



P3 - PROVA DE QUÍMICA GERAL -25/11/06

| | |
|----------------------------------|---------------|
| Nome: | |
| Nº de Matrícula: GABARITO | Turma: |
| Assinatura: | |

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

Constantes

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

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

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

Equações

$$PV = nRT$$

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

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

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$[A]_t = [A]_0 - kt$$

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

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

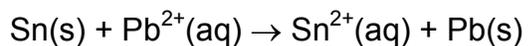
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

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

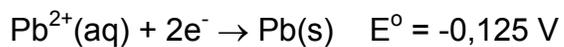
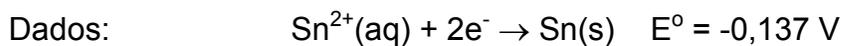
$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

1ª Questão:

Dada a reação:



- Escreva as semi-reações que ocorrem no anodo e no catodo.
- Calcule o valor de ΔE° para a reação.
- Qual é a direção do fluxo de elétrons na pilha?
- Calcule o valor da constante de equilíbrio para a reação a 25°C .
- Calcule o potencial (ΔE) da pilha representada abaixo, a 25°C , e prediga se a reação que ocorre nesta situação, não padrão, é espontânea.



Resolução:

| | | |
|--------------------------------------|--|-----------|
| a) Anodo – oxidação: | $\text{Sn(s)} \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ | +0,137 V |
| Catodo – redução: | $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb(s)}$ | -0,125 V |
| b) $\Delta E^\circ = 0,0120\text{V}$ | | +0,0120 V |

c) Anodo \rightarrow catodo

| | |
|--|----------------------------------|
| d) $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$ | $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ |
| $\Delta G^\circ = -2.96500 \cdot 0,0120$ | $-2316 = -8,314.298 \cdot \ln K$ |
| $\Delta G^\circ = -2.316 \text{ J}$ | $K = 2,55$ |

e) $\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$

$$\Delta E = 0,0120 - \frac{8,314.298}{2.96500} \ln 500$$
$$\Delta E = -0,0680 \text{ V}$$

$\Delta E < 0$, reação não é espontânea

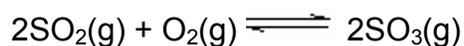
ou

$$\Delta G = nF\Delta E$$
$$\Delta G = -2.96500(-0,0680) = +13,1 \text{ kJ}$$

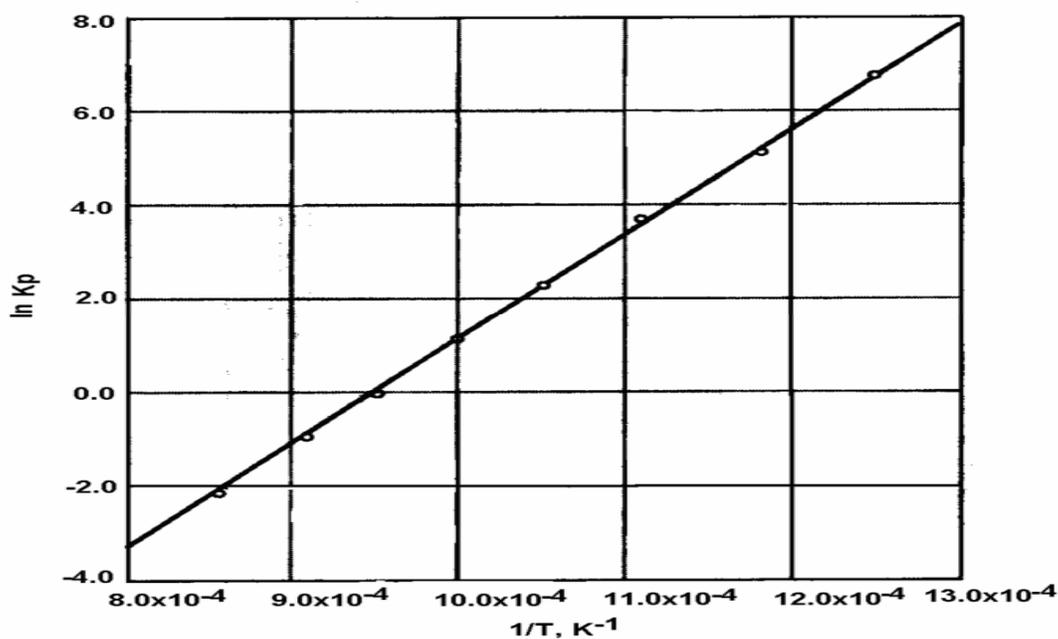
$\Delta G > 0$, reação não espontânea.

