 e 64

A Teoria de Debye-Hückel para Soluções Eletrolíticas

Atividade T12

Modelo 1: Solução eletrolítica (as moléculas de água não são mostradas)



Íons são considerados como esferas rígidas carregadas.

O potencial elétrico de uma esfera carregada isolada imersa num de meio de constante dielétrica ε é

$$\Phi(r) = X = \frac{Q}{\varepsilon r} \qquad (1)$$

onde Q é a carga na esfera, dada por $Z_i e$ e X é o potencial elétrico a uma distância r da esfera. Z_i é a carga, ou valência, com o respectivo sinal e e é a carga absoluta do próton.

Seja n_+ (e n_-) o número de íons positivos (e negativos) por unidade de volume ao redor de alguma esfera central. Tanto n_+ como n_- dependem de do valor de X, de modo que aqueles valores dependem da distância à esfera.

1. Qual das esferas centrais no Modelo 1 é um íon positivo e qual é o negativo. Explique o seu raciocínio.

Questões para pensar criticamente

2. a) O potencial X ao redor de uma esfera carregada positivamente é positivo ou negativo?

b) O que ocorre com o potencial (tanto para espécies positivas como negativas) quando r tende ao infinito?

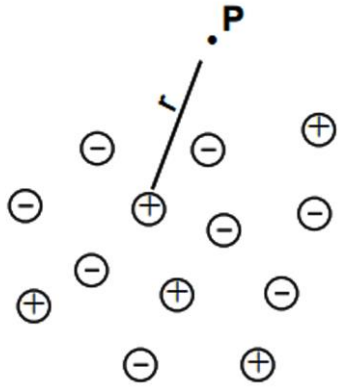
c) Para uma esfera central carregada positivamente, você espera que n_+ seja maior perto da esfera ou longe dela? Explique.

3. a) Admitindo que n_+^0, o número total de íons positivos por unidade de volume, qual da duas relações matemáticas descreve melhor o número de íons positivos por unidade de volume ao redor de uma esfera central carregada positivamente? Explique sua análise claramente.

$$n_+ = n_+^0 \exp\left(-\frac{Z_+ eX}{kT}\right) \qquad n_+ = n_+^0 \exp\left(\frac{Z_+ eX}{kT}\right)$$

b) Em função de sua resposta ao item (3a), qual é a expressão para o número de íons negativos por unidade de volume, n_-, ao redor de um íon central positivo? Explique seu raciocínio claramente.

Informação



O potencial elétrico num ponto P a uma distância r de um íon de referência é determinado pelo potencial do íon de referência e pelo potencial devido à nuvem de carga produzida por todos os outros íons.

O potencial no ponto P a uma distância r do íon de referência é dada pela equação de Poisson:

$$\frac{d^2X}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dX}{dr} = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon} \qquad (2)$$

onde ρ é a densidade de carga, a carga por unidade de volume, e ε é a constante dielétrica do meio.

Questões para pensar criticamente

4. Para um íon central positivo, podemos obter uma expressão para a densidade de carga, ρ, como a soma de todas as cargas presentes no sistema.

   a) Obtenha uma expressão para ρ ao redor de um íon central positivo em termos de n_+, n_-, Z_+, Z_-, e a carga do próton, e.

   b) Substitua suas respostas ao item (3) para n_+ e n_- na sua expressão acima para obter uma expressão para ρ mostrando sua dependência com X (e outras variáveis).

5. Expandindo os dois termos exponenciais numa série de Taylor e desprezando os termos superiores , chega-se a:

$$\rho = \left(n_+^0 Z_+ e + n_-^0 Z_- e\right) - \frac{e^2 X}{kT}\left(n_+^0 Z_+^2 + n_-^0 Z_-^2\right) \tag{3a}$$

$$\rho = -\frac{e^2 X}{kT}\left(n_+^0 Z_+^2 + n_-^0 Z_-^2\right) \tag{3b}$$

Porque a primeira parcela do termo da direita da equação (3a) é igual a zero resultando na equação (3b) para a expressão de ρ?

Informação

A força iônica é dada por

$$I = \frac{1}{2}\sum_i n_i^0 Z_i^2 \tag{4}$$

Questão para pensar criticamente

6. Use a expressão (4) para mostrar que

$$\rho = -\frac{2e^2 XI}{kT} \tag{5}$$

Informação

Tendo obtido uma expressão para ρ, equação (5), pode-se substituí-lo na equação (2) e resolvê-la. A solução para a equação diferencial resultante é

$$X = \frac{C\exp(-\kappa r)}{r} \tag{6}$$

onde C é uma constante de integração e igual Z_+e/ε e $\kappa^2 = \frac{8\pi e^2 I}{\varepsilon kT}$

Questões para pensar criticamente

7. Expanda a exponencial da equação (6) numa série de Taylor e, despreze os termos superiores. Mostre que a equação resultante fica:

$$X = \frac{C}{r} - C\kappa$$

A seguir faça as substituições apropriadas para mostrar que: $X = \frac{Z_+e}{\varepsilon r} - \frac{Z_+e\kappa}{\varepsilon}$

Informação

O trabalho elétrico é o potencial elétrico atuando contra uma carga, i.e., XQ ou XZ_ie. XQ é o trabalho para trazer íons i do infinito para uma distância r o íon central na presença de todos os íons e o solvente.

O trabalho necessário para carregar positivamente uma esfera central na presença de todos os outros íons é:

$$w_+ = \int_0^Q XdQ = \int_0^{Z_+e} Xd(Z_+e) \tag{7}$$

Questões para pensar criticamente

8. Integre o termo da direita da equação (7) substituindo a expressão para X do item (7), para obter uma expressão para w_+ em termos de Z_+e.

