



## P4 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 03/12/05

Nome: GABARITO	
Nº de Matrícula:	Turma:
Assinatura:	

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

Constantes e equações:

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

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

$$PV = nRT$$

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

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

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

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

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

### 1ª Questão

Sabe-se que 50 % de uma substância é decomposta em 120 minutos através de uma reação de primeira ordem, à 20 °C, e apresenta  $\Delta H > 0$ . Pergunta-se:

- a) Quanto tempo será necessário para a decomposição de 90 % deste composto à 20 °C?
- b) Qual o valor da energia de ativação desta reação de decomposição se a constante de velocidade triplicar por uma variação de temperatura de 20 °C para 50 °C?
- c) Esboce um gráfico da variação de energia ao longo do progresso da reação, indicando a energia de ativação e a variação de entalpia.

### Resolução:

Primeiramente, determinamos  $k$  a  $20^\circ\text{C}$ , pela equação do tempo de meia vida de primeira ordem.

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \Rightarrow k = \frac{0,693}{120}$$

$$k = 0,0058 \text{ min}^{-1}$$

Para saber em quanto tempo 90% do composto decompõe-se usamos a equação de concentração em função do tempo:

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

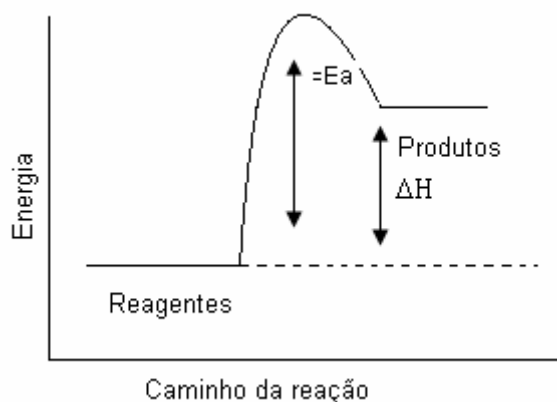
$$\ln \frac{10}{100} = -0,0058 t \qquad t = \frac{-2,3}{-0,058} = 398 \text{ min}$$

Triplmando a  $k$  quando se aumenta a temperatura de  $20$  para  $50^\circ\text{C}$  tem-se:

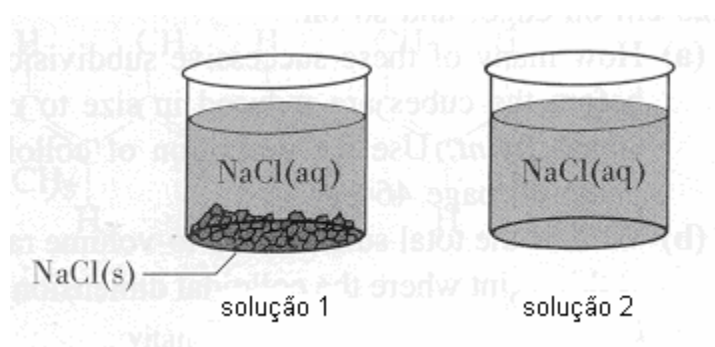
$$\ln \left( \frac{3k_1}{k_1} \right) = \frac{Ea}{R} \left( \frac{1}{293} - \frac{1}{323} \right)$$

$$\ln 3 = \frac{Ea}{8,314} (0,0034 - 0,0031)$$

$$Ea = 32522,3 \text{ Jmol}^{-1} = 32,5 \text{ kJmol}^{-1}$$



## 2ª Questão



A ilustração acima representa dois recipientes destampados contendo soluções aquosas de cloreto de sódio,  $\text{NaCl(aq)}$ . A solução 1 está saturada e tem presente  $\text{NaCl(s)}$  não dissolvido. A solução 2 está insaturada.

- Em qual das soluções a pressão de vapor da água é maior? Explique
- Em qual das soluções a pressão de vapor da água permanece constante. Explique.
- Se em 100 mL de uma determinada solução aquosa ( $d = 1,0 \text{ g mL}^{-1}$ ) existe 1 g de  $\text{NaCl}$  dissolvido, calcule a fração molar do  $\text{NaCl}$  nessa solução.  
Obs.: o  $\text{NaCl}$  não é volátil.

### Resolução:

a)

1ª. Maneira: A presença do NaCl diminui a fração molar do solvente volátil, a água. Sua pressão de vapor diminui conforme a Lei de Raoult ( $P_{H_2O} = X_{H_2O} \cdot P_{H_2O}^{\circ}$ ). Assim sendo, quanto maior a concentração de NaCl menor será a fração molar da água ( $X_{H_2O}$ ). Evidentemente, a solução saturada representa a situação da menor pressão de vapor possível.

