



P3 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 19/11/05

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

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

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

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

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

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

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

Equações

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

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

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

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

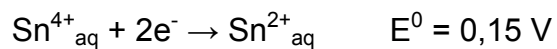
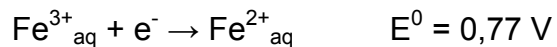
1ª Questão

Considere a pilha abaixo operando a 25 °C e a 1 atm.



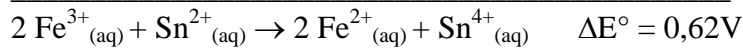
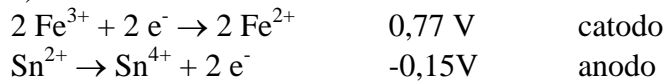
- Escreva a reação global de oxiredução e calcule o ΔE^0 .
- Calcule o ΔG^0 da reação.
- Calcule o ΔG da reação no momento em que as concentrações das espécies químicas são iguais as indicadas na notação da pilha. A pilha funciona nessas condições?
- Calcule a constante de equilíbrio, K, quando a pilha parar de gerar corrente elétrica.
- Por que a platina é considerada nessa pilha como um eletrodo inerte?

Dado:



Resolução:

a)



b) $\Delta G^{\circ} = -nF \Delta E^{\circ} = - 2 \text{ mol} \cdot 96500 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0,62 = - 119660 \text{ J}$

c) $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$ onde $Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]}$

$$\Delta G = -119600 + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln \left(\frac{(0,2)^2 \cdot 0,05}{(0,01)^2 \cdot 0,1} \right)$$

$$\Delta G = -119600 + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln (200)$$

$$\Delta G = - 119600 + (+13127) = - 106533 \text{ J}$$

Sim, a pilha está produzindo corrente elétrica nessas condições $\Delta G < 0$.

d) $\Delta G^{\circ} = - RT \ln K$

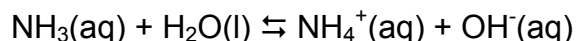
$$\ln K = -\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = -\frac{(-119660)}{8.314 \cdot 298} = 48,3$$

$$K = e^{48,3} = 9,47 \times 10^{20}$$

e) Porque a platina não participa efetivamente da reação de oxiredução. Ela apenas carrega elétrons para o meio eletrolítico.

2ª Questão

Uma solução aquosa de detergente ($d = 1 \text{ g mL}^{-1}$) contém 2,0% em massa de amônia (NH_3), que sofre ionização segundo a reação abaixo cujo K_b é igual a $1,8 \times 10^{-5}$.



- Calcule o pH esperado para este detergente.
- O detergente foi diluído dez vezes com água antes de sua aplicação, seguindo as instruções de uso do detergente. Qual o pH resultante?
- Utilizando o conceito de base fraca, explique os resultados obtidos nos itens a e b desta questão.

Resolução:

a) $[\text{NH}_3] = 2,0 / (35,0 \times 0,10) = 0,57 \text{ mol L}^{-1}$

$$K_b = [\text{NH}_4^+(\text{aq})] \times [\text{OH}^-(\text{aq})] / [\text{NH}_3(\text{aq})]$$

$$[\text{NH}_4^+(\text{aq})] = [\text{OH}^-(\text{aq})]$$

$$[\text{NH}_3(\text{aq})] \approx 0,57 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-(\text{aq})] = \text{Raiz}(0,57 \times 1,8 \times 10^{-5}) = 3,2 \times 10^{-3}$$

$$3,2 \times 10^{-3} \times 100\% / 0,57 = 0,57\%, \text{ ou seja, a aproximação acima é válida } \text{pOH} = 2,49 \text{ e } \text{pH} \approx 11,5$$

b) Aplicando uma diluição de 10 vezes, a concentração de amônia passa a ser $0,057 \text{ mol L}^{-1}$.

$$[\text{OH}^-(\text{aq})] = \text{Raiz}(0,057 \times 1,8 \times 10^{-5}) = 1,1 \times 10^{-3}$$

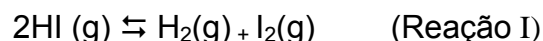
$$1,1 \times 10^{-3} \times 100\% / 0,057 = 1,9\%, \text{ portanto, a aproximação continua válida } \text{pOH} = 2,95 \text{ e } \text{pH} \approx 11,0$$

c) Apesar de diluirmos a solução por um fator de 10, o pH não varia em uma unidade. Isto é explicado pelo fato da amônia ser uma base fraca e, como tal, seu grau de dissociação aumenta com a diluição.

3ª Questão

Parte A

Considere a decomposição do iodeto de hidrogênio como mostrada na reação I

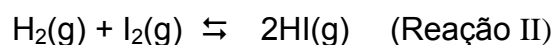


a) Quando o iodeto de hidrogênio (HI) é aquecido a 773 K em um recipiente de 1,00 L, ele se decompõe conforme a reação acima. Após uma análise química constatou-se a presença das seguintes concentrações no equilíbrio: $\text{H}_2 = 0,42 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{I}_2 = 0,42 \text{ mol L}^{-1}$, e $\text{HI} = 3,52 \text{ mol L}^{-1}$. Calcule o K_c desta reação.

b) Quais serão as novas concentrações no equilíbrio, se 1 mol de HI(g) for introduzido no recipiente da reação do item a)?

