



P3 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 23/06/03

Nome:	
Nº de Matrícula: GABARITO	Turma:
Assinatura:	

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

Constantes

$$K_w = [H^+] [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$$

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

$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$T \text{ (K)} = t \text{ (}^\circ\text{C)} + 273$$

Equações

$$\Delta G^\circ = -n.F.\Delta E^\circ$$

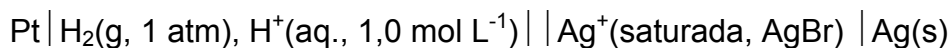
$$\text{Equação de Nernst: } E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$\text{Equação de van't Hoff: } \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

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

1ª Questão

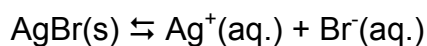
O produto de solubilidade (K_{ps}) do AgBr(s) a $25\text{ }^\circ\text{C}$, pode ser determinado da seguinte maneira. Um catodo de prata é parcialmente mergulhado em uma solução saturada de AgBr . Esta semi-célula é conectada por uma ponte salina a um eletrodo padrão de hidrogênio, segundo o esquema abaixo:



cujo potencial é de $0,44 \text{ V}$

a) Determine o produto de solubilidade do AgBr(s) a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Dados:



b) Confirme o valor aproximado do produto de solubilidade do AgBr(s) a $25\text{ }^\circ\text{C}$ encontrado no item a, utilizando os parâmetros termodinâmicos da tabela abaixo.

	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta G_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$S_f^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$
AgBr(s)	-99,50	-95,94	107,1
$\text{Ag}^+(\text{aq.})$	105,9	77,11	73,93
$\text{Br}^-(\text{aq.})$	-120,9	-102,82	80,71

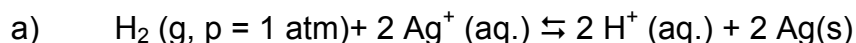
Tabela - Constantes termodinâmicas a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm .

c) Calcule o produto de solubilidade do AgBr(s) a $300\text{ }^\circ\text{C}$

d) Pelo principio de Le Chatelier, explique a diferença nos valores encontrados para K_{ps} do AgBr(s) nas duas temperaturas.

Obs.: considere que ΔH° e S° não variam com a temperatura.

Resolução:



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log Q$$

$$0,44 = 0,8 - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$\log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} = 6,10 [\text{Ag}^+] = 10^{-6,10} = 7,94 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = (7,94 \times 10^{-7})^2$$

$$K_{\text{ps}} = 6,30 \times 10^{-13}$$



$$\Delta G^\circ = 177,11 + (-102,82) - (-95,94) = 70,23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = 105,9 + (-120,9) - (-99,5) = 84,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{ps}} \quad K_{\text{ps}} = 4,9 \times 10^{-13}$$

c) $\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$$-\log \frac{4,9 \times 10^{-13}}{K_1} = \frac{84,5}{2,3 \times 8,3 \times 10^{-3}} \left(\frac{1}{573} - \frac{1}{298} \right)$$

$$K_1 \approx 10^{-6}$$

Há um aumento de k_{ps} com a temperatura em processos endotérmicos.

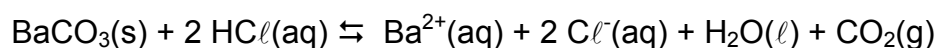
“Quando a temperatura de sistema reacional se eleva, em processos endotérmicos, o equilíbrio se desloca no sentido de absorver o calor, isto é, para a direita”

2ª Questão

Os sais de bário são opacos aos raios X permitindo a visualização do aparelho digestivo quando ingeridos antes de exames radiológicos. Por outro lado, os íons Ba^{2+} podem substituir os íons Ca^{+2} em importantes processos iônicos no músculo cardíaco provocando sua contração e conseqüentemente a morte do indivíduo.

Recentemente, foram registradas algumas mortes de pacientes que ingeriram sulfato de bário (BaSO_4) sintetizado pela companhia farmacêutica Enila a partir de carbonato de bário (BaCO_3) (Folha de São Paulo, 05-06-2003). Desconfia-se que a reação foi mal feita e o produto obtido foi uma mistura de BaSO_4 e BaCO_3 .

