



## P4 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 06/12/03

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

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

**Constantes:**

$$1 F = 96.500 C \cdot mol^{-1}$$

$$R = 0,082 atm L mol^{-1} K^{-1} = 8,314 J mol^{-1} K^{-1}$$

**Unidade:**

$$1 C \cdot 1V = 1 J$$

**Equações:**

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

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

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

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

$$\Delta G = - n \cdot F \cdot \Delta E$$

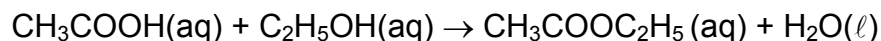
$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

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

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

### 1ª Questão

Em um recipiente de vidro coloca-se 50,00 mL de uma solução de ácido acético com concentração de  $80 \text{ g L}^{-1}$  e 50,00 mL de uma solução aquosa de álcool etílico (96,00 % em massa, densidade =  $0,8028 \text{ g mL}^{-1}$ ). Completa-se com água até um volume final de 500,0 mL. A mistura reage segundo a reação abaixo:



- a) Qual a quantidade de ácido acético e álcool etílico, em mols, que foi colocada no recipiente?
- b) Qual a quantidade, em gramas, do sal formado (acetato de etila)?
- c) Quais as concentrações molares ( $\text{mol L}^{-1}$ ) das soluções de ácido acético, de álcool etílico e de acetato de etila [ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{aq})$ ] na mistura final após a reação?

Obs. Admita rendimento de 100%.

#### Resolução:

$$a) \left\{ \begin{array}{l} \text{Número de moles de ácido acético: } 80 \text{ g L}^{-1} \cdot \frac{1}{60} \cdot 0,05 = 6,65 \times 10^{-2} \text{ mol} \\ \text{Número de moles de álcool etílico: } = 0,8028 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 50 \text{ mL} \cdot 0,96 \cdot \frac{\text{mol}}{46 \text{ g}} = 0,84 \text{ mol} \end{array} \right.$$

- b) Reagente limitante: ácido acético.

Número de moles de álcool etílico que não reagiu: 0,77

Número de moles de acetato de etila formado:  $6,65 \times 10^{-2}$

- c) Ácido acético - reage completamente
- Álcool etílico -  $0,77 \times \frac{1}{0,5} = 1,54 \text{ mol L}^{-1}$
- Acetato de etila -  $1,33 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$

## 2ª Questão

Considere a reação abaixo:



Inicialmente, em um reator de 10 L a 25 °C, as pressões do  $\text{CS}_2(\text{g})$  e do  $\text{Cl}_2(\text{g})$  são 2,0 e 4,0 atm respectivamente.

- Calcule o rendimento, admitindo que a energia liberada pela reação foi de 92,8 kJ.
- Determine a pressão total no reator após a reação quando o rendimento é de 100%.

### Resolução:

Número de moles  $\text{CS}_2(\text{g})$  e  $\text{Cl}_2(\text{g})$  adicionados

$$\text{CS}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \times 10 = n \quad 0,082 \times 298 \quad n = 8,18 \times 10^{-1}$$

$$\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \times 10 = n \quad 0,082 \times 298 \quad n = 1,64$$

a) Estequiometria  $3 \text{Cl}_2 ; 1 \text{CS}_2$

Reagente limitante:  $\text{Cl}_2(\text{g})$

Numero de moles  $\text{CS}_2$  que reagem:  $5,47 \times 10^{-1}$

Numero de moles  $\text{CS}_2$  em excesso:  $2,71 \times 10^{-1}$

Quantidade de calor teórica para  $5,47 \times 10^{-1}$  moles de  $\text{CS}_2$ :

$$232 \text{ ————— } 1 \text{ mol}$$

$$X \text{ ————— } 5,47 \times 10^{-1} \quad X = 1,27 \times 10^2 \text{ kJ}$$

Comparando com o experimental, verifica-se que é maior.

Logo  $1,27 \times 10^2$  ————— 100% rendimento

$$92,8 \text{ ————— } x \quad X = 73,1\% = \text{Rendimento}$$

Após a reação com 100% de rendimento

- Todo o  $\text{Cl}_2(\text{g})$  é consumido
- Sobram 0,271 moles de  $\text{CS}_2(\text{g})$
- Formam-se 0,547 moles de  $\text{CCl}_4(\text{g})$  e  $\text{S}_2\text{O}_2(\text{g})$

Logo: o numero de moles gasosos total é 1,37

$$P.10 = 1,37$$

$$0,082 \times 298 = 3,34 \text{ atm}$$

### 3ª Questão

O  $\text{ClO}_2$  é um gás amarelo avermelhado, solúvel em água. Reage, em meio alcalino, segundo:



A constante de velocidade da reação,  $k$ , é de  $2,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  e a reação é de ordem zero em relação ao  $\text{OH}^-$ .

Inicialmente, a concentração de  $\text{ClO}_2(\text{g})$  é de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e o pH é 11,0.

