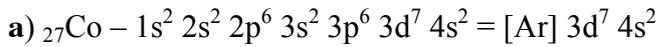


RESPOSTAS

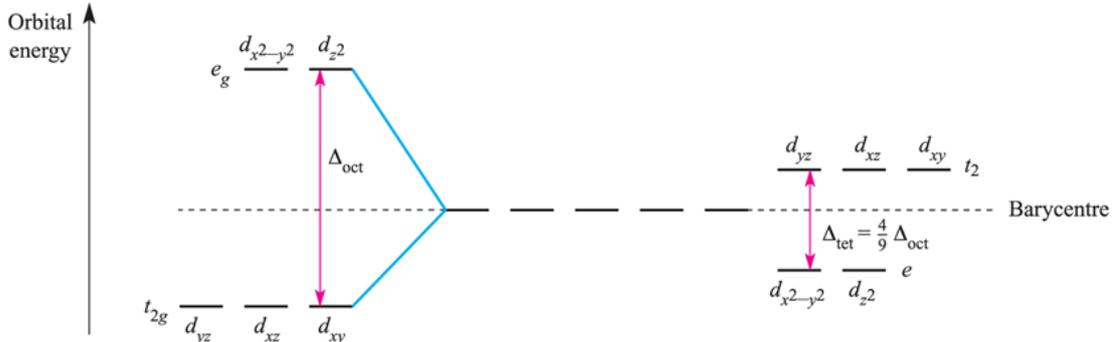
PROBLEMA 1:



No complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, a água é um ligante neutro. Portanto, o estado de oxidação do metal será igual a própria carga do íon, Co^{2+} , e sua configuração será d^7 . Íon hexaquocobalto (II).

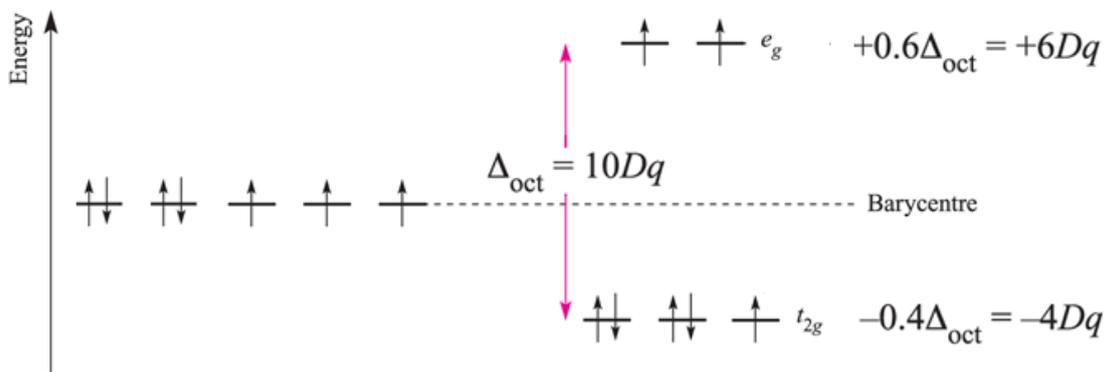
No complexo $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, o cloro é um ligante iônico, Cl^- . Portanto, o estado de oxidação do metal será $x + 4(-1) = -2$, logo, $x = 2$, Co^{2+} , e sua configuração também será d^7 . Íon tetraclorocobaltato (II).

- b) O desdobramento dos orbitais d de um íon metálico em um campo cristalino octaédrico é bem maior que o desdobramento desse mesmo íon em um campo tetraédrico (vide figura abaixo). Assim, mais energia será necessária para promover as transições eletrônicas do campo cristalino octaédrico.



Como a cor azul do complexo tetraédrico $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ corresponde a absorção da luz na região do vermelho no espectro visível, região de menor energia, e a cor vermelha (rosa pálida) do complexo octaédrico $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ corresponde a absorção da cor na região azul do espectro, região de maior energia, pode-se explicar que a diferença de coloração se dá por conta dos desdobramentos dos orbitais d do íon Co^{2+} nos complexos tetraédrico e octaédrico.

c) Como $EP > \Delta_o$, ($19000 \text{ cm}^{-1} > 13000 \text{ cm}^{-1}$) então o complexo será de spin alto.



$$EECC = (x \cdot 0,6 - y \cdot 0,4)\Delta_0 \quad \text{ou} \quad EECC = \left(x \frac{3}{5} - y \frac{2}{5}\right)\Delta_0$$

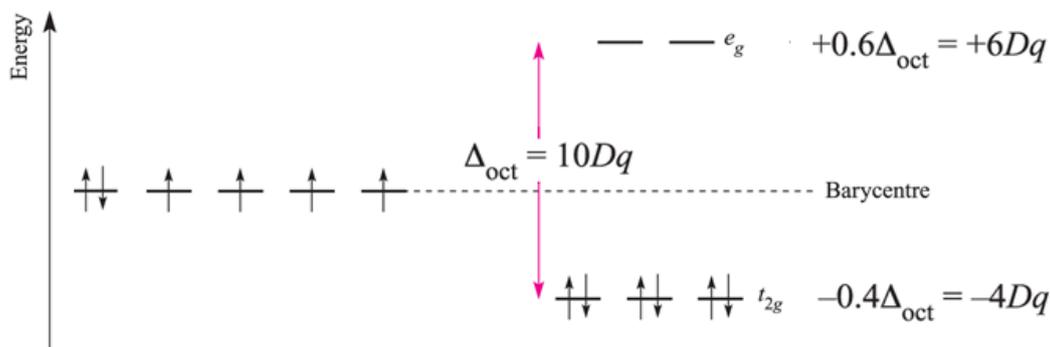
onde x e y são os elétrons que estão distribuídos nos orbitais e_g e t_{2g} , respectivamente.