2ª Questão:

Para a reação:



- a) Qual é o valor de ΔG quando 0,40 mol de SO_2 , 0,18 mol de O_2 e 0,72 mol de SO_3 são misturados em um recipiente de 2,50 L a 1000 K? Nestas condições, prediga em que direção a reação deverá ocorrer. Dado: $\Delta G^\circ = -9.644 \text{ J}$
- b) Calcule o valor de ΔH° utilizando o gráfico abaixo. Essa reação é endotérmica ou exotérmica?
- c) Em que temperatura esta reação ocorrerá para que o valor de K_p seja igual a $1,0 \times 10^6$?



Resolução:

a)

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{n}{V}RT = \frac{0,40}{2,50} \times 0,082 \times 1000 = 13,12 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{0,18}{2,50} \times 0,082 \times 1000 = 5,90 \text{ atm}$$

$$P_{\text{SO}_3} = \frac{0,72}{2,50} \times 0,082 \times 1000 = 23,62 \text{ atm}$$

$$Q_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

$$Q_p = \frac{23,62^2}{13,12^2 \cdot 5,90} =$$

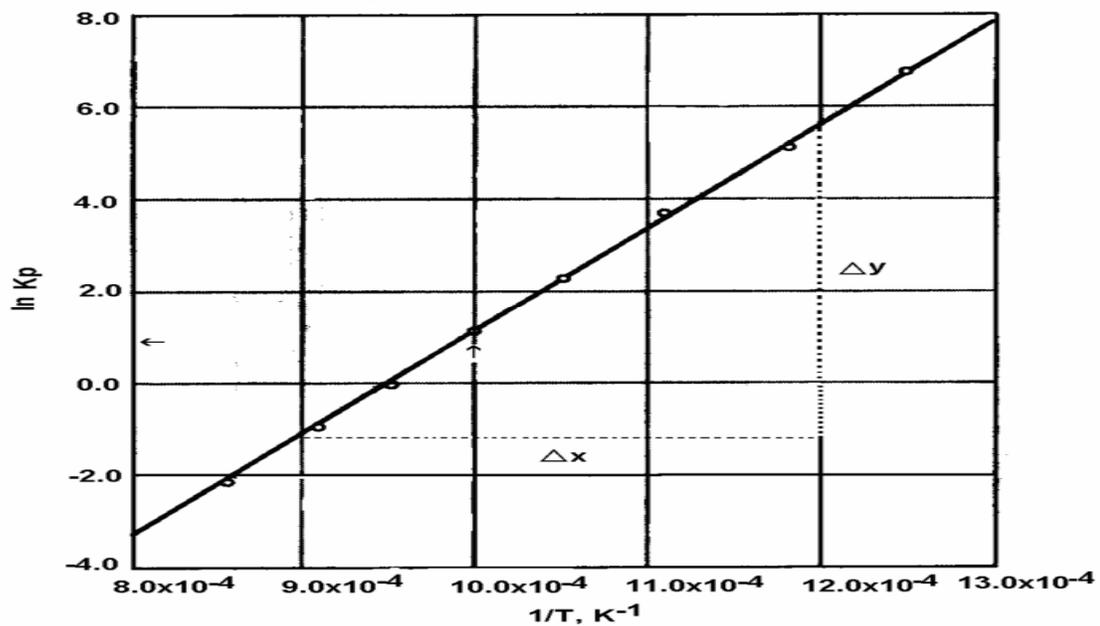
$$Q_p = 0,55$$

$$\Delta G = -9.644 + 8,314 \cdot 1000 \ln 0,55$$

$$\Delta G = -9.644 + (-4970) = -14614\text{J} \approx -15\text{kJ}$$

Como o $\Delta G < 0$ a reação para direita é espontânea

b)



