

Q1. Encontre a primeira e a segunda derivadas das seguintes funções:

$$f(x) = x^4 e^x$$

$$f(x) = \frac{x^2}{1+2x}$$

$$f(x) = x^{5/2} e^x$$

$$f(x) = \frac{x}{3+e^x}$$

Q2. Derive as funções abaixo

$$f(x) = \ln x \sqrt{x}$$

$$f(x) = \text{sen}(\ln x)$$

$$y = \frac{\ln x}{1+x}$$

$$f(x) = \ln(e^{-x} + xe^{-x})$$

Q3. Encontre a primitiva das seguintes integrais

$$\int 2dx$$

$$\int \frac{dx}{x-1}$$

$$\int e^{3x} dx$$

$$\int x^{\frac{2}{3}} dx$$

Q4. Calcule  $\frac{\partial z}{\partial x}$  e  $\frac{\partial z}{\partial y}$

para as seguintes funções:

$$z = 2x^2 - y^2$$

$$z = \text{Sen}(x^2 - y^2)$$

$$z = x^2 + 2y^2 - 3x + 2y + 3$$

$$z = \exp[2x + 3y]$$

Q5.

a) No curso será abordada a equação de estado de van de Waals:

$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = RT$$

Sendo, a e b constantes características do gás, n o número de mols do mesmo, p a pressão, T a temperatura, V o volume ocupado pelo gás e R a constante universal dos gases. Desta forma, calcule:

$$\left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V e \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

Além disso, dê um significado para tais expressões

b) Do curso de Física I, sabe-se que o trabalho realizado por uma força  $F$  é dado pela integral de linha  $\int \vec{F} \cdot d\vec{l}$ . Entretanto, para o cálculo do trabalho de um gás dentro de um cilindro, ou pistão, tal equação adquire a seguinte forma:

$$\int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Suponha agora que um gás que obedeça a equação de van der Waals esteja se expandindo à temperatura constante, chegue na expressão que representa o trabalho de tal processo.

Q6. a) Temos a famigerada equação de estado dos gases ideais:

$$PV = nRT$$

Existem dois coeficientes importantes no estudo dos gases, a compressibilidade isotérmica ( $\kappa$ ) e a expansividade térmica ( $\alpha$ )

$$\alpha(T, P) \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n}$$

$$\kappa(T, P) \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n}$$

Com base na equação de estado dos gases ideais, calcule  $\alpha$  e  $\kappa$

a) Mostre que:

$$\frac{\alpha}{\kappa} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n}$$

**Q7.** Um tipo de ferramenta muito recorrente em Termodinâmica Química são as derivadas totais de uma função de multivariáveis. Seja  $P = P(T, V_m)$ , onde  $P$  é a pressão do gás,  $T$  a temperatura e  $V_m$  o volume molar do gás ( $V/n$ ), define-se sua derivada total como:

$$dP = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_m} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_T dV_m$$

Para um gás ideal, ou seja, que obedece a equação de estado  $PV=nRT$ , calcule  $\Delta P$  quando este é comprimido de um volume de 10 L para 9,9 L e, simultaneamente, aquecido de 273,15K para 274,0 K. Justifique cálculos. Dê o valor em atm.

**Q8.** Sendo  $U=U(V,T)$  e  $P=P(V,T)$  funções de  $V$  e  $T$  e  $H= U+PV$ , mostre que:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

**Q9.** Sendo  $x=au +bv$  e  $y=bu-av$ , onde  $a$  e  $b$  são constantes:

a) Sendo  $f$  função de  $x$  e  $y$ , expresse:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial u} \right)_v e \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_u \text{ em termos de } \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y e \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x$$

b) Sendo  $f= x^2+y^2$ , expresse:

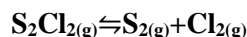
$$\left( \frac{\partial f}{\partial u} \right)_v e \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_u \text{ em termos de } u \text{ e } v$$

**Q10.** A massa específica de uma certa amina gasosa, a 0°C, em função da pressão é:

P/atm	0,2000	0,5000	0,8000
$\rho/(g L^{-1})$	0,2796	0,7080	1,1476

- a) Fazendo o gráfico de  $P/\rho$  contra  $P$  e extrapolando-o para  $P=0$  de modo a determinar a massa molar exata. Identifique o gás
- b) Explique o porquê de o gráfico ser de  $P/\rho$  contra  $P$  ao invés de  $\rho$  contra  $P$

**Q11.** A partir dos dados abaixo mostre como o grau de dissociação do  $S_2Cl_2(g)$  varia com a temperatura, para a seguinte reação:



T/°C	P/ mm Hg	Massa $S_2Cl_2$ / g	V/ mL
272	741,5	0,13	45,3
366	747,9	0,11	45,3
451	750,5	0,1	47,7
525	749	0,09	47,7

Com base em seus conhecimentos de Química Geral diga se esta reação é exo ou endotérmica?

**Q12.** Exercite algumas deduções...

- Prove que as equações  $PV/T = C_1$ , para  $m$  constante, e  $V/m = C_2$ , para  $T$  e  $P$  constantes, conduzem a  $PV/mT =$  uma constante.
- Animado com o item a deste exercício, você, caro aluno, resolveu combinar a Lei de Charles com a Lei de Boyle, da seguinte maneira, já digo de antemão, errada:  
- Temos  $PV=K_1$  e  $V/T = K_2$ . Iguais multiplicados por iguais são iguais; a multiplicação de uma equação pela outra dá  $PV^2 / T = K_1K_2$ . O produto de duas constantes,  $K_1K_2$ , é uma constante, de modo que  $PV^2/T$  é uma constante para uma quantidade fixa de gás ideal  
Onde você errou?

**Q13.** Considere a equação de van der Waals:

$$\left( P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

Porque, para encontrar os pontos críticos dessa função, devemos utilizar as seguintes operações matemáticas?

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} \right)_T = 0 \quad e \quad \left( \frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_T = 0$$

A partir delas calcule os parâmetros de van der Waals em função das constantes críticas do gás e discorra sucintamente sobre a importância desse tipo de dado.

**Q14.** Para ponderar a não idealidade:

- Alguns dados de  $V_m$  em função de  $P$  para o  $CH_4(g)$  a  $-50^\circ C$  são:

P/atm	5	10	20	40	60
$V_m / (cm^3 mol^{-1})$	3577	1745	828	365	206

Sabe-se que a equação de estado do virial tem a seguinte forma:

$$PV_m = RT \left[ 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \right]$$

A partir dos dados dispostos na tabela acima e da equação do virial, determine os parâmetros B(T) e C(T) para o metano em tais condições.

- b) Tal equação de estado também pode ser expressa na forma de potências de P, ao invés de  $1/V_m$  :

$$PV_m = RT \left[ 1 + B^*(T)P + C^*(T)P^2 + D(T)P^3 + \dots \right]$$

Desta forma, prove que:

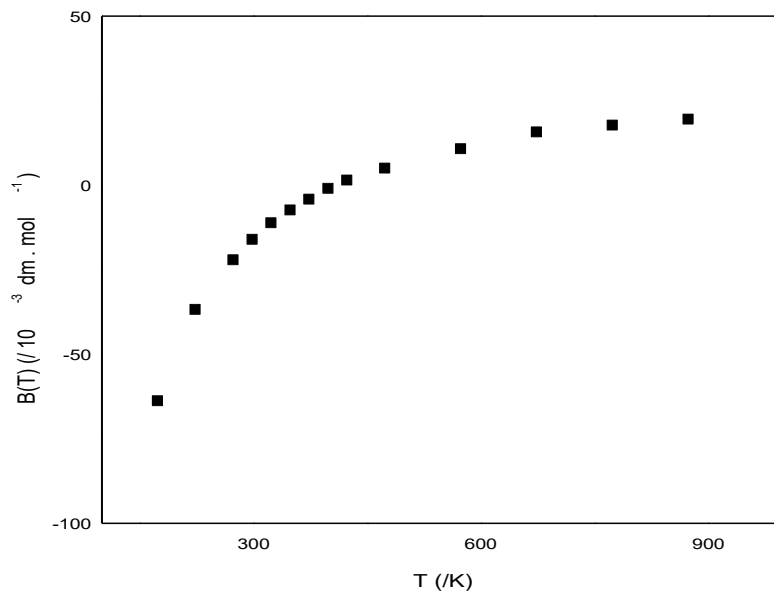
$$B = B^* RT$$

$$C = (B^{*2} + C^*) R^2 T^2$$

**Q15.** a) Empregando a equação de estado na forma virial, calcule o seguinte limite e dê um sentido físico para ele

$$\lim_{P \rightarrow 0} (V_m - V_{m,ideal}) = ?$$

- b) Explique o comportamento ideal do gás, conforme o gráfico de B(T) por T a seguir. Justifique hipóteses e aproximações (Dica: Use as conclusões vindas do item a).



