

Lista 4 - Gabarito

5.86) A energia livre de Gibbs da mistura é dada por:

$$\Delta G_{\text{mist}} = nRT (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

O nº de mols de Ar = Ne :

$$n_{\text{Ar}} = n_{\text{Ne}} \quad \chi_{\text{Ar}} = \chi_{\text{Ne}} = 0,5$$

O nº de mols total é $n_T = n_{\text{Ar}} + n_{\text{Ne}}$

Considerando gás ideal (Ar e Ne)

$$PV = nRT$$

$$n_T = \frac{PV}{RT}$$

Assim: $\chi_A = \frac{1}{2} \quad \chi_B = \frac{1}{2}$

$$\Delta G_{\text{mist}} = PV (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) = PV \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right)$$

$$\Delta G_{\text{mist}} = -(100 \cdot 10^3 \text{ KPa}) \cdot (250 \text{ cm}^3) \cdot \left(\frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3} \right) \cdot \ln 2$$

$$\Delta G_{\text{mist}} = -17,3 \text{ Pa m}^3 = -17,3 \text{ Joules}$$

$$\Delta S_{\text{mist}} = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) = \frac{-\Delta G_{\text{mist}}}{T} = \frac{17,3}{273} = 6,34 \cdot 10^{-2} \text{ J/K}$$

5.10b) A entropia da mistura, considerando soluções ideais é:

$$\Delta S_{\text{mist}} = -nR(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

$$\chi_B = 1 - \chi_A \quad \chi_A + \chi_B = 1 \rightarrow 100\%$$

$$\Delta S_{\text{mist}} = -nR(\chi_A \ln \chi_A + (1 - \chi_A) \ln(1 - \chi_A))$$

↑ S em função de uma única variável (χ_A)

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \quad \text{pois} \quad \int \frac{1}{x} = \ln x, \text{ assim}$$

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x}$$

$$\frac{d}{dx} (\Delta S_{\text{mist}}) = -nR(\ln \chi_A + 1 - \ln(1 - \chi_A) - 1)$$

Regra do produto da derivada

Assim:

$$\frac{d \Delta S}{dx} = -nR \frac{\ln \chi_A}{1 - \chi_A} = -nR \frac{\ln \frac{1}{2}}{1 - \frac{1}{2}} = -nR \frac{\ln 0,5}{0,5}$$

$$\frac{d \Delta S}{dx} = -nR \ln 1 = 0$$

Máxima entropia:

$$\frac{n_B}{n_E} = 1 = \frac{m_B/m_B}{m_E/m_E} \cdot \frac{m_E}{m_B} = \frac{m_E}{m_B} = \frac{106,169}{78,115} = 1,3591$$

$$\frac{m_B}{m_E} = 0,7358$$

5.116) Utilizando a lei de Henry (soluto): $\rightarrow B$

$$P_B = \gamma_B \cdot K_B \quad A = \text{solvente} = H_2O$$

↳ etc

aproximando γ_B com b (molalidade).

$$b_B = P_B / K \quad \gamma_B = 0,78$$

A pressão parcial do soluto B é $P_B = \gamma_B \cdot P_{\text{total}}$

K_B do N_2 é tabelado: $1,56 \cdot 10^5 \text{ KPa} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ ↓
atmof.

Assim: \rightarrow molalidade de B

$$b_{B(N_2)} = \frac{0,78 \cdot 101,3 \text{ KPa}}{1,56 \cdot 10^5} = 0,51 \cdot 10^{-3} \text{ mol/Kg}$$

Para o O_2 como soluto: $K_B = 7,92 \cdot 10^4$

$$K_{B O_2} = 0,21$$

$$b_{(O_2)} = \frac{0,21 \cdot 101,3}{7,92 \cdot 10^4} = 0,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol/Kg}$$

5.126)

Lei de Henry :

 K_B é tabelado p/CO₂
 $K_B = 3,01 \cdot 10^3$

$$P_B = \chi_B \cdot K_B$$

$$P_B \stackrel{h}{=} b_B \cdot K_B \quad \rightarrow \text{2 atm}$$

$$b_B = \frac{P_B}{K} = \frac{(2 \cdot 10^5)}{3,01 \cdot 10^3} \approx 0,067 \text{ mol/kg}$$

5.156) Lembrem-se que A = solvente (H₂O)
B = solute

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_A^*} \right)$$

$$\frac{P_A}{P_A^*} = \chi_A \text{ (Raoult)}$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln(\chi_A) \rightarrow \text{para soluções reais } a_j = \chi_j \gamma_j$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln(a_j) = \mu_A^* + RT \ln(\chi_j \gamma_j) \quad \text{atividade de } j$$

$$\chi_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \Rightarrow n_A = \frac{m(A) d_A}{MMA} = \frac{0,920}{0,01802} = 51,05 \text{ mol}$$

$$n_B = \frac{0,122}{0,241} = 0,506 \text{ mol}$$

$$\chi_A = \frac{51,05}{(51,05 + 0,506)} = 0,990 \quad a_j = \frac{P_A}{P_A^*} = \frac{0,02239}{0,02308}$$

$$a_j = 0,9701$$

$$\text{Assim: } a_j = \chi_j \cdot \gamma_j \Rightarrow \gamma_j = \frac{a_j}{\chi_j} \Rightarrow \gamma_A = \frac{0,9701}{0,990} = 0,980$$

5.16b) Como $x_{\text{benzeno}} = 0,30$, $x_{\text{tolueno}} = 0,70$

Como $x_{\text{benzeno}} < x_{\text{tolueno}}$, $\gamma_{\text{benzeno}} = \gamma_B$ (soluto)

↳ soluto (Benzeno)

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln(\gamma_B) \quad \text{solução ideal p/ líquidos}$$

$$RT \ln \gamma_B = (8,314) (353,3) (\ln 0,30) = -3536 \text{ J/mol}$$

$$\text{Como } a_j = \frac{P_{Bj}}{P_{Bj}^*} \quad P_B = a_B \cdot P_B^* = \gamma_B \gamma_B P_B^*$$

$$\text{Assim: } \mu_B = (\mu_B^* - 3536)$$

↳ quantidade no qual o potencial puro de B vai abaxar devido à mistura!

Caso $\gamma_{\text{benzeno}} = 0,93$

$$P_B = 0,93 \cdot 0,30 \cdot (1) = 0,27 \text{ atm}$$

$$P_B = 0,93 \cdot 0,30 \cdot (101325) = 28269,675 \text{ Pasca}$$

5.17) $y_A =$ fração molar do estado líq.

$y_A =$ fração molar do estado ~~gas~~ gas.

$$y_A = \frac{P_A}{P_A + P_B} = \frac{P_A}{101,3 \text{ kPa}} = 0,314$$

$$P_A = (101,3) \cdot (0,314) = 31,8 \text{ kPa}$$

$$P_B = (P_{\text{total}} - P_A) = (101,3 \text{ kPa} - 31,8 \text{ kPa}) = 69,5 \text{ kPa}$$

Dessa modo:

atividades a_j : (unidades em K^o)

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{31,8 \text{ kPa}}{73 \text{ kPa}} = 0,436$$

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{69,5}{72,1} = 0,755$$

coef. de atividades:

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0,436}{0,220} = 1,98$$

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0,755}{0,780} = 0,968$$

Problema teórico 5.19)

Provar por Gibbs-Duhem que:

$$V_B = V_B^* - \int_{V_A^*}^{V_A} \frac{x_A}{1-x_A} dV_A$$

Gibbs-Duhem

$$\sum_j n_j \cdot d\mu_j = 0$$

num sistema Binário:

$$d n_A \cdot n_A = - d n_B \cdot n_B$$

$$d n_B = \frac{-n_A}{n_B} \cdot d n_A$$

De forma semelhante p/ Vol. molar:

$$d V_B = - \frac{n_A}{n_B} d V_A$$

fazendo \int da equação acima:
 \rightarrow depois da mistura

$$\int_{V_B^*}^{V_B} d V_B = - \int_{V_A^*}^{V_A} \frac{n_A}{n_B} d V_A \quad \int dV = V$$

\downarrow
 puro

$$N_B \left| \begin{array}{l} V_B \\ V_B^* \end{array} \right. = - \int_{V_A^*}^{V_A} \frac{n_A \cdot x_A}{n_T \cdot (1-x_A)} \cdot d V_A$$

$$V_B - V_B^* = - \int_{V_A^*}^{V_A} \frac{x_A}{1-x_A} d V_A$$

$$V_B = V_B^* - \int_{V_A^*}^{V_A} \frac{x_A}{1-x_A} d V_A$$

Eq. Químicas:

7.2 b)



Fim(eq)	$n(1-\alpha)$	$2\alpha n$
	$n - n\alpha$	

Y_j	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{2\alpha}{1+\alpha}$
-------	-----------------------------	----------------------------

Pressão Parcial	$\frac{(1-\alpha)P_T}{1+\alpha}$	$\frac{2\alpha P}{1+\alpha}$
-----------------	----------------------------------	------------------------------

gases perfeitos $a_j = \frac{p_j}{p_j^\ominus}$

$$K = \frac{(P_{\text{Br}}/p^\ominus)^2}{(P_{\text{Br}_2}/p^\ominus)^1} = \frac{4\alpha^2 p}{(1-\alpha^2)p} = \frac{4\alpha}{1-\alpha}$$

a) $K = 4(0,24)^2 / (1 - 0,24^2) \approx 0,24$

b) $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K = -8,314 \cdot 1600 \cdot \ln(0,2455)$

$\Delta_r G^\ominus = 19 \text{ kJ/mol}$

→ 112 kJ/mol

c) $\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

\downarrow
2273

\downarrow
1600

2273 Kelvin

$$\ln K_2 = \ln(0,2445) - \left(\frac{112 \cdot 10^3}{8,314} \right) \cdot (-1,851 \cdot 10^{-4})^{27}$$

$$\ln K_2 = 1,084$$

$$K_2 = e^{1,084} = 2,96$$

7.6b) A partir de $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$

passa-se $\Delta_r G^\ominus / -RT = \ln K$

Derivando $\ln K$ por $1/T$ $\ln K = f(1/T)$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$

Se $\ln K$ é um polinômio de $1/T$, $-\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$ é igual

à derivada desse polinômio em $1/T$.

$$\ln K = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^3} \quad \begin{array}{l} C/A = -2,04 \\ B = -1176 \\ C = 2,1 \cdot 10^7 \end{array}$$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} = \frac{\partial}{\partial (1/T)} \left(-2,04 - 1176/T + (2,1 \cdot 10^7 / T^3) \right)$$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} = -1176 + (2,1 \cdot 10^7) \cdot (3) \cdot \left(\frac{1}{T} \right)^4$$

como $T = 450K$

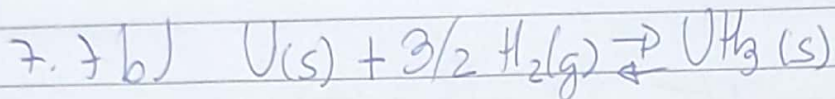
$$-\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} = -865 \text{ Kelvin, Assim: } \Delta_r H^\ominus = 865 \cdot 8,314 = 7,191 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K = -8,314 \cdot 450 \cdot K$$

$$\Delta_r G^\ominus = 16,55 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Como } \Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

$$\Delta_r S^\ominus = \frac{\Delta_r H^\ominus - \Delta_r G^\ominus}{T} = \frac{7,191 - 16,55}{450} \approx 21 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$



$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

$$\ln K = \ln \prod a_j^{\pm \nu_j}$$

considerando gás perfeito $a_j = \frac{p_j}{p_j^\ominus}$

$\ln K = \ln \left(\frac{p_j}{p_j^\ominus} \right)$ como U(s) e UH₃(s) são sólidos
 $a_j = 1$, assim só conta
 a_j do H₂(g)

$$\ln K = \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}^\ominus} \right)^{-3/2} = -\frac{3}{2} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}^\ominus} \right)$$

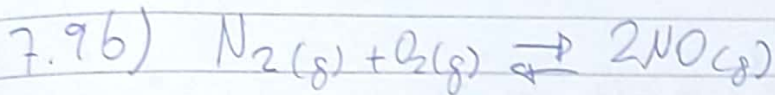
regra dos ln

Assim;

$$\Delta G^\ominus = -\left(\frac{3}{2}\right) R T \ln\left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2}^\ominus}\right)$$

$$\Delta G^\ominus = \frac{3}{2} \cdot 8,314 \cdot (500) \cdot \ln\left(\frac{139}{1 \cdot 10^5}\right)$$

$$\Delta G^\ominus = -41 \text{ kJ/mol}$$



$$K(2300K) = 1,67 \cdot 10^{-3}$$

$$n_{N_2} = \frac{5}{28} \approx 0,238 \text{ mol} \quad n_{O_2} = \frac{2}{32} = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

	N_2	O_2	NO	Total
	↓	↓	↓	↓
Início	0,238	0,0625	0	0,300
Reação (ξ)	$-\xi$	$-\xi$	$+2\xi$	0
Fim (equi)	$0,238 - \xi$	$0,0625 - \xi$	2ξ	0,300
V_j	$\frac{0,238 - \xi}{0,300}$	$\frac{0,0625 - \xi}{0,300}$	$\frac{2\xi}{0,300}$	↓ (100%)

$$K = \frac{\prod a_j^{\nu_j}}{a_{\text{reagentes}}^{\nu_j}} = \frac{[2z/0,300]^2}{(0,2380-z)^4 (0,0625-z)^4} = 1,69 \cdot 10^{-3}$$

↑ produtos
↓ reagentes

$$K = \frac{4z^2}{(0,2380-z)^4 (0,0625-z)^4} = 1,69 \cdot 10^{-3}$$

$$4z^2 = 1,69 \cdot 10^{-3} [(0,2380-z)^4 (0,0625-z)^4]$$

fazendo álgebra:

$$4z^2 + 5,078 \cdot 10^{-4} z - 2,514 \cdot 10^{-5} = 0 \quad \text{eq. de 2º grau}$$

$$z \approx 2,44 \cdot 10^{-3}$$

$$\gamma_{\text{NO}} = \frac{2z}{0,300} = \frac{2(2,44 \cdot 10^{-3})}{0,300} = 1,6 \cdot 10^{-2}$$