$$EECC = (x \cdot 0,6 - y \cdot 0,4)\Delta_0$$

$$EECC = (2 \cdot 0,6 - 5 \cdot 0,4) \cdot (13000/83)$$

$$EECC = -125,30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d) Inicialmente, relaciona-se a energia da radiação absorvida em 310 nm com o valor de Δ_o necessário para prover uma transição eletrônica $e_g \leftarrow t_{2g}$. O número de onda ($\bar{\nu}$) associado com o comprimento de onda 310 nm é $\bar{\nu} = 32258 \text{ cm}^{-1}$. Logo, $\Delta_o = 32258 \text{ cm}^{-1}$. Como $EP < \Delta_o$, ($21000 \text{ cm}^{-1} < 32258 \text{ cm}^{-1}$), então o complexo será de spin baixo.



$$EECC = (x \cdot 0,6 - y \cdot 0,4)\Delta_0 + 2EP \quad \text{ou} \quad EECC = \left(x \frac{3}{5} - y \frac{2}{5}\right)\Delta_0 + 2EP$$

onde x e y são os elétrons que estão distribuídos nos orbitais e_g e t_{2g} , respectivamente.

$$EECC = (x \cdot 0,6 - y \cdot 0,4)\Delta_0 + 2EP$$

$$EECC = (0 \cdot 0,6 - 6 \cdot 0,4) \cdot \left(\frac{32285}{83}\right) + 2 \cdot \left(\frac{21000}{83}\right)$$

$$EECC = -427,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- e) Medidas do momento magnético podem fornecer informação sobre as estruturas adotadas pelos complexos metálicos e são usadas para determinar o número de elétrons desemparelhados em um complexo. Cada elétron têm um momento magnético associado a dois momentos angulares, momento angular de spin do elétron e o momento angular orbital. Para muitos complexos de íons metálicos da primeiro período do bloco d pode-se ignorar a componente momento angular orbital de forma que o momento magnético pode ser calculado conhecendo-se o número quântico de spin total e usando as equações fornecidas abaixo:

$$S = n * (1/2) \text{ e } \mu = 2\sqrt{S(S + 1)} \text{ ou } \mu = \sqrt{n(n + 2)}$$

No caso do complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, caracterizado acima como um complexo de spin alto, o íon Co^{2+} apresenta configuração eletrônica $t_{2g}^5 e_g^2$. Essa configuração indica a existência de 3 elétrons desemparelhados. Assim, usando a fórmula que envolve somente o spin, tem-se:

$$S = 3 * (1/2) \text{ e } \mu = 2\sqrt{(3/2)((3/2) + 1)} = 3,87 \text{ MB}$$

No caso do complexo $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3+}$ caracterizado acima como um complexo de spin baixo, o íon Co^{3+} apresenta configuração eletrônica $t_{2g}^6 e_g^0$. Essa configuração indica a inexistência de elétrons desemparelhados. Assim, usando a fórmula que envolve somente o spin, tem-se:

$$S = 0 * (1/2) \text{ e } \mu = 2\sqrt{(0(0 + 1))} = 0 \text{ MB}$$

Na presença de um campo magnético a amostra do complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, será atraída pelo campo externo, pois trata-se de um composto paramagnético, enquanto que a amostra do complexo $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3+}$ será repelida pelo campo externo, por se tratar de um composto diamagnético.

PROBLEMA 2:

a) As duas semi-reações são:



O potencial de eletrodo para o eletrodo da direita é:

$$\begin{aligned} E_{\text{direita}} &= 0,771 - 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ &= 0,771 - 0,0592 \log \frac{0,0100}{0,0250} = 0,771 - (-0,0236) \\ &= 0,7946 \text{ V} \end{aligned}$$

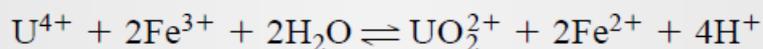
O potencial de eletrodo para o eletrodo da esquerda é:

$$\begin{aligned} E_{\text{esquerda}} &= 0,334 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{U}^{4+}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^{+}]^4} \\ &= 0,334 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,200}{(0,0150)(0,0300)^4} \\ &= 0,334 - 0,2136 = 0,1204 \text{ V} \end{aligned}$$

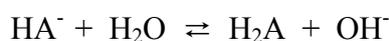
O potencial da célula pode ser obtido como:

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = 0,7946 - 0,2136 = 0,674 \text{ V}$$

O sinal positivo significa que a reação espontânea é a oxidação do U^{4+} do lado esquerdo e a redução do Fe^{3+} do lado direito, ou:



b) O pH dessa solução é determinado por dois equilíbrios estabelecidos entre HA^{-} e a água:



Uma solução de NaHA será ácida ou básica dependendo da grandeza relativa das constantes de equilíbrio para esses processos:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]}$$

A equação do balanço de massa pode ser descrita como:

$$C_{\text{NaHA}} = [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}] + [\text{A}^{2-}] \quad (1)$$

A equação do balanço de carga pode ser descrita como:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (2)$$

Uma vez que a concentração de íons sódio é igual à concentração molar analítica do sal, a equação do balanço de carga pode ser reescrita como:

$$C_{\text{NaHA}} + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

Além dos equilíbrios acima citados, devemos considerar a constante do produto iônico da água:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (4)$$

Para simplificarmos os cálculos, podemos subtrair a equação de balanço de massas da equação de balanço de cargas, resultando em:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{HA}^-] \quad (5)$$

Então rearranjamos as expressões das constantes de dissociação dos ácidos H_2A e HA^- para obtermos:

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{K_{a1}} \quad \text{e} \quad [\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Substituindo-se essas expressões e a expressão para K_w na Equação 5, temos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{K_{a1}}$$

Multiplicando por $[\text{H}_3\text{O}^+]^2$ temos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \left(\frac{[\text{HA}^-]}{K_{a1}} + 1 \right) = K_{a2}[\text{HA}^-] + K_w$$

Combinamos as condições para obter:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a2} [\text{HA}^-] + K_w - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{HA}^-]}{K_{a1}}$$

