



P4 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 02/07/05

Nome:	
Nº de Matrícula:	Turma:
Assinatura:	

ESCOLHA E INDIQUE NOS CÍRCULOS ABAIXO, QUATRO QUESTÕES PARA SEREM CONSIDERADAS.

Questão	Valor	Grau	Revisão
1ª <input type="radio"/>	2,5		
2ª <input type="radio"/>	2,5		
3ª <input type="radio"/>	2,5		
4ª <input type="radio"/>	2,5		
5ª <input type="radio"/>	2,5		
Total	10,0		

Constantes e equações:

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

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

$$PV = nRT$$

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

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

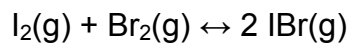
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

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

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

1ª Questão

Os halogênios iodo(I_2) e bromo (Br_2) reagem em fase gasosa para formar o monobrometo de iodo (IBr) a uma temperatura de $100^\circ C$. Sabendo que a reação entre 0,15 mol de I_2 e 0,1 mol de Br_2 , em um balão de 5 L, alcança o equilíbrio quando 97% do Br_2 reagiu, calcule:



- A massa de IBr produzida.
- A pressão total da mistura no balão no final da reação.
- A constante de equilíbrio da reação.

Resolução:

a)

	I ₂	Br ₂	IBr ₂
Início	0,15 mol	0,1 mol	0 mol
Final	0,053 mol	0,003 mol	0,194 mol

$$n_{\text{IBr}} = 0,194 \text{ mol}$$

Sendo a MM_{IBr} igual a 207 g mol^{-1} tem-se:

$$m_{\text{IBr}} = n_{\text{IBr}} \cdot MM_{\text{IBr}} = 0,194 \text{ mol} \times 207 \text{ g mol}^{-1} = 40,16 \text{ g}$$

b) A pressão no balão é proporcional à quantidade dos gases presentes no final da reação.

$$P_{\text{total}} = P_{\text{I}_2} + P_{\text{Br}_2} = P_{\text{IBr}} = (n_{\text{I}_2} + n_{\text{Br}_2} + n_{\text{IBr}}) \frac{RT}{V}$$
$$= (0,053 + 0,003 + 0,194) \cdot \frac{0,082 \cdot 373}{5} = \frac{0,250 \times 0,082 \cdot 373}{5} = 1,53 \text{ atm}$$

c) A constante de equilíbrio relaciona as concentrações dos reagentes e produto ao final da reação

$$K_c = \frac{[\text{IBr}]^2}{[\text{I}_2][\text{Br}_2]} = \frac{(0,194/5)^2}{0,053/5 \cdot 0,003/5} = \frac{1,51 \times 10^{-3}}{6,36 \times 10^{-6}} = 237,4$$

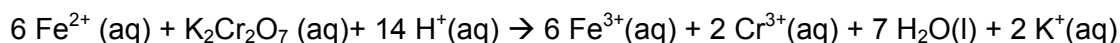
Alternativamente

$$K_p = \frac{P_{\text{IBr}}^2}{P_{\text{I}_2} \cdot P_{\text{Br}_2}} = \frac{[(0,194 \cdot 0,082 \cdot 373)/5]^2}{(0,053 \cdot 0,082 \cdot 373)/5 \times (0,003 \cdot 0,082 \cdot 373)/5}$$

$$K_p \frac{1,40}{0,32 \times 0,018} = \frac{1,40}{0,0058} = 241,4 \quad \text{ou seja } K_p \approx K_c \text{ pois } \Delta n = 0$$

2ª Questão

Uma amostra de 0,4834 g, contendo ferro e outras substâncias, reagiu com solução ácida de maneira que todo o ferro, Fe(s), passasse para a forma de Fe²⁺(aq). O Fe²⁺ da solução resultante reagiu estequiometricamente, conforme a reação abaixo, com 45,48 mL de K₂Cr₂O₇ 0,016 mol L⁻¹. Qual é a percentagem em massa de ferro na amostra?



Resolução:

Cálculo de $n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ que reagiu com Fe²⁺ :

$$n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,016 \text{ mol L}^{-1} \times 45,48 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 7,23 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Cálculo de $n_{\text{Fe}^{2+}}$:

A relação de quantidade de matéria na reação acima é de 6 mol de Fe²⁺ para cada 1 mol de K₂Cr₂O₇ reagido, assim:

$$1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \quad \text{—} \quad 6 \text{ mol de Fe}^{2+}$$

$$7,23 \times 10^{-4} \quad \text{—} \quad x$$

$$x = 4,34 \times 10^{-3} \text{ mol de Fe}^{2+}$$

Mas, cada mol de Fe²⁺ na solução equivale a um mol de Fe na amostra, assim:

$$n_{\text{Fe}} = 4,34 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Logo: } m_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}} \times MM_{\text{Fe}} = 4,34 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 56 \text{ g mol}^{-1} = 0,2429 \text{ g}$$

