



P3 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 18/06/05

Nome:	
Nº de Matrícula: (Gabarito)	Turma:
Assinatura:	

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

Constantes

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

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

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

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

$$R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

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

Equações

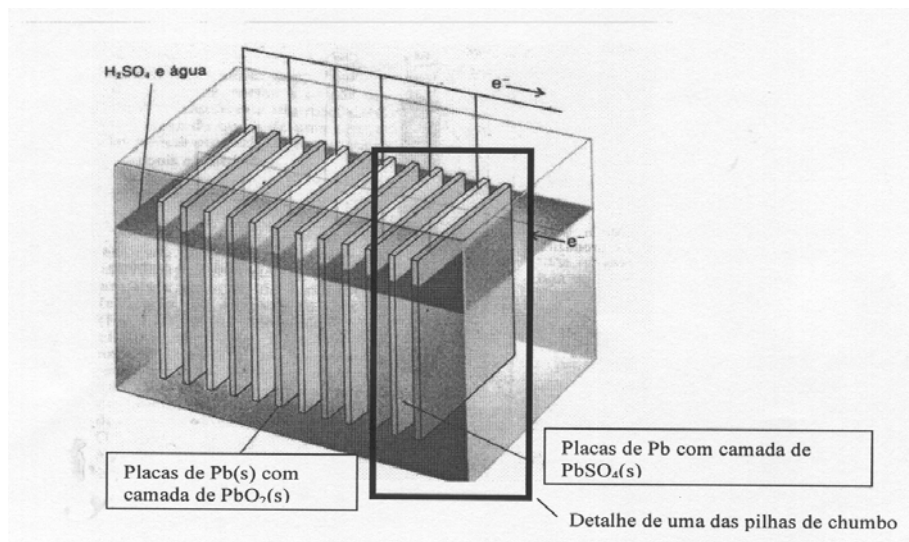
$$\Delta G^\circ = -n F \Delta E^\circ$$

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

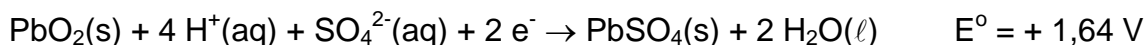
$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln Q$$

1ª Questão

As baterias de acumuladores de chumbo têm sido usadas há muitos anos em automóveis para produzir corrente elétrica. São constituídas por um conjunto de seis pilhas de chumbo ligadas em série, como mostrado na figura abaixo:



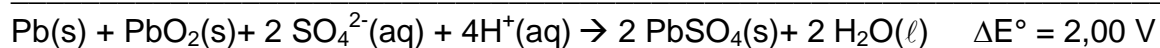
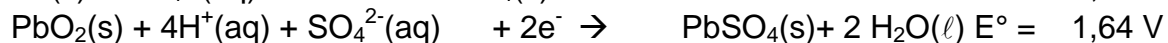
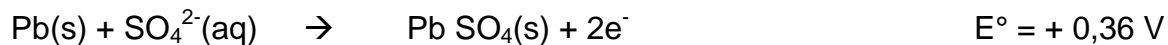
As reações envolvidas no processo de oxiredução e seus respectivos potenciais padrões de redução são:



- Escreva a reação de oxiredução global da pilha.
- Calcule o valor da variação da energia livre de Gibbs padrão, ΔG° . Esse resultado é esperado para uma pilha? Por quê?
- Calcule ΔG , a 25 °C quando o pH é 1 e a concentração de sulfato, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, é de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
- O que ocorre com a reação de oxiredução quando a pilha perde a sua capacidade de produzir corrente elétrica?

Resolução:

a) O sentido da semi-reação com potencial de redução menor tem que ser invertida, assim:



$$\text{b) } \Delta G^\circ = - nF\Delta E^\circ = - 2 \cdot 96500 \cdot 2 = - 386000 \text{ J}$$

O resultado negativo para ΔG° é esperado, pois na pilha a reação de oxiredução deve ser espontânea.

$$\text{c) } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \text{a } 25^\circ \text{C} \quad \text{onde } Q = \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^4}$$

$$\Delta G = - 386000 + 2477,6 \ln \frac{1}{[(5 \times 10^{-3})^2 \cdot (10^{-1})^4]}$$

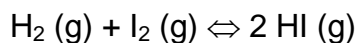
$$\Delta G = - 386000 + 2477,6 \ln \frac{1}{2,5 \times 10^{-9}}$$

$$\Delta G = - 386000 + 49073 = - 336927 \text{ J}$$

d) A reação alcançou o equilíbrio.

2ª Questão

Considere a reação abaixo em equilíbrio, a 450 °C, em um recipiente de 1,0 L.