Finalmente, esta equação é rearranjada para:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} [\text{HA}^-] + K_w}{1 + [\text{HA}^-]/K_{a1}}}$$

Podemos ainda considerar que $[\text{HA}]^- \approx C_{\text{NaHA}}$. Sendo assim, a equação anterior pode ser rearranjada para:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} c_{\text{NaHA}} + K_w}{1 + c_{\text{NaHA}}/K_{a1}}}$$

c) Aplicando a equação obtida no item b, temos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a3} \times c_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} + K_w}{1 + c_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} / K_{a2}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{4,5 \times 10^{-13} \times 1,00 \times 10^{-3} + 1,0 \times 10^{-14}}{1 + 1,00 \times 10^{-3} / 4,5 \times 10^{-3}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,9 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log 7,9 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9,10$$

PROBLEMA 3:

a) Dimensões da caixa, M e L.

$$\frac{M}{2} = \sin 60^\circ \times (0,1397 \text{ nm}) = 0,8660 \times (0,1397 \text{ nm}) = 0,12098 \text{ nm}$$

$$M = 2 \times 0,12098 \text{ nm} = \mathbf{0,2420 \text{ nm}}$$

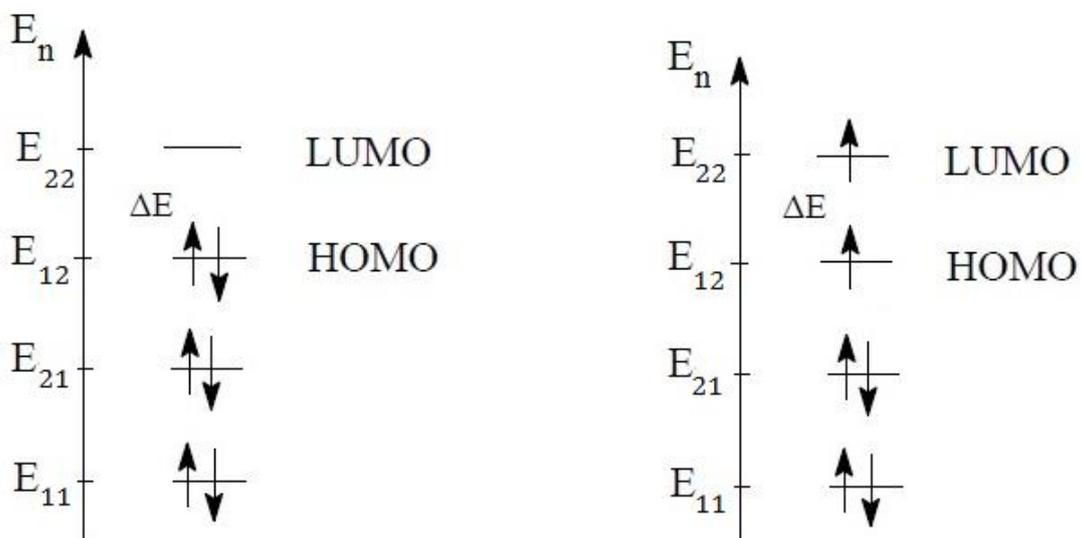
$$\frac{A}{2} = \cos 60^\circ \times (0,1397 \text{ nm}) = 0,5 \times (0,1397 \text{ nm}) = 0,06985 \text{ nm}$$

$$L = 0,06985 + 0,1397 + 0,06985 = \mathbf{0,2794 \text{ nm}}$$

$$M = \mathbf{0,2420 \times 10^{-9} \text{ m}}$$

$$L = \mathbf{0,2794 \times 10^{-9} \text{ m}}$$

(a) Diagrama de níveis de energia, indicando os níveis HOMO e LUMO e a transição HOMO \rightarrow LUMO.



b) Cálculos das energias:

$$\left(\frac{h^2}{2mL^2}\right) = \left[\frac{(6,62608 \times 10^{-34})^2}{2 \times 9,10939 \times 10^{-31} \times (0,2794 \times 10^{-9})^2}\right] = 3,087 \times 10^{-18} \text{J}$$

$$\left(\frac{h^2}{2mM^2}\right) = \left[\frac{(6,62608 \times 10^{-34})^2}{2 \times 9,10939 \times 10^{-31} \times (0,2420 \times 10^{-9})^2}\right] = 4,115 \times 10^{-18} \text{J}$$

$$E_{1,1} = 1^2[3,087 \times 10^{-18} \text{J}] + 1^2[4,115 \times 10^{-18} \text{J}]$$

$$\mathbf{E_{1,1} = 7,202 \times 10^{-18} \text{J}}$$

$$E_{2,1} = 2^2[3,087 \times 10^{-18} \text{J}] + 1^2[4,115 \times 10^{-18} \text{J}]$$

$$\mathbf{E_{2,1} = 1,646 \times 10^{-17} \text{J}}$$

$$E_{1,2} = 1^2[3,087 \times 10^{-18} \text{J}] + 2^2[4,115 \times 10^{-18} \text{J}]$$

$$\mathbf{E_{1,2} = 1,955 \times 10^{-17} \text{J}}$$

$$E_{2,2} = 2^2[3,087 \times 10^{-18} \text{J}] + 2^2[4,115 \times 10^{-18} \text{J}]$$

$$\mathbf{E_{2,2} = 2,881 \times 10^{-17} \text{J}}$$

c) Diferença de energia entre HOMO e LUMO

$$\Delta E = E_{22} - E_{12} = (2,881 - 1,955) \times 10^{-17} \text{J}$$

$$\mathbf{\Delta E = 9,26 \times 10^{-18} \text{J}}$$

d) Frequência da transição HOMO → LUMO.

