



P2 - PROVA DE QUÍMICA GERAL – 22/10/05.

Nome:	
Nº de Matrícula: GABARITO	Turma:
Assinatura:	

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

Constantes e Fatores de Conversão

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

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

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

Equações:

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

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

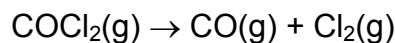
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

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

$$q = m c \Delta T$$

1ª Questão

Considere a reação de decomposição do fosgênio abaixo:



- Calcule ΔH° e o ΔS° da reação
- Calcule ΔG° da reação
- Qual o efeito da temperatura na espontaneidade da reação e calcule a temperatura na qual a reação é espontânea?

Obs.: Considere que ΔH° e ΔS° não variam com a temperatura.

	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
$\text{COCl}_2(\text{g})$	-220	283,8
$\text{CO}(\text{g})$	-110,5	197,5
$\text{Cl}_2(\text{g})$	0	223,0

Resolução:

$$\text{a) } \Delta H^\circ \text{ reação} = \sum n \Delta H_f^\circ \text{ Produtos} - \sum n \Delta H_f^\circ \text{ Reagentes}$$

$$= \{0 + (-110,5)\} - \{-220\} = 109,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ \text{ reação} = \sum n S^\circ \text{ Produtos} - \sum n S^\circ \text{ Reagentes}$$

$$= (223,0 + 197,5) - (283,8) = 136,7 \text{ J/ k. mol}$$

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

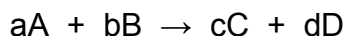
$$\Delta G^\circ = 109,5 - 298 \times 0,137 = 68,7 \text{ kJ/mol}$$

c) Observe que o ΔH° e o ΔS° são positivos; logo esta reação é não espontânea a baixas temperaturas e espontâneas a altas temperaturas.

$$T > \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{109,5}{0,137} > 799,3\text{K}$$

2ª Questão

Parte 1: Sabendo que a Lei de Velocidade é uma equação que fornece a velocidade da reação em função das concentrações das espécies presentes num sistema reacional e utilizando uma representação genérica de uma reação química como segue abaixo:



Responda as questões abaixo:

- Escreva a lei de velocidade para a representação acima;
- Explique o que é ordem de reação;
- Descreva duas maneiras de determinar a ordem de reação exemplificando para casos de primeira ordem e de segunda ordem.

Parte 2: Num experimento a 178 °C observou-se que um certo composto decompõe-se por uma reação de cinética de primeira ordem e que seu tempo de meia-vida foi de 5 h. Sabendo que a energia de ativação dessa decomposição é de 175.560 J mol⁻¹, calcule o tempo necessário para decompor 95 % do composto numa temperatura de 250 °C.

Resolução:

a) $V = k [A]^m [B]^n$

b) Ordem de reação é a potência a que está elevada a concentração de uma espécie (produto ou reagente) na expressão da lei de velocidade, em relação à espécie química.

c) $t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = 5h \Rightarrow k = 0,1386 \Rightarrow 178 \text{ } ^\circ\text{C}$

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

$$\ln \frac{k_2}{0,1386} = \frac{175.560}{8,314} \left(\frac{1}{451} - \frac{1}{523} \right)$$

$$\ln k_2 = 4,359$$

$$k_2 = 78,166$$

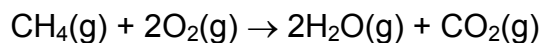
$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = -kt$$

$$\ln \frac{5}{100} = -178,166 t$$

$$t = 0,038 h = 2,3 \text{ min}$$

3ª Questão

a) Suponha que você queira aquecer 1,00 litro de água, inicialmente a 20°C, até 100 °C usando o calor liberado na combustão do metano, conforme reação abaixo. Qual o volume de gás metano (CH₄) a 20 °C necessário, supondo que este processo de aquecimento da água tenha um rendimento de 20%?



Considere a pressão igual a 1 atm e a densidade da água igual a 1 g mL⁻¹.

Dados:

$$\Delta H_f^\circ \text{CH}_4(\text{g}) = -74,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -241,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Calor específico do H}_2\text{O} = 4,184 \text{ J/}^\circ\text{C.g}$$

b) Baseado em seus conhecimentos sobre as grandezas termodinâmicas, entalpia e entropia, o que se pode prever sobre a espontaneidade da reação acima?