**Q16.** Considere a equação de Van der Waals da questão 13.

Faça uma expansão em série de potência em  $V_m$  e correlacione os três primeiros termos da expansão com os primeiros coeficientes do virial.

Dica: defina uma variável  $\gamma = V_m^{-1}$  e faça a expansão como

$$F(\gamma) = \sum_{n=0}^{\infty} (n!)^{-1} F^n(\gamma_0) (\gamma - \gamma_0)^n,$$

onde  $F^n(\gamma)$  representa a n-ésima derivada.

Recorrendo ao significado físico do procedimento e à matemática, justifique porque você usou (ou pelo menos deveria ter usado)  $\gamma_0 = 0$ .

**Q17.** Às vezes vê-se a notação  $\Delta q$  e  $\Delta w$  para o fluxo de calor para um sistema e o trabalho realizado durante um processo. Explique porque essa notação é enganosa.

**Q18.** Verdadeiro ou falso? Justifique: (a) Para todo processo  $\Delta E_{\text{sistema}} = -\Delta E_{\text{vizinhança}}$ ; (b) Para todo processo cíclico, o estado final do sistema é o mesmo que o estado inicial; (c) Para todo processo cíclico, o estado final da vizinhança é o mesmo que o estado inicial da vizinhança; (d) Para um sistema fechado em repouso sem quaisquer campos presentes, a soma  $q+w$  tem o mesmo valor para todo processo que vai de um dado estado 1 até um dado estado 2; e) Se os sistemas A e B, consistem, cada qual, em água líquida pura a 1 bar de pressão, e se  $T_A > T_B$ , então a energia interna do sistema A deve ser maior que a do B.

**Q19.**

- Explique porque um processo reversível é representado no diagrama P-V por uma linha ou curva contínua
- Explique qual é a lógica existente entre processo infinitesimal e reversível
- Explique como a água líquida pode ir de 25°C e 1 atm para 30°C e 1 atm em um processo para o qual  $q < 0$ .

**Q19.** Para cada um dos seguintes processos deduza se cada uma das grandezas  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta H$  é positiva, nula ou negativa. a) Fusão reversível do benzeno sólido a 1 atm e no ponto de fusão normal. b) Fusão reversível do gelo a 1 atm e 0°C. c) Expansão isotérmica reversível de um gás perfeito.

**Q20.** Calcule  $\Delta U$ ,  $w$  e  $\Delta H$  para o seguinte processo: 2,00 mol de  $O_2$  são reversivelmente aquecidos de 27°C para 127°C com P mantida constante a 1,00 atm. Considere que o calor trocado durante o processo seja  $q=1447$  cal e represente o processo no diagrama P-V

**Q21.** Foi demonstrado que  $\Delta H=q$  para um processo a pressão constante. Considere um processo em que a pressão não seja constante durante todo processo, mas para o qual a pressão final e inicial sejam iguais.  $\Delta H$  precisa ser igual a  $q$  nesse caso? (Dica: considere um processo cíclico)

**Q22.**

- O quê a expressão  $H=U+PV$  tem a ver com a 1ª Lei da termodinâmica?
- Considere um processo a volume constante, à qual função de estado ele está vinculado? Chegue à expressão que modele isto.
- Considere os compostos em fase condensada, ou seja, no estado líquido ou sólido, prove que para tais compostos a aproximação  $\Delta H=\Delta U$  é válida

**Q23.** Considere um gás perfeito:

- O que é um gás perfeito?
- Calcule  $q$ ,  $w$  e  $\Delta U$  para um processo adiabático reversível em um gás perfeito monoatômico

**Q24.** Um gás perfeito com  $C_{v,m} = 3R$  independente de  $T$  expande-se adiabaticamente em um vácuo dobrando o seu volume. Duas alunas apresentam as seguintes análises conflitantes. Genevieve utiliza a equação  $T_2 / T_1 = (V_1/V_2)^{R/C_{v,m}}$ , para escrever  $T_2/T_1 = (V_1/2V_1)^{R/3R}$  e  $T_2 = T_1/2^{1/3}$ . Wendy escreve  $\Delta U = q + w = 0 + 0 = 0$  e  $\Delta U = C_v \Delta T$ , de modo que  $\Delta T = 0$  e  $T_2 = T_1$ . Qual aluna está correta? Que erro a outra aluna cometeu?

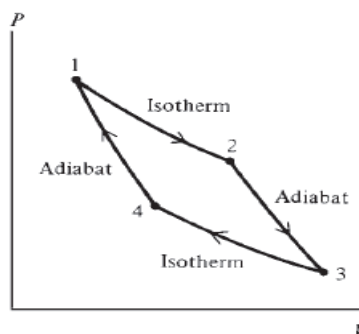
**Q25.** Para cada uma das propriedades vistas a seguir, indique se ela é uma propriedade de um sistema termodinâmico ou se refere a um processo não infinitesimal: (a)  $q$ ; (b)  $U$ ; (c)  $\Delta H$ ; (d)  $w$ ; (e)  $C_v$ ; (f)  $\mu_{JT}$ ; (g)  $H$

**Q26.**

- Qual função de estado deve permanecer constante no experimento de Joule
- Que função de estado deve permanecer constante no experimento de Joule-Thomson  
Tanto para o item a quanto o b, demonstre.

**Q27.** Considere a seguinte transformação reversível: um gás perfeito sofre uma expansão isotérmica e  $1 \rightarrow 2$ , em seguida, sofre uma expansão adiabática de  $2 \rightarrow 3$ , então é comprimido isotermicamente de  $3 \rightarrow 4$  e, por fim, é comprimido adiabaticamente de  $4 \rightarrow 1$ . Responda:

- Neste ciclo, onde que o gás troca calor com o ambiente externo?
- Como ficam as grandezas termodinâmicas em cada processo do ciclo.
- Calcule o calor envolvido no ciclo todo.



**Q28.** A possível aplicação de um gás em sistemas de refrigeração depende, entre outras coisas, do decréscimo de temperatura sofrido numa expansão adiabática. Em épocas onde os hidrocarbonetos fluorados ainda eram considerados como a panaceia da refrigeração, determinou-se para um destes compostos a mudança de temperatura quando o gás era expandido a partir de uma pressão inicial ( $P_{in}$ ) a 273,15 K a uma pressão final de 1 atm.

$P_{in}/\text{atm}$	32	24	18	11	8	5
$\Delta T/\text{K}$	-22	-18	-15	-10	-7,4	-4,6

A partir destes dados determine o coeficiente de Joule-Thomson ( $\mu_{JT}$ ) do gás

**Q29.** Determine a entalpia de hidratação do  $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$ , usando os seguintes dados: entalpia de sublimação do  $\text{Ca}_{(s)} = +178,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; primeira e segunda entalpia de ionização do  $\text{Ca}_{(g)} = 589,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $1145 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; entalpia de vaporização do  $\text{Br}_{(s)} = +30,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; entalpia de dissociação do  $\text{Br}_{2(g)} = +192,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , entalpia de ganho de elétron do  $\text{Br}_{(g)} = -331,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; entalpia de dissolução do  $\text{CaBr}_{2(s)} = -103,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; entalpia de hidratação do  $\text{Br}^{-}_{(g)} = -337 \text{ kJ mol}^{-1}$

**Q30.**

Calcule o  $\Delta_f H_{1000}^o$  do  $\text{HCl}_{(g)}$  a partir de dados tabelados e das expressões de  $C_{p,m}^o$  / [J/ (mol K)] que são vistas a seguir :

$$C_{p,m,H_2(g)}^o = 27,14 + 0,009274(T / K) - 1,381(10^{-5}T^2 / K^2) + 7,645(10^{-9}T^3 / K^3)$$

$$C_{p,m,Cl_2(g)}^o = 26,93 + 0,03384(T / K) - 3,896(10^{-5}T^2 / K^2) + 15,47(10^{-9}T^3 / K^3)$$

$$C_{p,m,HCl(g)}^o = 30,67 - 0,007201(T / K) - 1,246(10^{-5}T^2 / K^2) - 3,898(10^{-9}T^3 / K^3)$$

Admita que tais expressões sejam válidas na faixa de 298K a 1500K

**Q31.** Considere uma máquina térmica de gás ideal opere no seguinte ciclo: (1) aumento de pressão do gás, à constante volume  $V_2$ , de  $P_2$  para  $P_1$ ; (2) expansão adiabática de  $(P_1;V_2)$  para  $(P_2;V_1)$  ; (3) redução no volume do gás, à pressão constante ( $P_2$ ) de  $V_1$  para  $V_2$ . Desta forma:

- Esquematize tal ciclo no diagrama PV
- Mostre que a eficiência do ciclo é

$$\varepsilon = 1 - \left( \frac{C_p}{C_v} \right) \frac{(V_1 / V_2) - 1}{(P_1 / P_2) - 1}$$

Considere  $C_p$  e  $C_v$  independentes da temperatura.