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{9,26 \times 10^{-18} \text{J}}{6,62608 \times 10^{-34} \text{Js}}$$

$$\mathbf{\nu = 1,398 \times 10^{16} \text{s}^{-1}}$$

e) Comprimento de onda da transição HOMO → LUMO.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2,9979 \times 10^8 \text{ms}^{-1}}{1,398 \times 10^{16} \text{s}^{-1}}$$

$$\lambda = 2,145 \times 10^{-8} \text{m}$$

$$\lambda = 21,45 \text{ nm}$$

PROBLEMA 4:

QUESTÃO:

$$a) \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] \quad (I)$$

p/ $[\text{CH}_3]$

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 [\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3 [\text{CH}_2\text{CHO}] - 2k_4 [\text{CH}_3]^2$$

p/ $[\text{CH}_2\text{CHO}]$

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{CHO}]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3 [\text{CH}_2\text{CHO}]$$

ESTADO ESTACIONÁRIO: $\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = 0$ e $\frac{d[\text{CH}_2\text{CHO}]}{dt} = 0$

$$k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 [\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3 [\text{CH}_2\text{CHO}] - 2k_4 [\text{CH}_3]^2 = 0$$

$$+ k_2 [\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3 [\text{CH}_2\text{CHO}] = 0$$

$$k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_4 [\text{CH}_3]^2 = 0$$

$$[\text{CH}_3] = \left(\frac{k_1}{2k_4} [\text{CH}_3\text{CHO}] \right)^{1/2} \rightarrow \text{SUBSTITUINDO EM (I)}$$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} [\text{CH}_3\text{CHO}] \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]$$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

COMO SE QUERIA
DEMONSTRAR.

b) $E_1 = 320 \text{ kJ/mol}$; $E_2 = 40 \text{ kJ/mol}$; $E_3 = 75 \text{ kJ/mol}$ e $E_4 = 0$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}, \text{ ONDE } \boxed{\text{(I)} \quad k = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2}}$$

USANDO A EQUAÇÃO DE ARRHENIUS EM CADA ETAPA, TEMOS:

$$\boxed{k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ (II)}} \quad \text{ASSIM: } \begin{aligned} k_1 &= A_1 \cdot e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} \\ k_2 &= A_2 \cdot e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} \\ k_4 &= A_4 \cdot e^{-\frac{E_{a4}}{RT}} \end{aligned}$$

SUBSTITUINDO em (I)

$$\Rightarrow k = \left(\frac{A_1 \cdot e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} \cdot \cancel{k_2}}{2 A_4 \cdot e^{-\frac{E_{a4}}{RT}}} \right)^{1/2} \cdot A_2 \cdot e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}$$

$$\Rightarrow k = A_2 \left(\frac{A_1}{2 A_4} \right)^{1/2} \left[e^{-\frac{E_{a1}}{2RT} - \frac{E_{a2}}{RT} + \frac{E_{a4}}{2RT}} \right]$$

$$\Rightarrow k = A \cdot e^{-\frac{(E_{a1} + 2E_{a2} - E_{a4})}{2} \cdot \frac{1}{RT}} \Rightarrow$$

COMPARANDO com (II), TEMOS QUE: $\rightarrow 2 \times 40$

$$\underbrace{E_a}_{\text{GLOBAL}} = \frac{E_{a1} + 2E_{a2} - E_{a4}}{2} = \frac{320 + 80 - 0}{2} \Rightarrow$$

$$\boxed{E_a = 200 \text{ kJ/mol}}$$

c) A ROCHA POSSUI 0,228g DE ^{206}Pb POR 1g DE ^{238}U

NO INÍCIO:

$$n_{\text{U}}^0 = n^{\circ} \text{ DE MOLIS DO } ^{238}\text{U}$$

$$n_{\text{Pb}}^0 = n^{\circ} \text{ DE MOLIS DO } ^{206}\text{Pb}$$

NO FINAL:

$$n_{\text{U}} = n^{\circ} \text{ DE MOLIS DE } ^{238}\text{U}$$

$$n_{\text{Pb}} = n^{\circ} \text{ DE MOL DE } ^{206}\text{Pb}$$

MAS TODO O Pb^{206} VEIO DO DECAIMENTO DO U^{238} , LOGO NÃO HAVIA Pb^{206} NO INÍCIO. ($n_{\text{Pb}}^0 = 0$).

FAZENDO UM BALANÇO DE MOLIS.

$$n_{\text{U}}^0 + n_{\text{Pb}}^0 = n_{\text{U}} + n_{\text{Pb}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{MAS FINAL} \\ n_{\text{U}} = \frac{1\text{g}}{238\text{g/mol}} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{Pb}} = \frac{0,228\text{g}}{206\text{g/mol}} = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{array} \right.$$

$$n_{\text{U}}^0 = 5,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

ASSIM: $n_{\text{U}} = n_{\text{U}}^0 \cdot e^{-k \cdot t}$ (CINÉTICA DE 1ª ORDEM)

$$k = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ ANOS}^{-1} \Rightarrow$$

$$\cancel{4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} \Rightarrow 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 5,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot e^{-1,54 \cdot 10^{-10} \cdot t}$$

$$\Rightarrow 0,79 = e^{-1,54 \cdot 10^{-10} \cdot t} \Rightarrow \ln(0,79) = -1,54 \cdot 10^{-10} \cdot t$$

$$t = 1,52 \cdot 10^9 \text{ ANOS}$$

↳ IDADE DA ROCHA.

d) UMA REAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM OCORRE QUANDO A CINÉTICA DA REAÇÃO É DE SEGUNDA ORDEM COM DOIS REAGENTES (SENDO OBVIAMENTE DE PRIMEIRA ORDEM COM REAÇÕES A CADA UM DELES) E UM DOS REAGENTES SE ENCONTRA EM GRANDE EXCESSO. O CONSUMO DO ~~OUTRO~~ REAGENTE EM GRANDE EXCESSO É PRATICAMENTE DESPREZÍVEL DE MODO QUE A CONCENTRAÇÃO DELE É CONSIDERADA CONSTANTE. LOGO NESTAS CONDIÇÕES A ^{VELOCIDADE DA} REAÇÃO SÓ DEPENDE DA CONCENTRAÇÃO DO OUTRO REAGENTE, CARACTERIZANDO UMA PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM.