9. O potencial de uma esfera carregada num meio de constante dielétrica ε, mas na ausência de outros íons presentes é dada pela equação (1):

$$X = \frac{Q}{\varepsilon r} = \frac{Z_i e}{\varepsilon r}$$

a) Determine o trabalho para carregar essa esfera de zero a Q.

b) Note que a sua resposta ao item (9a) é idêntica a um dos termos da equação obtida no item (8). Explique empregando frases coerentes o significado dos dois termos da equação do item (8).

Modelo 2: O Modelo de Debye-Hückel.

O Modelo de Debye-Hückel para uma solução eletrolítica admite que se não houvesse interações entre os íons, devido às suas cargas, a solução se comportaria idealmente. Nesse caso, o potencial químico é dado por (em termos de molalidade):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i \tag{8}$$

O desvio da idealidade seria, então, causado pela interações íon-íon e, nesse caso, o potencial químico é dado pela equação [1a da Atividade T11]:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \tag{9}$$

Questões para pensar criticamente

10. Lembrando que $a_i = \gamma_i m_i$ (alguns livros a notação b_i é utilizada) . Faça as substituições apropriadas para obter uma expressão para o potencial químico de soluções não ideais. Obtenha, a seguir, uma expressão em termos de potenciais químicos que permita quantificar o desvio da idealidade.

11. De acordo com o modelo de D-H, o desvio da idealidade medido em termos da diferença de potencial químico [μ_i(real) - μ_i(ideal)] é igual a trabalho necessário para carregar um íon de 0 a Q na presença de todos os outros íons. Essa grandeza é obtida a partir da equação do item (8) levando-se em consideração o que foi discutido no item (9).

a) Obtenha uma equação que relaciona γ_i (ou melhor, RT ln γ_+) com Z_+, *e*, e κ.

b) Mostre que $\ln \gamma_+ = -AZ_+^2 I^{1/2}$

onde A é uma coleção de constantes a uma dada temperatura.

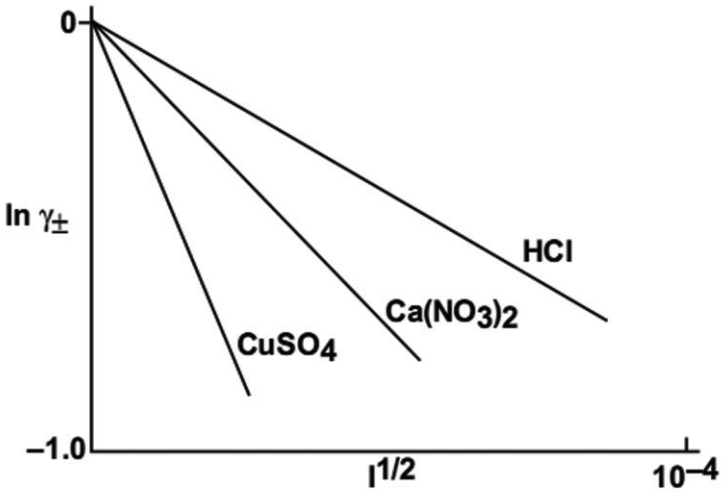
c) De acordo com a teoria de D-H, como deve variar o coeficiente de atividade iônica, γ_+, com a temperatura (a volume constante)? Explique seu raciocínio.

Informação

É impossível determinar experimentalmente atividades iônicas individuais e coeficientes de atividade iônica individuais. É possível, contudo, determinar experimentalmente coeficientes de atividade iônica média para íons em solução. Estudos de solubilidade, medidas de condutividade eletrolítica e céluas eletroquímicas permitem determinação de atividades iônicas médias e coeficientes de atividade média. Assim, a equação derivada do modelo de D-H, que pode ser comparada com dados experimentais é

$$\ln \gamma_{\pm} = -\left|Z_{+}Z_{-}\right| I^{1/2}$$

Modelo 3: Coeficientes de Atividade Iônica Média em Função da Força Iônica



O gráfico acima dá a variação de ln $\gamma_{\pm}$ com $I^{1/2}$ para soluções diluídas de 3 diferentes eletrólitos. Os coeficientes angulares obtidos experimentalmente são:

HCl	$Ca(NO_3)_2$	$CuSO_4$
-1,17	-2,34	-4,68

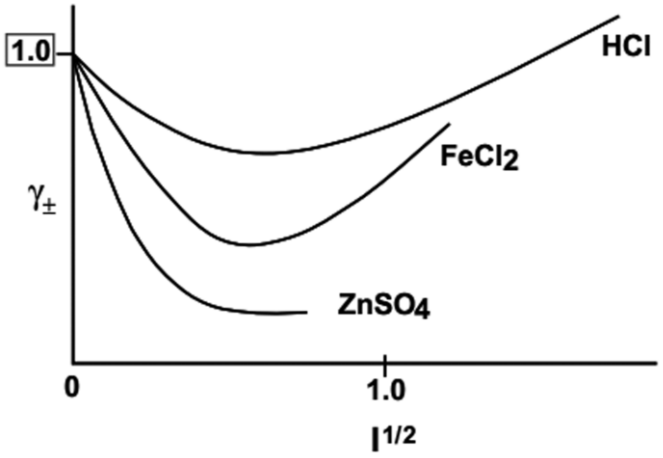
Questões para pensar criticamente

12. Por que o coeficiente angular é negativo? Dica:- $\gamma_{\pm}$ está relacionada a qual função termodinâmica?

13. Compare, qualitativa e quantitativamente os dados experimentais apresentados com o modelo de D-H. Que conclusão se pode tirar acerca da validade do modelo?

