



P3 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 13/11/07

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		

Dados gerais:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

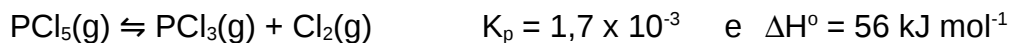
$$1 \text{ C} \times \text{V} = 1 \text{ J}$$

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

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

1ª Questão:

Considere a reação de decomposição de 1,0 mol de pentacloreto de fósforo, PCl_5 , em um reator de 10,0 L, a 25 °C.



- Calcule o valor de ΔG° para a reação e indique a direção na qual o processo é espontâneo, a 25 °C.
- Calcule o valor de ΔG para a reação, a 25 °C, no momento em que as pressões parciais dos produtos da reação forem metade daquelas do equilíbrio.
- Baseado no princípio de Le Chatelier, explique o que ocorre com o valor K_p com o aumento da temperatura.

Obs. Considere que o valor de ΔH° não varia significativamente com a temperatura.

Resolução:

a) O Cálculo de ΔG^0 para a reação em meio gasoso é obtido diretamente por;

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G^0 = -8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln (1,7 \times 10^{-3})$$

$\Delta G^0 = + 15.799 \text{ J mol}^{-1}$ ou $15,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, valor que é compatível com a magnitude da constante de equilíbrio, que por sua vez indica um pequeno avanço na reação até que o equilíbrio seja alcançado.

b) Primeiramente, calcula-se a pressão parcial dos produtos quando a reação atinge o equilíbrio (final da reação). Para tal, é necessário calcular a pressão inicial de PCl_5 :

$$P_{\text{PCl}_5} = nRT/V = (1 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}) / 10 \text{ L} = 2,44 \text{ atm}$$

Assim:

	P_{PCl_5}	P_{PCl_3}	P_{Cl_2}
Início:	2,44 atm	0	0
Equilíbrio:	2,44 - x	x	x

Substituindo na equação de equilíbrio:

$$1,7 \times 10^{-3} = x^2 / (2,44 - x)$$

Como $2,44 \text{ atm} \gg 1,7 \times 10^{-3}$, o avanço da reação será desprezível na variação da pressão de PCl_5 , logo: $2,44 - x \approx 2,44$

$$1,7 \times 10^{-3} = x^2 / 2,44$$

$$x^2 = 0,0041$$

$$x = 0,064$$

Considerando a reação no momento em que as pressões parciais dos produtos são iguais a metade do valor no equilíbrio: $P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = 0,032 \text{ atm}$.

$$\text{Logo: } Q_p = (0,032)^2 / (2,44 - 0,032) = 0,00042$$

Assim o valor de ΔG :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_p = 15.779 \text{ J} + 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln (4,2 \times 10^{-4})$$

$$\Delta G = -3.484 \text{ J ou } -3,5 \text{ kJ.}$$

c) Sendo a reação endotérmica, o aumento da temperatura acarretará no deslocamento da reação para a direção dos produtos, aumentando o valor de K_p .

2ª Questão:

Sulfeto de dimetila, DMS, a 35 °C, é um composto gasoso produzido em grandes quantidades no oceano por fitoplâncton. Responda as questões abaixo sabendo que, na água do mar, a solubilidade do DMS é $9,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e sua constante de Henry, K_H , a 35 °C, é $0,340 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

- a) Calcule a concentração, em mol L^{-1} , de DMS na atmosfera sabendo que 1,0 atm de DMS equivale a 0,0409 mol de DMS por litro de ar.
- b) Calcule K_H , em $\text{mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, quando a temperatura do oceano for 25 °C sabendo que a entalpia de solubilização, ΔH_{sol} , do DMS é $-25,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- c) Explique o que acontece com a concentração de DMS na atmosfera quando a temperatura do oceano aumenta. Justifique.

Resolução:

a) $S = K_H \times P$

$$9,00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} = 0,340 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \times P$$

$$P = 2,65 \times 10^{-7} \text{ atm de DMS na atmosfera}$$

$$1 \text{ atm DMS} \quad \rightarrow \quad 0,0409 \text{ mol L}^{-1} \text{ DMS}$$

$$2,65 \times 10^{-7} \text{ atm} \quad \rightarrow \quad [\text{DMS}]$$

$$[\text{DMS}] = 1,08 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

b) $\ln(K_{H1}/K_{H2}) = -(\Delta H_{\text{sol}}/R) \times [(1/T_1) - (1/T_2)]$

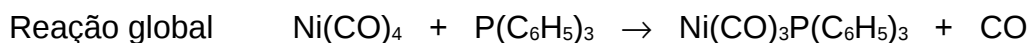
$$\ln(K_{H1}/0,34) = -(-25800/8,314) \times [(1/298) - (1/308)]$$

$$K_{H2} = 0,48 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

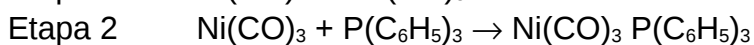
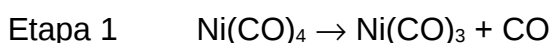
c) A concentração de DMS na atmosfera aumenta quando a temperatura do oceano aumenta. Ou seja, a solubilidade do DMS diminui no oceano quando a temperatura do oceano aumenta.

3ª Questão:

A substituição do CO no composto $\text{Ni}(\text{CO})_4$ foi estudada em solventes não aquosos. O estudo levou ao entendimento dos princípios gerais que governam a química dos compostos com ligação metal-CO. Foi feita a investigação da cinética da reação abaixo:



O estudo levou à proposição que essa reação ocorre em duas etapas.



