

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} \quad K_p = 0,17 \quad T_1 = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$K_p = 5,75 \quad T_2 = 77 + 273 = 350 \text{ K}$$

(a) Usando a eq. de van't Hoff entre dois

pontos:  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \left(\frac{\Delta \bar{H}^\circ}{R}\right) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \left(\frac{\Delta \bar{H}^\circ}{R}\right) \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}\right)$$

Assim:  $\ln\left(\frac{5,75}{0,17}\right) = \left(\frac{\Delta \bar{H}^\circ}{R}\right) \left(\frac{350 - 300}{350 \times 300}\right)$

$$\frac{\Delta \bar{H}^\circ}{R} = 7394 \Rightarrow$$

$$\Delta \bar{H}^\circ = 14693 \text{ cal/mol}$$

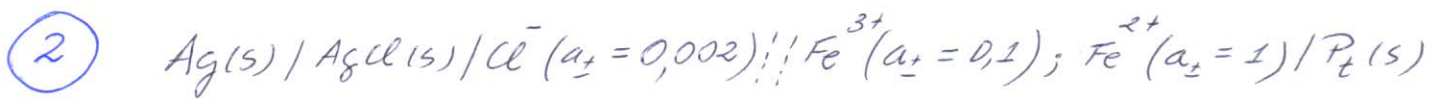
ou

$$\Delta \bar{H}^\circ = 61500 \text{ J/mol}$$

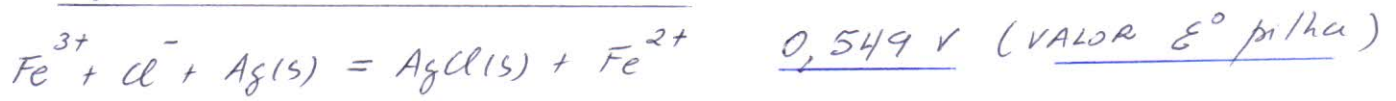
(b) Processo ENDOTÉRMICO

61,5 kJ/mol (calor absorvido a  $P = \text{const}$ )

"O aumento da temperatura ( $T \uparrow$ ) acarreta um aumento da constante de equilíbrio ( $K_p \uparrow$ ) segundo o princípio de Le Chatelier"



a) Reações:  $\epsilon^{\circ} (V)$



$$\epsilon = \epsilon^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log_{10} Q$$

$$Q = \frac{a_{\pm} \text{Fe}^{2+}}{a_{\pm} \text{Fe}^{3+} a_{\pm} \text{Cl}^{-}} = \frac{1}{0,1 \times 0,002}$$

Assim:

$$\epsilon = 0,549 - \frac{0,05916}{1} \log_{10} 5 \times 10^3$$

$$\epsilon = 0,549 - 0,219$$

$$\boxed{\epsilon = 0,330 \text{ V} > 0}$$

Reação da pilha é ESPONTÂNEA

b) cálculo da const. equilíbrio (298 K 1 atm)

$$\log K_{eq} = \frac{n \epsilon^{\circ}}{0,05916} = \frac{0,549}{0,05916}$$

$$\boxed{K_{eq} = 1,9 \times 10^9}$$

$$3) k(\text{min}^{-1}) = 4,2 \times 10^2 \exp[-41000/RT]$$

a) Fator de frequência  $A = 4,2 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$   
 Energia de ativação  $E_a = 41 \text{ kJ/mol}$

b) Tempo de meia vida  $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$

VALORES DE  $k$  e  $\tau_{1/2}$

i)  $20^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$   $k_{293} = 4,2 \times 10^2 \exp[-41000/8,314 \times 293]$

$$k_{293} = 4,2 \times 10^2 \times 4,9 \times 10^{-8}$$

$$k_{293} = 2 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1} \Rightarrow$$

$$\tau_{1/2} = 3,36 \times 10^4 \text{ min} \approx 23,4 \text{ dias}$$

ii)  $40^\circ\text{C} = 313 \text{ K}$   $k_{313} = 4,2 \times 10^2 \exp[-41000/8,314 \times 313]$

$$k_{313} = 4,2 \times 10^2 \times 1,44 \times 10^{-7}$$

$$k_{313} = 6 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1} \Rightarrow$$

$$\tau_{1/2} = 1,15 \times 10^4 \text{ min} \approx 8 \text{ dias}$$

c) Considerando que o  $t_{1/2}$  aumenta com a diminuição da temperatura, refrigerar a solução de água oxigenada reduz sua autodecomposição.