14. A partir de sua conclusão do item (13) o que se pode inferir acerca do comportamento do NaCl e KCl?

Modelo 4: Coeficientes de Atividade Iônica Média em Função da Força Iônica para Soluções Concentradas.



Quando se trabalha com soluções concentradas, nota-se que o modelo de D-H não é mais obedecido. Isso se deve ao fato das simplificações feitas na elaboração do modelo. Em soluções concentradas os íons não podem ser considerados esferas rígidas carregadas. Além disso, dependendo das natureza dos íons, pode haver a formação de pares iônicos, i.e. há a associação temporária de íons de carga oposta resultando numa diminuição de carga. Aumentando-se a concentração não há um aumento de concentração de íons livres e, portanto, não há variação na atividade iônica.

15. No gráfico acima, explique porque todas as curvas partem da mesma origem.

16. Para cada composto iônico presente no gráfico, determine se há ou não formação de par iônico para concentrações altas do eletrólito. Explique o seu raciocínio.

Informação

A equação resultante da formulação do modelo de D-H,

$$\ln \gamma_{\pm} = -\left|Z_{+}Z_{-}\right| I^{1/2}$$

só é válida para soluções extremamente diluídas. Por isso mesmo ela é uma lei limite e é chamada de lei limite de Debye-Hückel.

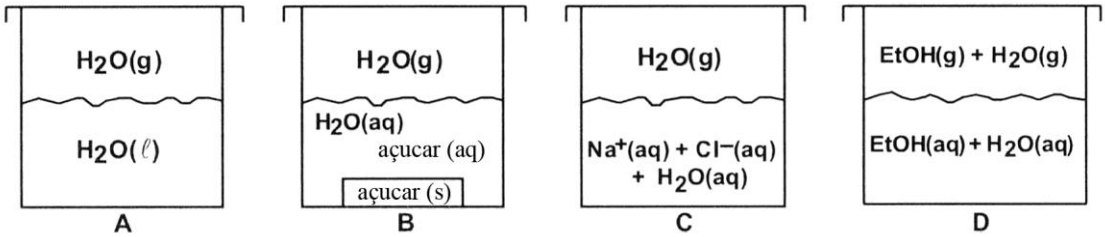
Exercícios recomendados - lista

Q62

A Regra das Fases

Atividade T13

Modelo 1: Sistemas de Mais de uma Fase.



Todos os sistemas mostrados estão em equilíbrio.

Informação

Variáveis intensivas são aquelas tais como temperatura, pressão e fração molar, que não dependem do tamanho do sistema.

Variáveis extensivas dependem do tamanho do sistema. São exemplos: volume, capacidade calorífica ou entropia.

Fase é uma região do espaço cujas propriedades macroscópicas não variam em função da posição.

Questões para pensar criticamente

1. Identifique todas as quatro variáveis intensivas no modelo D acima.

2. Quantas variáveis intensivas há em A? Identifique-as.

3. Identifique todas as variáveis intensivas em B e C.

4. Quantas fases estão representadas no modelo A?

5. Quantas espécies químicas identificáveis são necessárias para preparar A?

6. Para completamente especificar A é somente necessária uma informação. Qual variável deve ser conhecida para preparar o sistema? Por que somente uma variável é suficiente?

7. Para cada modelo A, B, C, D, dê o número de fases, f, no sistema.

Informação

. O número mínimo de substâncias químicas puras necessário para a preparação de quantidade arbitrárias de todas as fases de um sistema é chamado de **componente**, C, do sistema. Este número de substâncias puras pode ser encontrado determinando no número de espécies químicas identificáveis e subtraindo o número de restrições sobre a concentração dessas espécies. Relações de equilíbrio e relações estequiométricas atuam como restrições de concentrações.

Por exemplo, considere o equilíbrio de fases no qual existem duas espécies identificáveis, H2O(*l*) e H2O(g):

$$H_2O(l) = H_2O(g)$$

Aqui há um componente (H_2O): duas espécies menos uma restrição, a do equilíbrio. Portanto, somente uma única substância pura é necessário para preparar o sistema.

Por outro lado, considere a dissolução do NaCl(s):

$$NaCl(s) \rightleftharpoons Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Neste caso, há dois componentes, NaCl e H_2O. Não são necessárias outras substâncias químicas puras para preparar o sistema, embora seja produzidas outras espécies, Na^+(aq) e Cl^-(aq). Há quatro espécies, duas restrições: uma de equilíbrio e uma estequiométrica, $[Na^+] = [Cl^-]$.

Há um artigo interessante que elucida muito bem essa questão do número de componentes: J.S. Alper, *J. Chem. Ed*., **1999**, 76, 1567-1569.

Questões para pensar criticamente.

8. Para cada sistema A, B, C, D, dê o número de componentes.

Modelo 2: A Regra das Fases

Quando o estado de um sistema não pode ser completamente determinado até que *v* propriedades intensivas sejam dadas, diz-se que o sistema possui *v* **graus de liberdade ou variância**. Alternativamente, o número de variáveis intensiva que podem ser independentemente variadas sem alterar o número de fases é chamado de graus de liberdade do sistema. *v* é dada pela relação chamada de Regra das Fases de Gibbs.

$$v = C - F + 2$$

9. Determine o número de graus de liberdade, ou variância, para cada um dos sistemas A, B, C, D. Para cada sistema, liste todas as variáveis intensivas associadas ao sistema e liste o número máximo de variáveis que devem ser especificadas para descrever completamente o sistema. Dê dois exemplos de variáveis intensivas quem podem ser especificadas para descrever o sistema. Explique porque há menos graus de liberdade do que variáveis intensivas.

Exercícios recomendados - lista

Q44 e 45.