PROBLEMA 5:

a) Usando a equação $\Delta G^\circ = -2,3RT \log K_p$, $\log K_p = -\Delta G^\circ / 2,3.RT$

e as expressões das constantes de equilíbrios, e $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 0,00199.\text{kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$$K_p = \frac{P_{Cl}}{P_{Cl_2}^{1/2}}$$

T/K	$\Delta G^\circ(\text{kcal/mol})$	$\log K_p$	K_p	$(1/T) \times 10^4$
100	27,531	-60,15	$7,06 \times 10^{-61}$	100
1000	15,547	-3,39	$4,0010^{-4}$	10
3000	-13,487	0,98	9,61	3,33

b) Para calcular a entalpia no intervalo 100 a 3000 K, traça-se um gráfico $\ln K_p$ vs $1/T$ e calcula-se a inclinação através da relação $\Delta \ln K_p / \Delta(1/T)$ Usando a equação $\Delta G^\circ = -2,3RT \log K_p$, $\log K_p = -\Delta G^\circ / 2,3.RT$

e as expressões das constantes de equilíbrios, e $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 0,00199.\text{kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

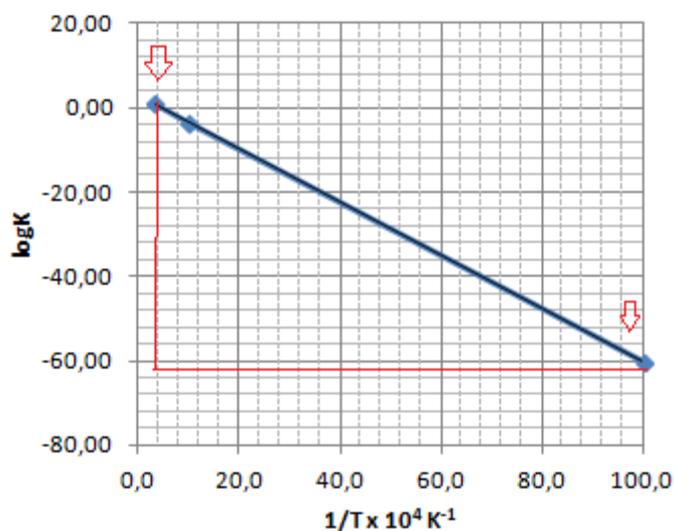
$$K_p = \frac{P_{Cl}}{P_{Cl_2}^{1/2}}$$

T/K	$\Delta G^\circ(\text{kcal/mol})$	$\log K_p$	K_p	$(1/T) \times 10^4$
100	27,531	-60,15	$7,06 \times 10^{-61}$	100
1000	15,547	-3,39	$4,0010^{-4}$	10
3000	-13,487	0,98	9,61	3,33

b) Para calcular a entalpia no intervalo 100 a 3000 K, traça-se um gráfico $\ln K_p$ vs $1/T$ e calcula-se a inclinação através da relação $\Delta \ln K_p / \Delta(1/T)$, fundamentado na equação:

$$\frac{\Delta H^\circ}{R} = -\frac{d \log K_p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta \log K_p}{\Delta(1/T)}$$

Gráfico:



Então

$$\Delta H^\circ = -0,00199x \frac{(-60,15 - 0,98)}{(1,00x10^{-3} - 3,33x10^{-4})} = \mathbf{28,0 \text{ kcalmol}^{-1}}$$

Em kJ $\Delta H^\circ = 4,184x 28,0 \text{ kcalmol}^{-1} = \mathbf{117,15 \text{ kJ/mol.K}}$

c) calculando $\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T$ para 100 K $\Delta S^\circ = (28,0 - 27,531)/ 100 = \mathbf{0,00489 \text{ kcal. mol}^{-1}}$

assim sucessivamente: para 1000 e 3000 K

T/K	$\Delta S^\circ(\text{kcal/mol.K})$	$\Delta S^\circ(\text{kJ/mol.K})$
100	0,00489	0,0204
1000	0,0125	0,0520
3000	0,0138	0,0578

d) considerando gás ideal

$$pV = n_T RT \quad \Rightarrow \quad n_T = pV/RT$$

$$n_T = \frac{1,114575x10^5 \text{ Pa} x 1,96 x 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1} x 1700 \text{ K}} = 0,0154 \text{ mols}$$

Esta é a soma dos moles de Cl_2 e de Cl . Sendo a massa atômica do Cl é $35,45 \text{ g.mol}^{-1}$ e a massa molar do Cl_2 é $70,90 \text{ g.mol}^{-1}$. Na reação $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}(\text{g})$,

Fazendo y a massa de Cl_2 e $1 - y$ a de Cl então:

$$\frac{y}{70,9} - \frac{1 - y}{35,45} = 0,0154$$

Obtem-se $y = 0,908 \text{ g}$. Calcula-se o numero de moles de cada espécie:

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{0,908}{70,9} = 0,0128 \text{ mols} \quad n_{\text{Cl}} = \frac{1 - 0,908}{35,45} = 0,0025 \text{ mols}$$

Para se calcular K_x , constante de equilíbrio dependente da fração molar, calcula-se a fração molar:

$$x_{Cl_2} = \frac{0,0128}{0,0154} = 0,831 \quad x_{Cl} = 1 - x_{Cl_2} = 0,169$$

Assim

$$K_x = \frac{x_{Cl}}{x_{Cl_2}^{1/2}} = \frac{0,169}{0,912} = 0,185$$

A seguir calcula-se K_p , sabendo que a variação do número de moles é $\Delta v = 1 - 1/2 = 1/2$

$$K_p = K_x p^{\Delta v} = (0,185)(1,114575 \times 10^5)^{1/2} = 61,76$$

Do mesmo modo calcula-se o valor de K_C , constante de equilíbrio dependente da concentração.

