



## P4 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 05/12/07

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| Nome: <b>GABARITO</b> |        |
| Nº de Matrícula:      | 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> |      |         |

### Constantes e equações:

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

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

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

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

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

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt$$

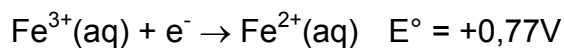
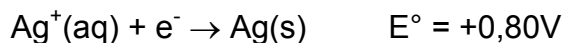
$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

## 1ª Questão

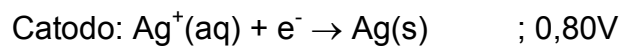
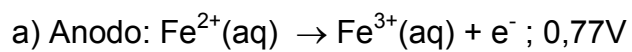
Uma pilha eletroquímica é montada com dois eletrodos: o primeiro constituído por um fio de prata imerso em uma solução aquosa contendo íons  $\text{Ag}^+$  e o segundo, constituído por um fio de platina imerso em uma solução aquosa contendo íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Pergunta-se:

- Qual é a reação global da pilha nas condições-padrão?
- Calcule  $\Delta E^\circ$  para essa pilha.
- Calcule  $\Delta E$  da pilha quando a concentração de  $\text{Ag}^+$  for  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  forem ambas  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $25^\circ\text{C}$ .
- Nas condições do item (c), a direção da reação global continua sendo a mesma do item (a)? Explique.

Dados: a  $25^\circ\text{C}$ :



**Resolução:**



b)

$$\Delta E^\circ = 0,03 \text{ V}$$

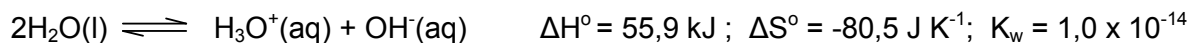
c)  $\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$       $\Delta E = 0,03 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{1 \times 0,1}$

$$\Delta E = - 0,03 \text{ V}$$

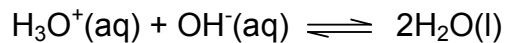
d) Não. Passa a ser eletrólise.

## 2ª Questão

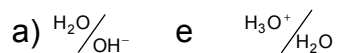
A água dissocia-se conforme a reação abaixo:



- Identifique os dois pares ácido-base conjugados desta dissociação segundo o conceito de Bronsted–Lowry.
- Calcule o valor de  $\Delta G^\circ$ , em kJ, para a dissociação da água, a 25 °C, e comente o resultado obtido.
- Qual é o valor do  $\Delta G$ , em kJ, para a dissociação da água pura, ou seja, quando ela for uma solução neutra, a 25°C? Justifique.
- Comente a respeito da espontaneidade das reações de neutralização entre um ácido forte e uma base forte (representada abaixo) com a variação de temperatura.