Equilíbrio Líquido-Vapor

Atividade T14

Informação

A 300 K a pressão de vapor do benzeno 103,0 Torr e a do tolueno é 32,1 Torr.

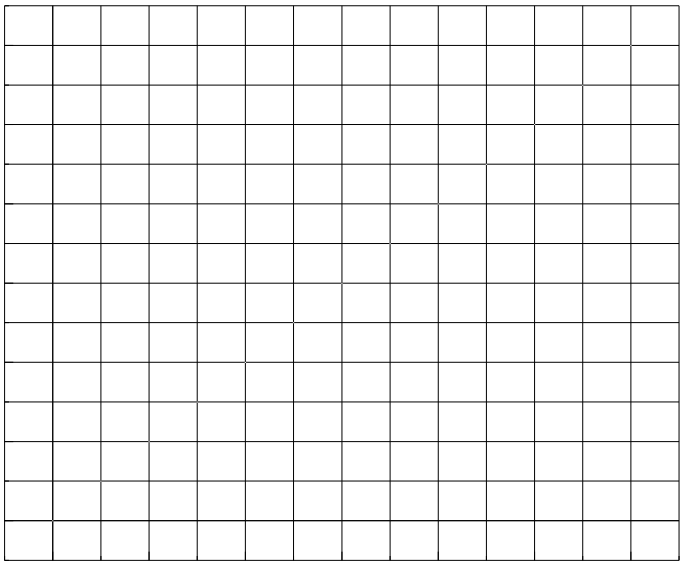
Questões para pensar criticamente (QPC)

Observação: para várias dessas QPCs, é útil você usar um programa de planilha de cálculo (Origin, Excel, etc.) para criar tabela de dados e fazer gráficos. Naturalmente você poderá fazer esses gráficos "a mão".

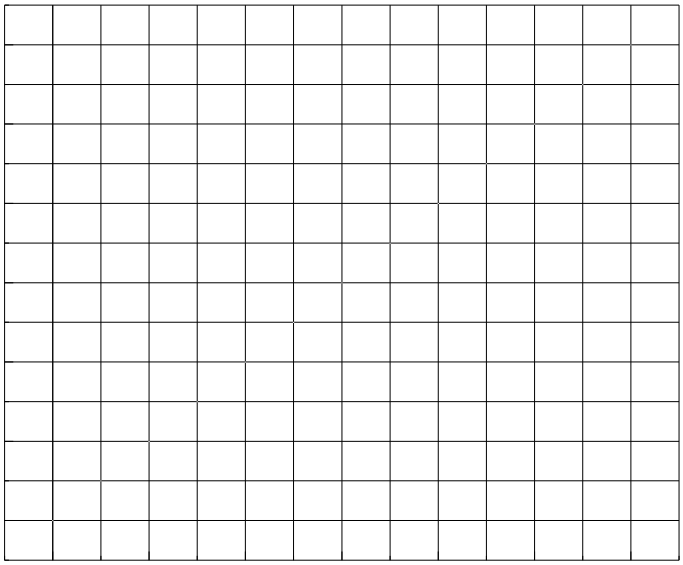
1. Admita que uma solução ideal é formada por benzeno e tolueno a 300 K e complete a tabela abaixo.

x_{bx}	P_{bz} / Torr	P_{tol} / Torr	$P_{tot\ /\ Torr}$	y_{bz}
0,100	10,3	28,9	39,2	
0,200	20,6	25,7	46,3	
0,400	41,2	19,2	60,4	
0,600				
0,800	82,4	6,4	88,8	

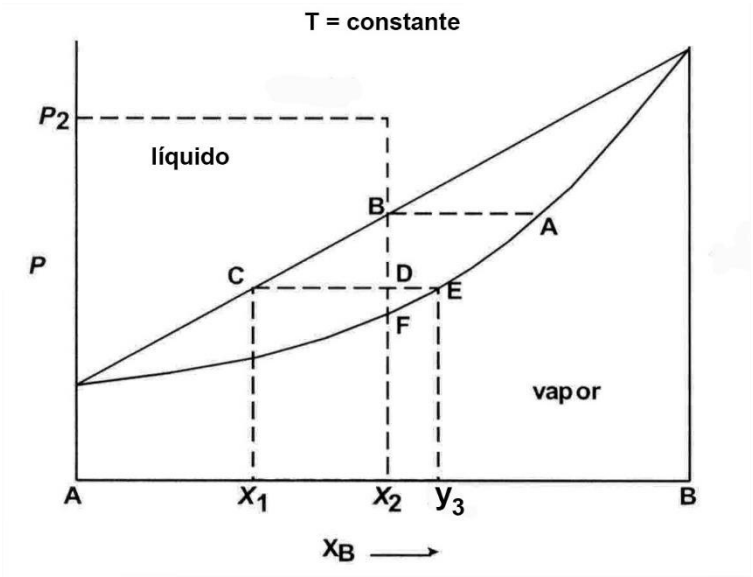
2. Faça um gráfico da pressão parcial de benzeno sobre a solução em função da fração molar do benzeno na solução. No mesmo gráfico coloque a pressão parcial do tolueno em função da fração molar do benzeno na solução. Coloque também a linha da pressão total em função da fração molar do benzeno na solução.



3. Prepare outro gráfico da pressão total em função da fração molar do benzeno na solução, e sobreponha o gráfico da pressão total em função da fração molar do benzeno *na fase de vapor*. Inclua os pontos para fração molar igual a 0 e igual a 1.



Modelo 1: Diagrama PX



A linha horizontal que passa através do ponto D (C-E) é chamada de linha de amarração; ela liga as composições de líquido e vapor que estão em equilíbrio.