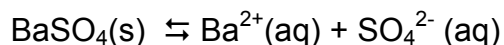
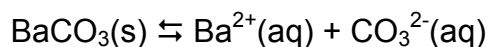
O sulfato de bário pode ser usado com segurança, pois, além de ser muito pouco solúvel em água ($K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$ a 25°C) não reage com o ácido clorídrico presente no estômago. Já, o carbonato de bário, embora também pouco solúvel em água, ($K_{ps} = 5,0 \times 10^{-9}$ a 25°C) reage com o ácido clorídrico liberando íons Ba^{2+} pela reação:



- a) Calcule a solubilidade (mol L^{-1}) destes dois sais em água pura a 25°C .
- b) Calcule a concentração de íons SO_4^{2-} e Ba^{2+} no equilíbrio, após a reação de 20 g de $\text{BaCO}_3(\text{s})$ com 0,20 mols de H_2SO_4 contidos em 1,0 L de solução aquosa a 25°C , segundo:

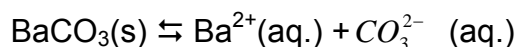
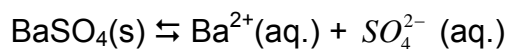


Dados:



Obs.: Considere que os íons $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ não reagem com a água.

Resolução:



$$K_{\text{ps}}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = X_1^2, \text{ onde } X_1 = \text{solubilidade do BaSO}_4$$

$$X_1 = 1,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_{\text{ps}}(\text{BaCO}_3) = [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = X_2^2$$

$$X_2 = \text{solubilidade do BaCO}_3$$

$$X_2 = 7,07 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{b) número de moles BaCO}_3 = \frac{20}{197,3} = 0,101 \text{ mol}$$

logo, o H_2SO_4 estava com excesso de $0,0986 \text{ mol L}^{-1}$



I	constante	0	0,0986
Δ	+ x'	+	x'
Eq.	x	x'	+ 0,0986

onde x' é a solubilidade de BaSO_4 em excesso de SO_4^{2-}

$$\begin{aligned} K_{\text{ps}} &= 1,1 \times 10^{-10} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \\ &= x' \cdot (x' + 0,0986) \end{aligned}$$

como calculado no item b, $x_1 = 1,04 \times 10^{-5}$ que é bem menor do que 0,1 então:

$$1,1 \times 10^{-10} = x' \cdot 0,0986 \quad \text{e}$$

$$x' = 1,15 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

logo:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1,15 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 9,86 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

3ª Questão

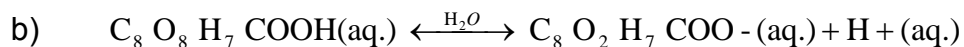
A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) autorizou a fabricação medicamento do genérico para o analgésico e antitérmico Aspirina™ (ácido acetil-salicílico), um dos medicamentos mais vendidos e tradicionais do país. Sabe-se que o ácido acetilsalicílico [$C_8O_2H_7COOH(aq)$] é um ácido fraco.

Responda:

- a) Qual a definição de ácido fraco?
- b) Escreva a reação de dissociação do ácido acetilsalicílico e a expressão da sua constante de equilíbrio.
- c) Calcule o pH da solução resultante da dissolução de meio comprimido de aspirina (0,163 g) em um copo com água (250 mL) sabendo que o ácido acetilsalicílico é 26 % dissociado a 25^o C.
- d) Determine o valor de constante de equilíbrio, K_c .
- e) Baseando-se no princípio de Le Chatelier, descreva o que ocorre quando adiciona-se lentamente, uma solução aquosa de NaOH à solução de ácido acetilsalicílico em equilíbrio conforme o item a.

