



## P3 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 18/06/07

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

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>		

### Dados gerais:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$1 \text{ C} = A \times s$$

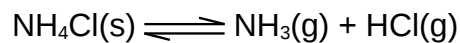
$$1 \text{ C} \times V = 1 \text{ J}$$

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

$$T (\text{K}) = T (^\circ\text{C}) + 273$$

1ª Questão:

Considere a reação abaixo ocorrendo em um reator de 1 L.



- a) Calcule o  $\Delta G$  da reação a 25°C no momento em que as quantidades de  $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ ,  $\text{NH}_3\text{(g)}$  e  $\text{HCl(g)}$  forem respectivamente 0,3 mol, 0,2 mol e 0,2 mol. Nessas condições, em que direção a reação será espontânea? Justifique.
- b) Calcule a constante de equilíbrio ( $K_p$ ) da reação a 25°C.
- c) Calcule o  $\Delta H^\circ$  da reação sabendo que a constante de equilíbrio ( $K_p$ ) a 227°C é  $1,8 \times 10^{-4}$ . Considere que o  $\Delta H$  não varia com a temperatura.

Dados:

$$\Delta G^\circ_f[\text{NH}_3\text{(g)}] = -16,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_f[\text{HCl(g)}] = -95,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_f[\text{NH}_4\text{Cl(s)}] = -203,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Resolução:

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$$

$$V = 1\text{L}$$



$$\text{a) } \Delta G^\circ_{298} = [\Delta G^\circ_{f, \text{HCl}} + \Delta G^\circ_{f, \text{NH}_3}] - \Delta G^\circ_{f, \text{NH}_4\text{Cl}}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = [-95,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + (-16,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})] - (-203,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = \underline{+91,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$= \underline{+91.900 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$P_{\text{NH}_3} = nRT/V = 0,2RT/V$$

$$P_{\text{HCl}} = nRT/V = 0,2RT/V$$

$$Q = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}} = (0,2RT/V)^2 = (0,2 \times 0,082 \times 298/1)^2 = 23,8$$

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta G^\circ_{298} + RT \ln Q = +91.900 + 8,314 \times 298 \times \ln 23,88 = + \mathbf{99761 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

**O sentido reverso é o espontâneo, pois  $\Delta G^\circ > 0$ .**

b) No equilíbrio  $\Delta G = 0$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = 91900 = -8,314 \times 298 \ln K_p$$

$$\ln K_p = -37,9$$

$$\mathbf{K_p = 3,46 \times 10^{-17}}$$

c)

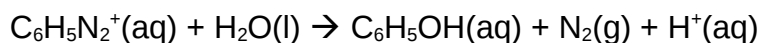
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln \frac{1,8 \times 10^{-4}}{3,46 \times 10^{-17}} = \frac{\Delta H^\circ}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{500} \right)$$