A composição total do sistema no ponto D é x_2. Nesse ponto o sistema é formado por uma fase líquida de composição x_1 e um vapor de composição y_3.

$$x_1 = \frac{n_B^{liq}}{n_{tot}^{liq}} \qquad y_3 = \frac{n_B^{vap}}{n_{tot}^{vap}}$$

onde $n_B^{líq}$ = mols de B na fase líquida e n_B^{vap} = mols de B na fase de vapor, e n_{tot} é a quantidade total de mols.

Questões para pensar criticamente

4. a) Baseado na informação dada no Modelo 1, explique como se obtém a seguinte relação:

$$x_2 = \frac{n_B^{liq} + n_B^{vap}}{n_{tot}^{liq} + n_{tot}^{vap}} \qquad (1)$$

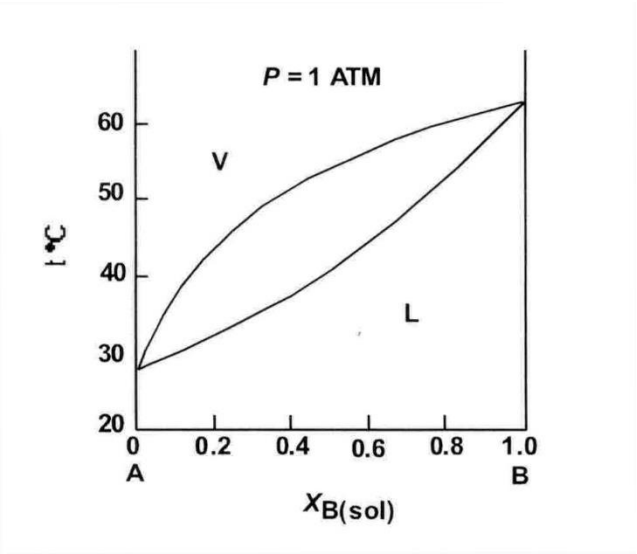
b) Pode ser mostrado que

$$\frac{n_{tot}^{liq}}{n_{tot}^{vap}} = \frac{y_3 - x_2}{x_2 - x_1} = \frac{DE}{DC} \qquad (2)$$

Essa relação é chamada de <u>regra da alavanca</u>, e tem uma interpretação importante. Qual é ela?

5. Estime, a razão entre a quantidade de líquido e a de vapor no ponto D.

Modelo 2: Um Gráfico da Temperatura de Ebulição em Função da Composição da Solução para uma Mistura Ideal de A e B.



Questões para pensar criticamente

6. O que é diferente nesse diagrama de fases com relação àquela discutida feita no item (3)?

7. Complete os seguintes dados:

Ponto de Ebulição do A Puro =

Ponto de Ebulição do B Puro =

x_B	y_B	T_B / ºC
0,2		
0,4		
0,6		
0,8		

8. É possível, a partir de uma solução de A e B, 50 % molar de A, separar a mistura em A e B puros? Explique. Use o diagrama do Modelo 2 para mostrar.

Exercícios recomendados - lista

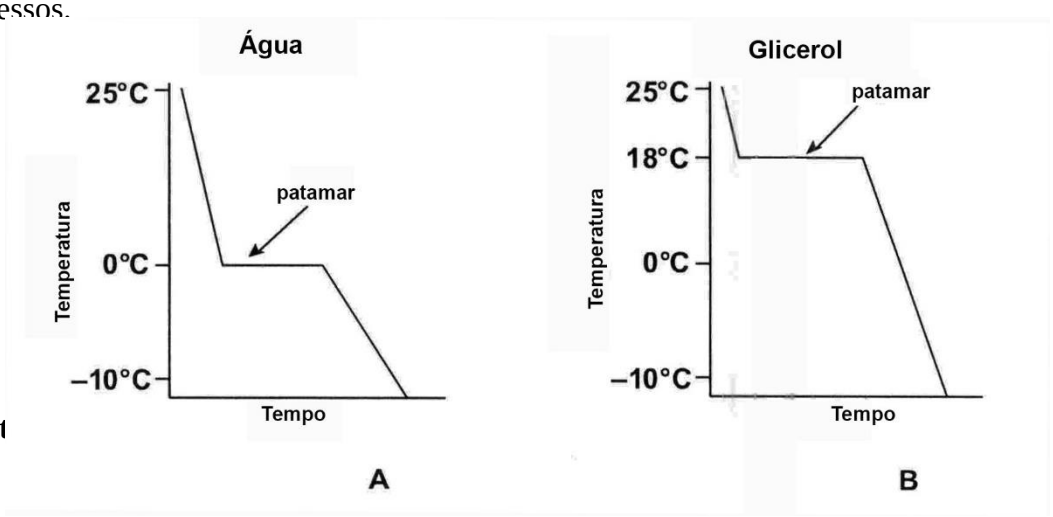
Q50.

Equilíbrio Sólido-Líquido

Atividade T15

Modelo 1: Curvas de Resfriamento

Calor é removido a uma velocidade constante de amostras de H_2O e de glicerol a 1 bar de pressão. A figura abaixo mostra o gráfico da temperatura em função do tempo para esses processos.



Quest

1. Descreva em palavras como a temperatura varia com o tempo à medida que água é resfriada desde a temperatura ambiente até -10 ºC, a 1 bar.

2. a) Para a água entre a temperatura ambiente e 0 ºC, que fator(es) determina(m) a inclinação da reta temperatura/tempo?