Finalmente, a presença de Fe na amostra é:

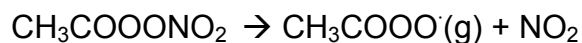
$$0,4834 \text{ g de amostra} \quad \text{—} \quad 100\%$$

$$0,2429 \text{ g} \quad \text{—} \quad x$$

Logo $x = 50,25 \%$ de ferro na amostra

3ª Questão

Ozônio, dióxido de enxofre e peroxiacetil nitrato, $\text{CH}_3\text{COONO}_2$, este último mais conhecido com PAN, são poluentes comumente encontrados no ar sendo responsáveis por causar danos em plantas. O PAN é produzido no “smog fotoquímico” pela reação de hidrocarbonetos com óxidos de nitrogênio na presença de luz solar. O PAN produz irritação nos olhos e é instável, dissociando-se no radical peroxiacetil, $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$, e em NO_2 , logo o PAN atua como uma espécie de reservatório para a “estocagem” de NO_2 na atmosfera.



Coletou-se uma amostra de ar e determinou-se a concentração de PAN, a 25°C , em diferentes intervalos de tempo, para acompanhar a cinética de decomposição do PAN. Os resultados obtidos, tabelados abaixo, indicaram que a reação é de primeira ordem.

Tempo (min)	0,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0
Moléculas de PAN por L de ar ($\times 10^{14}$)	5,2	4,0	3,2	2,6	2,0	1,6	1,3

- Qual é o valor da constante de velocidade para esta reação a 25°C ?
- Qual é a energia de ativação (E_a) para a decomposição do PAN, sabendo que o tempo de meia vida a 0°C é de 35 horas?

Resolução:

a) Como a reação é de primeira ordem, a relação $\ln \frac{[\text{PAN}]}{[\text{PAN}]_0} = -kt$ é válido

Sabendo que $[\text{PAN}]_0$ é igual a $5,2 \times 10^{14}$ moléculas L^{-1} e que em 30 minutos a $[\text{PAN}]_{30}$ é de $2,6 \times 10^{14}$ mol L^{-1} , temos:

$$\ln \left(\frac{2,6 \times 10^{14}}{5,2 \times 10^{14}} \right) = -k \cdot 30$$

$$k = \frac{0,693}{30} = 0,023 \text{ min}^{-1}$$

A energia de ativação da reação pode ser calculada pela relação de Arrhenius:

$$\ln \frac{k_{273}}{k_{298}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{297} - \frac{1}{273} \right)$$

onde $k_{278} = 0,023$

O valor de k_{278} pode ser calculado usando a equação do tempo de meia vida para reação de primeira ordem onde

$$\ln \left(\frac{[\text{PAN}]_t}{[\text{PAN}]_0} \right) = -kt \quad \text{onde, se consideramos o conceito de meia vida:}$$

$$t = t_{1/2} \text{ e } [\text{PAN}]_t = [\text{PAN}]_{1/2}$$

$$\text{Logo } \ln \frac{[\text{PAN}]_0}{2[\text{PAN}]_0} = -kt_{1/2} \quad t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

Para a temperatura de 0°C , $t_{1/2}$ é igual a 35 h ou 2100 min.;

$$\text{Assim: } t_{1/2} = \frac{0,693}{2100} = 3,3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

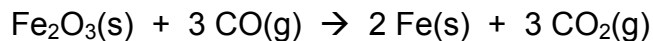
Substituindo os valores na equação de Arrhenius

$$\ln \left(\frac{3,3 \times 10^{-4}}{2,3 \times 10^{-2}} \right) = \frac{E_a}{8,31} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273} \right) \quad -4,24 = \frac{E_a}{8,31} (-3,08 \times 10^{-4})$$

$$E_a = 1,14 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

4ª Questão

O ferro metálico é produzido comercialmente conforme a reação abaixo:



- a) Calcule a variação da energia livre de Gibbs padrão para esta reação a 25°C, e discuta a sua espontaneidade.
- b) A reação no sentido inverso ao representado acima é espontânea? Explique.. Calcule a temperatura a partir da qual a espontaneidade da reação no sentido inverso é alterada.
- c) Qual a quantidade de calor (em kJ) liberado na reação de 2,50 g de Fe₂O₃ com um excesso de monóxido de carbono, a 25°C? É um processo endotérmico ou exotérmico?