$$\ln 5,20 \times 10^{12} = \frac{\Delta H (0,003355 - 0,002)}{8,314}$$

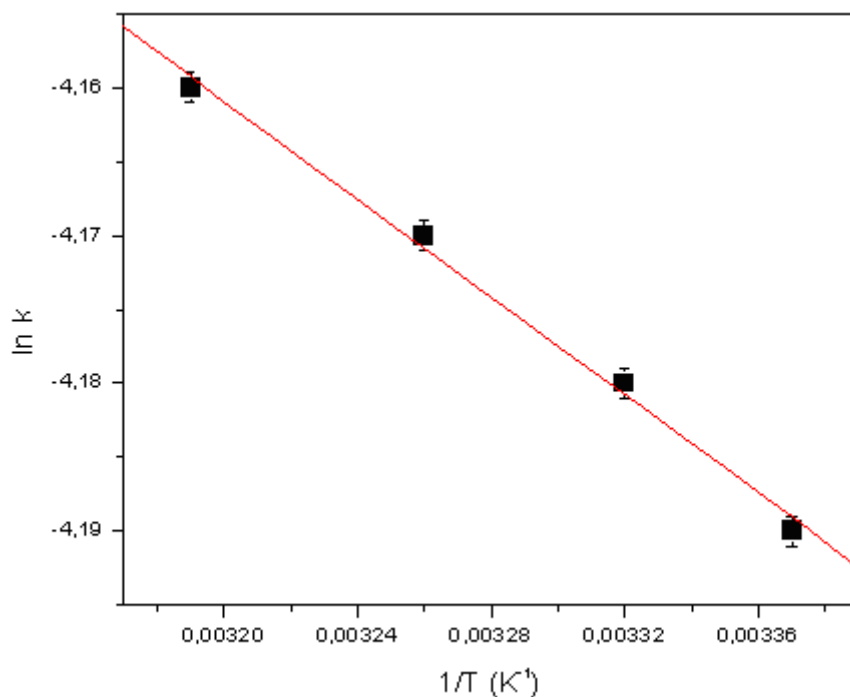
$$\Delta H = \frac{29,28 \times 8,314}{0,00135} = 180321 = \mathbf{180 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

2ª Questão:

O íon benzenodiamônio,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+(\text{aq})$ , reage com a água, de acordo com a reação a seguir:



Nas condições da reação a água se encontra em grande excesso, conseqüentemente a velocidade da reação só depende da variação da concentração molar do  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+(\text{aq})$ . A constante de velocidade da reação, em  $\text{s}^{-1}$ , varia conforme mostrado no gráfico  $\ln k$  versus  $1/T$  abaixo.



- Escreva a lei de velocidade para a reação a 301 K, incluindo o valor numérico da constante de velocidade.
- Calcule a concentração molar de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+(\text{aq})$  e de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})$  após 120 s de reação, a 301 K, considerando que a concentração inicial de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+(\text{aq})$  é de  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .
- Calcule o tempo de meia vida do  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+(\text{aq})$  na reação, a 301 K.
- Calcule a energia de ativação da reação.

### Resolução:

a) A reação é de primeira ordem, pois isso é indicado na unidade de  $k$  em  $s^{-1}$ . Como a variação da concentração de água não influencia na velocidade da reação, apenas o íon benzenodiamônio deve ser levado em consideração na lei de velocidade. Com relação à constante de velocidade a ser indicada na expressão, a 301 K, o valor de  $1/T$  é 0,0033. Tal valor no gráfico tem como respectivo valor  $\ln k$ , aproximadamente -4,18.

$$\text{Logo: } k = e^{-4,18} = 0,0153 \text{ s}^{-1}.$$

$$\text{Assim: } v = 0,0153[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]$$

b) O valor de  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]_{120}$ , pode ser obtido da equação que relaciona concentração de reagente em função do tempo:

$$\ln([\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]_{120}/[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]_0) = -kt$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]_{120}/[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]_0 = e^{-kt}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]_{120} = [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]_0 \times e^{-kt} = 1,00 \times 10^{-2} \times e^{-(0,0153 \times 120)} = 0,00159 \text{ mol L}^{-1}$$

Para se encontrar a  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_{120}$ , usa-se a relação estequiométrica direta, considerando a relação produto-reagente 1:1.

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_{120} = [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]_0 - [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]_{120} = 1,00 \times 10^{-2} - 1,59 \times 10^{-3} = 8,41 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

c) Para calcular o tempo de meia vida a 301 K, usa-se a equação derivada da equação que relaciona concentração de reagente em função do tempo:

$$\ln([\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]/[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]_0) = -kt$$

onde:  $t = t_{1/2}$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]_t = [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]_0/2$$

$$\ln([\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]_0 / 2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]_0) = -kt_{1/2}$$

$$\ln 1/2 = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = 0693/k = 0693/0,0153 = 45,3 \text{ s}$$