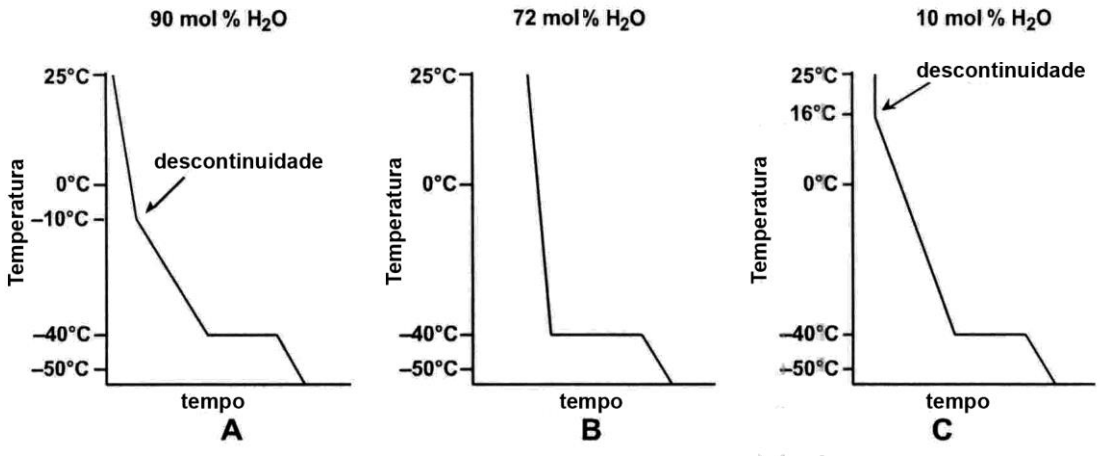
   b) Por que há um patamar na temperatura de 0 ºC e 1 bar?

3. a) Para o glicerol, entre 18 ºC e -10 ºC, que fator(es) determina(m) a inclinação da reta temperatura/tempo?

b) Por que há um patamar na temperatura de 18 ºC e 1 bar?

Modelo 2: Curvas de Resfriamento para Misturas

Para cada mistura de glicerol e água as seguintes curvas temperatura/tempo foram obtidas, a p = 1 bar. Para uma porcentagem molar de 90 % em água, algum sólido surgiu a -10 ºC e para 10 % em mol de H_2O, o primeiro sólido a apareceu a 16 ºC.



Questões para pensar criticamente

4. Descreva o que ocorre com o glicerol quando ele é resfriado desde a temperatura ambiente até T < -10 ºC, a 1 bar?

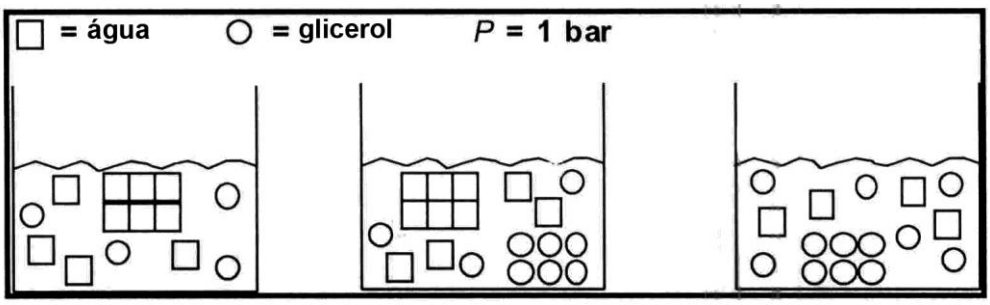
5. Somente duas variáveis intensivas são necessárias para descrever completamente o estado da água pura ou do glicerol puro a temperaturas acima de 18 ºC. Quais são elas? Se a pressão é fixa a 1 bar, quantas variáveis intensivas são necessárias?

Questões para pensar criticamente

6. Qual a razão do surgimento de descontinuidades nessas curvas de resfriamento?

7. O que ocorre no patamar a -40 ºC?

8. Para cada um dos diagrama abaixo, faça a correspondência entre o diagrama e as seguintes composições: (a) 90% em mol de H_2O; - 10 ºC; (b) 72% em mol de H_2O, -40 ºC; (c) 10% em mol de H_2O, 16 ºC:



Obs.: É claro que os diagrama não mostram as razões reais entre moléculas de água e de glicerol.

Informação

Para o equilíbrio sólido/líquido tais como os do item (8), podem ser considerados as fases sólida, líquida e gasosa. Contudo, geralmente, se a pressão externa for maior que a pressão de vapor, despreza-se a fase de vapor. Portanto, no diagrama acima, considera-se que há somente duas fases presentes.

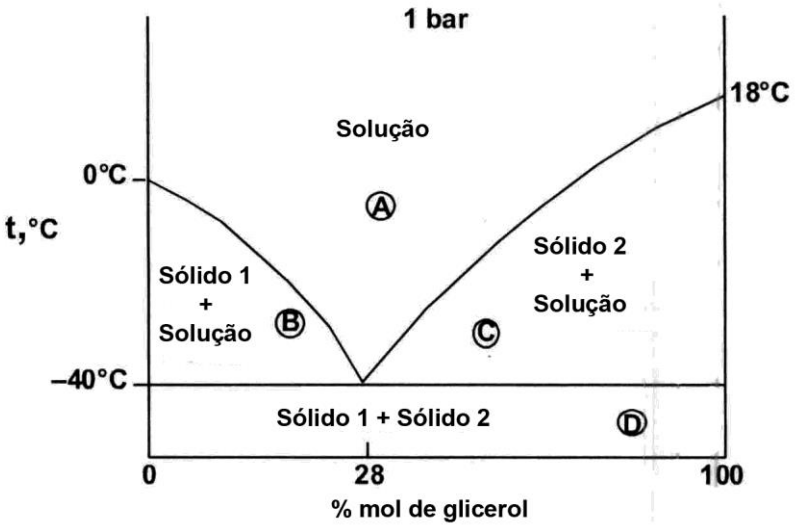
Questões para pensar criticamente

9. Quantas variáveis intensivas não necessáras para completamente especificar o estado de cada uma das misturas acima, item (8), a 25 ºC? Quais são elas? Se a pressão estiver fixa, quantas variáveis intensivas serão necessárias? Quais são elas?

