



## P4 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 29/06/06

Nome:	
Nº de Matrícula: GABARITO	Turma:
Assinatura:	

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

Constantes e equações:

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

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

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

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

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

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

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

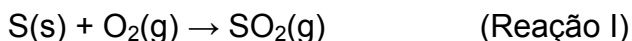
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

## 1ª Questão

O ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pode ser preparado industrialmente pelo método de contato a partir de enxofre, oxigênio e água.

Na primeira etapa, o enxofre é transformado em dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) de acordo com a reação I.



Na segunda etapa, o  $\text{SO}_2$  é oxidado para formar trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ), como mostrado na reação II.



Na última etapa, o ácido sulfúrico é formado segundo a reação III.



a) Qual é o volume de oxigênio, a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm, que reage com 1000 Kg de enxofre, com 75% de pureza, para formar  $\text{SO}_2$ , segundo a reação I. Considere que a impureza presente no enxofre não reage com oxigênio e que esta reação tem 95% de rendimento.

b) Calcule o trabalho envolvido na reação II, considerando que 100 mol de  $\text{SO}_2$  reagem com excesso de  $\text{O}_2$  para formar  $\text{SO}_3$ , a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm. Considere a reação com 100% de rendimento.

c) O  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$  obtido na reação III, corresponde a uma mistura contendo 98 % em massa de ácido sulfúrico e 2 % em massa de água. Calcule a fração molar da água nessa mistura e a concentração molar do ácido, sabendo que a densidade da mistura é  $1,82 \text{ g mL}^{-1}$ .

### Resolução:

a) Em 1000 Kg de material têm-se 750 kg de enxofre por causa da pureza 75%.

$$N_g = \frac{m}{MM_s} = \frac{750000 \text{ g}}{32 \text{ g mol}^{-1}} = 23437,5 \text{ mol de S}$$

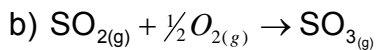
logo :

$$N_{\text{SO}_2} = 23.437,5 \text{ mol} \times 0,95 = 22265,6 \text{ mol, por causa do rendimento da reação.}$$

Assim, 22265,6 mol de S reagem com o equivalente em mol de O<sub>2</sub>.

O volume de O<sub>2</sub> que 22265,6 mol de gás ocupa a 25 °C e 1 atm é:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{22265,6 \times 0,082.298}{1} = 544.082,8 \text{ L}$$



Início	100 mol	50 mol	0
Fim	0 mol	0 mol	100 mol

$\Delta n = -50 \text{ mol}$  (diminuição de volume  $\rightarrow$  trabalho positivo)

$$W = \Delta nRT = 50 \times 8,314 \times 295 = + \underline{123878,65 \text{ J}}$$

c) Em 100g de produto tem-se 98 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 2 g de água, logo:

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\frac{2\text{g}}{18\text{g mol}^{-1}}}{\frac{2\text{g}}{18\text{g mol}^{-1}} + \frac{98\text{g}}{98\text{g mol}^{-1}}} = \frac{0,11}{0,11 + 1} = 0,1$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{MM_{\text{H}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{solução}}}$$

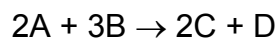
Tomando 1L de ácido, têm-se 1820 g de onde 98% ou 1783,6 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Logo :

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1783,6}{98,1} = 18,2 \text{ mol}^{-1}$$

## 2ª Questão

Considere a representação de uma reação, envolvendo os reagentes A e B e os produtos C e D:



Com o intuito de determinar a lei de velocidade para essa reação, foram realizados experimentos para obtenção das velocidades iniciais:

Experimento	[A] <sub>o</sub> , mol L <sup>-1</sup>	[B] <sub>o</sub> , mol L <sup>-1</sup>	V, mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
1	0,1	0,1	1x10 <sup>-4</sup>
2	0,2	0,1	2x10 <sup>-4</sup>
3	0,1	0,2	4x10 <sup>-4</sup>

- Calcule a ordem da reação em relação ao reagente A, ao reagente B e a ordem global da reação.
- Escreva a lei de velocidade da reação.
- Calcule a constante de velocidade da reação.

