



## P2 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 08/10/07

<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>		

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

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

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

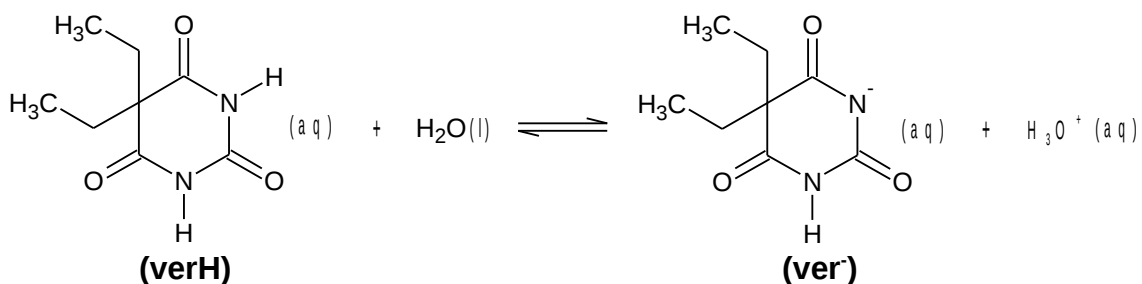
$$\Delta E = \Delta U = q + w$$

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

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

## 1ª Questão

Veronal (**verH**, ácido dietilbarbitúrico) é o nome comercial do primeiro sedativo e sonífero do grupo dos barbitúricos. Em solução aquosa esse ácido sofre ionização segundo a reação abaixo:



- a) Calcule  $K_a$  para o ácido e o pH para uma solução preparada pela dissolução de 0,020 mol de veronal em 1,0 L de água, a 25°C. O grau de ionização do veronal nessa solução é de 0,14%.
- b) Explique o que irá ocorrer ao equilíbrio descrito no item 'a' quando  $1,0 \times 10^{-4}$  mol de HCl (ácido forte) forem adicionados à solução. Calcule o pH da solução resultante após o equilíbrio ser restabelecido. Considere que não há variação de volume.
- c) Calcule  $K_b$  para a base conjugada do veronal, a 25 °C.
- d) Segundo o conceito de Bronsted-Lowry, a água é uma substância que pode comportar-se como um ácido ou como uma base. Identifique, na representação do equilíbrio acima, se a água se comporta como ácido ou como base e justifique sua resposta.

### Resolução:

$$\text{a) Grau de ionização} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{verH}]_{\text{inicial}}} \times 100$$

$$0,14 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{0,020} \times 100$$

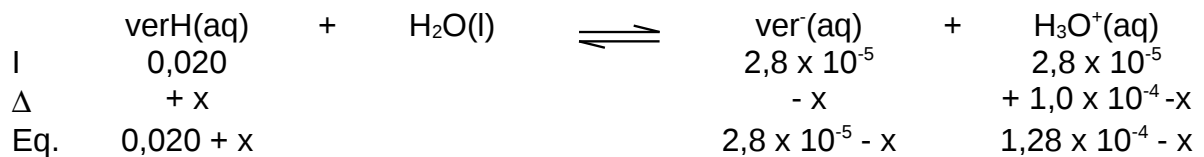
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{ver}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{pH} = 4,55$$

$$[\text{verH}] = 0,020 - 2,8 \times 10^{-5} \approx 0,020 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ver}^-]}{[\text{verH}]} = \frac{(2,8 \times 10^{-5})^2}{0,020} = 3,92 \times 10^{-8}$$

b) Com a adição de HCl(aq), um ácido forte, a concentração de íons  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  irá aumentar e o equilíbrio irá se deslocar para os reagentes.



$$K_a = \frac{(2,8 \times 10^{-5} - x)(1,28 \times 10^{-4} - x)}{(0,020 - x)} = 3,92 \times 10^{-8}$$

$$x^2 - 1,56 \times 10^{-4} x + 2,80 \times 10^{-9} = 0$$

$$\Delta = 1,31 \times 10^{-8}$$

$$x' = 1,35 \times 10^{-4}$$

$$x'' = 2,05 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,28 \times 10^{-4} - 2,05 \times 10^{-5} = 1,08 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 3,97$$

