

GABARITO

Questão 1.

1. Pela primeira lei: $\Delta U = Q - W$ (0,2)

2. Trabalho na expansão a temperatura constante: $W = n R T \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$ (1,0)
 ou $q = -w \therefore dq = -dw \therefore dq = -p dv$

3. Temperatura constante: $\Delta U = 0$; logo: $Q = W$

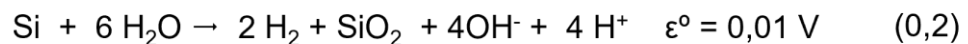
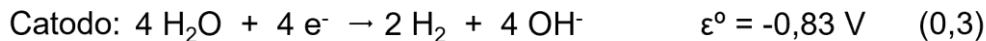
$$Q = n R T \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (0,5)$$

4. Pela segunda lei: $\Delta S = \left(\frac{Q}{T} \right)$ ou $ds = \left(\frac{dq}{dt} \right) \therefore ds = \frac{-p dv}{T}$

$$\Delta S = \frac{n R T \ln (V_2/V_1)}{T} \therefore \Delta S = n R T \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (0,3)$$

Questão 2.

a)



b) $\Delta G^\circ = -n F \epsilon^\circ$

$\Delta G = -n F \epsilon$

$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln Q$

$-n F \epsilon = -n F \epsilon^\circ + R T \ln Q$

$\epsilon = \epsilon^\circ - \frac{R T}{n F} \ln Q$

$\epsilon = \epsilon^\circ - \frac{8,314 \cdot 298}{n \cdot 96487} \ln Q$

$\epsilon = \epsilon^\circ - \frac{0,0257}{n} \ln Q$

$\epsilon = \epsilon^\circ - \frac{0,0257}{n} 2,3 \log Q$

$\epsilon = \epsilon^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$

(0,3)

(0,2)

$$c) \quad \varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{0,0257}{n} \ln Q$$

No equilíbrio químico: $\varepsilon = 0$ e $Q = K$ (0,1)

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{0,0257}{n} \ln Q$$

$$0 = \varepsilon^{\circ} - \frac{0,0257}{n} \ln K$$

$$-\varepsilon^{\circ} = -\frac{0,0257}{n} \ln K \quad (0,5)$$

$$-n \varepsilon^{\circ} = -0,0257 \ln K$$

$$\ln K = \frac{n \varepsilon^{\circ}}{0,0257}$$

$$\ln K = \frac{4 \cdot 0,01}{0,0257}$$

$$\ln K = 1,556$$

$$K = e^{1,556}$$

$$K = 4,74 \quad (0,1)$$

ou

$$c) \quad \varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

$$0 = \varepsilon^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log K$$

$$-\varepsilon^{\circ} = -\frac{0,0592}{n} \log K \quad (0,2)$$

$$\frac{n \varepsilon^{\circ}}{0,0592} = \log K$$

$$\frac{4 \cdot 0,01}{0,0592} = \log K$$

$$\log K = 0,676 \quad K = 4,74 \quad (0,5)$$

ou

$$c) \quad \Delta G^{\circ} = -n F \varepsilon^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = -4 \cdot 96487 \cdot 0,01$$

$$\Delta G^{\circ} = -3859,48 \text{ V} \quad (0,2)$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + R T \ln K$$

$$0 = \Delta G^{\circ} + R T \ln K$$

$$-\Delta G^{\circ} = + R T \ln K$$

$$\Delta G^{\circ} = - R T \ln K$$

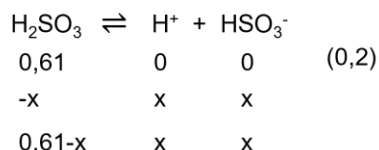
$$\ln K = \frac{-3859,48}{-8,314 \cdot 298}$$

$$\ln K = 1,558$$

$$K = 4,75 \quad (0,5)$$

Questão 3.

a) $c = \frac{5}{82 \cdot 0,1} \quad c = 0,61 \text{ mol.L}^{-1}$



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}$$

$$1,3 \cdot 10^{-2} = \frac{x^2}{0,61-x}$$

$$x^2 + 1,3 \cdot 10^{-2} x - 7,93 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$\Delta = 3,19 \cdot 10^{-2}$$

$$x = 0,083$$

$$[\text{H}^+] = 0,083$$

$$\text{pH} = -\log 0,083 \quad \text{pH} = 1,08$$

a) • Critérios de correção

• Determinar a concentração de H_2SO_3 inicial = 0,2

• Expressar as concentrações no primeiro equilíbrio em função de $x = 0,2$

• Perceber que em função de K o valor de x não pode ser desprezado = 0,2

• Calcular o valor de $x = 0,2$

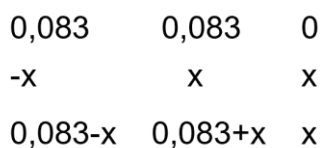
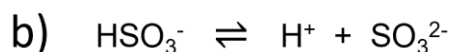
• Calcular o pH = 0,2

b) • Expressar as concentrações no segundo equilíbrio em função de $x = 0,2$

• Perceber que em função do valor de K_2 o valor de x pode ser desprezado no cálculo = 0,2

