



P3 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 09/11/13

Nome:	
Nº de Matrícula: GABARITO	Turma:
Assinatura:	

Questão	Valor	Grau	Revisão
1ª	2,5		
2ª	2,5		
3ª	2,5		
4ª	2,5		
Total	10,0		

Dados gerais:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$[A] = [A]_0 - kt$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

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

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$$

$$1 \text{ C V} = 1 \text{ J}$$

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,0821 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$PV = nRT$$

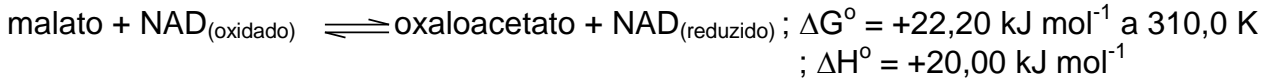
$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$$

$$273,15 \text{ K} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\ln Q = 2,303 \log Q$$

1ª Questão

Uma das etapas do ciclo do ácido cítrico, no organismo, é a conversão do malato a oxaloacetato com formação de nicotinamida adenina dinucleotídeo, $\text{NAD}_{(\text{reduzido})}$, que pode ser usado como agente redutor em outras etapas do metabolismo.



- Calcule o valor da constante de equilíbrio, K_c , da reação a 310,0 K.
- Calcule o valor de K_c , quando a temperatura do organismo é alterada com o aumento de 5 K.
- Na medida em que o oxaloacetato é formado ele é consumido rapidamente na célula pela ação da enzima citrato sintase. Em um instante do processo a concentração de cada um dos reagentes é $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, a do $\text{NAD}_{(\text{reduzido})}$ é $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e a do oxaloacetato é $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Nessas condições, calcule o valor de ΔG (a 310,0 K) e explique, baseado no quociente reacional, o que determinou a espontaneidade ou não da reação.

Considere que ΔH° não varia significativamente nas condições utilizadas.

Resolução:

a) No equilíbrio a 310,0 K, $\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$

$$22,20 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = - 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 310,0 \text{ K} \ln K_c$$

$$\ln K_c = - (22,20 \times 10^3 / 2,5775 \times 10^3) = -8,6130$$

$$K_c = \exp(-8,6130) = 1,817 \times 10^{-4} = 1,82 \times 10^{-4}$$

b) Nesse caso, a temperatura do organismo subiu para 315,0 K. Pela equação de Van't Hoff pode-se calcular a constante de equilíbrio nessa nova condição.

$$\ln (K_{315}/K_{310}) = (\Delta H^\circ/R) [(1/310,0) - (1/315,0)]$$

$$\ln (K_{315}/1,817 \times 10^{-4}) = (20,00 \times 10^3/8,3145) [(1/310,0) - (1/315,0)]$$

$$\ln (K_{315}/1,817 \times 10^{-4}) = 2405,4 \times (0,0032258 - 0,0031746)$$

$$\ln (K_{315}/1,817 \times 10^{-4}) = 0,123$$

$$K_{315}/1,817 \times 10^{-4} = \exp(0,123) = 1,13$$

$$K_{315} = 1,13 \times 1,817 \times 10^{-4} = 2,06 \times 10^{-4} = 2,1 \times 10^{-4}$$

c) Nessas condições têm-se que o valor do quociente reacional (Q_c) é:

$$Q_c = \{[\text{oxaloacetato}] [\text{NAD}_{(\text{reduzido})}]\} / \{[\text{malato}] [\text{NAD}_{(\text{oxidado})}]\}$$

$$Q_c = \{(1,0 \times 10^{-6}) \times (1,3 \times 10^{-4})\} / (1,0 \times 10^{-2})^2 = 1,30 \times 10^{-6}$$

Substituindo na equação de ΔG a 310 K, tem-se:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_c$$

$$\Delta G = 22,20 \times 10^3 + 2,5775 \times 10^3 \ln (1,30 \times 10^{-6}) = 22,20 \times 10^3 + [2,577 \times 10^3 \times (-13,553)]$$

$$\Delta G = 22,20 \times 10^3 - 34,933 \times 10^3 = -12,73 \times 10^3 \text{ J ou } -12,73 \text{ kJ}$$

Nas condições indicadas a reação se torna espontânea ($\Delta G < 0$). Isso é consequência do princípio de Le-Chatelier que indica que o deslocamento da reação se dará na direção dos produtos de forma a compensar o consumo de oxaloacetato pela enzima.