Foi verificado que a duplicação da concentração do $\text{Ni}(\text{CO})_4$ dobra a velocidade da reação e que a duplicação da concentração de $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ não tem efeito sobre a velocidade da reação.

a) Esboce dois gráficos, o primeiro representando o efeito da concentração de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sobre a velocidade da reação e o segundo representando o efeito da variação da concentração de $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ sobre a velocidade da reação.

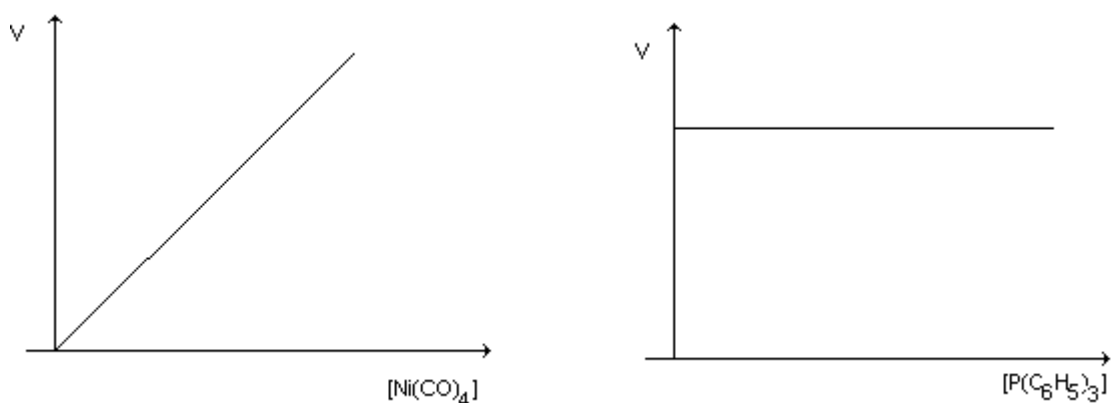
b) Escreva a equação da lei de velocidade da reação. Baseado na lei de velocidade diga qual das duas etapas mostradas acima é a mais importante para o mecanismo da reação. Explique.

c) Calcule a concentração de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, em 2 minutos, a 20°C , sabendo que a concentração inicial de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ é $0,025 \text{ mol L}^{-1}$.

Dado: $k = 9,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 20°C .

Resolução:

a)



b) $V = k [\text{Ni}(\text{CO})_4]$. A etapa 1 porque a lei de velocidade é um resumo de dados experimentais que parecem ser descritos pela reação elementar, como na etapa 1.

c) $\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$

$$\ln[A] = -9,3 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{s} \cdot 120s + \ln 0,025$$

$$[A] = 0,00819 \text{ mol/L.}$$

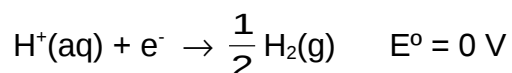
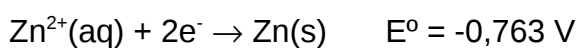
Quantidade de reagente que reagiu = quantidade de reagente inicial – quantidade de reagente remanescente após 2 min de reação

$$0,025 - 0,00819 = 0,0168 \text{ mol/L.}$$

Como a estequiometria é 1:1 a quantidade de produto formada é de 0,0168 mol/L.

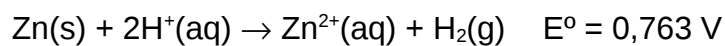
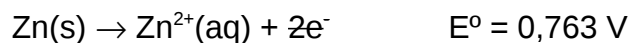
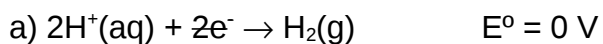
4ª Questão:

Uma célula galvânica foi usada para determinar o pH de uma solução desconhecida. As semi-equações de redução para essa célula são dadas abaixo:



- Escreva a reação global da célula.
- Calcule o valor da constante de equilíbrio para a reação global, a 25 °C.
- Calcule o valor de ΔG° para a reação global.
- Calcule o pH da solução desconhecida. Considere que a concentração de $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ e a pressão parcial de $\text{H}_2(\text{g})$ foram mantidas nas condições de estado padrão, a 25 °C e que o valor de ΔE , nessas condições, é 0,645 V.
- Sabendo que $\text{Ag}^{+}(\text{aq})$ se reduz na presença de $\text{Cu}(\text{s})$ e que $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ se reduz na presença de $\text{Zn}(\text{s})$, escolha o par anodo-catodo que produz o maior valor de trabalho útil (trabalho máximo) e de a notação dessa pilha.

Resolução:



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

$0 = \Delta E^\circ - \frac{0,0257}{n} \ln k$

$\ln k = \frac{n\Delta E^\circ}{0,0257}$

$\ln k = \frac{2 \times 0,763}{0,0257}$

$\ln k = 59,4$

$k = 6,1 \times 10^{25}$

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

$\Delta G^\circ = -2 \times 96500 \times 0,763$

$\Delta G^\circ = -147259 \text{ J ou } -147,3 \text{ kJ}$

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

$0,645 = 0,763 - \frac{0,0257}{2} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$

$0,118 = 0,0129 \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$

$\ln \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = 9,18$

$\frac{1}{[\text{H}^+]^2} = 9729 \quad [\text{H}^+]^2 = 1,0 \times 10^{-4} \quad [\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{pH} = 1,99$

e) Zn e Ag

