



P2 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 18/10/04

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		

Constantes

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

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

$$1 \text{ atm L} = 101,325 \text{ J}$$

Equações de Cinética

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

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

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

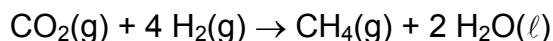
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

1ª Questão

PARTE A

Um estudante deve propor como tarefa escolar, um processo de reciclagem de gás carbônico (CO₂), um dos responsáveis pelo efeito estufa.

Resolveu estudar a transformação desta substância em metano, à temperatura e pressão padrão, de acordo com a reação a seguir:



Os itens a e b abaixo devem ser respondidos com base na avaliação que o estudante faria em relação à espontaneidade da reação levando em consideração as variações de entropia, ΔS , e de entalpia, ΔH da reação.

a) Com base na equação acima, o que poderia o estudante concluir à respeito da variação de entropia da reação? Justifique sua resposta.

b) Para avaliar a variação de entalpia da reação, o estudante usou as informações contidas na tabela abaixo. Calcule a variação de entalpia da reação. Com base no seu resultado, qual seria a conclusão do estudante? Justifique sua resposta.

Substância	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)
CH ₄ (g)	- 74,8
H ₂ O(ℓ)	- 285,8
CO ₂ (g)	- 393,5
H ₂ (g)	0

c) Com base nas avaliações feitas nos itens a e b, o que poderia o estudante afirmar sobre a espontaneidade da reação? Justifique sua resposta.

d) Esboce um gráfico (energia X curso da reação) representando a variação de entalpia para esta reação.

PARTE B

"O grande astrofísico britânico Arthur Eddington uma vez proclamou que se a sua teoria contrariar alguma lei da física, tudo bem, é possível que a lei deva ser modificada. Mas se essa lei for a Segunda Lei da Termodinâmica, pode jogar sua teoria no lixo. A segunda lei da termodinâmica é, talvez, a lei natural mais fascinante." (texto extraído da coluna de Marcelo Gleiser no Jornal Folha de São Paulo, de 19 de maio de 2002).

Explique a 2ª Lei da Termodinâmica.

Resolução:

a) A entropia deve diminuir, porque a número de mols de gás na reação diminuiu de 5 para 1.

$$\text{b) } \Delta H^{\circ}_R = \sum \Delta H^{\circ}_f(\text{produtos}) - \Delta H^{\circ}_f(\text{reagentes}) = [- 74,8 + 2 \times (- 285,80)] - [- 393,5 + 4 \times 0] = (-646,40 + 393,5) = - 252,9 \text{ kJ}$$

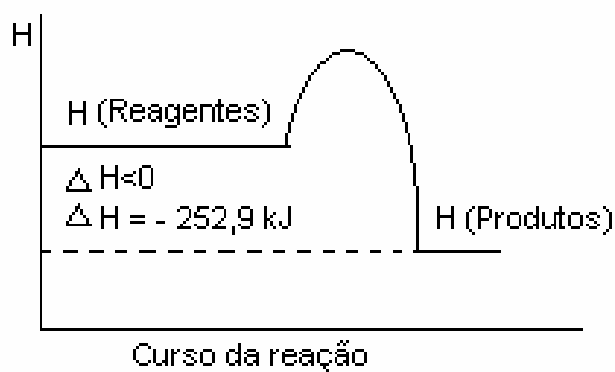
A reação é exotérmica liberando 252,9 kJ de calor.

c) Para verificar a espontaneidade de uma reação química devemos avaliar o sinal do parâmetro termodinâmico energia livre de Gibbs, ΔG :

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

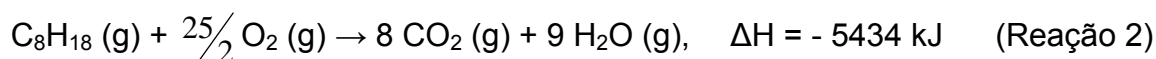
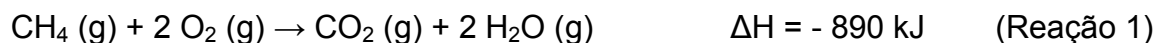
Como $\Delta S < 0$ e $\Delta H < 0$ (itens a e b), ΔG poderá ser positivo ou negativo dependendo da temperatura. A reação será espontânea em temperaturas baixas e não espontânea em temperaturas altas. Portanto, apenas com as avaliações feitas nos itens a e b, o estudante não poderia afirmar nada sobre a espontaneidade da reação.

