



## P2 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 20/05/06

<b>Nome:</b>	
<b>Nº de Matrícula: GABARITO</b>	<b>Turma:</b>
<b>Assinatura:</b>	

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:

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,0821 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

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

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

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

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

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

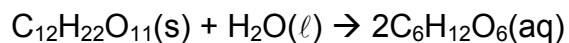
$$\Delta E = \Delta U = q + w$$

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

### 1ª Questão

A sacarose, um açúcar de 12 carbonos, é hidrolisada segundo a reação abaixo:



a) Como se pode medir experimentalmente a velocidade de uma reação química?

b) Defina velocidade de reação.

c) Calcule a constante de velocidade a 120 °C sabendo que a 37 °C a constante de velocidade é  $k = 1,0 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e que a reação é de 2ª ordem.

d) Qual é a percentagem de sacarose que reagiu, num reator de 1,0 L, após 1 hora de reação, a 37 °C, sabendo que a concentração inicial é de 20,0 g L<sup>-1</sup>.

Dado:

$$E_a = 108 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Resolução:**

a) Acompanharia/mediria a formação/concentração dos produtos ou o desaparecimento do reagente

b) É a variação da concentração de produtos (+) ou reagentes (-) em função do tempo

$$c) \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \Rightarrow k_2 = 6,97 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$d) \quad MM = (12 \times 12) + (22 \times 1) + (11 \times 16) = 342 \text{ g mol}^{-1}$$

$$1 \text{ mol} \text{ — } 342 \text{ g}$$

$$0,058 \text{ mol} \text{ } \longleftarrow \text{ 20 g}$$

$$2^{\text{a}} \text{ ordem} \Rightarrow \frac{1}{A_t} = kt + \frac{1}{A_0} \quad t = 3600\text{s} \quad k = 1 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{1}{A_t} = 1 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 3600 \text{ s} + \frac{1 \cdot \text{L}}{0,058 \text{ mol}} = 3,6 + 17,24 = 20,84$$

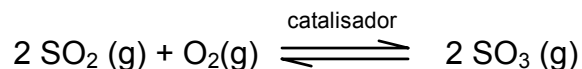
$$\text{Após 1h: } A_t = 0,048 \text{ mol/L}$$

$$\text{Reagiu: } 0,058 - 0,048 = 0,01 \quad \longrightarrow \mathbf{17,27\%}$$

$$0,058 \quad \longrightarrow \mathbf{100\%}$$

## 2ª Questão

Em uma das etapas da síntese comercial do ácido sulfúrico tem-se a seguinte reação:



- a) Calcule o valor da constante de equilíbrio,  $K_p$ , da reação acima, nas condições padrão.
- b) Considerando um reator de 2,50 L a 25 °C, diga em que direção a reação acima ocorrerá no momento em que a composição da mistura reacional for 0,40 mol de  $\text{SO}_2$ , 0,18 mol de  $\text{O}_2$  e 0,72 mol de  $\text{SO}_3$ .
- c) Usando o princípio de Le Châtelier, diga o que acontece com a concentração de  $\text{SO}_3$  quando há um aumento de temperatura. Justifique.
- d) Qual é o efeito do aumento da temperatura e da presença de um catalisador na energia de ativação?
- e) O que ocorre com a constante de equilíbrio na presença de um catalisador? Comente.

Dados:

Substância	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\text{SO}_2$ (g)	-296,8	248,1
$\text{O}_2$ (g)	0	205,0
$\text{SO}_3$ (g)	-395,7	256,6

### Resolução:

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}_{\text{Reação}} &= \sum n \Delta H^{\circ}_f \text{P} - \sum n \Delta H^{\circ}_f \text{R} \\ &= [2x(-395,7)] - [2x(-296,8)] = \\ &= (-791,4) - (-593,6) = -197,8 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ}_{\text{Reação}} &= [2x(256,6)] - [(205,0) + (2x(248,1))] = \\ &= [513,2] - [701,2] = -188 \text{ J/K} = -0,188 \text{ kJ/K}\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= -197,8 - (298 \cdot (-0,188)) = \\ &= -197,8 + 56,0 = \\ &= -141,8 \text{ kJ}\end{aligned}$$

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

$$-141,8 = -2,303 \times 8,314 \times 10^{-3} \cdot 298 \log K_p$$

$$24,85 = \log K_p$$

$$K_p = 10^{24,85} = 7,1 \times 10^{24}$$

b)

$$P_{\text{SO}_3} = \frac{n}{V} RT = \frac{0,72}{2,50 \text{ L}} \times 0,082 \times 298 = 7,04 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{0,18}{2,50} \times 0,082 \times 298 = 1,76 \text{ atm}$$

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{0,40}{2,50} \times 0,082 \times 298 = 3,91 \text{ atm}$$

$$Q_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} = \frac{(7,04)^2}{(3,91)^2 (1,76)} = 1,85 < K_p$$

Logo a reação irá para a direita

Ou

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + 2,303 RT \log Q_p$$

$$= -141,8 + 2,303 \cdot 8,31 \times 10^{-3} \cdot 298 \log 1,85$$

$$= -141,8 + 1,52 = -140,3 < 0$$

c) aumentando a temperatura favorece a reação endotérmica (reação inversa). Para favorecer a reação exotérmica (reação para a direita) é necessária baixas temperaturas. Portanto esta mistura em equilíbrio terá baixas concentrações de  $\text{SO}_3$  a altas temperaturas; isto é a conversão de  $\text{SO}_2$  para  $\text{SO}_3$  é mais favorecida a baixas temperaturas.