2ª. Maneira: NaCl é um soluto não volátil. A fração molar da água na solução saturada é menor do que sua fração molar na solução insaturada. Assim, pela lei de Raoult, a pressão de vapor acima da solução insaturada (2) é maior do que a pressão de vapor da água acima da solução saturada (1).

b)

1ª. Maneira: A solução saturada, pois, mesmo com a evaporação de parte do solvente, a condição de saturação permanece inalterada e, com isto,  $X_{H_2O} =$  constante e  $P_{H_2O} =$  constante. A outra solução deverá variar sua concentração até atingir, eventualmente, a saturação.

2ª. Maneira: Quando a água evapora na solução insaturada, a solução fica mais concentrada, a fração molar da água fica menor e a pressão de vapor da água diminui. Por outro lado, quando a água evapora na solução saturada (1), um pouco do soluto cristaliza, a fração molar da água permanece constante, assim como a pressão de vapor da água acima da solução.

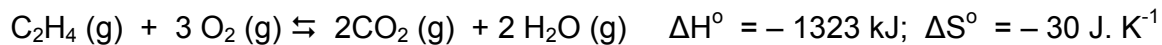
c)  $n_{NaCl} = \text{massa/MM} = 1/58,44 = 0,017$

$$n_{H_2O} = \text{massa/MM} = 99/18 = 5,5$$

$$X_{NaCl} = 0,017/(5,5 + 0,017) = 0,0031$$

### 3ª Questão

A partir da reação abaixo, a 25°C, com seus respectivos valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  responda:



- a) Calcule o  $\Delta G^\circ$  da reação e sua constante de equilíbrio,  $K_p$ .
- b) Utilizando cálculos indique a direção em que a reação é espontânea quando as pressões são as seguintes:  $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,010 \text{ atm}$  ;  $P_{\text{O}_2} = 0,020 \text{ atm}$ ;  $P_{\text{CO}_2} = 20 \text{ atm}$  ; e  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,010 \text{ atm}$
- c) Calcule a temperatura em que esta reação vem a ser não-espontânea? Comente o resultado baseado nos valores termodinâmicos da reação.
- Obs.: considere que  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  não variam com a temperatura.

### Resolução:

a)

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

$$\Delta G^\circ = -1323 - \{298 \cdot (-0,03)\}$$

$$\Delta G^\circ = -1314 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ = -2,303 RT \log K_p$$

$$-1314 = -2,303 \times 8,314 \times 10^{-3} \cdot 298 \log K_p$$

$$230 = \log K_p$$

$$K_p = 10^{230}$$

b) 1ª maneira

$$Q_p = \frac{P_{\text{CO}_2}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{O}_2}^3} = \frac{(20)^2 (0,010)^2}{(0,010) \cdot (0,020)^3} = 500.000 = 5 \times 10^5$$

Como  $K_p \gg Q_p$  a reação deverá ir para a direita

2ª maneira

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2,303 RT \log Q$$

$$\Delta G = -1314 + 2,303 \times 8,314 \times 10^{-3} \times 298 \log (500.000)$$

$$\Delta G = -1314 + 32,52 = -1281$$

Como  $\Delta G < 0$  a reação é espontânea e deverá ir para a direita

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

$$\text{No equilíbrio } T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-1323}{-0,03} = 44100 \text{ K} \therefore T > 44100 \text{ K}$$

Esta reação é altamente exotérmica e necessita de uma alta temperatura para passar a ser não-espontânea; praticamente impossível.

Esta alta temperatura necessária é também devido o  $\Delta S^\circ$  negativo

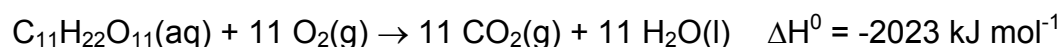
#### 4ª Questão

Uma lata contendo 200 mL de refrigerante fornece 404,6 kJ de energia, proveniente dos açúcares (principalmente a sacarose) presentes em sua composição. O refrigerante também contém 19 mg de cafeína ( $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot H_2O$ ).

a) Sabendo-se que 200 mL do refrigerante contém 65 g de sacarose ( $C_{11}H_{22}O_{11}$ ) que ingeridos geram 330 kJ de energia. Observando a reação abaixo, calcule:

a.i) o rendimento da reação de queima da sacarose.