$$\text{Inclinação} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{6,78}{3 \times 10^{-4}} = 22600 \text{ K}$$

$$-\frac{\Delta H^\circ}{R} = 22600 \text{ K}$$

$$-\Delta H^\circ = 22600 \times 8,314$$

$$\Delta H^\circ = -187896 \text{ J}$$

$\approx -188 \text{ kJ/mol}$ a reação é exotérmica

c) a 1000 K $\rightarrow \ln k_p \approx 1,2 \rightarrow k_{p1} = e^{1,2} = 3,32$

a x K $k_{p2} = 1,0 \times 10^6$

$$\ln \frac{k_{p_2}}{k_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \therefore \ln \frac{1,0 \times 10^6}{3,32} = -22600 \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{T_2} \right)$$

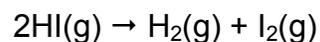
$$12,62 = -22600 \left(0,001 - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$-0,00056 = 0,001 - \frac{1}{T_2}$$

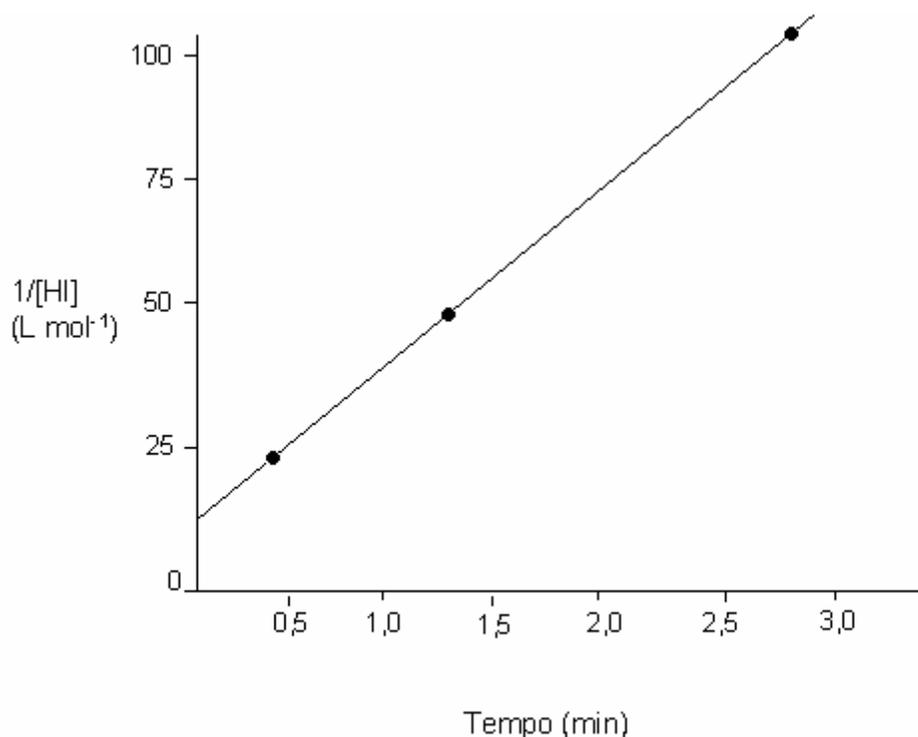
$$0,00156 = \frac{1}{T_2} \therefore T_2 = 641 \text{ K}$$

3ª Questão:

Considere a reação de decomposição de uma certa quantidade de ácido iodídrico (HI) em um reator a 443 °C.



O gráfico abaixo mostra o comportamento cinético dessa reação.



- Qual é a ordem da reação? Justifique sua resposta.
- Escreva a lei de velocidade para essa reação, incluindo o valor numérico da constante de velocidade.
- Calcule a concentração de H₂ formado após 10,0 min de reação.

Resolução

a) A reação é de segunda ordem, pois a existe relação linear com inclinação positiva quando o inverso da concentração de HI é plotado em função do tempo de reação. Isso é característica de reações com cinética de segunda ordem onde a equação da reta assume a forma $1/[HI]_t = kt + 1/[HI]_0$

b) A lei de velocidade da reação é $V = k[HI]^2$ onde k pode ser obtido pela inclinação da reta. Assumindo dois pontos da reta em 0,5 e em 1,5 min, tem-se:

$$k = (1/[HI]_{t2} - 1/[HI]_{t1}) / (t_2 - t_1) = (50 - 12,5) / (1,5 - 0,4) = 37,5 / 1,1 = 34 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

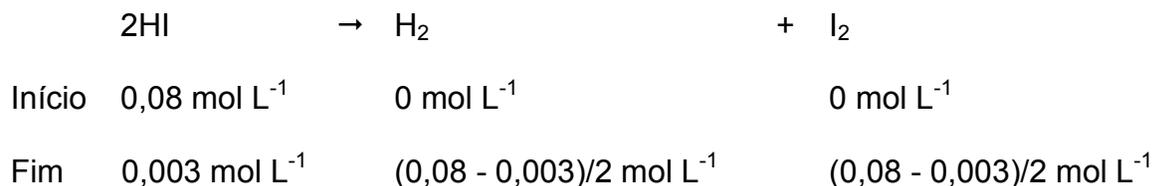
$$\text{Assim: } V = 34 [HI]^2$$

c) O H_2 é o produto formado a partir da decomposição do HI. Assim, deve-se calcular a concentração molar de HI restante após 10 s de reação, e em seguida, utilizar a relação estequiométrica da reação para obter a concentração molar de H_2 .

$$\text{Assim: } 1/[HI]_{10} = kt + 1/[HI]_0 = 34 \times 10 + 1/12,5 = 352,5$$

$[HI]_{10} = 0,003 \text{ mol L}^{-1}$ e $[HI]_0 = 1/12,5 = 0,08 \text{ mol L}^{-1}$ (obtido do coeficiente linear do gráfico – posição onde a reta cruza a abscissa)

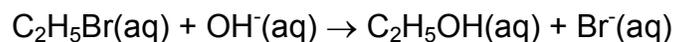
Aplicando esse raciocínio em relação a estequiometria da reação:



Logo: a concentração molar de H_2 é $0,039 \text{ mol L}^{-1}$.

4ª Questão:

A constante de velocidade para a reação de segunda ordem entre bromoetano e íons hidróxido, em água, foi medida a várias temperaturas:



| Temperatura (K) | k (L mol ⁻¹ s ⁻¹) |
|-----------------|--|
| 298 | 8,8 x 10 ⁻⁵ |
| 303 | 1,6 x 10 ⁻⁴ |
| 308 | 2,8 x 10 ⁻⁴ |
| 313 | 5,0 x 10 ⁻⁴ |
| 318 | 8,5 x 10 ⁻⁴ |
| 323 | 1,4 x 10 ⁻³ |

- Calcule o valor da energia de ativação (E_a) da reação.
- Calcule o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) da reação, a 50°C, considerando que a reação é de ordem zero em relação a $[\text{OH}^-]$ e que a concentração inicial de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(\text{aq})$ é 1,50 mol L⁻¹.
- Na Tabela, observa-se que para essa reação, as constantes de velocidade aumentam com o aumento de temperatura. Explique esse comportamento.

Resolução:

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

$$\ln \frac{1,4 \times 10^{-3}}{8,8 \times 10^{-5}} = \frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{323} \right)$$

$$2,78 = \frac{E_a}{8,314} (2,60 \times 10^{-4})$$

$$E_a = 88.896 \text{ J mol}^{-1} \quad \text{ou} \quad 88,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) $v = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]^2[\text{OH}^-]^0$. A reação é de ordem zero em relação a $[\text{OH}^-]$, logo ela será de 2ª ordem em relação a $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]$.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{1,4 \times 10^{-3} \times 1,50}$$

$$t_{1/2} = 476 \text{ s}$$

c) A elevação da temperatura leva a um aumento da velocidade da reação, porque a energia cinética média das moléculas aumenta. Desse modo, uma fração maior de moléculas do reagente terá energia suficiente para superar a barreira de energia de ativação. Além disso, o número de colisões aumenta, e conseqüentemente, o número de colisões efetivas.