### Resolução:

a) Experimentos 1 e 2     $[B]_0 = \text{constante}$   
                                  $[A]_0 = \text{dobra assim como } V$   
                                 Portanto, primeira ordem  $[A]^1$   
                                  $V \propto [A]$

Experimento 1 e 3     $[A]_0 = \text{constante}$   
                                  $[B]_0$  duplica e  $V$  quadruplica  
                                  $V \propto [B]^2$   
                                 Ordem global = 1 + 2 = ordem 3

b)  $V = K [A] [B]^2$

c) Experimento 1

$$1 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{S}} = K \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \left( 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2 = K \times 10^{-3} \frac{\text{mol}^3}{\text{L}^3}$$

$$K = 1 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{S}} \times 10^{+3} \frac{\text{L}^3}{\text{mol}^3}$$

$$K = 0,1 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{S}}$$

### 3ª Questão

A reação abaixo representa a síntese da amônia:



A Figura 1 representa a variação da concentração dos componentes da reação em função do tempo e a Figura 2 representa a variação da constante de equilíbrio,  $K_c$ , em função da temperatura.

- Usando os dados da Figura 1, calcule o valor de  $K_c$  da reação.
- Após o equilíbrio inicial, adicionou-se  $\text{N}_2(\text{g})$ . Calcule o quociente reacional ( $Q$ ) nesse instante e diga qual o sentido da reação.
- Discuta o princípio de Lê Chatelier considerando o equilíbrio inicial e o novo equilíbrio estabelecido após a adição de  $\text{N}_2(\text{g})$ .
- Por que, para essa reação, o valor da constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, como mostra a Figura 2?
- Qual é o valor de  $K_p$  a 700 K?
- Calcule o valor de  $\Delta G^\circ$  para essa reação, a 700 K? (Considere que  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  não variam com a temperatura)

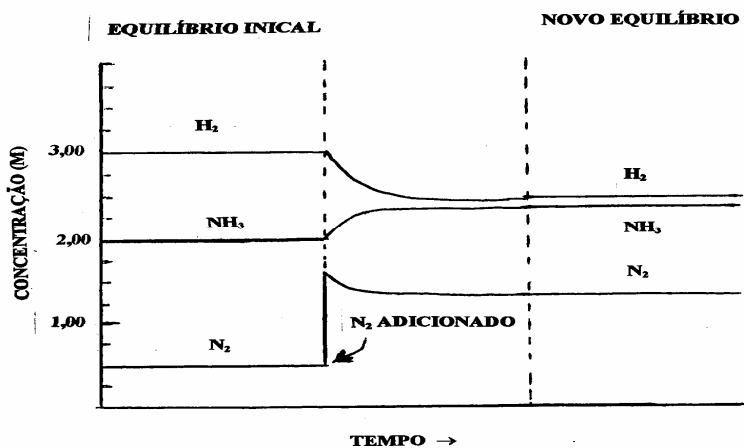


Figura 1

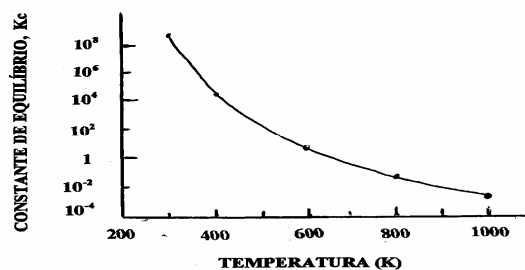


Figura 2

### Resolução:

a) No equilíbrio

$$[\text{H}_2] = 3,00 \text{ M}$$

$$[\text{N}_2] = 0,50 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = 2,00 \text{ M}$$

$$K_c = \frac{(\text{NH}_3)^2}{(\text{N}_2)(\text{H}_2)^3} = \frac{(2,00)^2}{(0,50)(3,00)^3} = \frac{4,00}{13,5} = 0,296 \approx 0,3$$

b)  $[\text{H}_2] = 3,00$

$$[\text{N}_2] = 1,55$$

$$[\text{NH}_3] = 2,00$$

$$Q_c = \frac{(\text{NH}_3)^2}{(\text{N}_2)(\text{H}_2)^3} = \frac{(2,00)^2}{(1,55)(3,00)^3} = \frac{4,00}{41,85} = 0,096 \approx 0,1$$

$$Q_c = 0,1 < K_c$$

A reação deverá ir para a direita, conforme prediz o princípio de Le Châtelier

c) “Em geral, quando o equilíbrio é perturbado pela adição de qualquer reagente (neste caso o  $\text{N}_2$ ), o princípio de Le Châtelier prediz que: a alteração provocada pela adição deste reagente ( $\text{N}_2$ ) é aliviada pela reação na direção que consome substância adicionada ( $\text{N}_2$ )”