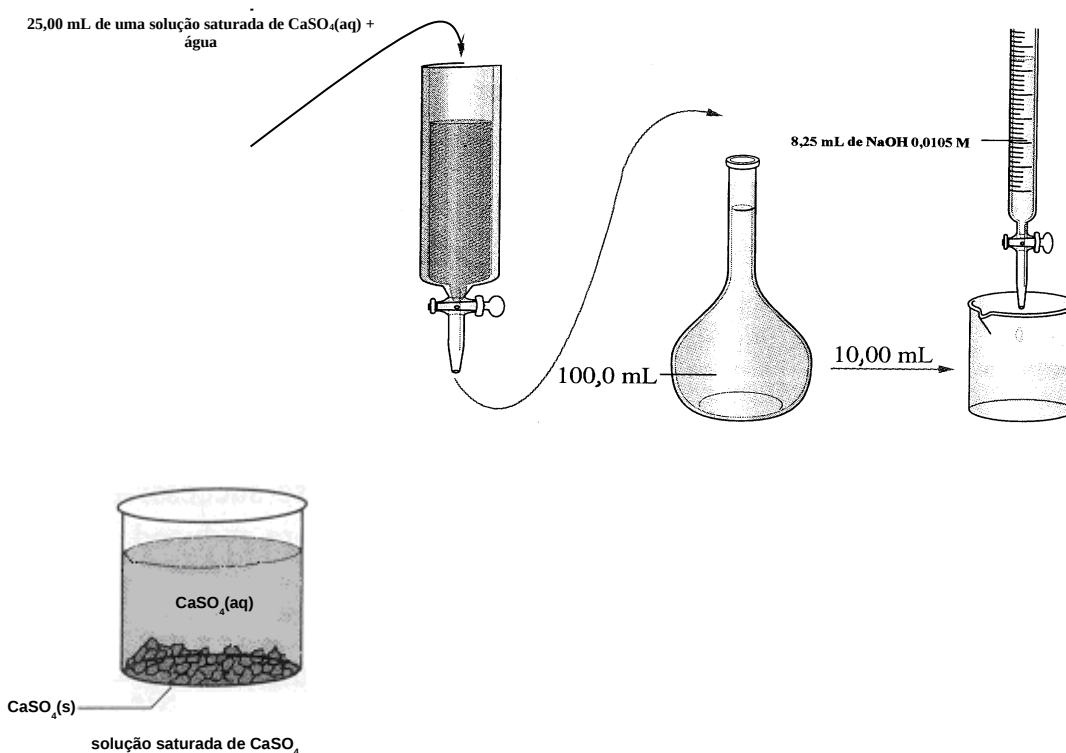
c)  $k_a k_b = k_w$

$$k_b = \frac{k_w}{k_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{3,92 \times 10^{-8}} = 2,55 \times 10^{-7}$$

d) Segundo o conceito de Bronsted-Lowry ácido é uma substância que, em solução aquosa, doa íons  $H^+$  e a base é uma substância que recebe íons  $H^+$ . No equilíbrio descrito, a água está recebendo  $H^+$  do veronal, portanto, comporta-se como base.

## 2ª Questão

Em um experimento para determinar o  $K_{ps}$  do sulfato de cálcio,  $\text{CaSO}_4$ , um volume de 25,00 mL de uma solução saturada de  $\text{CaSO}_4$  foi adicionada a uma coluna, conforme o desenho abaixo. À medida que a solução vai passando através dessa coluna, os íons  $\text{Ca}^{2+}$  vão ficando retidos enquanto que íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ , inicialmente presentes na coluna, vão sendo liberados. Para cada íon  $\text{Ca}^{2+}$  retido, dois íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  são liberados. A solução contendo os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  liberados é coletada e o volume é completado para 100,0 mL em um balão volumétrico. Uma amostra contendo 10,00 mL dessa solução diluída de  $\text{H}_3\text{O}^+$  é transferida para um recipiente e neutralizada com 8,25 mL de uma solução de  $\text{NaOH}$  0,0105 mol  $\text{L}^{-1}$ . Calcule o  $K_{ps}$  para o  $\text{CaSO}_4$ .



### Resolução:

Inicialmente calcular o número de mol de NaOH necessários para neutralizar o ácido contido no béquer de 10,00 mL:

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{OH}^-} = \text{concentração} \times \text{volume} = 0,0105 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,00825 \text{ L} = 0,0000866 \text{ mol}$$

No balão volumétrico haverá 10 vezes mais o  $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,000866 \text{ mol}$

Agora calcular o número de mol de  $\text{Ca}^{2+}$  retido na coluna:

$$0,000866 \text{ mol de H}_3\text{O}^+ \times \frac{1 \text{ mol de Ca}^{2+}}{2 \text{ mol de H}_3\text{O}^+} = 0,000433 \text{ mol de Ca}^{2+}$$

Estes 0,000433 mol de  $\text{Ca}^{2+}$  vierem dos 25,00 mL da solução saturada do  $\text{CaSO}_4$ . Logo a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  na solução saturada poderá ser calculada da seguinte maneira:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{n}{V} = \frac{0,000433 \text{ mol}}{0,025 \text{ L}} = 0,0173 \text{ mol.L}^{-1}$$

Logo o  $K_{ps}$  para o  $\text{CaSO}_4$  poderá ser calculado da seguinte maneira:

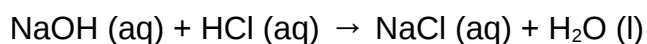
$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{Como a } [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K_{ps} = (0,0173) (0,0173) = 3,0 \times 10^{-4}$$

### 3ª Questão

Uma solução preparada pela dissolução de 7,30 g de HCl em 250,00 g de água, a 25,0 °C e 1,0 atm, foi adicionada a um calorímetro (um erlenmayer isolado por um isopor e um termômetro para medir a temperatura) contendo uma solução preparada pela dissolução de 8,00 g de NaOH em 50,00 g de água, também a 25,0 °C e 1,0 atm. Quando a reação ocorre, a temperatura da mistura aumenta para 33,5°C.