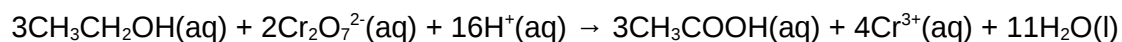
d) A energia de ativação ( $E_a$ ) pode ser obtida diretamente da inclinação da reta indicada no gráfico. Estabelecendo dois pontos da curva tem-se:

$$E_a/R = [(-4,16 - (-4,18))/(0,00332 - 0,00320)]$$

$$E_a = 8,314 \times (0,02/0,00012) = 1385,6 \text{ J mol}^{-1}$$

3ª Questão:

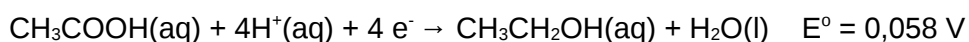
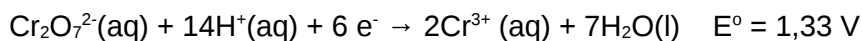
Um dos primeiros bafômetros utilizados para medir a quantidade de etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})$ , exalado pelos motoristas é baseado na oxidação do etanol com uma solução ácida de dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ , a  $25^\circ \text{C}$ . A reação global está representada abaixo:



Na medição a cor da solução muda de laranja, característico do  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ , para o verde do  $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ . A mudança de cor indica a presença de álcool no sangue. Usando a reação global e os dados abaixo, responda:

- Qual é o valor de  $\Delta E^\circ$  para a reação global?
- Qual é o valor de  $\Delta E$ , a  $25^\circ\text{C}$ , para a reação quando o pH for igual a 4,00 e as demais concentrações forem iguais a  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ ?
- Qual é o valor de  $\Delta G^\circ$  e da constante de equilíbrio,  $K$ , para reação?

Dados:



### Resolução:

a) inicialmente identificar o anodo e catodo. Observando a reação global verificamos que o  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , sofrerá a redução (catodo), enquanto o etanol a oxidação (anodo).

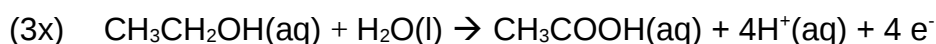
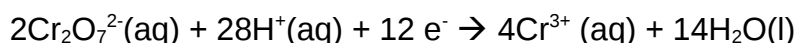
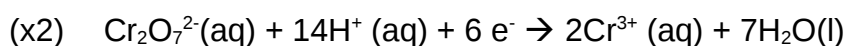
Para calcular o valor de  $\Delta E^\circ$  usamos a seguinte equação:  $\Delta E = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$

$$\Delta E^\circ = 1,33 - 0,058 = 1,272 \text{ V}$$

b) Para calcular o valor de  $\Delta E$  usamos a equação de Nernst a  $25^\circ\text{C}$ .

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log Q$$

O valor de "n" pode ser identificado observando e balanceando as semi-reações de redução e oxidação.



Logo  $n = 12$

O valor de "Q" pode ser calculado, usando a reação global e calculando a concentração molar de  $\text{H}^+$  através do valor do pH.

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]^3 [\text{Cr}^{3+}]^4}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]^3 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^2 [\text{H}^+]^{16}}$$

$$Q = \frac{(1)^3 (1)^4}{(1)^3 (1)^2 (10^{-4})^{16}} = 10^{64}$$

Após a identificação dos valores de n, Q e  $\Delta E^\circ$ , podemos aplicar a equação de Nernst a  $25^\circ\text{C}$ , para a obtenção do valor do  $\Delta E$ .

$$\Delta E = 1,272 - \frac{0,059}{12} \log 10^{64} = 1,272 - 0,315 = 0,957 \approx 0,96 \text{ V}$$



c) Para obtermos o valor de  $\Delta G^\circ$  podemos utilizar a equação:  $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$

$$\Delta G^\circ = - 12.96500 \text{ C} \cdot 1,272 \text{ V} = -1472976 \text{ J} \approx -1473 \text{ kJ}$$

