



## P3 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 22/06/13

<b>Nome:</b>	
<b>Nº de Matrícula: GABARITO</b>	<b>Turma:</b>
<b>Assinatura:</b>	

Questão	Valor	Grau	Revisão
1ª	2,5		
2ª	2,5		
3ª	2,5		
4ª	2,5		
<b>Total</b>	<b>10,0</b>		

### Dados gerais:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$PV = nRT$$

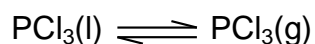
$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$$

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

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

### 1ª Questão

O tricloreto de fósforo,  $\text{PCl}_3$ , é matéria-prima na produção de sabões, detergentes, plásticos e inseticidas. Este composto apresenta efeitos nocivos à saúde. Sua vaporização ocorre conforme a equação abaixo:



- Calcule a temperatura de ebulição do  $\text{PCl}_3$ , em  $^{\circ}\text{C}$ .
- Calcule a variação de energia livre padrão,  $\Delta G^{\circ}$ , de vaporização do  $\text{PCl}_3$ , a  $25^{\circ}\text{C}$  e a  $100^{\circ}\text{C}$ .
- Esboce um gráfico da energia livre padrão,  $\Delta G^{\circ}$ , versus temperatura, usando os dados do item "b" e indicando a temperatura a partir da qual a vaporização do  $\text{PCl}_3(\text{l})$  se torna espontânea. Justifique.
- Calcule a variação da entropia de vaporização,  $\Delta S$ , de  $0,500\text{ mg}$  de  $\text{PCl}_3(\text{l})$ .
- Calcule a energia livre,  $\Delta G$ , antes de atingir o equilíbrio, a  $25^{\circ}\text{C}$ , quando a pressão total do sistema for  $0,500\text{ atm}$ .

Dados, a  $25^{\circ}\text{C}$ .

Substância	$\Delta H_f^{\circ}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$S^{\circ}$ ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
$\text{PCl}_3(\text{l})$	-319,7	217,1
$\text{PCl}_3(\text{g})$	-287,0	311,7

$$M(\text{PCl}_3) = 137,33\text{ g mol}^{-1}$$

**Considere que  $\Delta H^{\circ}$  e  $\Delta S^{\circ}$  não variam nesta faixa de temperatura.**

### Resolução:

a)  $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = 0$

$T = \Delta H^{\circ} / \Delta S^{\circ}$

$\Delta S^{\circ} = 311,7 - 217,1 = 94,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$\Delta H^{\circ} = -287,0 + 319,7 = 32,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

$T = 32,7 \times 10^3 / 94,6 = 346 \text{ K} = 73^{\circ}\text{C}$

b)  $\Delta G^{\circ}$  vap do  $\text{PCl}_3(\text{l})$ , a  $25^{\circ}\text{C}$  e a  $100^{\circ}\text{C}$

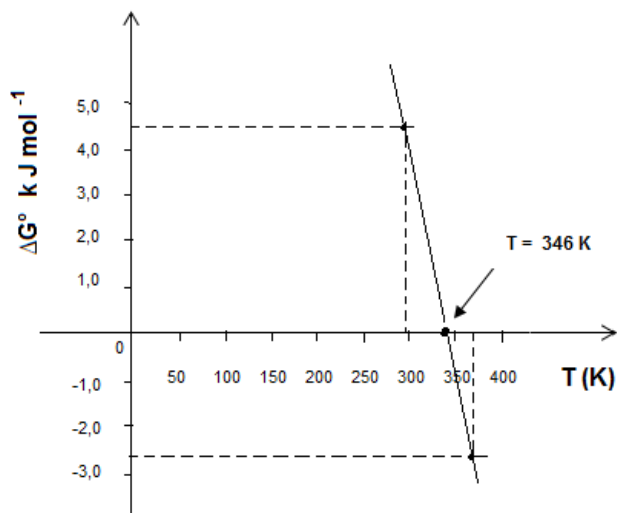
A  $25^{\circ}\text{C}$

$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = 32,7 - 298 \times 94,6 \times 10^{-3} = 32,7 - 28,2 = 4,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

A  $100^{\circ}\text{C}$

$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = 32,7 - 373 \times 94,6 \times 10^{-3} = 32,7 - 35,3 = -2,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

c)



Justificativa:

Sendo  $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ .

Se  $\Delta G^{\circ} < 0$ , reação espontânea

$\Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} < 0 \quad \Delta H^{\circ} < T\Delta S^{\circ}$

$T > \Delta H^{\circ} / \Delta S^{\circ} \quad T > 346 \text{ K} \quad T > 73^{\circ}\text{C}$

d)  $n = 0,500 \times 10^{-3} / 137,5 = 3,64 \times 10^{-6} \text{ mol}$

1 mol \_\_\_\_\_ 94,6

$3,64 \times 10^{-6} \text{ mol} \quad \underline{\quad\quad} \quad 3,44 \times 10^{-4} \text{ JK}^{-1}$

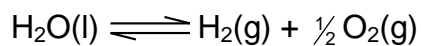
e)  $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$

$Q = p \text{ PCl}_3 = 0,500$

$\Delta G = 4,5 \times 10^3 + 8,314 \times 298 \ln 0,500 = 4,5 \times 10^3 - 2,48 \times 10^3 \times 0,693 = 4,5 \times 10^3 - 1,72 \times 10^3 = 2,8 \times 10^3 \text{ J} = 2,8 \text{ kJ}$

## 2ª Questão

Considere a reação de decomposição da água.