a.ii) a quantidade de  $CO_2$ , em mol, produzida por lata de refrigerante consumida.



b) Calcule a molaridade e a porcentagem em massa da cafeína no refrigerante sabendo que a densidade do refrigerante é igual a  $1,05 \text{ g mL}^{-1}$ .

c) O gás carbônico dissolvido sob influência da pressão interna da lata é responsável pela característica gasosa do refrigerante. Quando a lata está fechada, a pressão do  $CO_2$  na fase gasosa acima do refrigerante é igual a 3 atm, a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . No momento em que a lata é aberta, também a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , a pressão acima do refrigerante passa a ser igual a pressão atmosférica (1 atm) contendo uma porcentagem de  $CO_2$  igual a 0,01 %, em volume. Calcule a massa do  $CO_2$  liberada da solução (refrigerante) quando a lata é aberta.

Obs.: considere que a liberação do  $CO_2$  da solução para a atmosfera seja imediata e que a constante de Henry a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  é de  $2,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ .



### Resolução:

$$a) MM_{\text{sacarose}} = 330 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n_{\text{sacarose}} = \frac{n_{\text{sacarose}}}{MM_{\text{sacarose}}} = \frac{65\text{g}}{330 \text{ g mol}^{-1}} = 0,20\text{mol}$$

Se a reação tivesse 100% de rendimento a energia fornecida seria:

$$1 \text{ mol sacarose} \text{ — } 2023 \text{ kJ}$$

$$0,2 \text{ mol} \quad \text{—} \quad x$$

$$X = 404,6 \text{ kJ}$$

No entanto obtém-se 330 kJ de energia, logo o rendimento da reação é:

$$404,6 \text{ — } 100\% \text{ rendimento}$$

$$330 \text{ kJ — } x$$

$$x = 81,6 \%$$

Um mol de sacarose produz onze mols de  $\text{CO}_2$ , logo:

$$\text{Um mol de sacarose — } 11 \text{ mol de } \text{CO}_2$$

$$0,2 \text{ mol} \quad \text{—} \quad x$$

$X = 2,2 \text{ mol de } \text{CO}_2$  se a reação tivesse 100% de rendimento mas com o rendimento é de 81,6 % tem-se:

$$2,2 \times \frac{81,6}{100} = 1,8 \text{ mol de } \text{CO}_2$$

b) Molaridade da cafeína

$$MM_{\text{cafeína}} = 212 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M = \frac{19 \times 10^{-3} \text{ g}}{212 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L}} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

A percentagem com massa será:

200 mL de refrigerante tem massa de 210 g pois sua densidade é de  $1,05 \text{ g mL}^{-1}$

$$\begin{aligned} \text{Assim:} \quad 210 \text{ g} & \quad \text{---} \quad 100\% \\ 19 \times 10^{-3} & \quad \text{---} \quad \times \\ X & = 9 \times 10^{-3} \% \end{aligned}$$

c) Para se calcular a massa de  $\text{CO}_2$  liberado é preciso saber quanto  $\text{CO}_2$  está dissolvido no refrigerante antes e depois da abertura da lata.

- Solubilidade do  $\text{CO}_2$  antes de abrir a lata:

$$S = k_H \cdot P_{\text{CO}_2} = 2,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \times 3 \text{ atm} = 6,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

- Solubilidade do  $\text{CO}_2$  depois de abrir a lata

$$S' = k_H \cdot P_{\text{CO}_2} = 2,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \times 0,01 \text{ atm} = 2,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Como se tem 300 mL de refrigerante, a quantidade de  $\text{CO}_2$  antes e depois da abertura da lata são:

Quantidade de  $\text{CO}_2$  dissolvido antes da abertura da lata

$$6,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \times 0,2 \text{ L} = 1,38 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$1,38 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 44 \text{ g mol}^{-1} = 6,07 \times 10^{-2} \text{ g de } \text{CO}_2$$

Quantidade de  $\text{CO}_2$  após a abertura

$$2,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \times 0,2 \text{ L} = 4,6 \times 10^{-6} \text{ mol} \times 44 \text{ g mol}^{-1} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ g de } \text{CO}_2$$

Assim, a massa de  $\text{CO}_2$  liberado é de:

$$(\text{massa de } \text{CO}_2 \text{ dissolvido})_{\text{antes}} - (\text{massa de } \text{CO}_2 \text{ dissolvido})_{\text{depois}}$$

$$6,07 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-4} =$$

$$= 5,87 \times 10^{-2} \text{ g de } \text{CO}_2$$