Resolução:

a) É um ácido parcialmente ionizado.



ou



$$K_a = \frac{[\text{C}_8\text{O}_2\text{H}_7\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_8\text{O}_2\text{H}_7\text{COOH}]} \text{ ou } \frac{[\text{C}_8\text{O}_2\text{H}_7\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_8\text{O}_2\text{H}_7\text{COOH}]}$$

c) MM (aspirina) = 180g

número de moles = $9,056 \times 10^{-4}$ em 250 mL

logo: $3,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Determinação de $[\text{H}^+]$

$$100 \text{ ————— } 3,62 \times 10^{-3}$$

$$26 \text{ ————— } X$$

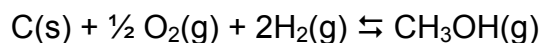
$$[\text{H}^+] = 9,42 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ e } \text{pH} = 3,03$$

$$\text{c)} \quad K_a = \frac{(9,42 \times 10^{-4})^2}{(3,62 \times 10^{-3} - 9,42 \times 10^{-4})} = \frac{8,87 \times 10^{-7}}{2,678 \times 10^{-3}} = K_a = 3,31 \times 10^{-4}$$

e) Durante a reação com NaOH, há um deslocamento do equilíbrio para a direita, à medida que os íons H^+ reagem com os íons OH^- do NaOH. Este deslocamento persiste até que todo o ácido reaja com NaOH.

4ª Questão

O metanol (CH₃OH) é largamente empregado como combustível dos carros de corrida da formula Indy e é obtido pela reação:



- Escreva a expressão da constante de equilíbrio para esta reação.
- Calcule K_p (25 °C) para a reação acima.
- Comente a relação existente entre o sinal do ΔG° e a magnitude de K_p.

Dado: ΔG_f° (CH₃OH(g)) = -166,27 kJ mol⁻¹

Resolução:

$$a) \quad K_p = \frac{p_{CH_3OH}}{(p_{O_2})^{1/2} (p_{H_2})^2}$$

$$b) \quad \Delta G_R^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G_R^\circ = \Delta G^\circ_f (CH_3OH)$$

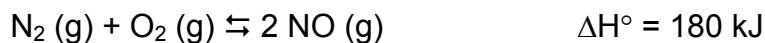
$$\log_{10} K_p = \frac{-\Delta G^\circ_f}{RT} \quad 67,22$$

$$K_p = 1,56 \times 10^{29}$$

- Quando ΔG°_f < 0, K_p > 1 e a reação favorece os produtos.

5ª Questão:

A 25 °C o valor de K_p para a reação abaixo é $4,5 \times 10^{-31}$.

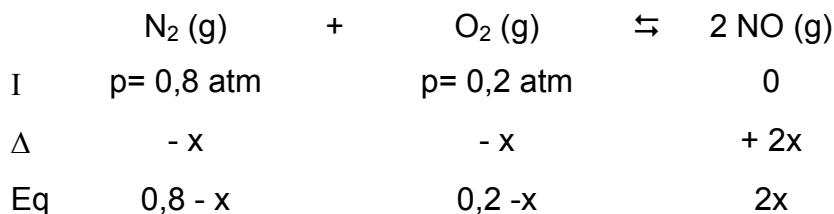


a) Supondo que a composição do ar é 20 % de $\text{O}_2(\text{g})$ e 80 % (v / v) de $\text{N}_2(\text{g})$, qual a concentração esperada de $\text{NO}(\text{g})$ no ambiente, à pressão de 1 atm ?

b) Em dias frios, $t < 25 \text{ }^\circ\text{C}$, a concentração de NO tende a diminuir ou aumentar? Justifique.

Resolução:

a)



$$K_p = 4,5 \times 10^{-31} = \frac{(2x)^2}{(0,2 - x)(0,8 - x)}$$

Considerando $x \ll 0,2$ e $x \ll 0,8$:

$$K_p = 4,5 \times 10^{-31} = \frac{(2x)^2}{0,2 \times 0,8} =$$

$$x = 1,34 \times 10^{-16} \text{ atm}$$

$$\text{e } p_{\text{NO}} = 2,68 \times 10^{-16} \text{ atm}$$

$$[\text{NO}] = \frac{2,68 \times 10^{-16}}{0,082 \times 298} = 1,10 \times 10^{-17} \text{ mol L}^{-1}$$

b) Quando $t < 25 \text{ }^\circ\text{C}$, a concentração de NO tende a diminuir porque a reação é endotérmica, $\Delta H_R > 0$.