- Calcule a energia livre padrão,  $\Delta G^\circ$ , e o valor da constante de equilíbrio,  $K_p$ , a 25 °C.
- Comente sobre a relação entre as quantidades de reagentes e produtos do sistema no equilíbrio, a 25 °C.
- Calcule a temperatura na qual a constante de equilíbrio da reação,  $K_p$ , é  $2,5 \times 10^{-36}$ .
- Compare a decomposição da água, a 25 °C e na temperatura calculada no item “c”, justificando.

Dados termodinâmicos, a 25 °C.

Substância	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> (g)	0,0	130,6
O <sub>2</sub> (g)	0,0	205,1
H <sub>2</sub> O(l)	-285,8	69,9

**Considere que  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  não variam nesta faixa de temperatura.**

### Resolução:

a) O valor de  $\Delta G^\circ$  deve ser calculado por  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

$$\Delta H^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{H}_{2(\text{g})}) + 1/2\Delta H_f^\circ(\text{O}_{2(\text{g})})] - [\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})})]$$

$$\Delta H^\circ = [(0,0) + 1/2(0,0)] - [(-285,8)]$$

$$\Delta H^\circ = 285,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = [S^\circ(\text{H}_{2(\text{g})}) + 1/2S^\circ(\text{O}_{2(\text{g})})] - [S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})})]$$

$$\Delta S^\circ = [(130,6) + 1/2(205,1)] - [(69,9)]$$

$$\Delta S^\circ = [130,6 + 102,5] - [69,9]$$

$$\Delta S^\circ = 163,2 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = 285,8 - 298 (163,2 \times 10^{-3})$$

$$\Delta G^\circ = 285,8 - 48,6 = \mathbf{237,2 \text{ kJ}}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$K_p = e^{(-\Delta G^\circ/RT)} = e^{(-237,2/2,48)} = e^{(-95,6)} = \mathbf{3,0 \times 10^{-42}}$$

b) Nesta temperatura, o valor de  $K_p$  é pequeno indicando que a quantidade de produtos é baixa em relação aos reagentes, ou seja, quase nada de água se decompõe.

$$\text{c) } \ln(K_2/K_1) = (\Delta H/R) [(1/T_1) - (1/T_2)]$$

$$\ln 2,5 \times 10^{-36} / 3,0 \times 10^{-42} = (285800/8,3145) [(1/298) - (1/T_2)]$$

$$\ln 8,3 \times 10^5 = (34374) [(1/298) - (1/T_2)]$$

$$T_2 = 338 \text{ K ou } 65^\circ\text{C}$$

Ou

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

$$-RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$-RT \ln K + T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ$$

$$T (-R \ln K + \Delta S^\circ) = \Delta H^\circ$$

$$T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ - R \ln K$$

$$T = 285800 / [(163,2) - (8,3145) \times \ln 2,5 \times 10^{-36}]$$

$$T = 285800 / (163,2 + 681,6)$$

$$T = 338 \text{ K ou } 65^\circ\text{C}$$

d) Comparando-se o valor de  $K_p$  a  $25^\circ\text{C}$  ( $3,0 \times 10^{-42}$ ) e o valor de  $K_p$  a  $65^\circ\text{C}$  ( $2,5 \times 10^{-36}$ ), conclui-se que a medida que a temperatura é aumentada a quantidade de produtos formada cresce, ou seja, a decomposição da água ocorre em maior extensão.

### 3ª Questão

Para um medicamento ser eficiente, seus níveis na corrente sanguínea devem ser mantidos por um período de tempo. Muitos medicamentos, como os descritos abaixo, se decompõem no sangue através de reações de primeira ordem.

a) Dois comprimidos de aspirina contêm, ao todo, 0,60 g do composto ativo, o ácido acetilsalicílico,  $C_9H_8O_4$ . Após 30 min da ingestão, este composto atinge a concentração máxima de 2,0 mg por 100 mL de sangue. Calcule a concentração de  $C_9H_8O_4$  no sangue, em mg por 100 mL, 2,5 h após ter sido atingido o máximo de concentração da etapa anterior, sabendo que o tempo de meia-vida da decomposição, no sangue, é de 90 min.

b) Um determinado antibiótico é acondicionado como pó. Para usá-lo, é necessário preparar uma suspensão em água. A bula recomenda mantê-la sob refrigeração e descartá-la após 14 dias do preparo. Explique as duas recomendações do fabricante em termos cinéticos.

c) A decomposição de outro antibiótico no corpo humano, com a temperatura normal ( $37,0\text{ }^\circ\text{C}$ ), tem uma constante de velocidade,  $k$ , igual a  $3,1 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ , enquanto que, para uma pessoa com febre ( $39,0\text{ }^\circ\text{C}$ ), o valor de  $k$  é igual a  $3,9 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ . Sabendo que uma pessoa com febre deve tomar um segundo comprimido quando  $2/3$  do primeiro tiver sido decomposto, calcule quanto tempo, em horas, ela deve esperar para tomar o segundo comprimido, considerando que a temperatura se mantém constante.

d) Calcule a energia de ativação,  $E_a$ , para a decomposição do antibiótico do item "c".