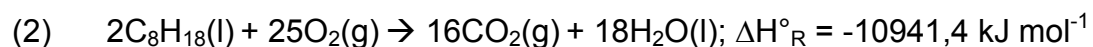
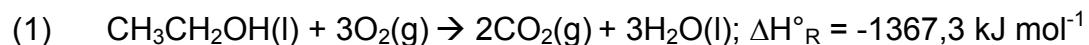
d) A energia de ativação continua a mesma com o aumento da temperatura. A presença do catalisador baixa a energia de ativação mudando o mecanismo e a velocidade da reação.

e) Não é alterada.

A adição de um catalisador na reação aumenta ambas as constantes de velocidade,  $k_d$  e  $k_c$ . Como  $k_d$  e  $k_c$  aumentam pelo mesmo fator, a sua razão  $k_d/k_c$  que é o valor da constante de equilíbrio não é alterada.

### 3ª Questão

Gasolina e álcool têm sido muito usados no Brasil como combustíveis. Na comparação entre combustíveis, dois aspectos devem ser levados em conta: o calor liberado em sua queima e o preço. Considere as reações de combustão do álcool (1) e da gasolina (2), representadas pelas equações abaixo:



a) Calcule a variação de energia interna na queima de 2 mol de etanol à pressão constante e à 25°C.

b) Sabendo-se que a densidade do álcool é 0,79 kg L<sup>-1</sup> e que a densidade da gasolina é 0,70 kg L<sup>-1</sup>, diga qual desses dois combustíveis é o mais econômico em relação à variação de entalpia. Considere que o preço do álcool é 65% do preço da gasolina.

c) Considere agora que o preço do álcool é 75% do preço gasolina e compare o resultado com a resposta do item anterior. Mostre com cálculos.

### Resolução:

a)  $w = - \Delta n RT$

$$w = - (-1) \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} = 2,48 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = - 1367,3 \text{ kJ mol}^{-1} + 2,48 \text{ kJ mol}^{-1} = -1364,8 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ para 1 mol de EtOH}$$

$$\text{Para 2 mol de EtOH: } \Delta U = - 2729,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b)  $m_{\text{Al}} = 0,79 \text{ kg L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} = 0,79 \text{ kg} = 0,79 \times 10^3 \text{ g}$

$$n_{\text{Al}} = \frac{0,79 \times 10^3 \text{ g}}{46 \text{ g mol}^{-1}} = 17,17 \text{ mol}$$

$$q_{\text{Al}} = -1367,3 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 17,17 \text{ mol} = - 23477 \text{ kJ}$$

$$m_{\text{gas}} = 0,70 \cdot 1 = 0,70 \times 10^3 \text{ g}$$

$$n_{\text{gas}} = \frac{0,70 \times 10^3}{114} = 6,14 \text{ mol}$$

$$q_{\text{gas}} = -5470,7 \cdot 6,14 = -33592 \text{ kJ}$$

Se o álcool for vendido a 65% do preço da gasolina

$$-33592 \cdot 0,65 = -21834,8 \text{ kJ} \rightarrow \text{o álcool é mais eficiente.}$$

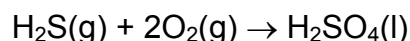
c) se for 75%

$$-33592 \cdot 0,75 = -25194 \text{ kJ} \rightarrow \text{a gasolina é mais eficiente.}$$



#### 4ª Questão

Uma caverna com um ambiente químico muito peculiar foi descoberta no México. Nessa caverna, gás sulfídrico reage com oxigênio produzindo ácido sulfúrico, segundo a reação abaixo.



- Calcule  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  e diga se a reação é espontânea ou não.
- A reação é mais favorecida pela entropia ou pela entalpia? Justifique.
- Explique o efeito da temperatura sobre essa reação.

Dados:

Substância	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> S(g)	-20,63	205,79
O <sub>2</sub> (g)	0	205,14
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	-813,99	156,90

#### Resolução:

- $(\Delta H^\circ)_{\text{reação}} = [(-813,99) - (-20,63)] \text{ kJ} = -793,36 \text{ kJ}$   
 $(\Delta S^\circ)_{\text{reação}} = [(156,90) - (205,79 + 2 \times 205,14)] \text{ J/K} = -459,17 \text{ J/K} = -0,45917 \text{ kJ/K}$   
 $(\Delta G^\circ)_{\text{reação}} = [-793,36 - 298 \times (-0,45917)] \text{ kJ} = -656,56 \text{ kJ}$

Como  $(\Delta G^\circ)_{\text{reação}}$  é negativo, a reação é favorável a formação do ácido sulfúrico

b) A variação da entropia é negativa, como esperado, já que a uma redução do número de mols das espécies gasosas, ou seja, considerando a variação da entropia ela não é favorável ao produto. Por outro lado,  $(\Delta H^\circ)_{\text{reação}}$  é negativo, ou seja, a reação é exotérmica, levando o sistema a uma posição mais favorável do ponto de vista energético. Assim sendo, a força-motriz da reação é a entalpia.

c) Como o  $\Delta H^\circ < 0$  (negativo), o  $\Delta S^\circ < 0$  (negativo) e o  $\Delta G^\circ < 0$  (negativo) a reação é espontânea a baixas temperaturas