Quando o novo equilíbrio é estabelecido (Figura 1), as concentrações são  $[\text{N}_2] = 1,3$ ,  $[\text{H}_2] = 2,4$  e a  $[\text{NH}_3] = 2,3$ ; e  $Q_c$  é novamente igual ao  $K_c$ .

d) A baixas temperaturas, a mistura em equilíbrio é rica em  $\text{NH}_3$  porque  $K_c$  é grande. As altas temperaturas, o equilíbrio desloca na direção do  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ .

Em geral a dependência da constante de equilíbrio com a temperatura, depende do sinal do  $\Delta H^\circ$  para a reação: a constante de equilíbrio para uma reação exotérmica ( $\Delta H^\circ$  negativo) diminui quando a temperatura aumenta.

“O princípio de Le Châtelier diz que se calor é adicionado para uma mistura em equilíbrio (assim aumentando sua temperatura), a reação ocorre na direção que alivia o “stress” do calor adicionado”.

Para uma reação exotérmica, como esta da produção de  $\text{NH}_3$ , o calor é absorvido pela reação na direção reversa, e conseqüentemente  $K_c$  diminui com o aumento da temperatura.

e)  $K_c$  a  $700^\circ\text{K} \approx 0,3$  (retirado do gráfico 2)  $\Delta n = 2-4 = -2$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = 0,3 (0,082 \cdot 700)^{-2}$$

$$K_p = 0,3 / (0,082 \cdot 700)^2 = 0,3 / (57,4)^2 = 0,3 / 3295 = 9,1 \times 10^{-5}$$

f)  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$

$$= -8,314 \text{ J/k.mol} \times 700 \text{ K} \quad \ln 9,1 \times 10^{-5}$$

$$= -2,303 \times 8,314 \times 700 \log 9,1 \times 10^{-5}$$

$$-4,04$$

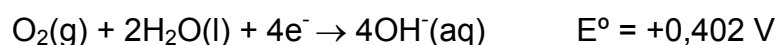
$$\Delta G^\circ = 54148 \text{ J} = 54,15 \text{ kJ}$$



#### 4ª Questão

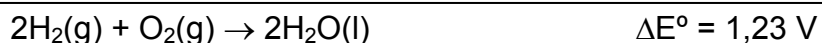
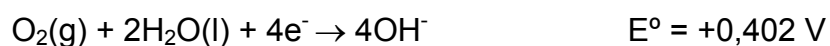
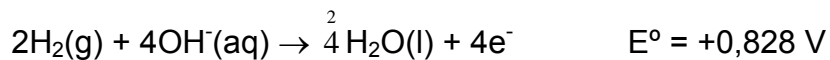
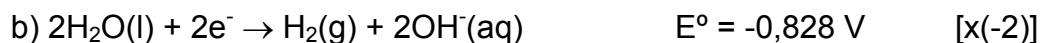
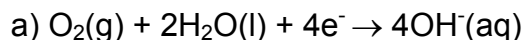
As pilhas de combustível são células galvânicas em que os reagentes são continuamente fornecidos aos eletrodos. São de grande interesse, uma vez que energia química é diretamente transformada em energia elétrica.

Uma pilha de combustível, na qual os reagentes são oxigênio e hidrogênio, é usada como combustível em viagens espaciais. As semi-equações de redução para essa pilha são dadas abaixo:



- Qual semi-reação se processa no catodo?
- Qual é a única substância produzida na célula? Mostre as equações.
- Na reação global, preveja se a variação de entropia favorece ou não uma formação dos produtos. Justifique
- Calcule  $\Delta G^\circ$  e K para a reação global.

**Resolução:**



A única substância produzida na célula é a água.

c) A variação de entropia não favorece a formação dos produtos, pois o número de mol de substâncias gasosas diminui.

d)  $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$

$\Delta G^\circ = -4 \times 96500 \times 1,23 = -474,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\ln K = \frac{nF}{RT} \Delta E^\circ$

$\ln K = \frac{4 \times 96500}{8,314 \times 298} \times 1,23$

$\ln K = 191,6$

$K = 1,68 \times 10^{83}$