d)



2ª Questão

Alguns motores a combustão funcionam por meio da queima de hidrocarbonetos em um pistão. São dadas as reações de combustão do metano, CH_4 (g), do octano, C_8H_{18} (g), a 1 atm.:



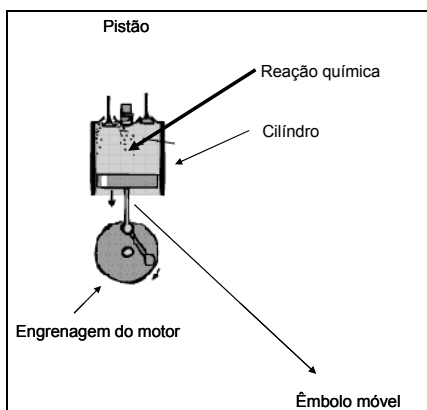
Calcule as variações de energia interna (ΔU) a 350 K nas reações de combustão de 0,2 mol de:

a) metano (Reação 1).

b) octano (Reação 2).

Obs.: admita que ΔH não varia com a temperatura.

O pistão da figura abaixo é um conjunto formado por um cilindro e um êmbolo móvel que é conectado às engrenagens do motor. No pistão, a reação de combustão ocorre fazendo com que a energia que é produzida na forma de trabalho seja usada para o seu funcionamento.



c) Qual dos hidrocarbonetos (metano ou octano) é o melhor combustível? Justifique sua resposta.

d) Explique a 1ª Lei da termodinâmica.

Resolução:

a) Cálculo de q

$$q = \Delta H = - 890 \times 0,2 = - 178 \text{ kJ}$$

Cálculo de w

Como $\Delta n = 0$ o trabalho é nulo

$$w = 0$$

Logo: $\Delta U = q$ e $\Delta U = - 178 \text{ kJ}$

b) Cálculo de q

$$q = \Delta H = - 5434 \times 0,2 = - 1087 \text{ kJ}$$

Cálculo de w

$\Delta n = 3,5$ como são 0,2 moles de octano, tem-se:

$$\Delta n = 3,5 \times 0,2 = 0,7 \text{ (expansão)}$$

$$w = P\Delta V = \Delta n RT = - 2037 \text{ J}$$

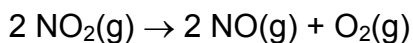
Logo: $\Delta U = - 1089 \text{ kJ}$

C) O octano, porque sua queima gera energia na forma de trabalho.

d) A 1ª lei da termodinâmica trata da conservação da energia, isto é: a variação da energia interna de um sistema é igual a soma das energias nas formas de calor e trabalho que tenham sido geradas.

3ª Questão

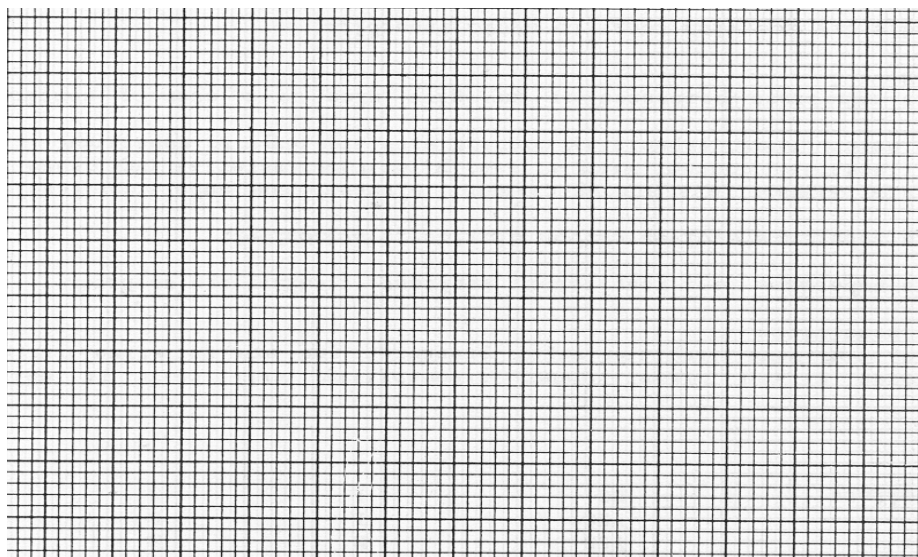
A elevadas temperaturas o dióxido de nitrogênio, $\text{NO}_2(\text{g})$, se decompõe em óxido nítrico, $\text{NO}(\text{g})$, e oxigênio molecular, $\text{O}_2(\text{g})$.