A análise da mistura em equilíbrio num instante t_1 revelou a presença de 0,010 mol de H_2 , 0,010 mol de I_2 e 0,070 mol de HI. Em um determinado instante t_2 , adiciona-se uma determinada quantidade de H_2 . Diante dessa perturbação imposta, as concentrações das substâncias se modificarão, estabelecendo-se um novo estado de equilíbrio no instante t_3 , cuja composição é a seguinte: 0,017 mol de H_2 , 0,007 mol de I_2 e 0,076 mol de HI.

- Comparando os valores das concentrações de equilíbrio no instante t_1 e t_3 , explique o que ocorreu no sistema quando a concentração de H_2 foi alterada.
- Calcule K_c para o equilíbrio em t_1 e para o equilíbrio em t_3 . O valor de K_c varia quando o equilíbrio é perturbado por uma mudança na concentração de uma das substâncias? Explique.
- A formação do HI é um processo exotérmico ou endotérmico? Explique. Sabendo que o K_c dessa reação a 300 °C é igual a 11,3.

Resolução:

a) Devido ao aumento da concentração de H_2 , ocorre no sistema mais formação de HI. Dessa maneira, mais I_2 será consumido assim como parte do H_2 adicionado. Isso significa que devido a essa perturbação, ocorre distribuição de massas no sistema de tal forma que enquanto a $[H_2]$ e de $[I_2]$ decrescem, a $[HI]$ cresce.

b)

$$\text{em } t_1 \Rightarrow K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0,070)^2}{(0,01)(0,01)} = 49$$

$$\text{em } t_3 \Rightarrow K_c = \frac{(0,076)^2}{(0,017)(0,007)} = 48,5 \approx 49$$

Não. O valor de K_c permanece constante, na temperatura em que foi realizado o experimento. A redistribuição de massas ocorre justamente para restabelecer o equilíbrio, ou seja, os valores das concentrações se alteram, mas K_c permanece constante.

c)

$K_c = 49$ a 450°C }
 $K_c = 11,3$ a 300°C } aumenta a temperatura, aumenta K_c , aumenta produtos, portanto
é endotérmico.

Num processo endotérmico, a elevação de "T" provoca aumento de "K", e uma diminuição de "T" provoca uma diminuição de "K". Observe que em 450°C o K é de 49 e em 300°C é de 11,3.

3ª Questão

Considere que, a concentração de sulfato (SO_4^{2-}) na água do mar seja aproximadamente $2,7 \times 10^3 \text{ mg L}^{-1}$.

- a) Calcule a concentração de Ba^{2+} (em mg L^{-1}) que se pode esperar na água do mar.
- b) O valor limite de $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ na água do mar recomendado pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) é de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Justifique porque esse valor limite nunca será alcançado.

Dados:

$$K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \times 10^{-10}$$

Resolução:

Pela reação: $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, temos:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

logo:

$$[\text{Ba}^{2+}] = K_{\text{ps}}/[\text{SO}_4^{2-}] \text{ (equação 1)}$$

onde $[\text{SO}_4^{2-}]$ é a molaridade do íon sulfato.

Transformando concentração em molaridade

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 2,7 \text{ g L}^{-1} / 96 \text{ g mol}^{-1} = 2,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Substituindo agora os valores na equação 1, tem-se:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1,1 \times 10^{-10} / 2,8 \times 10^{-2} = 3,9 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

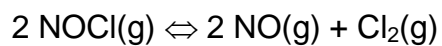
Transformando molaridade em concentração (mg L^{-1}) tem-se

$$C = 3,9 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \times 137 \text{ g mol}^{-1} = 5,3 \times 10^{-7} \text{ g L}^{-1} \quad \text{ou} \\ 5,3 \times 10^{-4} \text{ mg L}^{-1}$$

b) De acordo com o observado na equação de equilíbrio de solubilidade do $\text{BaSO}_4(\text{s})$, esse valor limite de concentração para $1 \text{ mg L}^{-1} [\text{Ba}^{2+}]$ nunca será alcançado, pois seria necessária a remoção de grande quantidade do íon sulfato da água do mar.

4ª Questão

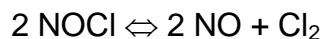
Em uma experiência, 2,00 mol de NOCl são colocados em um balão de 1,00 L, a 25 °C. Quando o equilíbrio foi alcançado, 33,0 % do NOCl foi decomposto segundo a reação abaixo:



- Calcule o valor de K_p para esta reação.
- Calcule o valor de ΔG° para a reação. O que é possível dizer a respeito da espontaneidade da reação?
- Determine a pressão total do sistema no equilíbrio.

Resolução:

a) Quando 33,0% do NOCl decompõe, sobram 67,0 % ou seja 1,34 mol.