**Q32.** Verdadeiro ou falso? Justifique:

- Uma mudança de um estado 1 para o 2 produz um aumento maior de entropia do universo, quando é realizada reversivelmente do que quando irreversivelmente
- O calor  $q$  envolvido numa transformação irreversível do estado 1 para o 2 pode diferir ou não do calor trocado, para essa mesma mudança de estado, reversivelmente.
- A termodinâmica não é capaz de calcular o  $\Delta S$  de um processo irreversível
- Todo ciclo reversível pode ser aproximado por um ciclo de Carnot.

**Q33.** Siga os passos a seguir, você chegará numa expressão importantíssima para a Termodinâmica:

Considere  $n_A$  mols de um gás perfeito e inerte A e  $n_B$  mols de um outro gás perfeito B. Esses gases estão no mesmo compartimento, porém separados por duas membranas semipermeáveis, uma permeável somente a A e outra; somente a B. A temperatura do conjunto é a mesma, T, e a pressão P também. Porém  $V_A \neq V_B$ . Imagine que essa membrana é deslocada de modo que ou A ou B a atravesse até que se chegue a uma mistura deles e a um volume total  $V = V_A + V_B$  (vide figura 1). O processo é isotérmico, isobárico e reversível.

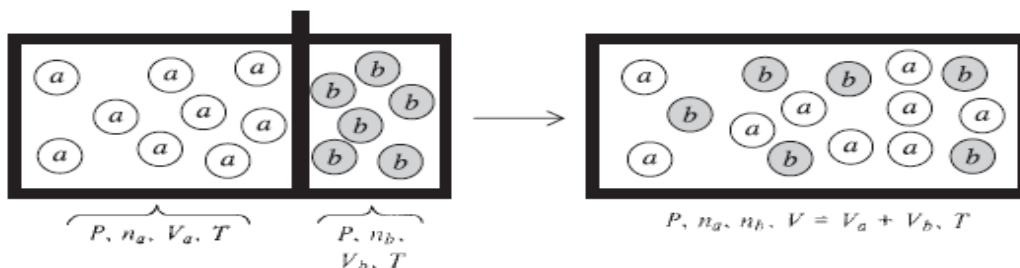


Figura representa mistura de gases perfeitos a T e P constantes.



- Assim, sabendo que  $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$ , calcule  $\Delta S$
- Compare com a fórmula de entropia vinda da Mecânica Estatística  $S = k_B \ln \Omega$  e mostre qual a probabilidade de cada gás e da mistura
- Considerando o experimento de Joule para um gás perfeito, determine o  $\Delta S$  quando  $n$  mols desse gás se expandem em tal experimento. Expresse  $\Delta S$  em termos de  $V$  e  $T$  finais e iniciais.

**Q34.** Existem estados da matéria que são considerados metaestáveis. Ou seja, apesar de tal estado ser relativamente instável em comparação a outros, ele é estável o suficiente para ser detectado. Em exemplo é a água super-resfriada, em alguns casos pode-se resfriar a água líquida até  $-40^\circ\text{C}$  que ela permanecerá líquida. Desta forma:

- Jogue no youtube: supercooled water e assista a algum vídeo sobre isso, e responda o porquê desse fenômeno.
- Considere o instante no qual essa água super-resfriada se solidifica, tal processo pode ser considerado reversível?
- Agora, considere 1 mol de água líquida super-resfriada a  $-10^\circ\text{C}$  e 1 atm se transformando em 1 mol de gelo a  $-10^\circ\text{C}$  e 1 atm, determine a variação de entropia do processo

**Q35.** Considere uma reação a qual o  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  valem, respectivamente,  $-112\text{kJ mol}^{-1}$  e  $354\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ . Determine a temperatura na qual a variação de entropia do sistema é igual à da vizinhança e explique o sentido físico dessa temperatura.

**Q36.** Dados os seguintes valores de  $T / \text{K}$  e  $C_{p,m}$  (cal/(mol K)) para o  $\text{SO}_2$ , nos estados líquido, sólido e gasoso, calcule a entropia molar padrão do  $\text{SO}_{2(g)}$  à 298 K. Os dados em negrito são referentes a  $C_{p,m}$ :

**Sólido:** (15; **083**), (20; **1,66**), (25; **2,74**), (30 ; **3,79**), (35; **4,85**), (40; **5,78**), (45 ; **6,61**), (50; **7,36**), (55 ; **8,02**), (60 ; **8,62**), (70 ; **9,57**), (80 ; **10,93**), (90 ; **10,93**), (100 ; **11,49**), (110 ; **11,97**); (120 ; **12,40**), (130 ; **12,83**), (140 ; **13,31**), (150; **13,82**), (160 ; **14,33**), (170 ; **14,85**), (180 ; **15,42**), (190 ; **16,02**), (197,64 ; **15,50**);

**Líquido:** (197,64 ; **20,98**), (200; **20,86**), (220 ; **20,86**), (240 ; **20,76**); (260 ; **20,66**), (263,1 ; **20,64**);

**Gás:** (263,1; **9,65**), (280 ; **9,71**), (298,15 ; **9,80**).

**ATENÇÃO:** O calor específico molar de um sólido não metálico em temperaturas próximas ao zero absoluto é dado pela Lei de Debye:  $C_{p,m} = C_{v,m} = aT^3$ , onde o 'a' depende do sólido. Para temperaturas muitíssimo baixas,  $a(T_{\text{baixíssima}})^3 = C_{p,m}(T_{\text{baixíssima}})$

**Q37.** Fantasmas do Passado:

Considerando o experimento de Joule (1843), no qual um gás expande-se adiabaticamente contra vácuo, responda:

- Prove *matematicamente* que para um gás perfeito:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

- b) Considere que o  $N_{2(g)}$  a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm e que nessas condições suas variáveis de estado estão vinculadas pela Equação de van der Waals:

$$(P + an^2 / V^2)(V - nb) = nRT$$

Desta forma, calcule  $(\partial U / \partial V)_T$

- c) Sendo, para o  $N_{2(g)}$ ,  $a = 1,35 \cdot 10^6 / \text{cm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$  e  $b = 38,6 / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e considerando a temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm, calcule  $(\partial U / \partial V)_T$  para o  $N_{2(g)}$  e diga se é possível aproximá-lo com um gás ideal, com base em tal cálculo.
- d) Calcule  $(\partial U / \partial V)_T$  para o  $\text{HCl}_{(g)}$ , sendo  $a = 3,65 \cdot 10^6 / \text{cm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$ ,  $b = 40,6 / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e considerando as mesmas temperatura e pressão do item c. Desta forma, diga porque os valores encontrados para os gases são discrepantes.

**Q38.** Um certo gás obedece a equação de estado  $PV_m = RT(1 + bP + cP^2)$ , onde b e c são constantes. Encontre as expressões de  $\Delta H_m$  e  $\Delta S_m$  para uma mudança de estado deste gás de  $(P_1, T_1)$  a  $(P_2, T_2)$ , despreze a dependência de  $C_{P,m}$  em relação à temperatura e à pressão.

**Q39.**

- a) Considere as Equações de Gibbs (a-d):

$$(a) dU = TdS - PdV$$

$$(b) dH = TdS + VdP$$

$$(c) dA = -SdT - PdV$$

$$(d) dG = -SdT + VdP$$

Aplique a Relação de Reciprocidade de Euler para cada uma delas e obtenha as seguintes equações (Relações de Maxwell) :

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V ; \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P ; \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

- b) Considere a seguinte relação:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Dado um processo à temperatura constante, mostre que:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

- c) Considere o  $N_{2(g)}$  da questão 1, seus parâmetros de van der Waals e a própria equação de van der Waals. É possível fazer o gráfico da entropia molar deste gás em função do volume? Se for, explique aproximações e os motivos. Com a ajuda de algum recurso computacional, faça este gráfico.
- d) Utilizando a integral acima, calcule a variação de  $\Delta S$  com volume, para um gás ideal.