10. Determine o número de graus de liberdade de cada um dos sistemas acima, item (8).

Modelo 3: Diagrama de Fases para o Sistema Glicerol/Água.

O diagrama abaixo, para o sistema glicerol/água, é um exemplo de um diagrama eutético simples.



O ponto de congelamento mais baixo é chamado de ponto eutético.

Questões para pensar criticamente.

11. Use o diagrama de fases para o sistema glicerol/água para esquematizar as curvas de resfriamento da misturas contendo 80, 72 e 25 % em mol de água.

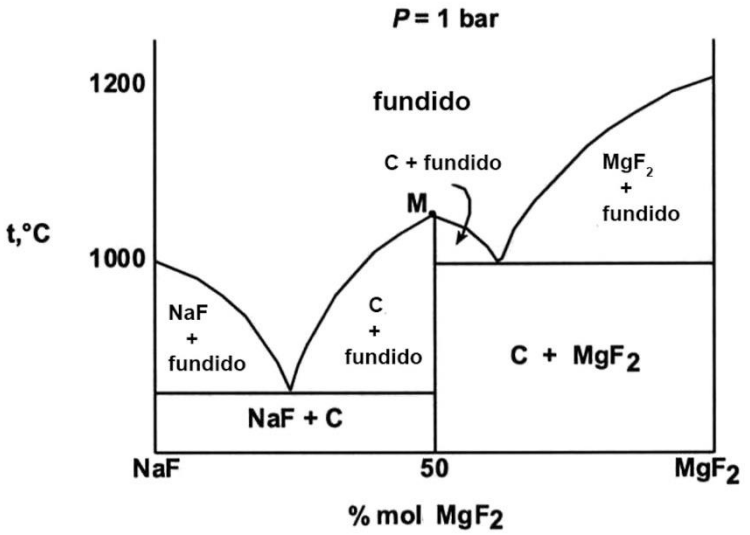
12. Como se pode obter experimentalmente um diagrama de fases sólido/líquido?

13. Identifique os sólidos 1 e 2.

14. Identifique as fases presentes nos pontos A, B, C e D.

15. Dê os graus de liberdade nos pontos A, B, C e D.

Modelo 4: Diagrama de Fases com Formação de Composto.



O ponto M é chamado de ponto de fusão congruente. Se um sólido desse sistema contendo 50 % em mol de NaF for aquecido, ele se funde num líquido de composição idêntica. Um líquido que tenha a composição M não apresenta um patamar eutético e, portanto, se comporta como uma substância pura.

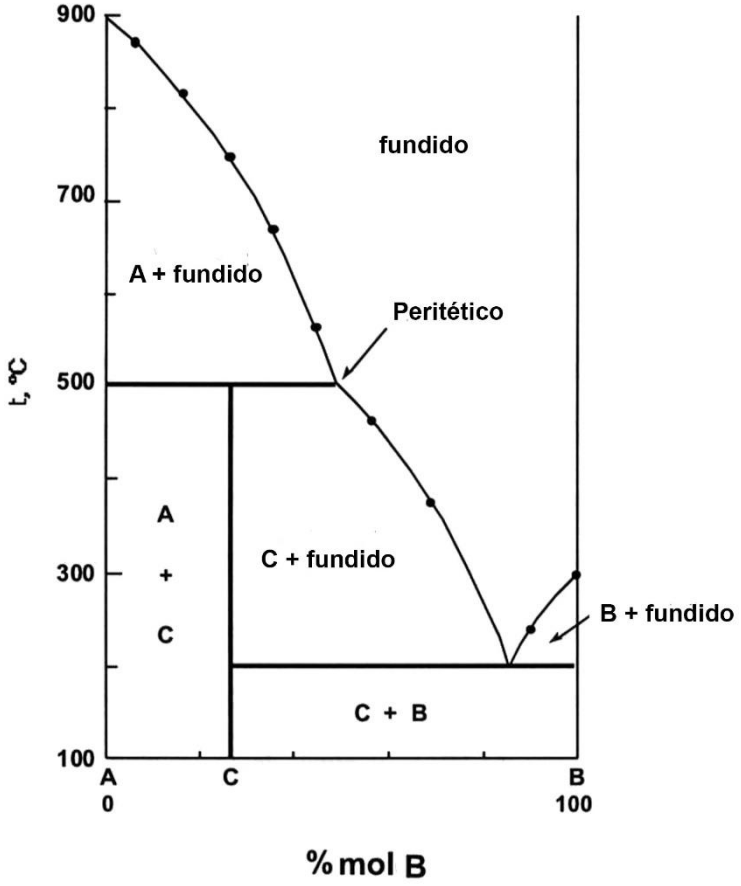
Questões para pensar criticamente.

16. Qual é fórmula do composto, C, formado?

17. Esquematize as curvas de resfriamento para as seguintes composições em % em mol de MgF_2: 90, 50, 40 e 10 5. Identifique as fases presentes em cada segmento e descontinuidades.

Modelo 5: Pontos de Fusão Incongruentes.

Quando um composto é formado que sofre decomposição com a formação de uma outra fase sólida numa temperatura abaixo do ponto de fusão congruente do composto, o diagrama de fases toma uma outra forma. Um ponto invariante descrevendo uma descontinuidade que não é um ponto de máximo ou de mínimo é chamado de peritético.