Parâmetros termodinâmicos:

	Fe ₂ O ₃ (s)	CO(g)	Fe(s)	CO ₂ (g)
ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	-824,2	-110,5	0	-393,5
S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	87,4	197,6	27,3	213,6

Resolução:

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

Onde

$$\Delta H^\circ = x \sum \Delta H^\circ_{f(\text{produtos})} - y \sum \Delta H^\circ_{f(\text{reagentes})}$$

E

$$\Delta S^\circ = x \sum S^\circ_{(\text{produtos})} - y \sum S^\circ_{(\text{reagentes})}$$

Assim,

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [(2 \times \Delta H^\circ_f \text{Fe}) + (3 \times \Delta H^\circ_f \text{CO}_2)] - [1 \times \Delta H^\circ_f \text{Fe}_2\text{O}_3 - (3 \times \Delta H^\circ_f \text{CO})] \\ &= [(2 \times 0) + (3 \times -393,5)] - [(1 \times -824,2) - (3 \times -110,5)] \\ &= -1180,5 - (-1154,2) \end{aligned}$$

$$= -26,3 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = [(2 S^\circ \text{Fe} + 3 S^\circ \text{CO}_2) - [1 \times S^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3 - (3 \times S^\circ \text{CO})]$$

$$\Delta S^\circ = [(2 \times 27,3) + (3 \times 213,6)] - [1 \times 87,4 - (3 \times 197,6)]$$

$$\Delta G^\circ = [(54,6 + 427,2) - (87,4 + 592,8)]$$

$$\Delta S^\circ = (695,4 - 680,2)$$

$$\Delta S^\circ = +15,2 \text{ J K}^{-1}$$

Logo:

$$\Delta G^\circ = -26300 - 298 \times 15,2$$

$$\Delta G^\circ = -26300 - 4529,6$$

$$\Delta G^\circ = -30829,6 \text{ J ou } -30,83 \text{ kJ}$$

Essa reação é espontânea a 25 °C, pois $\Delta G^\circ < 0$.

b) A reação no sentido inverso não é espontânea a 25 °C, pois o valor de ΔG° da mesma é 30,83 kJ, ou seja, seu $\Delta G^\circ > 0$.

Essa reação só se torna espontânea em temperaturas muito baixas, pois os valores de ΔH° e ΔS° são respectivamente positivos e negativo, assim:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{ onde } \Delta G^\circ > 0 \text{ para reação espontânea}$$

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$$

$$-T\Delta S^\circ < -\Delta H^\circ$$

$$T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ$$

$$T > \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} \quad \text{para a reação ser espontânea}$$

$$\text{Logo } T > \frac{26300 \text{ J}}{-15,2 \text{ J k}^{-1}} = -1730 \text{ K}$$

c) 1 mol de Fe_2O_3 libera 26,3 kJ de energia na forma de calor, sendo 2,50 g Fe_2O_3 equivalente a

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{MM_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{2,50 \text{ g}}{160 \text{ mol}^{-1}} = 1,56 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Assim

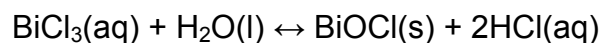
$$1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \text{ ——— } 26,3 \text{ kJ}$$

$$1,56 \times 10^{-2} \text{ ——— } x$$

$$x = 0,041 \text{ kJ}$$

5ª Questão

O cloreto de bismuto, BiCl_3 , reage com água formando um sólido branco de oxiclreto de bismuto, BiOCl , como representado abaixo:



- Escreva a expressão para a constante de equilíbrio da reação acima.
- Adicionando-se mais $\text{HCl}(\text{aq})$ à mistura em equilíbrio, o que acontece com o BiOCl ? Explique.
- O que a adição de mais água provoca no sistema em equilíbrio? Explique.

Resolução:

$$a) K_c = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{BiCl}_3]}$$

b) Ao se adicionar HCl (aq) na reação em equilíbrio, parte do BiOCl(s) é transformado em BiCl₃(aq). Isso ocorre, pois o HCl(aq) adicionado é espécie química comum ao equilíbrio acima (produto reação), e logo, segundo o princípio de Le Chatelier, a reação é deslocada no sentido dos reagentes até que nova situação de equilíbrio seja alcançada.

c) A adição de água teoricamente não afeta o sistema em equilíbrio, pois essa espécie química não faz parte da expressão do equilíbrio químico. Embora essa afirmação seja razoável a primeira vista, a diluição com água provocará uma diluição igual nas espécies que fazem parte do equilíbrio, afetando, num primeiro momento, o valor da relação entre as concentrações (Q_c), provocando o deslocamento do equilíbrio para que o valor da constante de equilíbrio seja alcançada.

Por exemplo, considere que a quantidade de água adicionada no sistema seja dobrada, diminuindo pela metade, num primeiro momento, as concentrações das espécies HCl e BiCl₃; logo:

$$\text{Inicialmente: } K_c = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{BiCl}_3]}$$

$$\text{Adição de água: } Q_c = \frac{\left(\frac{[\text{HCl}]^2}{2}\right)}{\frac{[\text{BiCl}_3]}{2}} = \frac{\frac{[\text{HCl}]^2}{4}}{\frac{[\text{BiCl}_3]}{2}} = \frac{[\text{HCl}]^2}{2[\text{BiCl}_3]}$$

Logo: $Q_c < K_c$, assim, a reação será deslocada no sentido dos produtos.