**Q40.** Considerando a equação  $dU = TdS - PdV$ , prove que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \text{ e } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

- a) Agora, empregue o mesmo raciocínio nas outras três Equações de Gibbs (b-d) e prove que:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P &= T \text{ e } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \\ \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V &= -S \text{ e } \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S \text{ e } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \end{aligned}$$

- b) Desta forma, escolha as relações corretas e chegue em expressões para o cálculo de  $\Delta G$  com a pressão,  $\Delta G$  com a temperatura,  $\Delta A$  com a temperatura e  $\Delta A$  com o volume
- c) Escolhendo as relações corretas, chegue na equação de Gibbs-Helmholtz:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = \frac{-H}{T^2}$$

**Q41.** Sendo o valor de  $\Delta G_m$  para a eletrólise de um mol de  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  em  $\text{H}_{2(g)}$  e  $\text{O}_{2(g)}$ , a pressão de 1 bar e 298,15 K  $s +237,1 \text{ kJ/mol}$ . Calcule a tensão mínima necessária para que a eletrólise da água ocorra nesses mesmos P e T

**Q42.** A variação do calor latente de qualquer mudança de fase ( $\lambda$ ) com a temperatura, ao longo de um diagrama de equilíbrio PT, foi deduzido por M. Planck, sendo:

$$\frac{d\lambda}{dT} = \Delta C_p + \frac{\lambda}{T} - \lambda \left(\frac{\partial \ln \Delta V}{\partial T}\right)_P$$

Sendo  $\lambda = \lambda(P, T)$ , deduza a expressão do Sr. Planck

**Q43.** Os seguintes dados termodinâmicos abaixo são conhecidos para o equilíbrio líquido vapor do Hg, a 298,15K e 1 bar. Usando apenas os dados fornecidos, estime o ponto de ebulição do  $\text{Hg}_{(l)}$ . Justifique aproximações e calcule, também, o erro porcentual, sabendo que o ponto de ebulição experimental é 629,88K.

Substância	$\mu^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{Hg}_{(l)}$	0	76,02
$\text{Hg}_{(g)}$	31,820	174,96

Por que o  $\mu^\circ$  do Hg líquido é zero?

**Q44.** Medidas da pressão de vapor do álcool n-propílico em função da temperatura revelam os seguintes valores:

t / °C	40	60	80	100
P/ kPa	6,69	19,6	50,1	112,3

Desta forma, calcule: a) o calor de vaporização b) o ponto de ebulição a 1 atm c) o ponto de ebulição na cidade de São Paulo.

**Q45.** Existem várias formas sólidas do  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , todas elas capazes de existir em equilíbrio estável com a fase de vapor (V). As formas sólidas são conhecidas como  $S_1, S_2, \dots$ , e as temperaturas dos pontos triplos são os seguintes:

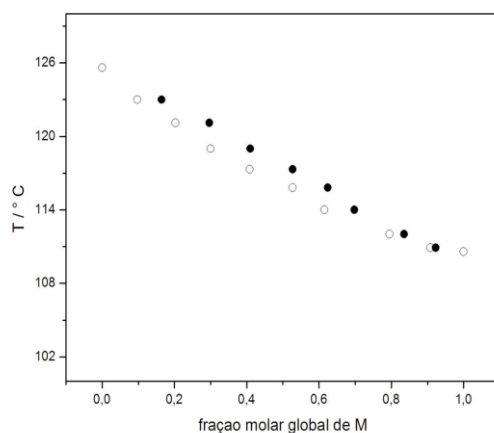
$S_1, S_2, V$	18°C	$S_2, S_3, V$	32°C	$S_3, S_4, V$	83°C
$S_4, S_5, V$	125°C	$S_5, L e V$	169°C	$S_2, S_3, S_4$	50°C

V=fase vapor e L=fase líquida

Além disso, a densidade das diversas formas aumenta na ordem  $L < S_3 < S_4 < S_5 < S_2 < S_1$

Com estas informações, esboce um diagrama de fases (P vs T) qualitativamente, em concordância com as informações fornecidas.

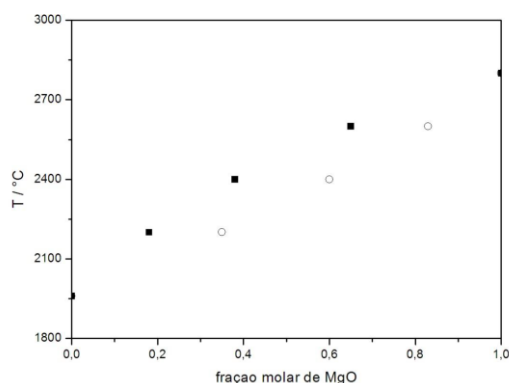
**Q46.** O diagrama de fases ao lado corresponde a uma mistura de octano (O) com metilbenzeno (M).



(i) Desta forma, calcule a composição do vapor em equilíbrio com uma solução: a) cuja fração molar de M seja igual a 0,250 b) cuja fração molar de O seja 0,250. Para os itens a) e b) acima calcule a fração molar global de M no sistema.

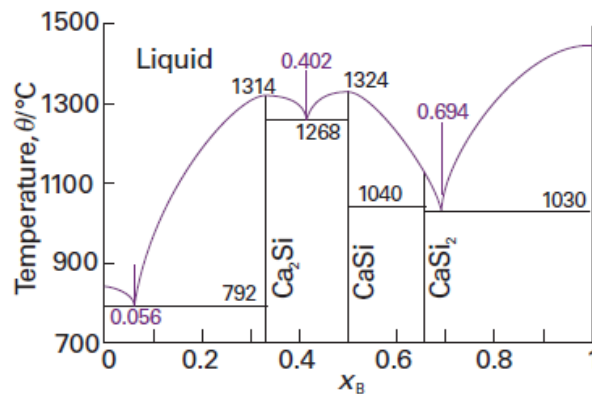
(ii) Suponha que queiramos destilar, à 1 atm, uma mistura de O e M cuja fração molar global de M seja 0,1. Calcule o número de pratos que serão necessário para se obter um destilado de M com uma fração molar de 0,9.

**Q47.** O óxido de magnésio e o óxido de níquel fundem a elevadas temperaturas, formando uma solução líquida ideal. O diagrama temperatura –composição abaixo corresponde a tal sistema. Com base em tal diagrama, calcule: a) O ponto de fusão da mistura, quando a fração molar de MgO for de 0,300 b) A composição das fases quando tal mistura é aquecida até 2200°C c) A temperatura na qual o líquido, com fração molar de MgO igual a 0,70, começa a solidificar.



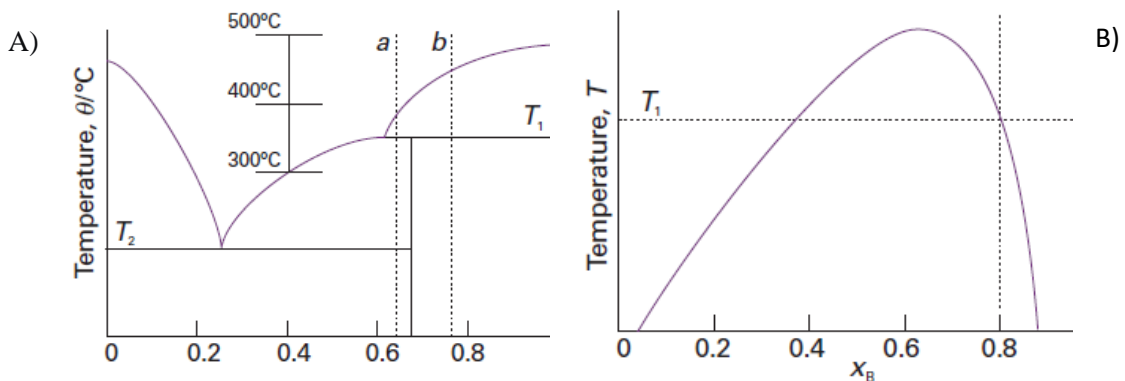
**Q48.** Dado o diagrama de temperatura composição, abaixo, para o sistema Ca/Si, responda:

- Encontre o(s) composto eutético, o(s) de fusão incongruente e o(s) de fusão congruente
- Se um composto líquido com 20% de Si é resfriado de 1500 °C para 1000°C, quais fases estarão em equilíbrio e qual será a composição aproximada delas?
- Descreva o equilíbrio de fase, quando um composto líquido com 80% de Si é resfriado para 1030°C. Além disso, responda quais fases estarão em equilíbrio e qual será a composição delas, quando: i) A temperatura está levemente acima de 1030°C ii) Quando a temperatura está um pouco abaixo de 1030°C iii) Faça um gráfico da porcentagem molar de Si<sub>(s)</sub> e CaSi<sub>2(s)</sub>, em função da fração molar de líquido refrigerado a 1030°C



**Q49.**

- Considerando o diagrama de fases A, abaixo: i) descreva o que é observado quando os líquidos com composição a e b são resfriados até 200K ii) Desenhe a curva de resfriamento para os líquidos de composição a e b, até 200K
- Agora, dado diagrama de fases B, para uma mistura de líquidos parcialmente miscíveis, tal como o a água(A) e o 2-metil-1-propanol(B). Descreva o que se observa quando mistura com 80% de B é aquecida. Dê, também, a composição das fases e as fases em equilíbrio, em cada etapa do processo.