Início	2,00	0	0
Δ	-2x	2x	x
Equilíbrio	1,34	0,66	0,33

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2} = \frac{0,66^2 \times 0,33}{1,34^2} = 0,081$$

Sendo $K_p = K_c (R T)^{\Delta n}$ como $\Delta n = 1$, tem-se que $K_p = 0,081 (0,082 \times 298) = 1,98$

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

$$\Delta G^\circ = -8,314 \times 298 \times \ln 1,98 = -1662,4 \text{ J.}$$

A reação é espontânea a 25 °C porque ΔG° é menor que zero.

c) O número total de mol encontrados no equilíbrio é $1,34 + 0,66 + 0,33 = 2,33$

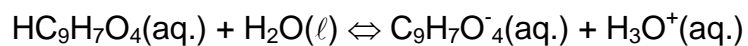
$$PV = nRT$$

$$P \times 1,00 \text{ L} = 2,33 \times 0,0821 \times 298$$

$$P = 56,9 \text{ atm}$$

5ª Questão

Uma amostra de aspirina contendo 2,00 g de ácido acetilsalisílico, um ácido fraco que tem um hidrogênio ionizável, é dissolvida com água até 100 mL dissociando-se segundo a reação abaixo. O pH dessa solução resultante é igual a 2,2.

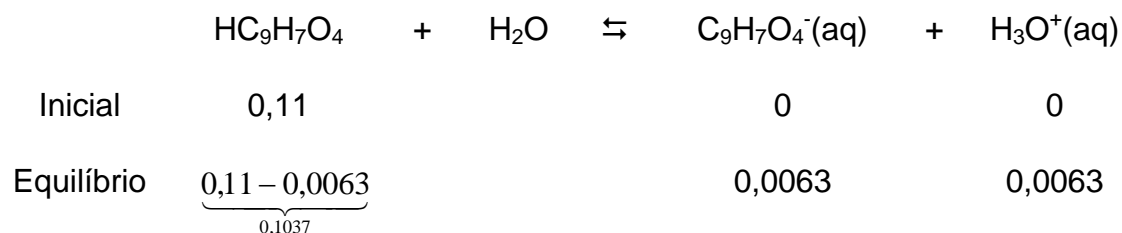


- Determine a constante de ionização deste ácido fraco.
- Avalie o que ocorre quando 0,01 mol de HCl (ácido forte) é adicionado à solução em equilíbrio, mostrando em que sentido a reação se desloca para restabelecer o equilíbrio e calcule o pH da solução resultante.

Resolução:

$$[\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4] = \frac{n}{V} = \frac{2\text{g}/180\text{g/mol}^{-1}}{0,1\text{L}} = \frac{0,011 \text{ mol}}{0,1\text{L}} = 0,11\text{mol/L}$$

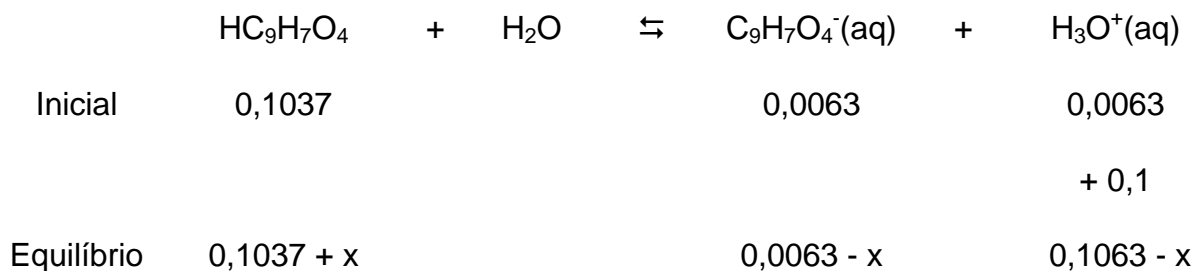
$$\text{pH} = 2,2 \quad \therefore \quad [\text{H}^+] = 10^{-2,2} = 0,0063 \text{ mol/L}$$



a)

$$K_a = \frac{[\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4]} = \frac{(0,0063)(0,0063)}{0,1037} = 3,8 \times 10^{-4}$$

b) Considerando que a adição de HCl não altera o volume final da solução.



$$3,8 \times 10^{-4} = \frac{(0,0063 - x)(0,1063 - x)}{(0,1037 + x)}$$

$$x^2 - 0,113x + 0,00063 = 0$$

$$x = 0,006 \text{ (verdadeiro)}$$

$$x' = 0,107 \text{ (não é possível)}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{no equilíbrio}} = 0,1063 - 0,006 = 0,1003$$

$$\text{pH} = -\log(0,1003) = 0,99 \approx 1,0$$