

Cotação:

1a) 1.0 valores; 1b) 1.0 valores; 1c) 1.0 valores; 1d) 1.0 valores; 1e) 1.0 valores;
1f) 1.0 valores; 2a) 1.0 valores; 2b) 1.0 valores; 3) 1.5 valores; 4a) 1.0 valores;
4b) 1.5 valores; 4c) 1.5 valores; 4d) 1.0 valores; 5a) 1.0 valores; 5b) 1.0 valores;
5c) 1.0 valores; 5d) 1.5 valores; 6) 1.0 valores

Justifique convenientemente todas as respostas!

Dados: $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

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

a) As massas molares do naftaleno (N) e do benzeno (B) são, respetivamente, $M(N) = 128 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $M(B) = 78\cdot\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. De acordo com a teoria cinética dos gases a razão entre as velocidades médias dos dois compostos na fase gasosa é: (i) independente da temperatura e (ii) igual a $\bar{v}(N)/\bar{v}(B) \sim 1.3$.

b) Admita que a variação do volume molar ($V_m/\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) do naftaleno líquido com a temperatura absoluta (T), à pressão de 1 bar, é dada por: $V_m = 3 \times 10^{-7}T + 8 \times 10^{-5}$. Conclui-se então que o trabalho associado ao aquecimento de 1 mol de naftaleno líquido entre 360 K e 380 K é -0.6 J .

c) A capacidade calorífica do naftaleno líquido é $C_{p,m}^o = 196 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Assim, o calor associado ao aquecimento de 1 mol de naftaleno entre 360 K e 380 K é 3920 J.

d) Tendo em conta os resultados das duas alíneas anteriores pode concluir-se que as variações de energia interna e entalpia associadas ao aquecimento de 1 mol de naftaleno entre 360 K e 380 K são, respetivamente, $\Delta U_m^o = 4302 \text{ J}$ e $\Delta H_m^o = -3920 \text{ J}$.

e) A 298 K uma solução aquosa de naftaleno de concentração $3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ apresenta a mesma pressão osmótica que uma solução aquosa de sacarose. Pode, assim, concluir-se, que a concentração da solução de sacarose é $3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

f) A constante de Henry do naftaleno em água, a 298 K, é $K_H = 2646 \text{ Pa}$. A essa temperatura e a uma pressão parcial $p_N = 11 \text{ Pa}$, a solubilidade do naftaleno em água, expressa em termos de fração molar, é $x_N = 0.3$.

2. Considere o diagrama de fases correspondente a uma mistura de bifenilo (B) e naftaleno (N) ilustrado na Figura 1.

a) Indique, justificando, se as seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas: (i) No ponto A o sistema é monofásico e constituído apenas por naftaleno líquido. (ii) No ponto B o sistema é constituído por uma solução de bifenilo+naftaleno em equilíbrio com naftaleno sólido. (iii) No ponto C o sistema é constituído por bifenilo e naftaleno sólidos. (iv) No ponto E o sistema consiste em naftaleno e bifenilo sólidos em equilíbrio com uma solução de bifenilo e naftaleno.

b) Calcule o valor de x'_B , sabendo que a temperatura e a entalpia de fusão do naftaleno são, respetivamente, $T_{\text{fus}}(N) = 353 \text{ K}$ e $\Delta_{\text{fus}}H_m^o(N) = 18.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

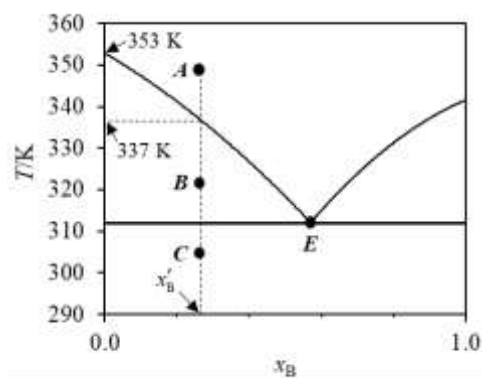
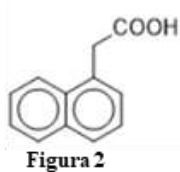


Figura 1

3. O ácido naftilacético (NfCOOH, Figura 2) dissocia-se de acordo com a reação:



A energia de Gibbs molar padrão do processo, a 298 K, é $\Delta_r G_m^\circ = 24.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Qual o pH, a 298 K, de uma solução tampão NfCOOH/Nf-COO⁻ em que $[\text{NfCOOH}] = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ e $[\text{NfCOO}^{\text{-}}] = 1.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$?

4. A chamada célula de Daniel baseia-se na seguinte reação:



A variação de respetivo potencial padrão (E° em V) com a temperatura (T em K), na gama 293-303 K, é dada por:

$$E^\circ = -1.08 \times 10^{-4} T + 1.133 \quad (3)$$

a) Tendo em conta que o potencial padrão da semi-reação $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Zn(s)}$, a 298 K, é $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0.762 \text{ V}$, obtenha o potencial padrão da semi-reação $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu(s)}$, à mesma temperatura.

b) Determine a energia de Gibbs, a entropia e a entalpia molar padrão da reação (2) a 298 K.

c) Sabendo que $\Delta_f H_m^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{aq}) = -153.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 298 K, calcule o correspondente valor de $\Delta_f H_m^\circ(\text{Cu}^{2+}, \text{aq})$.

d) Admita que as soluções catódica e anódica são ideais e que $[\text{Zn}^{2+}] = 0.001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ e $[\text{Cu}^{2+}] = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Preveja se para a composição indicada a reação (2) é espontânea a 298 K.

5. Estudos cinéticos da reação de isomerização:



permitiram concluir que as constantes de velocidade das reações direta (k_1) e inversa (k_{-1}) obedeciam às seguintes equações (k_1 e k_{-1} em s^{-1} ; T em K):

$$\ln k_1 = 29.3 - \frac{28182}{T} \quad (5)$$

$$\ln k_{-1} = 29.2 - \frac{27830}{T} \quad (6)$$

a) Qual a diferença entre as energias de ativação das reações direta (E_1) e inversa (E_{-1})?

b) Qual a constante de equilíbrio da reação a 700 K?

c) Qual a entalpia da reação a 700 K?

d) Admitindo que a concentração inicial de *cis*-DCE é $[\text{cis}]_0 = 2.0 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, calcule a pressão parcial do produto *trans*-DCE, p_{trans} (em Pa), presente no sistema ao fim de 3600 s, a 700 K. Considere que a reação inversa não contribui para a cinética do processo e que o *trans*-DCE se comporta como um gás perfeito.

6. O coeficiente de difusão do naftaleno numa solução de propano-1,2-diol a 308 K é $D = 9.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Qual o número de moléculas de naftaleno que atravessa uma secção da solução com área $A = 1 \text{ mm}^2$, no intervalo de tempo $t = 5 \text{ s}$, se o gradiente de concentração no local for $-0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{m}^{-1}$?