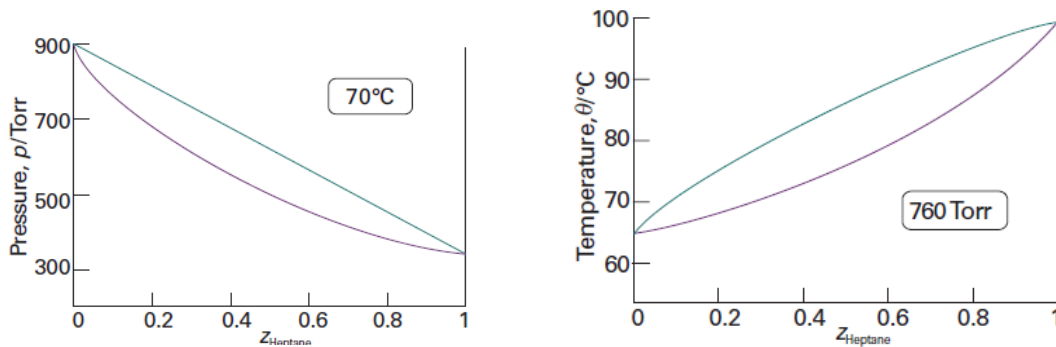
**Q50.** Os diagramas de fases abaixo são para uma mistura de hexano e heptano, desta forma:

- Indique as fases presentes em cada região do diagrama
- Para uma mistura com 1 mol de heptano e 1 mol de hexano, estime a pressão de vapor a 70°C na qual a vaporização se inicia e dê a composição do líquido e do vapor

- c) Qual a pressão de vapor da solução, a 70°C, quando resta apenas uma gota de líquido? Qual é a composição desta gota e do vapor?
- d) Essa solução é ideal?
- e) Considerando um diagrama líquido-vapor, é possível escrever a pressão do vapor, ou pressão da solução, em função da fração molar de um dos compostos, na fase de vapor. Esta equação é a seguinte:

$$P = \frac{P_B^* P_C^*}{x_B^v (P_C^* - P_B^*) + P_B^*}$$

Onde  $P^*$  é a pressão de vapor do composto puro. Chegue nesta equação, justificando aproximações



**Q51.** O butanol e o clorobenzeno formam um azeótropo de ponto de ebulição mínimo. A fração molar de butanol no líquido ( X ) e no vapor ( Y ) é dada ao longo de diversas temperaturas de ebulição, a 1,000 atm, na tabela abaixo:

$T/K$	396.57	393.94	391.60	390.15	389.03	388.66	388.57
$x$	0.1065	0.1700	0.2646	0.3687	0.5017	0.6091	0.7171
$y$	0.2859	0.3691	0.4505	0.5138	0.5840	0.6409	0.7070

O clorobenzeno puro entra em ebulição a 404,86 K. Desta forma:

- Construa o diagrama de fase da porção rica em clorobenzeno
- Estime o ponto de ebulição no qual a solução com fração molar de butanol igual a 0,300 começa a ferver
- Dê a composição e a proporção relativa dos compostos, quando tal solução com fração molar de 0,300 é aquecida para 393,94 K

**Q52.** Seja V o volume de uma solução aquosa de NaCl, a 25°C e 1 atm que contém 1000g de água e  $n_B$  mols de NaCl. Determina-se que a seguinte fórmula empírica reproduz corretamente os dados experimentais:

$$V = a + bn_B + cn_B^{3/2} + kn_B^2, \text{ para } n_A M_A = 1\text{kg}$$

$$a = 1002,96 \text{ cm}^3, b = 16,6253 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c = 1,7738 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-3/2}$$

$$k = 0,1194 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$$

a) Mostre que o volume molar parcial do NaCl,  $V_B$ , é

$$\bar{V}_B = b + \frac{3c}{2} n_B^{1/2} + 2kn_B, \text{ para } n_A M_A = 1 \text{ kg}$$

b) Determine o volume molar parcial do NaCl numa solução de molalidade,  $m_B$ , igual a 1,0000 mol kg<sup>-1</sup>

**Q53.** Algumas tabelas termodinâmicas dão os seguintes valores  $\Delta_f H_{NaCl(s)}^o = -411,153$  kJ/mol e os seguintes dados do  $\Delta_f H^o$  aparente, em kJ/mol para as soluções aquosas de NaCl a 25°C:

$n_{H_2O}/n_{NaCl}$	9	15	25	50
$\Delta_f H_{NaCl(aq)}^o$	-409,279	-408,806	-408,137	-407,442

O valor de -409,279 kJ/mol como a entalpia aparente de formação de 1 mol de NaCl em 9 mol de H<sub>2</sub>O significa que quando 1 mol de NaCl<sub>(s)</sub> é dissolvido em 9 mol de H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub>, a 25°C e 1 bar, a variação de entalpia é:

$$-409,279 \text{ kJ/mol} - (-411,153 \text{ kJ/mol}) = 1,874 \text{ kJ/mol}$$

Calcule e represente graficamente o  $\Delta_{mistura} H/n$  em função do  $x_{NaCl}$

**Q54.** O benzeno e o tolueno formam soluções aproximadamente ideais. A 20°C, a pressão de vapor do benzeno é 74,7 torr e a do tolueno 22,3 torr.

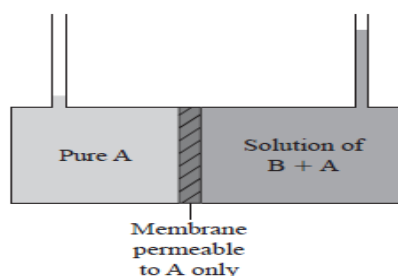
- Determine as pressões parciais no vapor em equilíbrio, a 20°C, com uma solução de 100,0 g de benzeno e 100,0 g de tolueno
- Determine as frações molares na fase vapor que está em equilíbrio com a solução do item a.

**Q55.** a) A Solubilidade do ácido pícrico em benzeno foi medida em função da temperatura, fornecendo os seguintes dados:

t / °C	5	10	15	20	25	35
g/100g de C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,70	5,37	7,29	9,56	12,66	21,38

O ponto de fusão normal do benzeno e do ácido pícrico é de 5,5 °C e 121,8°C, respectivamente. A partir dos dados da tabela, indique como calcular o  $\Delta H_{fusão}$  do ácido pícrico e determine este valor.

b) Para certa amostra de um poli(aminoácido) sintético em água a 30°C (massa específica de 0,996 g/cm<sup>3</sup>), as determinações da pressão osmótica deram os seguintes valores para a diferença de altura  $\Delta h$  entre os líquidos no tubos capilares do aparato abaixo:



Os valores obtidos foram os seguintes:

$\Delta h$ /cm	2,18	3,58	6,13	9,22
$d_{\text{solução}}/(\text{g l}^{-1})$	3,71	5,56	8,34	11,12

Determine a massa molar média numérica do polímero. Porque determinamos a massa molar média e não a massa molar do polímero?

**Q56.** O equilíbrio líquido vapor do triclorometano e do 1,2-epoxibutano foi estudado a várias temperaturas. Entre os dados figuras as seguintes medidas das frações molares do triclorometano na fase líquida ( $X_T$ ) e na fase de vapor ( $Y_T$ ), a 298,15 K, em função da pressão. A partir destes dados, calcule os coeficientes de atividade dos dois componentes. Justifique aproximações

P / kPa	23,40	21,75	20,25	18,75	18,15	20,25	22,50	26,30
$X_T$	0	0,129	0,228	0,353	0,511	0,700	0,810	1
$Y_T$	0	0,065	0,145	0,285	0,535	0,805	0,915	1

**Q57.**

- a) Considere um gás ideal, puro, e que sofra uma transformação isotérmica. Chegue á expressão para a variação do potencial químico deste gás:

$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln(P / P^{\circ})$$

- b) Use a expressão obtida acima e calcule o  $\Delta G$  quando a pressão de 3,00 mols de um gás ideal puro sofre uma compressão isotérmica de 2,00 bar para 1,00 bar a 400K.
- c) Dada a constante de equilíbrio,  $K_p^{\circ}$ , para gases ideais, chegue na fórmula que expressa a variação de  $K_p^{\circ}$  com a temperatura:

$$\frac{d \ln K_p^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}$$

**Q58.** Para a reação  $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)}$ , suponha o comportamento de um gás ideal, use os dados termodinâmicos tabelados e os seguintes coeficientes para  $C_p^{\circ} = a + bT + cT^2 + dT^3$ , para determinar uma expressão de  $\ln K_p^{\circ}(T)$  válida de 300 K a 1500 K

	a / ( J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	b / ( J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	c / 10 <sup>-6</sup> ( J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	d / 10 <sup>-6</sup> ( J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
O <sub>2(g)</sub>	25,67	0,01330	-3,764	-7,310
CO <sub>(g)</sub>	28,74	-0,00179	1,046	-4,288
CO <sub>2(g)</sub>	21,64	0,06358	-4,057	9,700