- Escreva a equação da velocidade.
- Calcule o pH após 100 s de reação.
- Qual seria o efeito de um aumento na temperatura da reação, sobre o pH neste intervalo de tempo? Justifique:

#### Resolução:

a) Velocidade =  $2,0 \times 10^{-2} [\text{ClO}_2(\text{g})]$        $v = [5^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$

reação de 1ª ordem em relação ao  $\text{ClO}_2(\text{g})$

b)  $[\text{OH}^-]_{\text{inicial}} = 10^{\text{POH}} = 10^{-3}$        $\text{POH} = 3$        $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$

$$\ln [A]_{\text{total}} - \ln [A]_{\text{inicial}} = -2,0 \times 10^{-2} \times 100$$

$$\ln [A]_0 - \ln 10^{-3} = -2$$

$$\text{pH} = 10,0$$

$$-3 - \ln \Delta_t = -2$$

$$-3 + = \ln \Delta_t \quad 3,68 \times 10^{-1}$$

- c) Quando a temperatura aumenta, a velocidade também aumenta e  $\text{OH}^-$  reage no mesmo tempo logo, o pH será menor.

#### 4ª Questão

Considere o equilíbrio abaixo e os dados termodinâmicos da tabela.

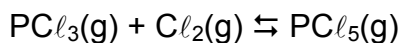


Tabela: dados termodinâmicos a 25 °C e 1 atm

composto	$\Delta H^\circ_f$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\circ_f$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$S^\circ_f$ , J mol <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup>
PCl <sub>3</sub> (g)	-287	-267,8	311,7
PCl <sub>5</sub> (g)	-343	-278	364
Cl <sub>2</sub> (g)	0	0	223,0

- Em que direção a reação é espontânea a 25 °C? Explique.
- Verifique, a que temperatura a reação é espontânea na direção direta.
- Calcule o valor das constantes de equilíbrio  $K_p$  e  $K_c$  nesta temperatura.
- Determine as concentrações no equilíbrio quando são misturados 1,0 mol de PCl<sub>3</sub>(g), 1,0 mol de PCl<sub>5</sub>(g) e 1,0 mol de Cl<sub>2</sub>(g), em um frasco de 2,0 L
- Determine a pressão total no equilíbrio.

#### Resolução:

- a) Determinação da  $K_p$  a 25 °C para a reação direta

$$\Delta G^\circ_R = -278 + 267,8 = -10,2 \text{ kJ}$$

A reação é espontânea na direção direta porque  $\Delta G^\circ (25 \text{ °C}) > 0$ .

- b) Como  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S < 0$ , a reação só é espontânea para baixas temperaturas, isto é:  $T < 329 \text{ k}$

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

$$-10,2 = -8,3 \times 298 \ln K_p$$

$$K_p = 61,8$$

$$\Delta n < -1$$

$$K_p = K_c(RT)^{-1} \quad K_c = K_p RT = 1,5 \times 10^{-3}$$

d)  $0,5 - x \quad 0,5 - x \quad 0,5 + x \quad 1,51 \times 10^{-3} = \frac{0,5 + x}{(0,5 - x)^2}$

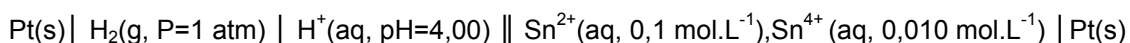
$$[\text{PCl}_5] = 0,706$$

$$[\text{Cl}_2] = [\text{PCl}_3] = 0,294$$

$$P_t = 15,8 \text{ atm}$$

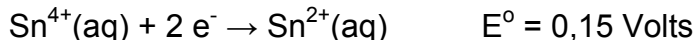
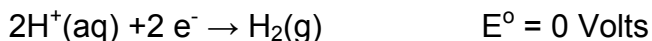
## 5ª Questão

Considere a seguinte célula galvânica, a 25°C:



- Escreva as reações que ocorrem no anodo e no catodo.
- Escreva a reação global da célula.
- Qual é o valor de  $\Delta E$  em volts a 25°C ?
- Qual é o valor de  $\Delta G$ , em joules a 25°C ?
- Determine a constante de equilíbrio da reação global a 25°C.
- Em que pH a reação global da célula deixa de ser espontânea. Assuma que todas as outras condições e concentrações da célula acima sejam mantidas constantes.

Dados:



### Resolução:

Anodo	$\text{H}_2(\text{g})$	$\longrightarrow$	$2\text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	0
Catodo	$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$\longrightarrow$	$\text{Sn}^{2+}$	0,15
Reação global	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$	$\longrightarrow$	$2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	

$$\text{Meia pilha de } \text{Sn}^{2+}/\text{Sn} \quad E = 0,15 - \frac{0,050}{2} / g \frac{0,1}{0,01} \quad E = 0,12V$$

$$\text{Meia pilha de } 2\text{H}^+/\text{H}_2 \quad E = 0 - \frac{0,050}{2} / g \frac{0,1}{(10^4)^2} \quad E = -0,236V$$

$$\Delta E = 0,356 \text{ V}$$

$$\Delta G = -2 \times 96,500 \times 0,356 = -6,87 \times 10^4 \text{ J} = -68,7 \text{ kJ}$$

$$\text{Lei } K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad \Delta G^\circ = -2 \times 96,500 \times 0,15 \cong 29 \text{ kJ} \quad K \cong 10^5$$

$$E < 0 \quad [\text{H}^+] = 0,174 \quad \text{pH} = 0,76$$