2ª Questão

Considere as figuras referentes à reação entre o dióxido de nitrogênio, NO_2 , e o monóxido de carbono, CO , e faça o que se pede:

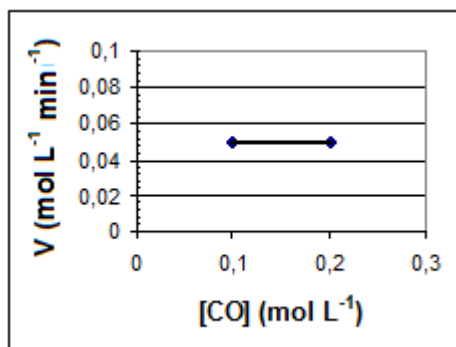
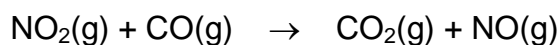


Figura 1 – Efeito do CO na velocidade, v , da reação

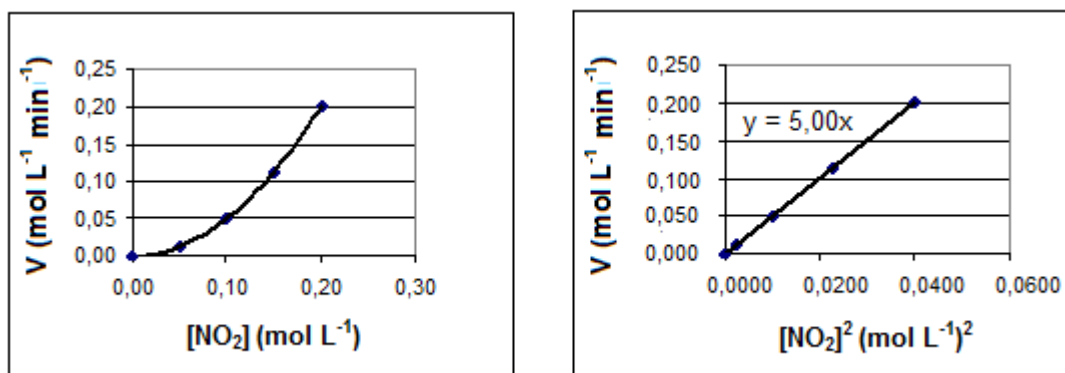
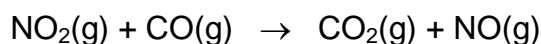


Figura 2 – Efeito do NO_2 na velocidade, v , da reação

- Escreva a lei de velocidade da reação incluindo o valor da constante de velocidade.
- Calcule a concentração de NO_2 , em mol L^{-1} , após 10,0 minutos de reação, quando se tem inicialmente 20,0 atm de NO_2 e excesso de CO , a 300°C .
- Calcule a quantidade de CO_2 , em mol, que pode ser gerada após 10,0 minutos de reação nas condições do item b, considerando um reator de 2,00 L.
- Calcule o tempo necessário para que 50,0% do NO_2 seja consumido, nas condições do item b.
- Explique o que ocorre com a velocidade desta reação quando a concentração de CO aumenta.

Considere o comportamento ideal dos gases.

Resolução:



- a) Fig 1 → ordem 0 em relação ao CO pois $v = \text{constante}$
Fig 2 → ordem 2 em relação ao NO_2 pois é curva ("parábola") em relação a $[\text{NO}_2]$ e
reta ($y = ax$, $v = k \underbrace{[\text{NO}_2]^2}_x$) em relação a $[\text{NO}_2]^2$

$$v = k [\text{NO}_2]^2 \rightarrow \text{como } y = 5,00 x \quad k = 5$$

$$v = 5,00 [\text{NO}_2]^2$$

$$u(k) = \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^2} = \text{L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

- b) $[\text{NO}_2]$ (mol L^{-1}) = produto após 10,0 min
 NO_2 + CO 300 °C + 273,15 = 573,15(2) k 10L
20,0 atm excesso

$$\frac{n}{v} = \frac{P}{RT} = \frac{20,0}{0,0821 \times 573,15(2)} = 0,425(0)$$

Como a reação é de ordem 2

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt = \frac{1 \text{ mol L}^{-1}}{0,425(0)} + \frac{5,00 \text{ mol}}{\text{L min}} \times 10 \text{ min}$$

$$\frac{1}{[A]} = 2,35(2) + 50,0 = 52,3(5) \rightarrow [A] = \frac{1}{52,3(5)} = 0,0191(0) \text{ mol L}^{-1}$$

- c) 1—1

$$[\text{CO}_2] = [\text{NO}_2]_{\text{reage}} = A_0 - A = 0,425(0) - 0,0191(0) \quad [\text{CO}_2] = 0,406 \text{ mol L}^{-1}$$

- d)

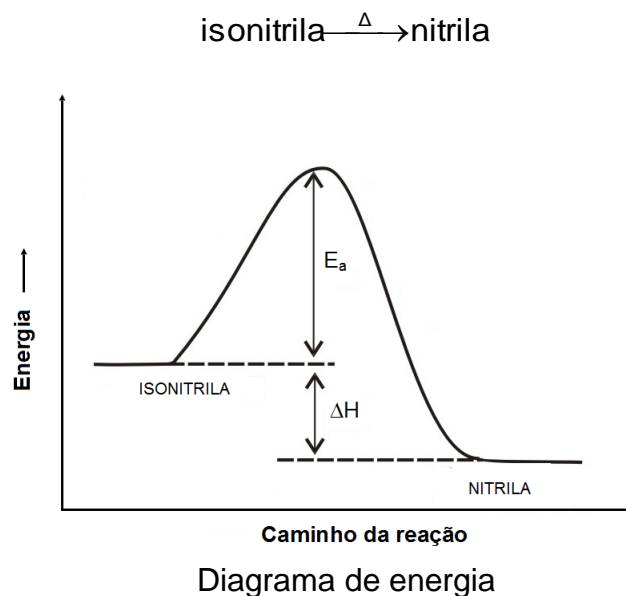
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad kt_{\frac{1}{2}} = \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[A]_0 k} = \frac{1}{0,425 \times 5,00} = 0,471 \text{ min}$$

$$\text{mol L}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$$

- e) Nada, pois a v não depende da $[\text{CO}]$ como mostra a fig. 1

3ª Questão

As nitrilas são compostos orgânicos extremamente tóxicos e utilizados na produção de polímeros para a fabricação de plásticos. As isonitrilas são menos estáveis que as nitrilas e podem ser convertidas facilmente em nitrilas por aquecimento, conforme indicado na reação e pelo diagrama de energia abaixo.



Na tabela são apresentadas as constantes de velocidade, k , da reação acima, em diversas temperaturas.

Temperatura (°C)	k (s ⁻¹)
189,7	$2,52 \times 10^{-5}$
198,9	$5,25 \times 10^{-5}$
230,3	$6,30 \times 10^{-4}$
251,2	$3,16 \times 10^{-3}$

- Calcule o valor da energia de ativação, E_a , para esta reação.
- Calcule a temperatura, na qual, o tempo de meia, $t_{1/2}$, da reação é de 0,20 h.
- Explique o possível efeito da adição de um catalisador:
 - sobre a variação de entalpia, ΔH ;
 - no valor de E_a .