- b) Calcule o  $K_p^{\circ}$  a 1000 K para essa reação

**Q59.** Para a reação  $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ , as constantes de equilíbrio observadas (a partir de medições das misturas em equilíbrio em baixas pressões) em função de T são:

$K_p^{\circ}$	0,245	1,99	4,96	9,35
T / K	485	534	556	574



- a) Usando tais dados, determine  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  para essa reação a 534 K  
 b) Repita para 575 K

**Q60.** Sendo  $\xi$  o grau de avanço da reação e  $G$  a energia livre da mesma, foi definida por De Donder (1922), uma nova função, a afinidade química, dada pela seguinte expressão:

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P}$$

- a) No equilíbrio, qual o valor da afinidade química?  
 b) Partindo da função afinidade química e de uma das equações de Gibbs para o equilíbrio material, chegue na formulação matemática do princípio de Le Chatelier e Braun (Aquela que enuncia os efeitos da pressão e da temperatura sobre o deslocamento do equilíbrio). A saber, as equações são as seguintes:

$$\left(\frac{d\xi}{dT}\right)_P = \frac{T \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,P}} \quad (\text{Deslocamento do equilíbrio com a mudança de temperatura})$$

$$\left(\frac{d\xi}{dP}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,P}} \quad (\text{Deslocamento do equilíbrio com a mudança de pressão})$$

- c) Discuta os termos das equações acima

**Q61.** Para o  $H_{2(g)}$  a  $0^\circ\text{C}$ , seguintes dados foram obtidos experimentalmente:

P / atm	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Z=PV <sub>m</sub> /RT	1,069	1,138	1,209	1,283	1,356	1,4341	1,504	1,577	1,649	1,720

A partir de tais dados, calcule a fugacidade de  $H_{2(g)}$  a 1000 atm

**Q62.** A constante de ionização na água, a  $25^\circ\text{C}$ , para o  $H_2S$  é  $1,0 \times 10^{-7}$  mol / kg. Para o  $HS^-$ , também a  $25^\circ\text{C}$  e em água, a constante de ionização é  $0,8 \times 10^{-17}$  mol / kg.

- a) Ignorando os coeficientes de atividade, determine as molalidades do  $H_3O^+$ ,  $HS^-$  e  $S^{2-}$ , em uma solução aquosa de  $H_2S$  0,100 mol / kg, a  $25^\circ\text{C}$ , fazendo aproximações razoáveis para simplificar o cálculo

- b) O mesmo que em a), porém considerando os coeficientes de atividade no cálculo. Para a ionização do  $HS^-$ , use a forma da equação de Davies que corresponde às equações ao lado:

$$\ln \gamma^+ = -\frac{z_+^2 A I_m^{1/2}}{1 + B a I_m^{1/2}}, \quad \ln \gamma^- = -\frac{z_-^2 A I_m^{1/2}}{1 + B a I_m^{1/2}}$$

$$A \equiv (2\pi N_{\text{Avogadro}} \rho_{\text{solvente}})^{1/2} \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{\text{solvente}} kT} \right)^{3/2}$$

$$B \equiv e \left( \frac{2N_{\text{Avogadro}} \rho_{\text{solvente}}}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{solvente}} kT} \right)^{1/2}$$

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_j z_j^2 m_j \quad (\text{força iônica})$$

$k$  = constante de Boltzmann;  $m_j$  = molalidade de  $j$

**Q63.**

- a) A partir de dados de  $\Delta_f G^\circ$  tabelados, calcule o  $K_{PS}$  do KCl em água a 25°C  
 b) Uma solução saturada de KCl tem molalidade de 4,84 mol / kg. Determine  $\gamma_{\pm}$  para o KCl em solução aquosa saturada a 25°C

**Q64.** Sendo o  $K_{PS}$  do AgCl, em água, igual a  $1,78 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{kg}^2$ , a 25°C. Determine a solubilidade do AgCl, a 25°C, em:

- a) Água pura  
 b) Solução aquosa de  $\text{KNO}_3$  0,100 mol / kg  
 c) Solução aquosa de KCl 0,100 mol / kg

Justifique aproximações.

**Questão 65.** As pressões de equilíbrio do  $\text{CO}_2$  sobre  $\text{CaCO}_{3(s)}$  e  $\text{CaO}_{(s)}$  em várias temperaturas são:

P / torr	23,0	70	183	381	716
T / K	974	1021	1073	1125	1167

- a) Determine, a 800°C,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta H^\circ$  para a reação de decomposição do  $\text{CaCO}_{3(s)}$   
 b) Calcule a pressão de  $\text{CO}_2$  sobre uma mistura de  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CaO}$  a 1000°C

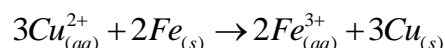
**Q66.** Para a seguinte célula eletroquímica,  $\text{Pt} | \text{H}_{2(g)} | \text{HCl}_{(aq)} | \text{AgCl}_{(s)} | \text{Ag} | \text{Pt}'$ , foram determinadas as forças eletromotrizes em função da molalidade do eletrólito:

m/( mol kg <sup>-1</sup> )	0,001	0,002	0,005	0,1
E / V	0,5951	0,5561	0,5050	0,3426

Desta forma, responda:

- a) Quais são as semirreações?  
 b) Qual é o pólo positivo e o pólo negativo?  
 c) Dê a reação química e eletroquímica da célula  
 d) Determine a  $E^\circ$  a 60°C  
 e) Calcule os coeficientes de atividade iônica médios do eletrólito a 60°C para  $m = 0,005 \text{ mol/kg}$  e  $0,1 \text{ mol/kg}$ .

**Q67.** Consultando as tabelas de potenciais padrão de redução disponíveis na praça, calcule o  $E^\circ_{298 \text{ K}}$  e o  $\Delta G^\circ$  para a seguintes reação:



**Q68.** Para o a célula eletroquímica da questão 1, verificou-se que  $E^\circ$  depende de T, conforme a seguintes expressão, para uma faixa de 0 a 80 °C

$$E^\circ = 0,23643(\text{V}) - 4,8621 \cdot 10^{-4} (\text{V} / \text{K}) - 3,4205 \cdot 10^{-6} (\text{V} / \text{K}^2) + 5,869 \cdot 10^{-9} (\text{V} / \text{K}^3)$$

$$T_0 = 263,15 \text{ K}$$

Determine a expressão para  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta C_p^\circ$

**Q69.** O produto de solubilidade do AgI na água a 25°C é  $8,2 \times 10^{-17}$ . Considere os dados das tabelas de potenciais padrão de redução, e determine o  $E^{\circ}$  do eletrodo.

**Q70)** Deduza as leis cinéticas integradas para reações de a) primeira, segunda ordem e ordem n; b) para a reação  $A + B = \text{produtos}$ , considerando que seja primeira ordem em A e primeira ordem em B. c) Repita o item anterior considerando que B está em excesso (pseudo-primeira ordem em A). d) as constantes de velocidade do item b e c são iguais? Justifique. e) calcule a expressão para  $t_{1/2}$  para processos de primeira e segunda ordem e os compare.

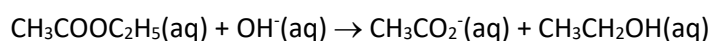
**Q71)** Ao estudarem a hidrólise alcalina do acetato de etila, Potts e Amis [J.Am.Chem.Soc., 71, 2112(1949)] efetuaram o experimento descrito a seguir. Introduziram com uma pipeta 300 mL de água a 0 °C num balão de 600 mL e adicionaram a seguir 100,00 mL de acetato de etila 0,0500 M, na mesma temperatura. O balão foi colocado num banho termostático para alcançar o equilíbrio térmico. A seguir, deu-se início da reação pela adição de 100,00 mL de NaOH 0,1000 M, também a 0 °C, e se agitou vigorosamente o balão. Admite-se que os volumes são aditivos. Em diferentes intervalos de tempo, t, foram retiradas alíquotas de 50,00 mL da mistura reagente e as introduziram em erlenmeyers contendo um volume, vHCl, de um excesso de HCl 0,0200 M a 0 oC. O excesso de HCl em cada erlenmeyer foi titulado com NaOH 0,0200 M. O volume gasto de NaOH em cada titulação foi vNaOH. A concentração de NaOH na mistura reagente no equilíbrio ( $t = \infty$ ) foi determinada pela titulação de uma alíquota retirada após 4 h de reação. A tabela abaixo dá os resultados obtidos:

t / min	v <sub>HCl</sub> / mL	v <sub>NaOH</sub> / mL
0	60,0	11,50
15	50,0	7,35
30	50,0	11,20
45	50,0	13,95
60	50,0	15,95
75	50,0	17,55
$\infty$	50,0	24,00

Determine a ordem da reação e a constante de velocidade.