$$K_C = K_p (RT)^{-\Delta v} = 61,76(8,314 \times 1700)^{-1/2} = 0,519$$

e) Partindo de 1 mol de Cl_2 , sendo a fração dissociada 0,071, o número de moles de Cl será $1 - 0,071 = 0,929$, neste caso o número de moles de Cl_2 será o dobro do dissociado $2 \times 0,071 = 0,142$, assim o número de moles total será **1,071**. Recalcula-se as constantes como no item anterior. **Temperatura 1600 K**

calculo da fração molar

$$x_{Cl_2} = \frac{0,929}{1,071} = 0,867 \quad x_{Cl} = 1 - x_{Cl_2} = 0,133$$

Agora de acordo com a reação $Cl_2(g) \rightleftharpoons 2Cl(g)$,

$$K_x = \frac{x_{Cl}^2}{x_{Cl_2}} = \frac{0,133^2}{0,867} = 0,0204$$

Semelhante ao item anterior

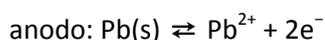
$$K_p = K_x p = (0,0204)(1,114575 \times 10^5)^1 = 2273,7$$

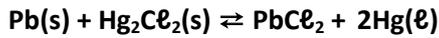
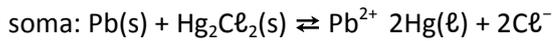
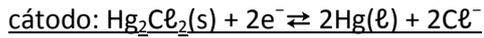
$$K_C = K_p (RT)^{-1} = 2273,7(8,314 \times 1600)^{-1} = 0,171$$

Q2. Uma célula eletroquímica dada por: $Pb/PbCl_2(s)/KCl_2(m)/Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)$ tem fem 0,5357 V a 25 °C e aumenta com a temperatura na razão de $1,45 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}$. (a) escreva a reação de eletrodo e a reação total; (b) Calcule as propriedades termodinâmicas ΔG° , ΔS° , ΔH° e Q_{rev} ,

RESOLUÇÃO

a) o diagrama da pilha permite escrever:





b) Cálculo da energia livre ΔG° Usando a equação $\Delta G^\circ = -nE\mathcal{F}$, e $n=2e^-$

Tomando $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e $\mathcal{F}=96487 \text{ C mol}^{-1}$

$\Delta G^\circ = -2 \times 0,5357 \times 96487 = 103.376,1 \text{ J}$ $\Delta G^\circ = 103.4 \text{ kJ}$

Cálculo de ΔS° .

Diferenciando a equação da energia livre obtem-se: $\Delta S^\circ = n\mathcal{F}(\partial E/\partial T)_p$. Onde o termo entre parênteses representa a variação de E com a temperatura.

$\Delta S^\circ = 2 \times 96487 \times 1,45 \times 10^{-4} = 27,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ou $\Delta S^\circ = 28,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

Cálculo de ΔH° : como $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ **obtem-se:**

$$\Delta H^\circ = -n\mathcal{F} \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right]$$

$\Delta H^\circ = -2 \times 96487 \times [0,5357 - 298(1,45 \times 10^{-4})] = -95037,8 \text{ J}$ $\Delta H^\circ = -95,04 \text{ kJ}$

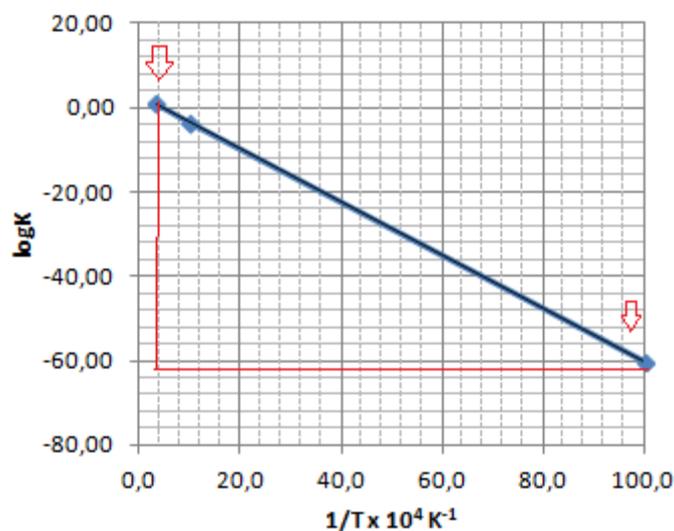
Cálculo do calor reversível, Q_{rev} . Pelo 2º principio da termodinâmica: $Q_{\text{rev}} = T\Delta S^\circ$

$Q_{\text{rev}} = 298 \times 28,0 = 8344 \text{ J}$ $Q_{\text{rev}} = 8,34 \text{ kJ}$

fundamentado na equação:

$$\frac{\Delta H^\circ}{R} = - \frac{d \log K_p}{d(1/T)} = - \frac{\Delta \log K_p}{\Delta(1/T)}$$

Gráfico:



Então

$$\Delta H^\circ = -0,00199 \times \frac{(-60,15 - 0,98)}{(1,00 \times 10^{-3} - 3,33 \times 10^{-4})} = 28,0 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Em kJ $\Delta H^\circ = 4,184 \times 28,0 \text{ kcal mol}^{-1} = 117,15 \text{ kJ/mol.K}$

c) calculando $\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T$ para 100 K $\Delta S^\circ = (28,0 - 27,531)/100 = 0,00489 \text{ kcal. mol}^{-1}$

assim sucessivamente: para 1000 e 3000 K

T/K	$\Delta S^\circ(\text{kcal/mol.K})$	$\Delta S^\circ(\text{kJ/mol.K})$
100	0,00489	0,0204
1000	0,0125	0,0520
3000	0,0138	0,0578

d) considerando gás ideal

$$pV = n_T RT \quad \Rightarrow \quad n_T = pV/RT$$

$$n_T = \frac{1,114575 \times 10^5 \text{ Pa} \times 1,96 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1700 \text{ K}} = 0,0154 \text{ mols}$$