Parte B

Considere agora a reação abaixo no sentido da formação do iodeto de hidrogênio (Reação II)



Sabendo que o valor da constante de equilíbrio (K_c) da reação II é igual a 85 a 553 K:

a) Calcule a composição da mistura da reação no equilíbrio sabendo que 5,0 g de HI(g) foram aquecidos, a 553 K, em um recipiente de 2,00 L.

b) Explique porque não é possível, nesta temperatura, que na mistura no equilíbrio os componentes da reação tenham pressões parciais iguais.

Parte C

Usando os dados das partes A e B, mostre através de cálculos se a reação I, nas condições-padrão é endotérmica ou exotérmica. Justifique sua resposta.

Resolução:

Parte A

$$a) K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{(0,42)^2}{(3,52)^2} = 0,014$$

$$b) \begin{array}{ll} [H_2]_i = 0,42 & [H_2]_{eq} = 0,42 + x \\ [I_2]_i = 0,42 & [I_2]_{eq} = 0,42 + x \\ [HI]_i = 3,52 + 1,00 = 4,52 & [HI]_{eq} = 4,52 - 2x \end{array}$$

$$0,014 = \frac{(0,42 + x)^2}{(4,52 - 2x)^2} \therefore \sqrt{0,014} = \frac{0,42 + x}{4,52 - 2x} \quad x = 0,091$$

$$[H_2]_{eq} = 0,42 + 0,091 = 0,511 \text{ M}$$

$$[I_2]_{eq} = 0,42 + 0,091 = 0,511 \text{ M}$$

$$[HI]_{eq} = 4,52 - 0,182 = 4,34 \text{ M}$$

Parte B

a)

$$n_{HI} = \frac{M}{MM} = \frac{5g}{127,9g/mol} = 0,039 \text{ mols} \quad [HI] = \frac{0,039}{2} = 0,0195M$$

$$\begin{array}{ll} [H_2]_i = 0 & [H_2]_{eq} = x \\ [I_2]_i = 0 & [I_2]_{eq} = x \\ [HI]_i = 0,0195 & [HI]_{eq} = 0,0195 - 2x \end{array}$$

$$85 = \frac{(0,0195 - 2x)^2}{(x)^2} \therefore \sqrt{85} = \frac{0,0195 - 2x}{x} \quad x = 0,00174$$

$$[H_2]_{eq} = 0,00174 \text{ M}$$

$$[I_2]_{eq} = 0,00174 \text{ M}$$

$$[HI]_{eq} = 0,0160 \text{ M}$$

b)

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 85 \quad K_p = \frac{p_{HI}^2}{p_{H_2} \cdot p_{I_2}} = 85$$

Com $p_{H_2} = p_{I_2} = p_{H_2}$ nos temos

$$Q_p = 1 \neq K_c$$

Parte C

$$\frac{1}{85} = 0,0118 \quad \ln\left(\frac{0,0142}{0,0118}\right) = \left(\frac{\Delta H^\circ}{8,314}\right) \left(\frac{1}{553} - \frac{1}{773}\right) \therefore 0,185 = \frac{\Delta H^\circ}{8,314} (0,000514)$$

$\Delta H^\circ \approx 3,00 \text{ kJ}$ é endotérmica

A constante de equilíbrio para uma reação endotérmica (ΔH° positivo) aumenta quanto a temperatura aumenta.

4ª Questão

Nos livros de química os nitratos são classificados como sais muito solúveis. No entanto, esta regra é genérica não se aplicando a alguns casos específicos como o nitrato de bário, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Usando os dados termodinâmicos de dissolução do sal $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, responda as questões abaixo:

Sal	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/K mol)
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	35,7	88,6

- Determine o produto de solubilidade do sal $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ a 25°C .
- Comparando o resultado do item (a) com o Kps do BaSO_4 que é $2,6 \times 10^{-9}$, diga qual dos dois sais é mais solúvel. Justifique sua resposta.
- À uma solução saturada de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ foi adicionado um volume igual de solução de KNO_3 10 mol L^{-1} a 25°C . Considerando a ionização do KNO_3 igual a 100%, calcule a concentração molar do íon $\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})}$ na solução resultante.

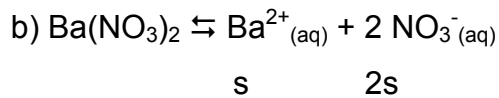
Resolução:

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

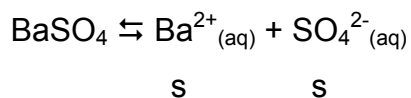
$$\Delta G^\circ = 35,7 - 298 \cdot 88,6 \cdot 10^{-3} = 9,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{ps}$$

$$9,3 \cdot 10^3 = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln K_{ps} \Rightarrow K_{ps} = 2,3 \cdot 10^{-2}$$

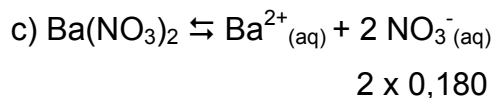


$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{NO}_3^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 2,3 \cdot 10^{-2} \Rightarrow s = 0,180 \text{ mol/L}$$



$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s \cdot s = s^2 = 2,6 \cdot 10^{-9} \Rightarrow s = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

O sulfato de bário é o sal mais insolúvel. Isto pode ser observado comparando os valores de solubilidade dos dois sais.



$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{NO}_3^-]^2 \Rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = \frac{k_{ps}}{[\text{NO}_3^-]^2}$$

$$[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 5 + \ll 0,36 \approx 5$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{2,3 \cdot 10^{-2}}{5^2} = 0,00092 \text{ mol/L}$$