Resolução:

Tabela com a temperatura convertida a °C

Temperatura (°C)	k (s ⁻¹)
462,85	2,52 x 10 ⁻⁵
472,05	5,25 x 10 ⁻⁵
503,45	6,30 x 10 ⁻⁴
524,35	3,16 x 10 ⁻³

a)

$$\ln k_2 / k_1 = (E_a / R) \times (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$\ln (3,16 \times 10^{-3} / 2,52 \times 10^{-5}) = (E_a / 8,314) \times (1/462,9 - 1/524,4)$$

$$E_a = 1,58 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \text{ ou } 158 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b)

$$1 \text{ h} \text{ — } 60 \text{ min}$$

$$0,20 \text{ h} \text{ — } x$$

$$x = 12 \text{ min}$$

$$1 \text{ min} \text{ — } 60 \text{ s}$$

$$12 \text{ min} \text{ — } y$$

$$y = 720 \text{ s}$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

$$720 = 0,69 / k$$

$$k = 9,627 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln k_2 / k_1 = (E_a / R) \times (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$\ln (9,63 \times 10^{-4} / 2,52 \times 10^{-5}) = (1,585 \times 10^5 / 8,3145) \times (1/462,85 - 1/T_2)$$

$$3,6429 = 1,906 \times 10^{-4} \times (0,0021605 - 1/T_2)$$

$$T_2 = 507,8 \text{ K ou } 234,6 \text{ °C}$$

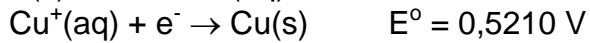
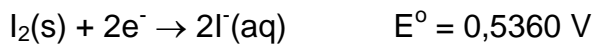
c)

Entalpia: não altera

Catalisador: diminui

4ª questão:

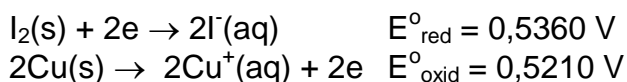
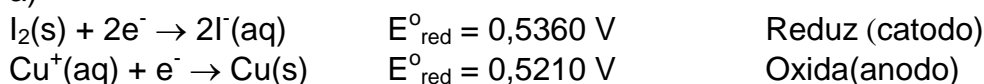
Considere uma célula eletroquímica e os potenciais padrão de redução, a 25 °C, abaixo e faça o que se pede.



- Calcule a variação do potencial da célula, ΔE , no momento em que as concentrações são $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^+ e $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ de I^- e avalie a espontaneidade da reação nessas condições.
- Escreva a reação que ocorre no anodo nas condições do item "a".
- O valor do ΔE do item "a" seria o mesmo se a célula operasse sob condições padrão? Justifique sua resposta.
- Calcule em que concentração de I^- o ΔE seria zero, considerando que a concentração de Cu^+ seja de $1,4 \text{ mol L}^{-1}$.

Resolução:

a)



$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$Q = [\text{I}^-]^2 \cdot [\text{Cu}^+]^2$$

$$Q = [13,5]^2 \cdot [2,5]^2$$

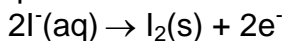
$$Q = 7,66 \times 10^{+1}$$

$$\Delta E = 0,0150 - \frac{8,3145 \cdot 298}{2 + 96500} \ln 7,66 \times 10^{+1}$$

$$\Delta E = 0,0150 - 0,05569$$

$$\Delta E = 0,04069 = -0,0407 \text{ V}$$

b) Como a célula tem potencial negativo nesta condição, a célula é espontânea no sentido oposto e o eletrodo inerte no compartimento I_2 / I^- é o anodo. O $\text{Cu}(\text{s})$ é o catodo.



c) "Não. Nas condições padrão a reação que ocorre na célula é como está expressada na letra, onde o $\text{Cu}(\text{s})$ é o anodo"

Condições padrão $\rightarrow Q = 1,0 \rightarrow \ln Q = 0$

logo $\Delta E = \Delta E^{\circ} = 0,0150 \text{ V}$

Neste caso, $\Delta E > 0$

$$\Delta E = 0$$

d)

$$0 = - \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$0 = 0,0150 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$\frac{RT}{nF} \ln Q = 0,0150$$

$$\frac{8,3145 \times 298,15}{2 \times 96500} \ln Q = 0,0150$$

$$\ln Q = 1,268$$

$$Q = 3,22$$

$$[I]^2 \cdot [1,4]^2 = 3,22$$

$$[I] = 1,28 = 1,3 \text{ mol L}^{-1}$$