Esta é a soma dos moles de Cl_2 e de Cl . Sendo a massa atômica do Cl é $35,45 \text{ g.mol}^{-1}$ e a massa molar do Cl_2 é $70,90 \text{ g.mol}^{-1}$. Na reação $1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}(\text{g})$,

Fazendo y a massa de Cl_2 e $1 - y$ a de Cl então:

$$\frac{y}{70,9} - \frac{1 - y}{35,45} = 0,0154$$

Obtem-se $y = 0,908 \text{ g}$. Calcula-se o número de moles de cada espécie:

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{0,908}{70,9} = 0,0128 \text{ mols} \quad n_{\text{Cl}} = \frac{1 - 0,908}{35,45} = 0,0025 \text{ mols}$$

Para se calcular K_x , constante de equilíbrio dependente da fração molar, calcula-se a fração molar:

$$x_{\text{Cl}_2} = \frac{0,0128}{0,0154} = 0,831 \quad x_{\text{Cl}} = 1 - x_{\text{Cl}_2} = 0,169$$

Assim

$$K_x = \frac{x_{\text{Cl}}}{x_{\text{Cl}_2}^{1/2}} = \frac{0,169}{0,912} = 0,185$$

A seguir calcula-se K_p , sabendo que a variação do número de moles é $\Delta v = 1 - 1/2 = 1/2$

$$K_p = K_x p^{\Delta v} = (0,185)(1,114575 \times 10^5)^{1/2} = 61,76$$

Do mesmo modo calcula-se o valor de K_c , constante de equilíbrio dependente da concentração.

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v} = 61,76 (8,314 \times 1700)^{-1/2} = 0,519$$

e) Partindo de 1 mol de Cl_2 , sendo a fração dissociada 0,071, o número de moles de Cl_2 será $1 - 0,071 = 0,929$, neste caso o número de moles de Cl será o dobro do dissociado $2 \times 0,071 = 0,142$, assim o número de moles total será **1,071**. Recalcula-se as constantes como no item anterior. **Temperatura 1600 K**

calculo da fração molar

$$x_{\text{Cl}_2} = \frac{0,929}{1,071} = 0,867 \quad x_{\text{Cl}} = 1 - x_{\text{Cl}_2} = 0,133$$

Agora de acordo com a reação $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}(\text{g})$,

$$K_X = \frac{x_{\text{Cl}}^2}{x_{\text{Cl}_2}} = \frac{0,133^2}{0,867} = 0,0204$$

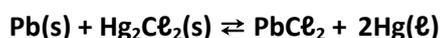
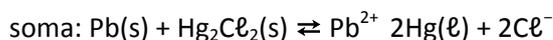
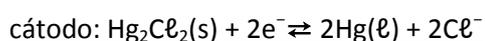
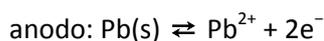
Semelhante ao item anterior

$$K_p = K_X p = (0,0204)(1,114575 \times 10^5)^1 = 2273,7$$

$$K_C = K_p (RT)^{-1} = 2273,7 (8,314 \times 1600)^{-1} = 0,171$$

f

f1) o diagrama da pilha permite escrever:



f2) Cálculo da energia livre ΔG° Usando a equação $\Delta G^\circ = -nE\mathcal{F}$, e $n=2\text{e}^-$

Tomando $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ e $\mathcal{F} = 96487 \text{ C mol}^{-1}$

$$\Delta G^\circ = -2 \times 0,5357 \times 96487 = 103.376,1 \text{ J} \quad \Delta G^\circ = 103.4 \text{ kJ}$$

Cálculo de ΔS° .

Diferenciando a equação da energia livre obtem-se: $\Delta S^\circ = n\mathcal{F}(\partial E / \partial T)_p$. Onde o termo entre parênteses representa a variação de E com a temperatura.

$$\Delta S^\circ = 2 \times 96487 \times 1,45 \times 10^{-4} = 27,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{ou} \quad \Delta S^\circ = 28,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Cálculo de ΔH° : como $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ **obtem-se:**