Foram obtidos os seguintes dados com relação à variação da concentração de $\text{NO}_2(\text{g})$ com o tempo, a 300°C :

Tempo (s)	$[\text{NO}_2]$ (mol L^{-1})	$1/[\text{NO}_2]$
0	$8,00 \times 10^{-3}$	
100	$5,59 \times 10^{-3}$	
200	$4,29 \times 10^{-3}$	
300	$3,48 \times 10^{-3}$	
400	$2,93 \times 10^{-3}$	

- Complete a tabela acima e comprove graficamente que esta reação é de segunda ordem. Justifique sua resposta.
- Determine o valor da constante de velocidade.
- Qual é a concentração de $\text{NO}_2(\text{g})$ após 20,0 minutos de reação?
- Qual é o tempo de meia vida da reação?

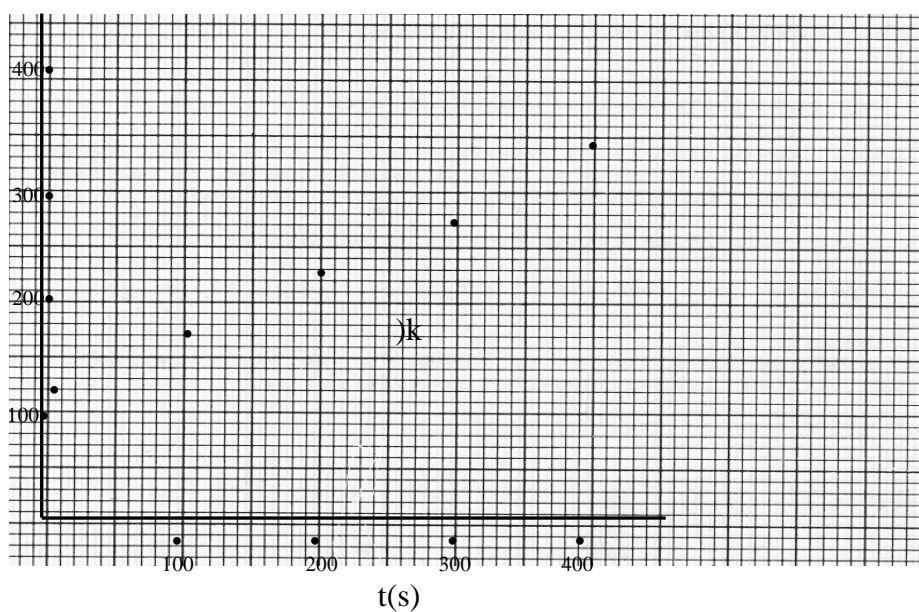


Resolução:

a)

Tempo (s)	[NO ₂] (mol L ⁻¹)	1/[NO ₂]
0	8,00 x 10 ⁻³	125
100	5,59 x 10 ⁻³	179
200	4,29 x 10 ⁻³	233
300	3,48 x 10 ⁻³	287
400	2,93 x 10 ⁻³	341

$$\frac{1}{[NO_2]}$$



A relação $\frac{1}{[NO_2]}$ x t é linear que é característica de uma reação de 2^a ordem. Ou, V

= k₂[NO]² (a velocidade é diretamente proporcional a concentração do [NO₂] ao quadrado).