- a) Calcule o valor de  $\Delta H$ , em  $\text{kJ mol}^{-1}$ , para a reação. Considere desprezível a quantidade de calor absorvida pelo vidro do calorímetro e considere que o calor específico da solução é igual ao calor específico da água pura ( $4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ).
- b) O experimento é repetido usando uma solução preparada pela mistura de 10,00 g de HCl em 247,30 g de água e 8,00 g de NaOH em 50,00 g de água. A variação de temperatura observada nesse caso será diferente daquela observada no item 'a'? Justifique.
- c) Calcule o pH das soluções resultantes nos itens 'a' e 'b', a 33,5 °C? ( $K_w = 1,95 \times 10^{-14}$  a 33,5 °C)

### Resolução:

a) Calcular o valor de q usando a seguinte equação:

$$q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

$$q = 315,3\text{g} \cdot 4,18\text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \cdot (33,5 - 25,0) \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$q = 11203\text{ J} \approx 11,2\text{ kJ}$$

$$q = n \Delta H$$

Calcular o valor de n

$$n_{\text{HCl}} = \frac{7,30\text{g}}{36,46\text{g/mol}} = 0,2\text{mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{8,00\text{g}}{40,00\text{g/mol}} = 0,2\text{mol}$$

Logo  $11,2\text{ kJ} = 0,2 \cdot \Delta H$

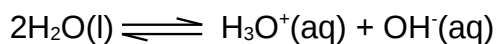
$$\Delta H = \frac{11,2}{0,2} = 56,0\text{kJ/mol}$$

b) Será a mesma temperatura, por que o NaOH é o reagente limitante.

c) Ítem (a)

Haverá uma reação de neutralização completa ( $n_{\text{H}^+} = n_{\text{OH}^-}$ ).

Ocorrerá a auto ionização da água a  $33,5\text{ } ^\circ\text{C}$



Com a seguinte constante de equilíbrio:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,95 \times 10^{-14}$$

Calcular agora o valor da  $\text{H}_3\text{O}^+$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,95 \times 10^{-14}} = 1,40 \times 10^{-7}$$

E finalmente calcular o pH da solução resultante

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,40 \times 10^{-7}) = 6,85$$

c) Item (b)

Haverá um excesso de 2,70 g de HCl em 297,30 g de água

$$n_{\text{H}^+} = \frac{2,70\text{g}}{36,46\text{g/mol}} = 0,074\text{ mol}$$

A concentração de  $\text{H}^+$ (ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) em excesso que vai definir o pH, é calculado da seguinte maneira:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n}{V} \approx \frac{0,074\text{mol}}{297,30\text{ mL}} \approx \frac{0,074\text{mol}}{0,2973\text{L}} \approx 0,249\text{mol.L}^{-1}$$

E finalmente calcular o pH da solução resultante.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \approx -\log 0,249 \approx 0,60$$

#### 4ª Questão

A melamina,  $C_3H_6N_6$ , uma substância fogoretardante, libera nitrogênio quando queimada. Para produzir melamina, utiliza-se uréia,  $(NH_2)_2CO$ , segundo a reação abaixo:



- a) Calcule o trabalho e a variação de energia interna, em kJ, envolvido na produção de 1,0 mol de melamina, a 550 K e pressão alta e constante. Considere que  $CO_2$  e  $NH_3$  comportam-se como gases ideais.
- b) O trabalho e a variação de energia interna, calculados no item 'a', dependem do  $\Delta H$  da reação? Justifique.
- c) Faça uma previsão a respeito da variação de entropia,  $\Delta S$ , na produção de melamina, segundo a reação acima e justifique sua resposta.
- d) Explique, utilizando a segunda lei da termodinâmica, porque essa reação só é espontânea em temperaturas elevadas.

### Resolução:

$$a) \Delta H = \Delta U + RT\Delta n$$

$$469,4 = \Delta U + 8,314 \times 10^{-3} \times 550 \times 9$$

$$\Delta U = 469,4 - 8,314 \times 10^{-3} \times 550 \times 9$$

$$\Delta U = 469,4 - 41,1 = 428,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = q + w + RT\Delta n$$

$$469,4 = 469,4 + w + 8,314 \times 10^{-3} \times 550 \times 9$$

$$w = -8,314 \times 10^{-3} \times 550 \times 9 = 41,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) O trabalho não depende da variação de entalpia da reação, enquanto que a energia interna depende.

c) A variação de entropia é maior que zero, pois existe formação de gases e, portanto, um aumento da desordem do sistema.

$$d) \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Como  $\Delta H > 0$  e  $\Delta S > 0$ , então  $\Delta G < 0$  (reação espontânea) somente se:

$$\Delta H < T\Delta S$$

Como  $\Delta S$  é geralmente um número pequeno comparado com  $\Delta H$ , isso somente acontecerá em temperaturas altas.