

**Cotação:**

1a) 1.0 valores; 1b) 0.5 valores; 1c) 0.5 valores; 1d) 1.0 valores; 1e) 1.0 valores;  
1f) 1.0 valores; 1g) 1.0 valores; 1h) 1.5 valores; 1i) 1.0 valores; 1j) 1.0 valores;  
2a) 1.5 valores; 2b) 1.0 valores; 2c) 1.0 valores; 3a) 0.5 valores; 3b) 1.5 valores;  
3c) 1.0 valores; 3d) 1.0 valores; 4a) 1.0 valores; 4b) 1.0 valores; 4c) 1.0 valores

**Justifique convenientemente todas as respostas!**

**Dados:** 1 bar =  $1.0 \times 10^5$  Pa;  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ;  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  
1 nm =  $10^{-9}$  m.

*O lítio (do Grego λίθος, litos, 'pedra') é um metal multifacetado em termos de aplicações. A sua forma mais importante é, possivelmente, o carbonato,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , que tanto é usado na produção de fármacos para tratamento de problemas psiquiátricos (depressões ou a doença bipolar) como na indústria cerâmica ou na produção de baterias recarregáveis. Estima-se que o enorme crescimento de interesse nesta última aplicação torne a oferta de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  deficitária face à procura, já em 2020.*

**1.** Indique, justificando, se as seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas:

**a)** A distribuição de velocidades ( $v$ ) de Maxwell correspondente a 1 mol de átomos de Li no estado gasoso, a 2000 K, é  $F(v) = 2.15 \times 10^{-10} v^2 \exp(-2.09 \times 10^{-7} v^2)$ . Pode, assim, concluir-se, que a fração de átomos de Li que a essa temperatura possuem velocidades compreendidas entre  $2500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  e  $3000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  é  $f(v) = 0.93$ .

**b)** Quando o Li gasoso comportando-se como um gás perfeito sofre uma expansão livre, o trabalho realizado é nulo.

**c)** O processo descrito na alínea anterior é irreversível.

**d)** A razão entre as capacidades caloríficas molares padrão do iodeto e do fluoreto de lítio sólidos é  $C_{p,m}^\circ(\text{LiI})/C_{p,m}^\circ(\text{LiF}) = 1.2$ . Nessas condições o calor ( $Q_{\text{LiI}}$ ) necessário para aquecer 1g de LiI entre 300 K e 400 K é 1.2 vezes superior ao necessário ( $Q_{\text{LiF}}$ ) para aquecer 1 g de LiF no mesmo intervalo de temperatura. Admita que  $M(\text{LiF}) = 25.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $M(\text{LiI}) = 133.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**e)** A variação da pressão de vapor do lítio líquido com a temperatura absoluta ( $T$ ) no intervalo 900-1600 K é dada por:  $p = 1.34 \times 10^{10} \exp(-18755/T)$ . Consequentemente, entalpia de vaporização do lítio é  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 155.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**f)** Quando a pressão parcial de  $\text{O}_2$  na atmosfera em equilíbrio com Li líquido é  $p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ bar}$ , a fração molar de gás dissolvido é  $x_{\text{O}_2} = 6.51 \times 10^{-7}$ . Nessas condições a constante de Henry para a dissolução de  $\text{O}_2$  em Li(l) é  $K_H = 7.23 \times 10^8 \text{ Pa}$ .

**g)** A variação de energia de Gibbs molar associada à formação de uma mistura líquida ideal de lítio e sódio, a 573 K, em que  $x_{\text{Li}} = 0.6$ , é  $\Delta_{\text{mix}} G_m = -3.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**h)** O potencial de redução da semi-reação de eléctrodo:

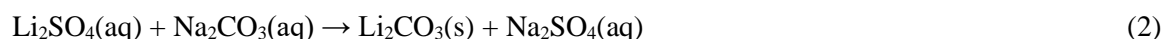


no estado padrão termodinâmico convencional, a 298 K, é  $E^\circ(\text{LiOH}/\text{Li}, \text{OH}^-) = -2.92 \text{ V}$ . O valor correspondente no estado padrão biológico é  $E^\ominus(\text{LiOH}/\text{Li}, \text{OH}^-) = -0.92 \text{ V}$ . Tenha em atenção que, a 298 K,  $K_w = 1.01 \times 10^{-14}$ .