• Calcular o valor de $x = 0,2$

• expressar o valor de todas as espécies em solução = 0,4



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}$$

$$6,3 \cdot 10^{-8} = \frac{(0,083+x) \cdot x}{(0,083-x)}$$

$$x = [\text{SO}_3^{2-}] = K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{H}^+] = 0,083 + 6,3 \cdot 10^{-8} = 0,083 \text{ mol.L}^{-1}$$

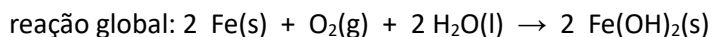
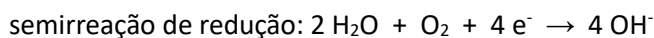
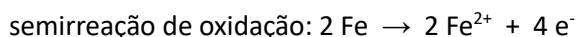
$$[\text{HSO}_3^-] = 0,083 - 6,3 \cdot 10^{-8} = 0,083 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = 0,61 - 0,083 = 0,527 \text{ mol.L}^{-1}$$

Questão 4.

a) Cada semirreação (0,2); Equação global (0,1)



b) Cálculo de ΔG (0,3); Explicação da espontaneidade em função do valor de ΔG (0,2)

A quantidade de energia máxima que se pode obter de uma reação química, sob a forma de energia elétrica, é igual à variação de energia livre de Gibbs da reação (ΔG). Termodinamicamente, se prova que um ΔG com valor negativo indica que um processo é espontâneo e que um processo com ΔG com valor positivo não é espontâneo. O ΔG para um eletrodo pode ser calculado a partir da equação: $\Delta G = - n F E$

Nesse caso:

$$\Delta G = - 2 \cdot 96487 \cdot 1,27$$

$$\Delta G = - 245077 \text{ J.mol}^{-1} \text{ ou } -58,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

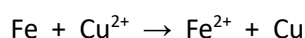
Portanto, como ΔG é negativo, o processo de corrosão do ferro é espontâneo.

c) Perceber a formação de sólido (0,1); considerar o deslocamento de equilíbrio (0,1); considerar a irreversibilidade do sistema (0,2); Concluir que a Equação de Nernst não é aplicável pois utiliza as concentrações de equilíbrio (0,1).

Os potenciais de eletrodo reversíveis são aqueles que correspondem ao equilíbrio entre o metal e os íons desse metal em solução. No caso da reação de corrosão do ferro descrita, ocorre a oxidação do ferro e a redução do oxigênio, com formação de íons OH^{-} , que reagem com os íons Fe^{2+} com formação do hidróxido ferroso. O Fe(OH)_2 é um hidróxido insolúvel, precipitando, desloca o equilíbrio químico no sentido de consumo de íon Fe^{2+} e impedindo que seja atingido um estado de equilíbrio, não chegando a formar um eletrodo reversível. Nesse caso, os potenciais medidos são chamados de potencial de eletrodo irreversível e a equação de Nernst não pode ser utilizada diretamente, pois ela é válida para os eletrodos reversíveis. Para os eletrodos irreversíveis, devem ser estabelecidos valores experimentais.

d) Escolher a ordem correta das tubulações (0,2); identificar a espontaneidade das reações (0,2); considerar o efeito do fluxo e a formação de micropilhas (0,1)

A corrosão galvânica ocorre frequentemente quando se tem um metal colocado em solução contendo íons facilmente redutíveis. Assim, deve-se evitar que um fluido circule por um material catódico antes de circular por um que lhe seja anódico. No caso da Figura "a", o fluxo de água pode carregar partículas de cobre ou íons Cu^{2+} para o tubo de aço. A possível deposição de partículas de cobre pode gerar uma série de micropilhas galvânicas, em que o aço atua como anodo, sofrendo corrosão acentuada. Os íons Cu^{2+} transportados reagem com o Fe a partir da reação a seguir, provocando a corrosão da tubulação de aço, uma vez que o cobre tem um potencial de redução maior que o do ferro.