**Q72)** A meia vida do metil-mercúrio no organismo é 70 dias. Quantos dias são necessários para que a quantidade de metil-mercúrio caia 10 % do valor inicial após ingestão acidental? Admita que a reação é de 1ª ordem.

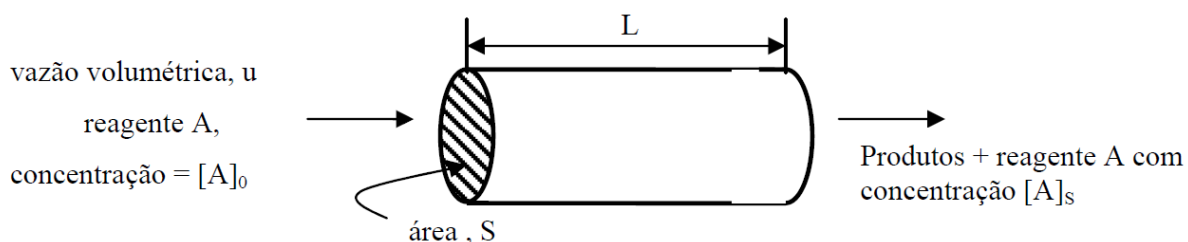
**Q73)** A constante de velocidade de segunda ordem para a reação abaixo é  $0.11 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$



Calcule a concentração do ester após (a) 10 s, (b) 10 min, quando acetate de etila é adicionado a hidróxido de sódio, de forma que as concentrações iniciais sejam  $[\text{NaOH}] = 0.050 \text{ mol dm}^{-3}$  e  $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ ?

**Q74)** O equilíbrio  $A = B + C$  a 25°C foi submetido a um salto de temperature que aumenta discretamente a concentração de B e C. O tempo de relaxação medido foi de 3.0  $\mu\text{s}$ . Sabendo que a constant de equilíbrio é  $2.0 \times 10^{-16}$  a 25°C, e que as concentrações de B e C no equilíbrio, a 25°C, são ambas  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , calculi a constant de velocidade para a reação de ida e de volta.

**Q75)** Ao discutirmos métodos experimentais, sempre tratamos de experiências usando um reator de batelada (p. ex., um bequer, no qual os reagentes são adicionados e misturados e a composição da mistura reagente determinada em função do tempo). Pode-se, contudo, usar um sistema de fluxo, portanto, um reator com escoamento contínuo. Por exemplo, um tubo, no qual os reagentes entram e os produtos saem continuamente (chamado de reator tubular). Num dado ponto ao longo do reator a composição da mistura é analisada. Para uma reação do tipo  $aA \rightarrow \text{produtos}$ , temos esquematicamente:



A equação geral para este tipo de arranjo experimental relacionando a equação cinética diferencial da reação,  $v$ , e as condições experimentais (volume do reator,  $V$ , vazão volumétrica,  $u$ , concentrações iniciais e finais) é dada por

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_s} \frac{d[A]}{v} = a \frac{V}{u}$$

Um reator tubular de 150 L de volume foi usado para hidrolisar o benzoato de 3-nitro-etila com solução de NaOH a 15 °C. A concentração de alimentação de NaOH era igual à de benzoato e igual a 0,05 M. Se a reação é de primeira ordem com relação a ambos os reagentes com uma velocidade específica igual a  $8 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , calcule a vazão necessária para se garantir que na saída do reator 75 % do ester tenha se hidrolisado.

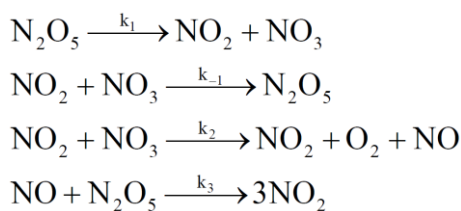
**Q76)** As seguintes observações foram feitas no estudo cinético da reação



1. A velocidade da reação é independente da concentração de hidrogênio.
2. A velocidade da reação decresce com o aumento da concentração de  $\text{G=CH}_2$ .
3. Aparentemente, a velocidade inicial é de 1ª ordem com relação ao  $\text{GCH}_3$ .
4. Quando há uma concentração extremamente elevada de  $\text{G=CH}_2$  e baixa concentração de  $\text{GCH}_3$ , parece que a reação é de 2ª ordem com relação ao reagente.

Deduz a expressão para a lei cinética e proponha um mecanismo que seja consistente com a lei cinética observada

**Q77)** Considere que a decomposição térmica do  $\text{N}_2\text{O}_5$  gasoso segue o seguinte mecanismo:



(a) Usando a aproximação do estado estacionário para as espécies  $\text{NO}_3$  e  $\text{NO}$ , obtenha a lei cinética derivada do mecanismo proposto.

(b) Obtenha a lei cinética admitindo as reações (1) e (-1) como um equilíbrio.

(d) Mostre que da lei cinética obtida em (a) pode-se, através de aproximações, chegar à mesma equação obtida em (b). Em que condições está justificada essa aproximação? Teste sua hipótese utilizando valores plausíveis para as constantes de velocidade.

**Q78)** Para a decomposição do ozônio numa mistura com um gás inerte, M, a expressão da lei cinética é da forma:

$$-v_{\text{O}_3} = \frac{k[\text{O}_3]^2[\text{M}]}{[\text{O}_2][\text{M}] + k'[\text{O}_3]}$$

Proponha um mecanismo e mostre que ele é consistente com os dados experimentais.

**Q79)** Considere os mecanismos propostos para a reação  $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightleftharpoons 2\text{AB}$

Mecanismo 1	Mecanismo 2	Mecanismo 3	Mecanismo 4
$\text{A}_2 \xrightarrow{k_1} 2\text{A}$ $\text{A} + \text{B}_2 \xrightarrow{k_2} \text{AB} + \text{B}$ $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{k_3} \text{AB}$ $k_1 \ll k_2 \sim k_3$	$\text{A}_2 + \text{B}_2 \xrightarrow{k_1} \text{A}_2\text{B}_2$ $\text{A}_2\text{B}_2 \xrightarrow{k_2} 2\text{AB}$ $k_1 \ll k_2$	$\text{A}_2 \rightleftharpoons 2\text{A} \quad (K_1)$ $\text{B}_2 \rightleftharpoons 2\text{B} \quad (K_2)$ $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{k} \text{AB}$	$\text{A}_2 \rightleftharpoons 2\text{A} \quad (K)$ $\text{B}_2 \xrightarrow{k_1} 2\text{B}$ $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{AB}$ $k_1 \ll k_2$

Determine a expressão de velocidade para a formação de  $\text{AB}$  em cada mecanismo, considerando as aproximações pertinentes.

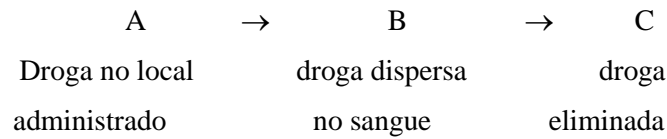
**Q80)** Considere o equilíbrio de dimerização  $2\text{A} \rightleftharpoons \text{A}_2$ , com constantes  $k_a$  para o sentido de ida e  $k_b$  para a volta. (a) Deduza a seguinte expressão para o tempo de relaxação, considerando que a concentração total de proteína  $[\text{A}]_{\text{tot}} = [\text{A}] + 2[\text{A}_2]$ :

$$\frac{1}{\tau^2} = k_b^2 + 8k_a k_b [\text{A}]_{\text{tot}}$$

(b) Descreva os métodos que permitiriam a determinação de  $k_a$  e  $k_b$  a partir de dados de  $\tau$  para diferentes valores de  $[\text{A}]_{\text{tot}}$ . (c) Use o procedimento em b e os dados abaixo para calcular as constantes de velocidade e a constante de equilíbrio para a formação do dímero da 2-pyridona:

$[\text{A}]_{\text{tot}}/(\text{mol dm}^{-3})$	0.500	0.352	0.251	0.151	0.101
$\tau/\text{ns}$	2.3	2.7	3.3	4.0	5.3

**Q81)** A absorção e eliminação de fármacos nos organismos pode ser modelada pelo mecanismo abaixo:



onde a constante de absorção ( $A \rightarrow B$ ) e eliminação são, respectivamente,  $k_1$  e  $k_2$ .

a) Considere um caso no qual a absorção é tão rápida que pode ser considerada instantânea, de forma que a dose inicial de A em uma concentração  $[A]_0$  imediatamente leve a uma concentração de droga no sangue  $[B]_0$ . Considere, também, que a eliminação segue uma cinética de primeira ordem. Mostre que, após a administração de  $n$  doses separadas por um intervalo de tempo  $\tau$ , a concentração de pico de B,  $[P]_n$ , será mais alta que a concentração da droga administra,  $[B]_0$  e, eventualmente pode ser constante, com o máximo dado por:

$$[P]_{\infty} = [B]_0(1 - e^{-k_2\tau})^{-1}$$

Onde  $[P]_n$  é a concentração máxima de B logo após a administração da  $n$ -ésima dose e  $[P]_{\infty}$  é o valor para  $n$  alto. Escreva uma expressão para a concentração residual de B,  $[R]_n$ , que é a concentração de B logo antes da administração da  $(n+1)$ -ésima dose.  $[R]_n$  é sempre menor que  $[P]_n$  dado o período de administração  $\tau$  utilizado. Mostre que  $[P]_{\infty} - [R]_{\infty} = [B]_0$ .