Questões para pensar criticamente

18. Qual é a fórmula do composto C formado?

19. Há um ponto eutético no diagrama? Se positivo, ele surge para qual composição?

20. Esquematize as curvas de resfriamento para uma mistura 40 % B e 10 % B.

Exercícios recomendados - lista

Q48.

Equilíbrio Químico

Atividade T16

Para focalizar: A energia de um sistema muda com a sua composição? É possível alterar a composição de um sistema sem alterar sua energia total?

Questões para pensar criticamente

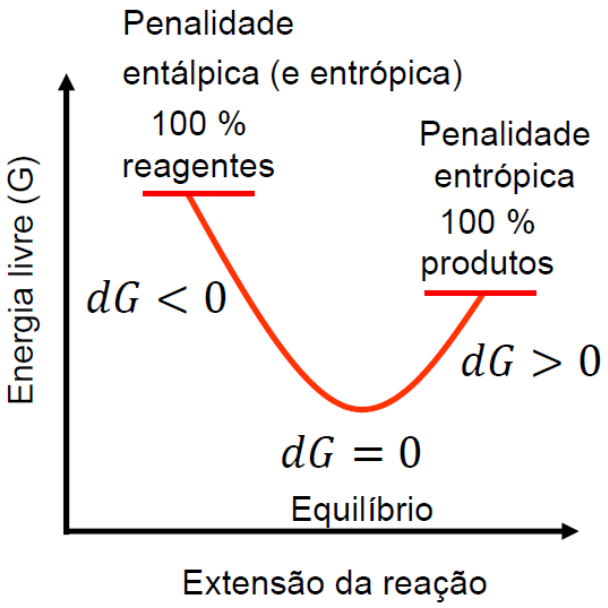
1. Escreva a derivada total para G em função de T, P, V e n_J considerando j componentes presentes

2. Escreva a derivada total para A em função de T, P, V e n_J considerando j componentes presentes

3. Escreva a derivada total para um sistema binário a pressão e temperatura constante, já considerando os termos relevantes para essas condições de contorno.

Informação

Para um sistema de dois componentes A e B, sendo A reagente e B produto, a energia do sistema pode ser representada para curva ao lado. Nessa curva percebemos que se só existir o componente A a energia livre de Gibbs será muito alta, assim como se somente existir o componente B. Ao proceder com a reação, o equilíbrio é atingido quando a curva se encontra no seu mínimo de energia.



4. Explique por que a energia livre de Gibbs é utilizada para modelar esse sistema?

5. Escreva a reação representada pelo diagrama e discuta se ela é endergônica ou exergônica.

6. O que significa a penalidade entálpica e penalidade entrópica?

7. Escreva uma equação que descreva a mudança de energia do sistema com a composição em termos de dn_A e dn_B. Compare com a questão 3.

8. Escreva a equação para o potencial químico de um gás ideal. Como isso se relaciona com a energia livre de Gibbs?

9. Qual a origem matemática do potencial químico padrão? Obtenha a resposta integrando a expressão da derivada total de G.

10. Utilizando a definição de equilíbrio e as respostas das questões 7 e 8, obtenha uma relação entre os potenciais químicos de A e B.

Informação

Em uma reação química, as espécies não são livres para aumentarem ou reduzirem sua concentração, mas de fato variam seguindo a estequiometria da reação. É possível escrever dnA e dnB em relação à uma variável genérica que mostre a extensão da reação. Chamamos esta variável de extensão de reação (ξ).

11. Considerando a reação A = B, escreva a relação entre dn_A e dn_B.

12. Escreva dn_A e dn_B em função de $d\xi$.

13. Escreva a resposta da questão 10 utilizando o conceito de extensão de reação e obtenha a expressão para a constante de equilíbrio termodinâmico Kp

Informação

A constante de equilíbrio relaciona as concentrações de reagentes e produtos com o ponto no qual a energia livre de Gibbs é minimizada. Nessa dedução, consideramos que o sistema é composto por gases ideais.

14. Caso os gases não fossem considerados ideais, a resposta da questão 9 continuaria a mesma? Porque?

15. Obtenha a expressão para a constante de equilíbrio termodinâmico usando a expressão de potencial químico para um sistema não ideal abaixo, lembrando que $a_i = \gamma_i m_i$ (alguns livros a notação b_i é utilizada).

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \qquad (1)$$

Informação

Conforme visto na atividade anterior, a constante de equilíbrio se relaciona com a energia livre de Gibbs padrão segundo a expressão:

$$lnK = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (1)$$

16. Esboce um gráfico de K por temperatura, considerando que a energia livre de Gibbs é constante no intervalo de temperatura avaliado.

17. Escreva uma relação entre lnK e a variação da entropia e entalpia para um determinado equilíbrio.

Considere o equilíbrio abaixo e os valores para K em função da temperatura da tabela

$$\mathbf{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathbf{OH^-}(aq) + \mathbf{H^+}(aq).$$

T / K	0	298	313	333
K_W / 10^{-15}	1,15	10	29,5	95,5

18. Faça um esboço de lnK por 1/T, ajuste uma linha reta aos dados e discuta o significado do coeficiente angular e linear.

19. Derive a equação 1 em relação a temperatura e obtenha uma relação para lnK/dT em função da entalpia de reação:

$$\frac{dlnK}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \qquad (2)$$

20. Integre a equação 2 entre temperaturas T_1 e T_2. Considere que T_1 e T_2 são próximas.

21. Considerando $\Delta C_{Pi}{}^{0} = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$, obtenha um expressão para o $\ln K(T_2)$ em função de $\ln K(T_1)$ e as constantes Δa, Δb e Δc.

22. Utilizando a definição de equilíbrio e as respostas das questões 7 e 8, obtenha uma relação entre os potenciais químicos de A e B.

Exercícios recomendados - lista

Q59, 67 e 68.