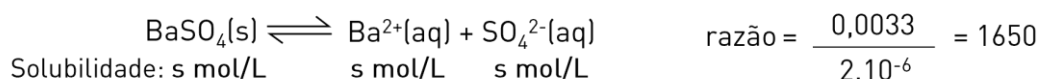
Na Figura "b", as partículas de aço podem ser arrastadas e depositadas na superfície do cobre, formando o par galvânico aço-cobre. Porém, a corrosão se processará nas partículas de aço, não afetando o tubo de cobre. Como o Fe^{2+} tem um potencial de redução menor que o do Cu^{2+} , os íons Fe^{2+} transportados para a tubulação de cobre não provocam corrosão, pois a reação entre os íons Fe^{2+} e Cu não é espontânea. Portanto, a configuração representada em "b" é mais recomendada.

Questão 5.

a) Determinar a quantidade de Ba^{2+} no contraste de $BaSO_4$ (0,1); calcular a solubilidade do $BaSO_4$ (0,2); calcular a quantidade de Ba^{2+} em solução (0,2); análise da segurança do contraste (0,2)

$$m(Ba^{2+}) = 7,5 \text{ mg/kg} \cdot 60 \text{ kg} = 450 \text{ mg}$$

$$n(Ba^{2+}) = 0,45 \text{ g} : 137 \text{ g/mol} = 0,0033 \text{ mol}$$



$$K_s = s \cdot s \quad \therefore K_s = s^2 \quad \therefore s = \sqrt{K_s}$$

$$s = \sqrt{10^{-10}} \quad \therefore s = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n(Ba^{2+}) = 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 0,2 \text{ L} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Os cálculos indicam que a quantidade de íons Ba^{2+} administrado é 1650 vezes menor que a dose letal para uma pessoa de 60 kg e, portanto, é seguro para a saúde o uso do sulfato de bário como contraste radiológico.

b) Calcular a massa de $BaCO_3$ no contraste (0,2); calcular a massa de Ba^{2+} no contraste (0,2); avaliar o risco do uso do contraste contaminado com $BaCO_3$ (0,2).

$$s(BaCO_3) = \sqrt{2,6 \cdot 10^{-9}} \quad \therefore s(BaCO_3) = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Ba^{2+}] = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n(Ba^{2+}) = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L}$$

$$n(Ba^{2+}) = 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

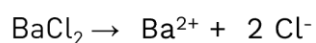
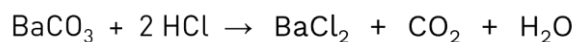
$$\text{razão} = \frac{0,0033}{1,02 \cdot 10^{-5}} = 323,5$$

O carbonato de bário é um sal com baixa solubilidade, de forma que a quantidade administrada conterá uma quantidade de íons Ba^{2+} cerca de 323 vezes menor que a dose letal. Porém, o carbonato de bário reage com o ácido clorídrico presente no estômago e forma cloreto de bário, um sal bastante solúvel.

Contaminação com 10% de $BaCO_3$

$$m(\text{contraste}) = 1 \text{ g/mL} \cdot 200 \text{ mL} = 200 \text{ g}$$

$$m(BaCO_3) = 10 \% \cdot 200 \text{ g} = 20 \text{ g}$$



$$m(Ba^{2+}) = (137 \cdot 20) / 197 = 13,91 \text{ g}$$

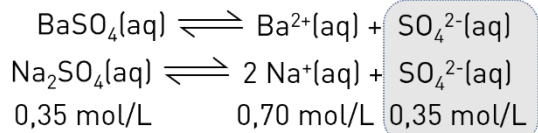
$$\text{razão} = \frac{13,91}{0,45} = 30,91$$

Os cálculos indicam que ao reagir com o ácido clorídrico, considerando 100 de rendimento, a massa de Ba^{2+} liberada no corpo é cerca de 31 vezes maior que a dose letal, trazendo um sério risco de morte à pessoa que recebeu esse contraste.

c) Calcular a concentração de Na_2SO_4 (0,2); identificar que ocorre o efeito do íon comum (0,1); calcular a concentração de Ba^{2+} em função da solubilidade (0,2); avaliar a eficiência da lavagem em função da redução da quantidade de Ba^{2+} em solução (0,2).

O sulfato de sódio é um sal solúvel, se dissociando em íons Na^+ e SO_4^{2-} . Pelo efeito do íon comum, os íons sulfato deslocam o equilíbrio de solubilidade do sulfato de sódio para a esquerda, capturando íons Ba^{2+} , podendo reduzir a concentração de Ba^{2+} a níveis seguros e formando sulfato de bário insolúvel, que pode ser eliminado pelas fezes, o que pode salvar a vida do paciente.

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 / (142.1) = 0,35 \text{ mol.L}^{-1}$$



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$10^{-10} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot 0,35 \therefore [\text{Ba}^{2+}] = 2,86 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$