(b) Considere a um sistema no qual  $k_2 = 0.0289 \text{ h}^{-1}$ . (i) Calcule o valor de  $\tau$  para que  $[P]_{\infty}/[B]_0 = 10$ . Prepare um gráfico de  $[P]_n/[B]_0$  e  $[R]_n/[B]_0$  por  $n$ . (ii) Quantos doses devem ser administradas para que  $[P]_n$  seja 75% do valor da dose administrada? Qual o período que se passa entre a administração dessas doses? (iii) O que pode ser feito para que a variação  $[P]_{\infty} - [R]_{\infty}$  pode ser minimizada sem que o valor de  $[P]_{\infty}$  se altere?

(c) Considere a administração de uma dose unitária  $[A]_0$  que segue uma cinética de primeira ordem de absorção e ordem zero para a eliminação. Mostre que, com  $[B]_0 = 0$ , a concentração de fármaco disperso no sangue será dada por:

$$[B] = [A]_0(1 - e^{-k_1 t}) - k_2 t$$

“Plote”  $[B]/[A]_0$  por  $t$  para  $k_1 = 10 \text{ h}^{-1}$ ,  $k_2 = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ , e  $[A]_0 = 0.1 \text{ mmol dm}^{-3}$  e comente a forma do gráfico.

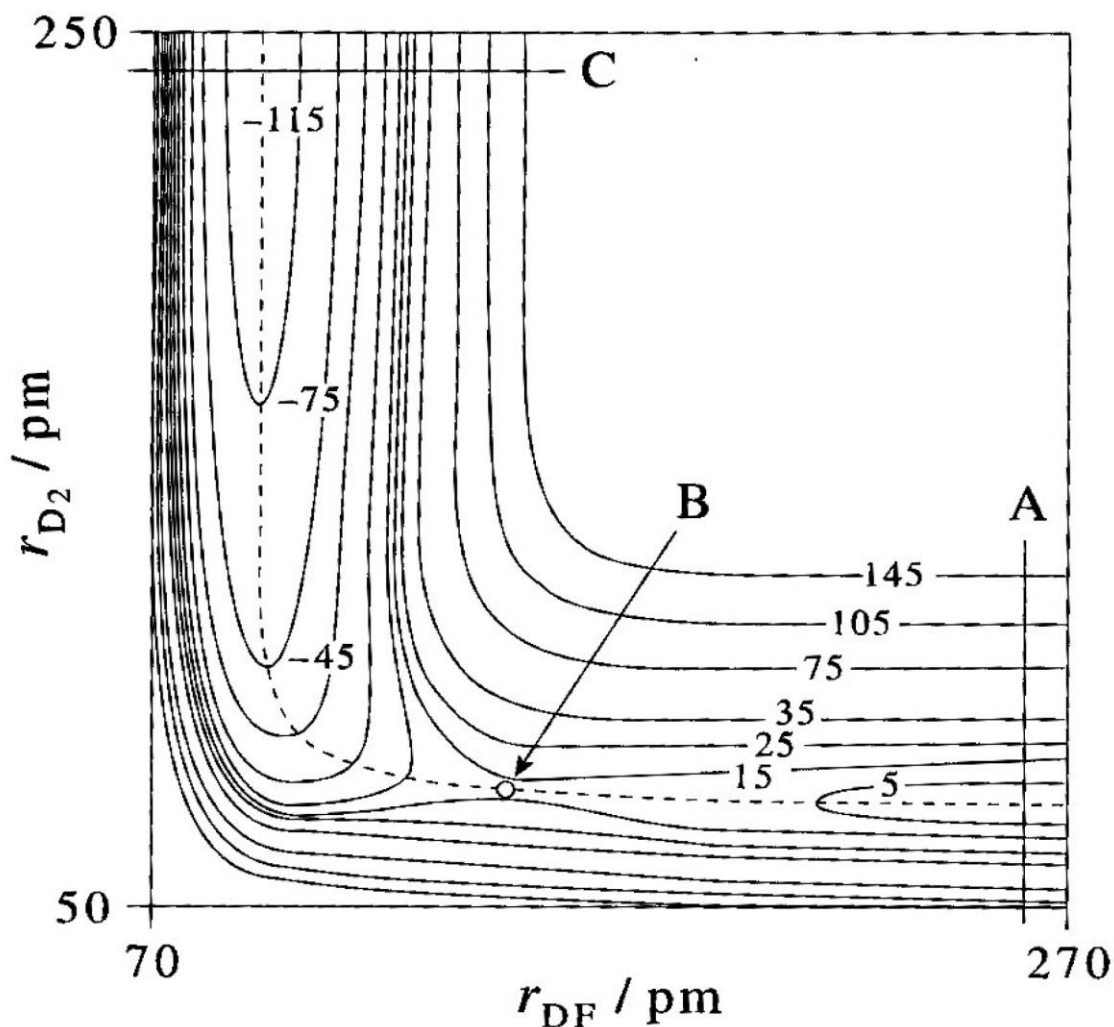
(d) Usando o modelo em c, faça  $d[B]/dt = 0$  e mostre que o valor máximo de  $[B]$  é dado no tempo  $t_{\max}$

$$t_{\max} = \frac{1}{k_1} \ln \left( \frac{k_1 [A]_0}{k_2} \right)$$

Mostre que a concentração de droga dispersa no sangue máxima,  $[B]_{\max}$ , é dada por:

$$[B]_{\max} = [A]_0 - k_2/k_1 - k_2 t_{\max}$$

36\*) A figura abaixo mostra o diagrama de contorno da superfície de energia potencial para a reação  $F(g) + D_2(g) = DF(g) + D(g)$ . A energia de ponto zero é definida como aquela quando os reagentes estão infinitamente separados. Os números dos contornos de energia estão em  $\text{kJ mol}^{-1}$ . O ângulo de colisão é de  $180^\circ$ . A linha pontilhada é o caminho de energia mínima da reação. As linhas A e C correspondem às curvas de energia potencial para as moléculas de  $D_2$  e  $DF$  isoladas, respectivamente e o ponto B é a posição do complexo ativado.



- Qual é a estrutura do complexo ativado?
- A partir dos dados do gráfico trace (ou esboce da melhor maneira possível) as curvas de energia potencial do  $D_2$  e do  $DF$  e estime os valores da distância internuclear e a profundidade do poço para as duas espécies.
- Para a reação no sentido como escrito acima, esboce o gráfico da energia em função da coordenada de reação. A reação é endo ou exotérmica? Faça uma estimativa do valor da energia de ativação. Explique todas as suas respostas.



**Q82)** A constante de velocidade para a reação em fase gasosa  $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$  varia com a temperatura como mostrado na tabela abaixo.

T / K	$k_{\text{exp}} / \text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
556	$3,50 \times 10^{-7}$
629	$3,02 \times 10^{-5}$
647	$8,59 \times 10^{-5}$
700	$1,16 \times 10^{-3}$
716	$2,30 \times 10^{-3}$
781	$3,95 \times 10^{-2}$

Calcule a entalpia padrão e a entropia de ativação para essa reação.

**Q83)** O composto  $\text{CH}_3\text{—O—N=O}$  sofre uma isomerização cis-trans pela rotação interna em torno da ligação O—N. O período de meia-vida da conversão de primeira ordem da forma cis foi medida por RMN obtendo-se um valor de  $10^{-6}$  s a 298 K. Admitindo que a entropia de ativação seja igual a zero, calcule a altura da barreira para a rotação. Discuta a validade da hipótese  $\Delta S^\ddagger = 0$ .

**Q84)** Uma reação ocorre por um certo mecanismo de reação e possui uma energia de ativação determinada em  $180 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Através de do uso de um catalisador, o mecanismo se altera para um com energia de ativação de  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

a) a 1000K, quantas vezes a velocidade com o catalisador será mais rápida do que a velocidade sem catalisador?

b) A que temperatura a velocidade do processo catalítico é a mesma do que a velocidade de reação para o processo sem catalisador?

**Q85)** Esboce a superfície de potencial esperada para um mecanismo de pré-equilíbrio, considerando que o equilíbrio está deslocado no sentido de formação do intermediário e que a etapa de formação de produtos é a etapa determinante de velocidade. Lembre que cada etapa deve ser tratada como possuindo seu próprio estado de transição.