**i)** Verificou-se que para a reação (1)  $dE^\circ(\text{LiOH}/\text{Li}, \text{OH}^-)/dT = -9.3 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ . Pode assim concluir-se que a variação de entropia correspondente é  $\Delta_r S_m^\circ = 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**j)** A energia de Gibbs molar padrão da reação de dissociação do ácido acético em solução aquosa, a 298 K, é  $\Delta_r G_m^\circ = 27.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Consequentemente, a adição de 0.005 mol de LiOH sólido a  $100 \text{ cm}^3$  de uma solução  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  em ácido acético, conduz a uma solução de pH = 6.38. Admita que as soluções inicial e final são ideais.

2. A reação:



é um passo importante na produção de carbonato de lítio sólido.

a) Com base nos dados da Tabela 1, obtenha os correspondentes valores de entalpia ( $\Delta_r H_m^\circ$ ), entropia ( $\Delta_r S_m^\circ$ ) e energia de Gibbs ( $\Delta_r G_m^\circ$ ) molares padrão, a 298 K.

b) Qual a constante de equilíbrio da reação (2) a 350 K?

c) Verifique se a reação é espontânea a 350 K quando as frações molares de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  em solução são, respetivamente:  $x(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 0.015$ ,  $x(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.005$  e  $x(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.98$ .

**Tabela 1** - Entalpias de formação e entropias molares padrão a  $T = 298$  K.

	$-\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Li}_2\text{SO}_4, \text{aq}$	1466.2	47.3
$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{s}$	1215.9	90.4
$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{aq}$	1389.5	138.1
$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{aq}$	1157.4	61.1

3. Um estudo cinético da decomposição térmica do *n*-butil-lítio (*n*-BuLi) para originar 1-buteno ( $\text{EtCH}=\text{CH}_2$ ) e hidreto de lítio (LiH), em solução de decano:



permitiu concluir que a constante de velocidade da reação direta ( $k_1$ ) obedecia à seguinte equação na gama de temperaturas 403-423 K ( $k_1$  em  $\text{s}^{-1}$  e  $T$  em K):

$$\ln\left(\frac{k_1 \cdot h}{k_B \cdot T}\right) = -\frac{15429}{T} - 1.67 \quad (4)$$

a) Qual a ordem da reação (3)?

b) Qual a entalpia ( $\Delta^\ddagger H_m$ ) e a entropia ( $\Delta^\ddagger S_m$ ) molar de ativação do processo à temperatura média do intervalo coberto pelas determinações (i.e. 413 K)?

c) Os resultados da alínea anterior sugerem um estado de transição associativo ou dissociativo?

d) Calcule a entalpia de ativação da reação inversa admitindo que  $\Delta_f H_m^\circ(n\text{-BuLi}, \text{sln}) = -128.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H_m^\circ(1\text{-Buteno}, \text{sln}) = 20.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $\Delta_f H_m^\circ(\text{LiH}, \text{sln}) = -77.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

4. a) Os fármacos utilizados no tratamento de problemas psiquiátricos com sais de lítio, produzem concentrações de  $\text{Li}^+$  no exterior das membranas dos glóbulos vermelhos tipicamente iguais a  $[\text{Li}^+]_{\text{ext}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Verifique se o processo de transporte de iões  $\text{Li}^+$  do exterior para o interior de um glóbulo vermelho é espontâneo, a 310 K, quando a concentração de  $\text{Li}^+$  no interior é  $[\text{Li}^+]_{\text{int}} = 6.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  e o potencial transmembranar é  $\Delta\phi = -10 \text{ mV}$ .

b) Calcule o tempo necessário para que um ião  $\text{Li}^+$  atravesse a membrana de um eritrócito quando sujeito a um campo elétrico  $E = 2.39 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ . Admita que a espessura da membrana é  $d = 4.18 \text{ nm}$  e que a mobilidade do ião  $\text{Li}^+$  em água é  $u = 4.01 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ .

c) Explique, sucintamente, por que razão a passagem de iões  $\text{Li}^+$  num canal iónico específico para iões  $\text{Na}^+$  é desfavorável, apesar de os primeiros possuírem menor tamanho que os segundos.