E, para obtermos o valor de K podemos utilizar a seguinte equação:

$$K = 10^{\frac{n \Delta E^\circ}{0,059}}$$

$$K = 10^{\frac{12.1.272}{0,059}} \approx 10^{259}$$

Ou, utilizando a seguinte equação:  $\Delta G^\circ = - 2.303 RT \log K$

$$-1473 = -2,303 \times 8,314 \times 10^{-3} \cdot 298 \log K$$

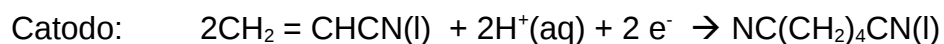
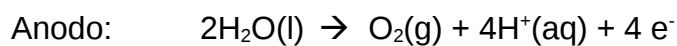
$$\log K = 258 \therefore K = 10^{258}$$

4ª Questão:

A adiponitrila,  $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}(\text{l})$ , é uma substância necessária para a fabricação do Nylon, sendo obtida industrialmente por um processo eletrolítico envolvendo a redução da acrilonitrila,  $\text{CH}_2 = \text{CHCN}(\text{l})$ .

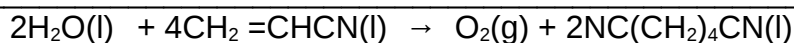
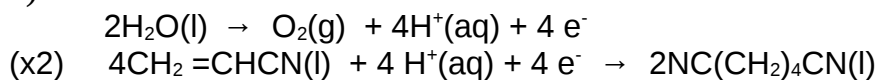
- Escreva a equação da reação global que ocorre nesse processo eletrolítico.
- Calcule a quantidade, em massa, de adiponitrila que é produzida em 10,0 h de processo eletrolítico com uma corrente constante de  $3,00 \times 10^3 \text{ A}$ .
- Calcule o volume, em litro, do gás  $\text{O}_2$  produzido, a 740 mmHg e  $25^\circ\text{C}$ , nas mesmas condições do item b.

Dados:



### Resolução:

a)



b) Primeiro devemos calcular a carga e o número de mol de elétrons envolvidos no processo eletrolítico.

$$\text{Carga} = 3,00 \times 10^3 \text{ A} \times 36.000 \text{ s} = 1,08 \times 10^8 \text{ C}$$

$$9,65 \times 10^4 \text{ C} \text{ — } 1 \text{ mol de elétrons}$$

$$1,08 \times 10^8 \text{ C} \text{ — } x \text{ mol de elétrons} \rightarrow x = 1.020 \text{ mol}$$

Pela estequiometria da reação no catodo:

$$2 \text{ mol de NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}(\text{l}) \text{ — } 4 \text{ mol de elétrons}$$

$$x \text{ mol de NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}(\text{l}) \text{ — } 1.020 \text{ mol de elétrons} \rightarrow x = 560 \text{ mol}$$

Convertendo o número de mol de  $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}(\text{l})$  para massa, obtemos:

$$m(\text{g}) \text{ NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN} = 560 \text{ mol} \times 108 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = 60480 \text{ g de NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$$

c) Pela estequiometria da reação no anodo:

$$1 \text{ mol de O}_2(\text{g}) \text{ — } 4 \text{ mol de elétrons}$$

$$x \text{ mol de O}_2(\text{g}) \text{ — } 1.120 \text{ mol de elétrons} \rightarrow x = 280 \text{ mol}$$

Em 740 mmHg e 25° C, o volume de  $\text{O}_2(\text{g})$  pode ser obtido por:  $PV = nRT$

$$1 \text{ atm} \text{ — } 760 \text{ mmHg} \rightarrow 740 \text{ mmHg} \text{ — } 0,9737 \text{ atm}$$

$$PV = nRT$$

$$0,9737 \text{ atm} \times V(\text{L}) = 280 \text{ mol de O}_2(\text{g}) \times 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}$$

$$V = 7.027 \text{ L de O}_2(\text{g})$$