A inclinação da reta, dá a valor de k.

$$b) k = \frac{341 - 125}{400 - 0} = \frac{216}{400} = 0,54 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

c) 1 min ——— 60s

20 min ——— t

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

$$\frac{1}{[NO_2]} = 0,54 \frac{M^{-1}}{s} \times 1200s + \frac{1}{8,0 \times 10^{-3}}$$

$$\frac{1}{[NO_2]} = 0,54 M^{-1} \times 1200 + 125 M^{-1}$$

$$\frac{1}{[NO_2]} = 648 M^{-1} + 125 M^{-1} = 773 M^{-1}$$

$$[NO_2] = \frac{1}{773 M^{-1}} = 0,00129 = 1,3 \times 10^{-3} M$$

d) $[A] = [A]_{0/2}$

$$\frac{1}{[A]_{0/2}} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]_{0/2}} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$\frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

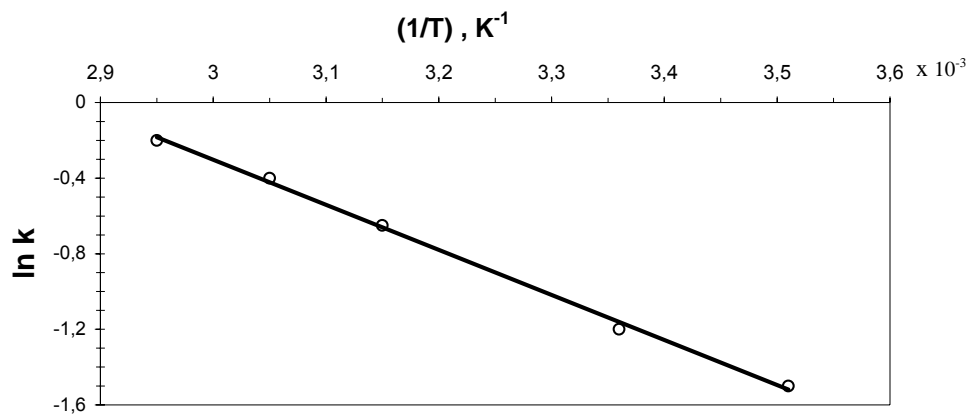
$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0} = \frac{1}{0,54 \frac{M^{-1}}{s} \times 8,0 \times 10^{-3} M} = 231,5 s$$

4ª Questão

Os laboratórios farmacêuticos recomendam que alguns medicamentos sejam guardados em geladeira e abrigados da luz. Isto porque tanto a temperatura quanto a luz podem acelerar a reação de decomposição do princípio ativo e com isso reduzir o tempo de validade do remédio.

O xarope de um antibiótico genérico fictício cuja reação de decomposição é de 1ª ordem deve ser armazenado em temperaturas abaixo de 10 °C. O xarope é preparado pela dissolução de 1,0 g do medicamento até 200 mL com água.

O gráfico abaixo mostra a variação do logaritmo neperiano da constante de velocidade (em dias⁻¹) de decomposição com o inverso da temperatura.



Use o gráfico acima e responda:

- Por que razão o xarope deve ser guardado na geladeira? Explique
- Qual o valor da constante de velocidade, k , a 10 °C?
- Qual o valor da energia de ativação da reação? O que ocorre com este valor quando a temperatura aumenta?
- Qual a concentração do xarope, em $g mL^{-1}$, após três dias fora da geladeira a 35 °C?

Resolução:

a) A baixas temperaturas, a reação é mais lenta. O valor da sua constante de velocidade é menor e o tempo de meia-vida maior.

b) $10\text{ }^{\circ}\text{C} = 283\text{ K}$ $\frac{1}{283} = 3,5 \times 10^{-3}\text{ K}^{-1}$, $k = 0,22\text{ d}^{-1}$

c) A inclinação da reta, dá o valor de $-\frac{E_a}{R}$ e é igual a 2364 J aproximadamente.

Logo, $E_a = 19,6\text{ kJ} \approx 20\text{ kJ}$

Este valor é uma característica da reação e não se altera com a temperatura.

d) A concentração inicial do xarope é de $5,0\text{ g L}^{-1}$ ou $5,0 \times 10^{-3}\text{ g mL}^{-1}$.

$$\ln [A]_t = \ln [A]_0 - k t$$

A $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $k = 0,41\text{d}^{-1}$ e

a concentração após 3 dias é de $1,46 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$