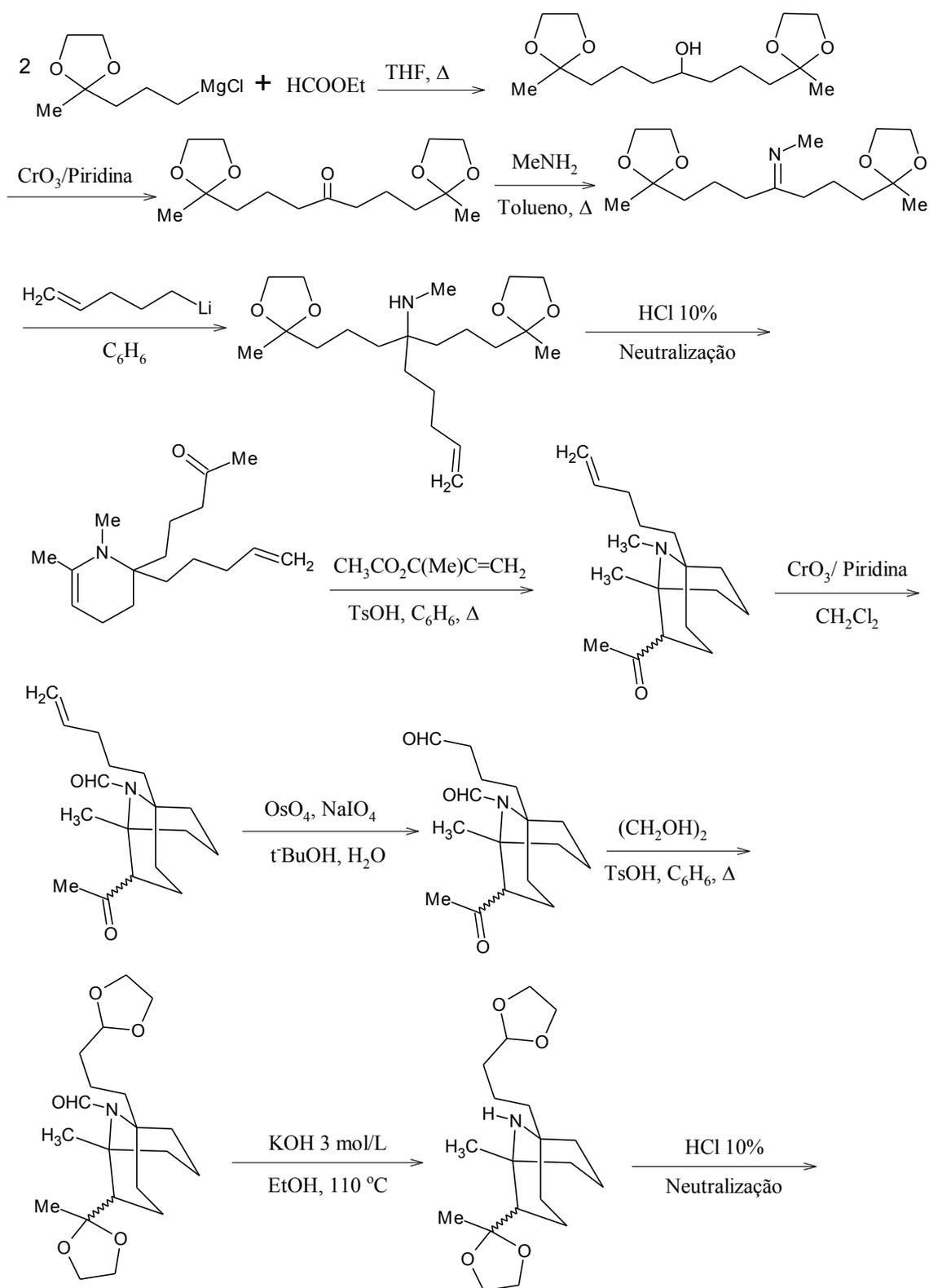
$$\Delta H^\circ = -n\mathcal{F} \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right]$$

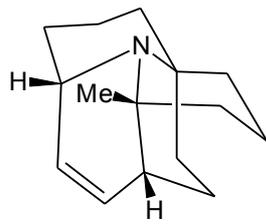
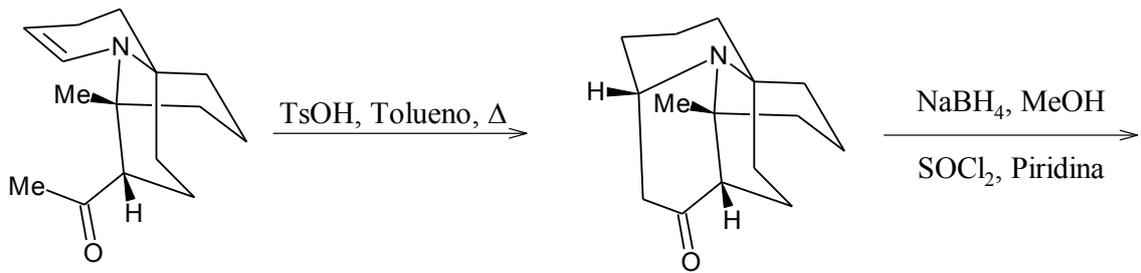
$$\Delta H^\circ = -2 \times 96487 \times [0,5357 - 298(1,45 \times 10^{-4})] = -95037,8 \text{ J} \quad \Delta H^\circ = -95,04 \text{ kJ}$$

Cálculo do calor reversível, Q_{rev} . Pelo 2º princípio da termodinâmica: $Q_{\text{rev}} = T\Delta S^\circ$

$$Q_{\text{rev}} = 298 \times 28,0 = 8344 \text{ J} \quad Q_{\text{rev}} = 8,34 \text{ kJ}$$

PROBLEMA 6:

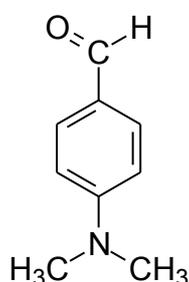




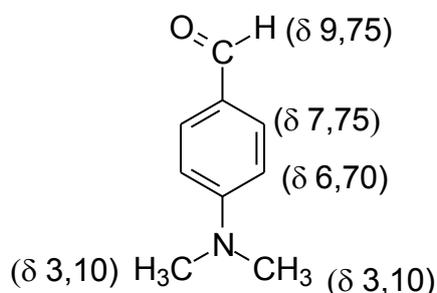
Poranterina

PROBLEMA 7:

- a) O duplete em 2720 e 2842 cm^{-1} é referente ao estiramento C-H de aldeído, enquanto a banda em 1661 cm^{-1} deve ser atribuída ao estiramento C=O de aldeído.
- b) A posição da banda em 1661 cm^{-1} sugere que a carbonila de aldeído encontra-se conjugada, pois a conjugação enfraquece a ligação C=O e, conseqüentemente, reduz o número de ondas.
- c) Da esquerda para direita: 1H, 2H, 2H e 6H.
- d) Estrutura do composto:



- e) Atribuição de cada sinal do espectro de RMN ^1H ao respectivo hidrogênio:



- f) A diferença de deslocamento químico dos hidrogênios em δ 6,70 e 7,75 é justificada pelo efeito dos grupos substituintes do anel aromático. O grupo aldeído é retirador de elétrons, portanto os hidrogênios *orto* a este grupo são mais desblindados ocasionando um deslocamento químico em δ 7,75, enquanto o grupo amino é doador de elétrons, portanto os hidrogênios *orto* a este grupo são mais blindados gerando um deslocamento químico em δ 6,70.
- g) São esperados um total de 6 sinais no espectro de RMN ^{13}C do composto.

h) No espectro DEPT 135° do composto são esperados 4 sinais e no DEPT 90° são 3 sinais.