Resolução:

a) 1,00 de água = 1000 g

Calor necessário para elevar a temperatura de 20 à 100 °C

$$Q = 1000 \text{ g} \times 4,184 \text{ J/}^\circ\text{C} \cdot \text{g} \times (100-20) \text{ }^\circ\text{C} = 334,7 \text{ kJ}$$

Levando em consideração o rendimento de 20 %, temos que:

$$Q' = Q/0,20 = 1673,5 \text{ kJ}$$

Esta quantidade de calor deve ser suprida pela queima do metano. Pela estequiometria da reação, vemos que a queima de um mol de metano fornece libera uma quantidade de energia igual:

$$\Delta H_{\text{reação}} = \{2 \cdot \Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + \Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2)\} - \Delta H^{\circ}_f(\text{CH}_4) = -802,2 \text{ kJ}$$

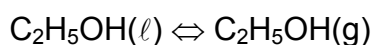
Para obtermos 1673,5 kJ, são necessários (1673,5/802,2) mol de metano, ou seja, 2,09 mol de metano. Esta quantidade de metano, a 20°C e 1 atmosfera, equivalem

$$a: V = (2,09 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm.L/mol.k} \times 293 \text{ k/1 atm}) = 50,2 \text{ litros}$$

b) Como a variação do número de mols de substâncias gasosas é nula, $\Delta S \approx 0$; $\Delta G_{\text{reação}}$ é basicamente função apenas de $\Delta H_{\text{reação}}$ que é negativo, assim sendo, a reação deve ser espontânea para quase todas as temperaturas.

4ª Questão

O etanol é um álcool cuja fórmula molecular é C_2H_5OH , apresentando-se na fase líquida a $25\text{ }^{\circ}C$ e 1 atm . O processo de vaporização do etanol é expresso pela equação abaixo. Na fase líquida o etanol possui calor específico de $2,46\text{ J g}^{-1}\text{ }^{\circ}C^{-1}$ e densidade igual a $0,79\text{ g ml}^{-1}$.



- a) Calcule a temperatura (a pressão constante) de ebulição do etanol usando os dados da tabela abaixo.
- b) Calcule a variação de energia interna quando um volume de 1456 mL de etanol é aquecido de $25\text{ }^{\circ}C$ até o ponto de ebulição e depois vaporizado completamente.

Dados

Substância	ΔH_f^0 (kJ mol ⁻¹)	S^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
$C_2H_5OH(l)$	-277,4	214
$C_2H_5OH(g)$	-253,3	283

As variações de entalpias de formação ΔH_f^0 para uma substância não variam significativamente com a temperatura.

Resolução:

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad \Delta H^\circ &= \Delta H^\circ_f \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) - \Delta H^\circ_f \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) \\ \Delta H^\circ &= -253 - (-277,4) = 24,1 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta S^\circ &= S^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) - S^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) \\ \Delta S^\circ &= 283 - 214 = 69 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Como a transição de fase ocorre em situação de semi-equilíbrio pode se aplicar:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{24,1 \times 10^{-3} \text{ J mol}^{-1}}{69 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 349,2 \text{ K} = 76,1 \text{ }^\circ\text{C}$$

b) A variação de energia interna ocorre em duas etapas:

i) No aquecimento do líquido ii) Na vaporização do líquido

i) Aquecimento do etanol: nesse caso a variação na energia interna (ΔU_i) é devido ao ponto de calor devido ao aquecimento. Poderia usar a calorimetria para medir esse calor; pois na pressão constante,

$$q = \Delta H$$

$$q = \Delta H = m c \Delta t$$

$$m_{\text{etanol}} = d_{\text{etanol}} \cdot V_{\text{etanol}} = 0,79 \text{ g mL}^{-1} \times 1456 \text{ mL} = 1150,2 \text{ g}$$

$$\Delta t = 76,1 \text{ }^\circ\text{C} - 25 \text{ }^\circ\text{C} = 51,1 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$Q = 1150,2 \cdot 2,46 \cdot 51,1 = + 144.587 \text{ J}$$

$$\Delta U_i = q = 144587 \text{ J}$$

ii) Vaporização do etanol: Na mudança de fase existe uma variação de entalpia (já calculado no item a por mol de etanol) e uma variação de volume devido a vaporização. Assim a variação de energia interna ΔU_{ii} é igual a $q + w$.

$$\Delta H^\circ_{\text{vaporização}} = 24,1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ ou } 24100 \text{ J mol}^{-1}$$

$$n_{\text{etanol}} = \frac{1150,2 \text{ g}}{46 \text{ g mol}^{-1}} = 25 \text{ mol}$$

$$\text{Logo } q = n \cdot \Delta H^\circ_{\text{vap}} = 25 \cdot 24100 = + 602.500 \text{ J}$$

O trabalho envolvido é de expansão, logo

$$W = - \Delta nRT$$

$$= -25 \cdot 8,314 \cdot 349,2 = -71062 \text{ J}$$

$$\text{Assim, } \Delta U_{ii} = q + w = 602.500 - 71062 = 531438$$

Logo, a variação de energia interna total será:

$$\Delta U_{\text{total}} = \Delta U_i + \Delta U_{ii}$$

$$= 144587 + 531438$$

$$= 676025 \text{ J}$$