### Resolução:

$$a) t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{90 \text{ min}} = 7,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

1ª ordem

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

$$\ln[A]_t = \ln\left(\frac{2,0 \text{ mg}}{100 \text{ mL}}\right) - 7,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \times 150 \text{ min}$$

$$[A]_t = 0,63 \text{ mg/100 mL}$$

b) O princípio ativo do antibiótico se degrada com o tempo. Neste caso, 2 semanas é o tempo que ele se decompõe. A refrigeração diminui a velocidade da reação, aumentando a vida útil do medicamento.

c) 1ª ordem

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

Rearranjando:

$$\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -kt$$

$$\ln\frac{1}{3} = -3,9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot t$$

$$t = 7,8 \text{ h}$$

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

Para duas temperaturas:

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

$$\ln\left(\frac{3,9 \times 10^{-5}}{3,1 \times 10^{-5}}\right) = \frac{E_a}{8,314} \left( \frac{1}{310,2} - \frac{1}{312,2} \right)$$

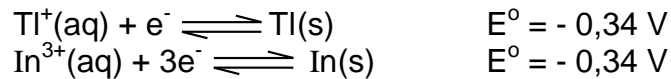
$$E_a = 9,6 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

ou

$$96 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4ª questão:

Considere a célula eletroquímica formada por um catodo de tálio e um anodo de índio, a 25 °C, cujas equações de redução e respectivos potenciais-padrão, nesta temperatura, estão apresentados abaixo:

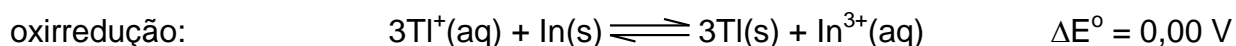
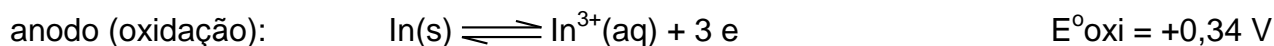
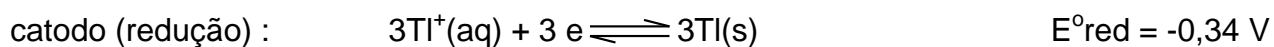


- a) Calcule o potencial,  $\Delta E$ , da célula formada, quando as concentrações dos íons  $\text{Tl}^+$  e  $\text{In}^{3+}$  forem, cada uma delas, iguais a  $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ .
- b) Calcule a energia livre,  $\Delta G$ , nas condições do item “a” e diga se esta célula é espontânea, não espontânea ou está no equilíbrio.
- c) Sabendo que uma pilha alcalina tem uma diferença de potencial igual a 1,3 V, discuta se a célula eletroquímica do item “a” é viável para a produção de trabalho útil.
- d) Considere outra célula eletroquímica formada por esses mesmos eletrodos, sendo a concentração de  $\text{Tl}^+$  igual a  $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ . Mostre, com cálculos, qual deve ser a concentração máxima de  $\text{In}^{3+}$ , a partir da qual essa célula se torne galvânica.



### Resolução:

a)



$$Q = \frac{[\text{In}^{3+}]}{[\text{Tl}^+]^3} = \frac{0,500}{0,500^3} = 4,00$$

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \Delta E = 0,00 - \frac{8,314 \times 298}{3 \times 96500} \ln 4,00 \quad \Delta E = -0,01 \text{ V}$$

b)

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad \Delta G = -3 \times 96500 \times (-0,01) \quad \Delta G = +3 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta G > 0 \text{ Não espontânea}$$

c) Para uma célula eletroquímica ser viável, é preciso que  $\Delta G < 0$ . Portanto, a célula do item "a" não é viável para a produção de trabalho útil.

d) para célula ser galvânica:  $\Delta G < 0$ , logo  $\Delta E > 0$ :

$$\Delta E > 0 \quad \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q > 0 \quad 0,00 - \frac{8,314 \times 298}{3 \times 96500} \ln Q > 0$$

$$\ln Q > 0 \quad Q > 1$$

Como  $[\text{Tl}^+] = 0,200 \text{ mol L}^{-1}$ :

$$\frac{[\text{In}^{3+}]}{[\text{Tl}^+]^3} > 1 \quad \frac{[\text{In}^{3+}]}{0,200^3} > 1 \quad [\text{In}^{3+}] > 8,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

A concentração de  $\text{In}^{3+}$ , a partir da qual a célula será espontânea, será de  $8,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .