



P2 - PROVA DE QUÍMICA GERAL -12/05/07

Nome: GABARITO	
Nº de Matrícula:	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:

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

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

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$

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

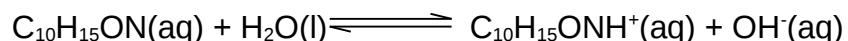
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

$$S = K_H P$$

1ª Questão

A efedrina, $C_{10}H_{15}ON$, pode ser encontrada em vários medicamentos que agem contra os sintomas da gripe. No entanto, quando associada à cafeína e a outras drogas, ela atua como estimulante do sistema nervoso central. Esse composto é uma base fraca que, em solução aquosa, ioniza-se segundo a reação abaixo:



- Uma solução de efedrina foi preparada pela adição de 0,035 mol desse composto em 1,00 L de água. Calcule as concentrações de $C_{10}H_{15}ON$, $C_{10}H_{15}ONH^+$ e OH^- , em mol L^{-1} , no equilíbrio, sabendo que o pH da solução é 11,33.
- Calcule o valor de K_b da efedrina.
- Após a reação acima ter atingido o equilíbrio, nas condições descritas no item a, 0,025 mol de NaOH (uma base forte) foi introduzido no recipiente da reação. Considerando que a adição de NaOH não altera o volume final da solução, calcule as concentrações de $C_{10}H_{15}ON$, $C_{10}H_{15}ONH^+$ e OH^- , em mol L^{-1} , quando o equilíbrio for restabelecido.
- Explique o efeito da adição do NaOH na ionização da efedrina usando o Princípio de Le Chatelier e diga se é esperado um aumento ou uma diminuição do pH da solução.

Resolução:

a) pH = 11,33

pOH = 2,67

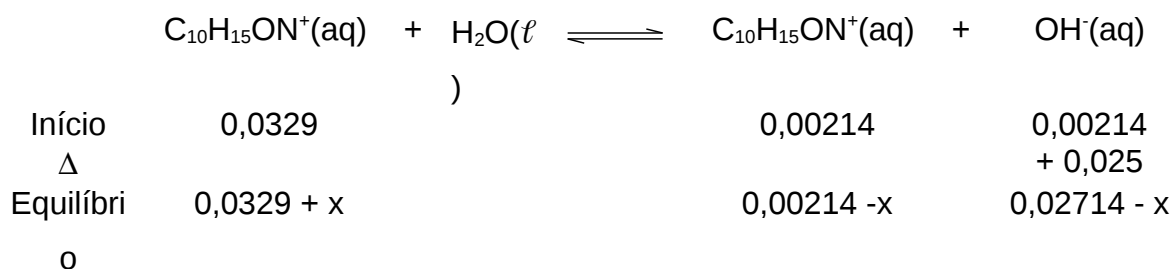
$$[\text{OH}^-] = 10^{-2,67} = 0,00214 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ONH}^+] = [\text{OH}^-] = 0,00214 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}] = 0,035 - 0,00214 = 0,0329 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{b) } k_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ONH}^+]}{[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}]} = \frac{(0,00214)^2}{0,0329} = 0,000139 \text{ ou } 1,39 \times 10^{-4}$$

c)



$$k_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ONH}^+]}{[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}]}$$

$$0,000139 = \frac{(0,02714 - x)(0,00214 - x)}{0,0329 + x}$$

$$0,000139(0,0329 + x) = 5,81 \times 10^{-5} - 0,02714x - 0,00214x + x^2$$

$$4,57 \times 10^{-6} + 0,000139x = x^2 - 0,0293x + 5,81 \times 10^{-5}$$

$$x^2 - 0,0294x + 5,35 \times 10^{-5} = 0$$

$$\Delta = 6,50 \times 10^{-4}$$

$$x' = 0,0275$$

$$x'' = 0,00195$$

$$[\text{OH}^-] = 0,02714 - 0,00196 = 0,02518 \text{ mol L}^{-1}$$

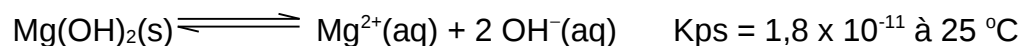
$$[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ONH}^+] = 0,00214 - 0,00196 = 0,000180 \text{ ou } 1,80 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}] = 0,0329 + 0,00196 = 0,0349 \text{ mol L}^{-1}$$

d) Com a adição de NaOH, o equilíbrio irá deslocar-se para o lado dos reagentes. Portanto, a quantidade de efedrina ionizada será menor. A adição de NaOH levará a um aumento do pH da solução, uma vez que trata-se de uma base forte.

2ª Questão

(a) Em um determinado laboratório de química, um estudante recebe do professor um recipiente contendo 0,500 L de uma solução aquosa saturada de Mg(OH)_2 , em equilíbrio com uma quantidade de Mg(OH)_2 sólido, à 25 °C. Calcule a concentração de $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, em mol L^{-1} , na solução.



(b) O estudante adicionou 0,500 L de água pura na solução em equilíbrio do item anterior e verificou que essa quantidade de água não foi suficiente para dissolver todo o Mg(OH)_2 sólido, à 25 °C. O que acontece com a concentração de $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ após o equilíbrio ser restabelecido na mesma temperatura? Justifique.

(c) Agora o estudante removeu 50,00 mL da solução do item a e adicionou em um outro recipiente que já continha 150,0 mL de uma solução aquosa de KOH (base forte) 0,150 mol L^{-1} . Diga se haverá ou não a precipitação do Mg(OH)_2 . Mostre com cálculos. Caso haja precipitação, calcule a concentração de $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, em mol L^{-1} , após o equilíbrio ser restabelecido na mesma temperatura.

Resolução:

(a) Para sabermos o valor da concentração molar do Mg^{2+} que está em equilíbrio na solução saturada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, devemos usar a equação, $K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$. E, sabendo que o K_{ps} é igual a $1,8 \times 10^{-11}$ e que a concentração molar do OH^- é duas vezes a do Mg^{2+} , podemos montar a seguinte equação:

$$1,8 \times 10^{-11} = [\text{Mg}^{2+}] \{2 [\text{Mg}^{2+}]\}^2$$

Resolvendo esta equação podemos determinar a concentração molar do Mg^{2+} na solução saturada.

$$[\text{Mg}^{2+}] = [(1,8 \times 10^{-11})/4]^{1/3}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1,65 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

(b) Com a adição de mais água, as concentrações dos íons em solução ficam menores, fazendo com que o Q_{ps} seja menor que o K_{ps} . A seguir a concentração destes íons aumentam pela dissolução do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ até atingir novamente o limite de solubilidade (em equilíbrio) em que o Q_{ps} é igual ao K_{ps} . Logo a concentração molar do Mg^{2+} que está em equilíbrio na solução saturada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é de $1,65 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

(c) Inicialmente devemos calcular o número de mol inicial de Mg^{2+} e de OH^- no momento da mistura das soluções. Para isto devemos multiplicar as concentrações em mol L^{-1} pelo volume em litros.

$$n_{\text{Mg}^{2+}} = (1,65 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}) (0,0500 \text{ L}) = 8,25 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n_{\text{OH}^-} = (0,150 \text{ mol L}^{-1}) (0,150 \text{ L}) = 0,0225 \text{ mol} + (2 \times 8,25 \times 10^{-6} \text{ mol}) \approx 0,0225 \text{ mol}$$

Com estes valores podemos calcular as concentrações iniciais destes mesmos íons presentes em 0,200 L de solução.

$$[\text{Mg}^{2+}] = (8,25 \times 10^{-6} \text{ mol}) / [(0,0500 + 0,150)\text{L}] = 4,13 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$$

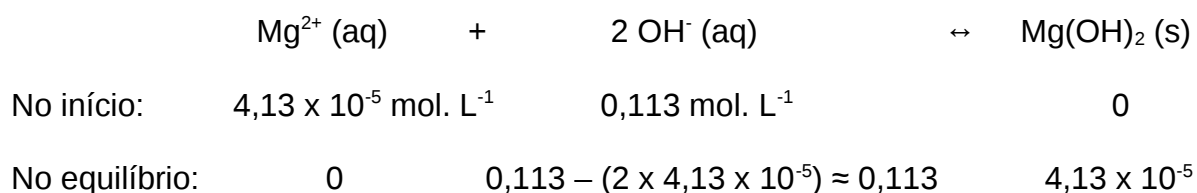
$$[\text{OH}^-] = (0,0225 \text{ mol}) / [(0,0500 + 0,150)\text{L}] = 0,113 \text{ mol. L}^{-1}$$

Para verificarmos se haverá a precipitação do Mg(OH)_2 devemos calcular o Qps e verificar se ele é maior, igual ou menor que o Kps.

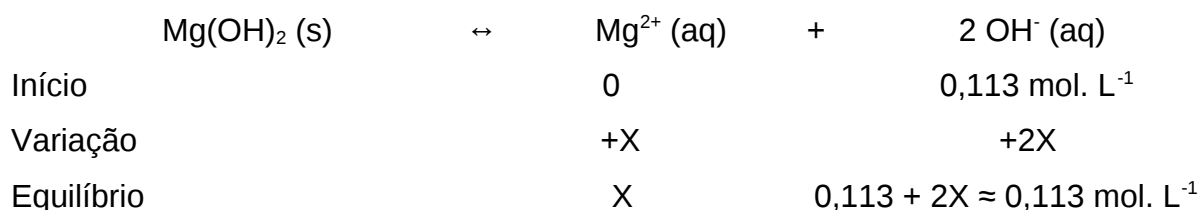
$$Q_{ps} = (\text{Mg}^{2+}) (\text{OH}^-)^2 = (4,13 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}) (0,113 \text{ mol. L}^{-1})^2 = 5,27 \times 10^{-7} > K_{ps}$$

Como o Qps é maior que o Kps haverá a precipitação de Mg(OH)_2

Calculo estequiométrico



Calculo de equilíbrio



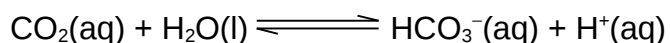
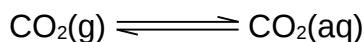
Para calcular o valor de X (solubilidade do Mg(OH)_2) que é a própria concentração molar do Mg^{2+} após o equilíbrio ser restabelecido. Utilizamos a equação $1,8 \times 10^{-11} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = (X) (0,113)^2$,

$$X = (1,8 \times 10^{-11}) / (0,113)^2 = 1,42 \times 10^{-9} \text{ mol. L}^{-1}$$

3ª Questão

A composição do ar (em volume) ao nível do mar (1 atm e 15 °C) é 78,084% de nitrogênio (N₂), 20,9476% de oxigênio (O₂), 0,934% de argônio (Ar), 0,0314% de dióxido de carbono (CO₂) e outros gases em quantidades desprezíveis. Estes gases na atmosfera encontram-se em equilíbrio com a água presente nos diversos sistemas aquáticos da biosfera terrestre.

- a) Calcule as pressões parciais dos gases O₂ e CO₂, em atm, no ar.
- b) Calcule a solubilidade dos gases O₂ e CO₂, em mol L⁻¹, dissolvidos na água a 15 °C, ao nível do mar.
- c) Na verdade, sabe-se que a concentração de CO₂ em sistemas aquáticos é muito diferente daquela estimada no item anterior, nessa mesma temperatura. Considerando somente os equilíbrios representados abaixo, justifique o porquê dessa diferença.



- d) A quantidade mínima de O₂ dissolvido em água requerida para manter a vida dos peixes é de 5 mg L⁻¹. Calcule a pressão parcial de O₂ na atmosfera, em atm, que proveria essa quantidade mínima a 15 °C.
- e) Algumas indústrias captam água de rios para resfriamento de reatores e lançam água quente novamente nos rios, que chegam a uma temperatura de aproximadamente 70°C. Nessa situação, pode ocorrer mortandade de peixes? Justifique e mostre com cálculos. Dado: K_H (O₂) = 5,6×10⁻⁴ mol L⁻¹ atm⁻¹ a 70 °C.

Dados das constantes de Henry dos gases em água 15 °C:

$$K_H (\text{O}_2) = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$K_H (\text{CO}_2) = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

Resolução:

a) $20,9476\% \rightarrow x_{O_2} = 0,209476 \rightarrow P_{O_2} = P_{total} x_{O_2} = 1 \times 0,209476 = 0,209476 \text{ atm}$

$0,03140\% \rightarrow x_{CO_2} = 0,000314 \rightarrow P_{CO_2} = P_{total} x_{CO_2} = 1 \times 0,000314 = 0,000314 \text{ atm}$

b) $S_{O_2} = K_H P_{O_2} \rightarrow S_{O_2} = 1,3 \times 10^{-3} \times 0,209476 = 2,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

$S_{CO_2} = K_H P_{CO_2} \rightarrow S_{CO_2} = 2,3 \times 10^{-2} \times 0,000314 = 7,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

c) O CO_2 não forma uma mistura ideal com a água, pois CO_2 interage com a mesma formando HCO_3^- como mostrado pelo equilíbrio. Desta forma, a Lei de Henry não descreve bem o equilíbrio.

d) $5 \text{ mg L}^{-1} / 32 = 1,56 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

$S_{O_2} = K_H P_{O_2} \rightarrow 1,56 \times 10^{-4} = 1,3 \times 10^{-3} P_{O_2} \rightarrow P_{O_2} = 0,12 \text{ atm}$

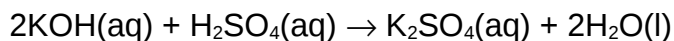
e) $S_{O_2} = K_H P_{O_2} = 5,6 \times 10^{-4} \times 0,209476 = 1,17 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} = 3,75 \text{ mg L}^{-1}$

Os peixes morrem, pois existe menos oxigênio ($3,75 \text{ mg L}^{-1} < 5 \text{ mg L}^{-1}$) do os peixes precisam quando a água é aquecida.

4ª Questão

Para demonstrar experimentalmente aos alunos a variação da energia, na forma de calor, envolvida em uma reação química, um professor utilizou um calorímetro constituído por um recipiente dentro de um isopor. Durante a demonstração, à pressão constante, o professor colocou 100,0 mL de uma solução 0,50 mol L⁻¹ de hidróxido de potássio (KOH) no interior do recipiente, anotando a temperatura (28,0 °C). No mesmo recipiente, o professor adicionou 100,0 mL de uma solução 0,50 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico (H₂SO₄), agitou a mistura e anotou novamente a temperatura (31,5 °C).

Responda as seguintes questões baseando-se nos dados experimentais apresentados e na reação entre a base forte e o ácido forte, representada abaixo:



- Calcule o valor da variação de entalpia (em kcal mol⁻¹) envolvida no experimento. Considere desprezíveis a capacidade calorífica do calorímetro (ou seja, desconsidere o calor absorvido pelo recipiente), e o calor específico do KOH e do H₂SO₄. Dados: o calor específico da água é 1,0 cal g⁻¹ °C⁻¹ e as densidades das soluções são iguais a 1,0 g mL⁻¹.
- Se o professor tivesse utilizado um outro ácido forte e uma outra base forte, nas mesmas condições do experimento, teria obtido o mesmo valor de variação de entalpia por mol? Justifique sua resposta.
- Calcule a variação de energia interna (em kcal mol⁻¹) para o experimento considerando que não há variação de volume. Justifique sua resposta.
- O professor realizou um outro experimento vaporizando a solução resultante da reação de neutralização até atingir o equilíbrio a pressão constante. Demonstre que a variação da energia livre é igual a zero para esse processo. Desconsidere o efeito dos solutos.

Resolução:

a)

$$\Delta H = ?$$

A pressão constante, $\Delta H = q$

$$\text{Temos } q = m c \Delta T$$

Como a densidade da solução é 1 g mL^{-1} , temos que a massa referente ao volume de 200 mL de solução após a mistura é de 200 g.

Assim, o calor liberado pela reação: $q = m c \Delta T$

$$q = 200 \text{ g} \times \frac{1 \text{ cal}}{\text{g } ^\circ\text{C}} \times (31,5 - 28,0) ^\circ\text{C}$$

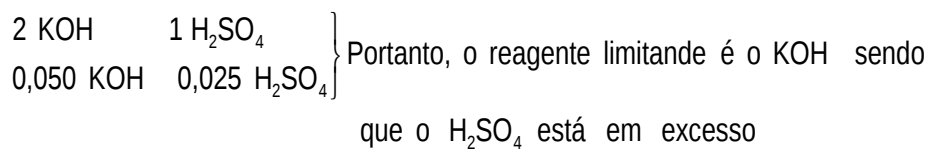
$$q = 700 \text{ cal}$$

As quantidades adicionadas no problema, foram:

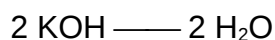
$$\left. \begin{array}{l} n_{\text{KOH}} = 0,50 \text{ mol} \\ n \quad \quad \quad 0,1 \text{ L} \end{array} \right\} n_{\text{KOH}} = 0,050 \text{ mol de KOH adicionados}$$

$$\left. \begin{array}{l} n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,50 \text{ mol} \\ n \quad \quad \quad 0,1 \text{ L} \end{array} \right\} n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,050 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4 \text{ adicionados}$$

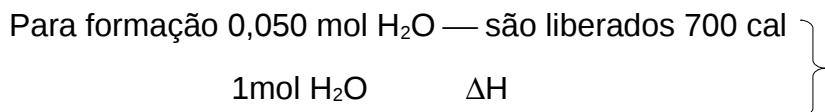
Pela estequiometria da reação:



Assim é a substância KOH que vai determinar a quantidade de H_2O formada:



Portanto, a quantidade de calor liberada na reação de neutralização foi referente a formação de 0,050 mol de H_2O . Para obter o $\Delta H_{\text{neutralização}}$ por mol, temos:



$$\Delta H = 14 \text{ kcal mol}^{-1}$$

b) Sim. O calor liberado nestas condições é sempre o mesmo principalmente por:

1) Pela própria definição $\Delta H_{\text{neutralização}}$ de um ácido forte por uma base forte com formação de 1 mol de água. A reação que verdadeiramente ocorre é: $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$, independente de qual é o ácido forte ou a base forte. As demais espécies são íons espectadores (no caso, $\text{K}^+_{(\text{aq})}$ e $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$).

2) Os ácidos e bases fortes encontram-se em solução já ionizados e dissociados respectivamente, não havendo consumo de energia para a obtenção dos íons o que ocorreria, por exemplo, no caso de um ácido fraco que ao se ionizar consumiria uma parte de calor liberado na neutralização (entalpia de ionização).

c) $\Delta U = q + w$, primeira Lei da Termodinâmica.

A pressão constante e volume constante $\Rightarrow \Delta U = \Delta H$

Portanto $\Delta U = 14 \text{ kcal mol}^{-1}$

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

Para uma transição de fase, no equilíbrio:

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

$$\text{Onde } \Delta S^\circ_{\text{vap}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{T}$$

Substituindo:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_{\text{vap}} - \frac{\cancel{T}\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{\cancel{T}}$$

$$\Delta G^\circ = 0$$