### Resolução:



b) Duas maneiras

b.1)  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

$$\Delta G^\circ = 55,9 - 298 \times (-0,0805)$$

$$\Delta G^\circ = + 79,9 \text{ kJ}$$

b.2)  $\Delta G^\circ = - R T \ln K_w$

$$\Delta G^\circ = - 8,314 \times 10^{-3} \cdot 298 \ln (1,0 \times 10^{-14})$$

$$\Delta G^\circ = + 79,9 \text{ kJ}$$

c)  $\Delta G = 0$  no equilíbrio

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

$$\Delta G = 79,9 + 8,314 \times 10^{-3} \cdot 298 \ln (1,00 \times 10^{-14})$$

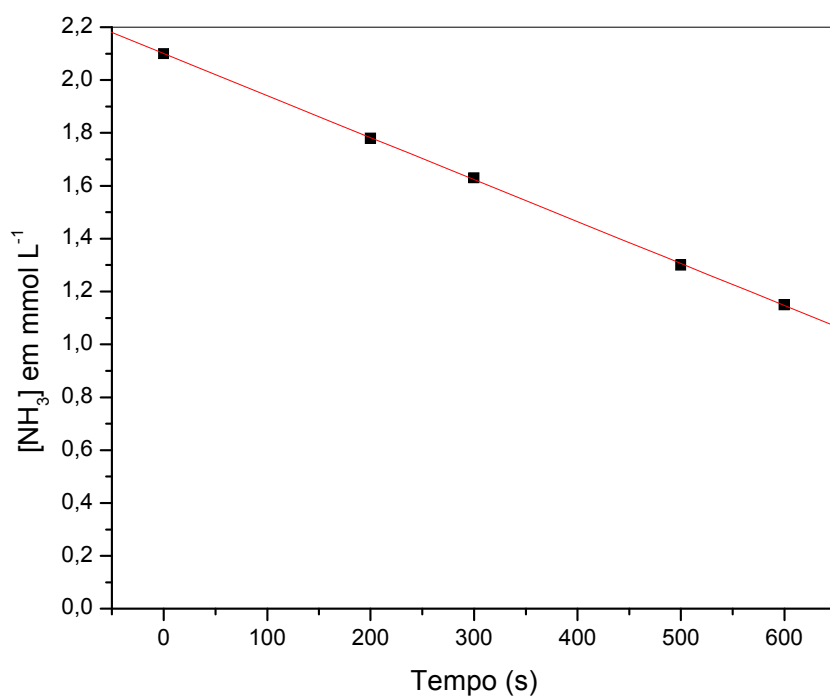
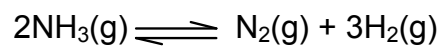
$$\Delta G = 0$$

d)  $\Delta G^\circ = \ominus 79,9$  ;  $\Delta S^\circ = \oplus 80,5$  ;  $\Delta H^\circ = \ominus 55,9$

A reação de neutralização é espontânea em todas as temperaturas.

### 3ª Questão

Considere a decomposição da amônia,  $\text{NH}_3$ , em um reator de 10 L e o respectivo gráfico que mostra a variação da concentração do  $\text{NH}_3$  (em milimol por litro) em função do tempo de reação (em segundos), a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .



- Escreva a lei de velocidade da reação indicando o valor numérico da constante de velocidade.
- Calcule a pressão total no reator após 1000 s de reação.

### Resolução:

a) Quando a variação da concentração de  $\text{NH}_3$  em função do tempo se comporta de forma linear com inclinação negativa tem-se que a reação de decomposição em questão é um processo de ordem zero. Logo, a lei de velocidade assume a forma:

$$v = k[\text{NH}_3]^0 = k$$

O valor de  $k$  é obtido da inclinação da curva, ou seja:

$$k = \Delta[\text{NH}_3]/\Delta t = (2,1 - 1,2) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} / (600 - 0) \text{ s} = 1,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Assim:  $v = 1,5 \times 10^{-6}$

b) A pressão total do sistema será dada pela lei de Dalton, considerando a pressão parcial de  $\text{NH}_3$  após 1000 s de reação e as pressões parciais dos produtos  $\text{N}_2$  e de  $\text{H}_2$ :

$$P_{\text{total}} = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2}$$

Onde  $P = nRT/V = [ ]RT$

Após 1000s de reação, a concentração de  $\text{NH}_3$  restante é calculada pela equação integrada:

$$[\text{NH}_3]_{1000} = [\text{NH}_3]_0 - kt$$

O valor de  $[\text{NH}_3]_0$  é obtido pelo coeficiente linear do gráfico, ou seja  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}^{-1}$

Logo:

$$[\text{NH}_3]_{1000} = 2,1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}^{-1} - 1,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 1000 \text{ s} = 6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}^{-1}$$

Considerando a estequiometria da reação:

|         | $\text{NH}_3$                           | $\text{N}_2$                            | $\text{H}_2$                             |                  |
|---------|---|---|--|------------------|
| 0 s:    | $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}^{-1}$ | $0 \text{ mol/L}^{-1}$                  | $0 \text{ mol/L}^{-1}$                   |                  |
| 1000 s: | $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}^{-1}$ | $7,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}^{-1}$ | $2,25 \times 10^{-4} \text{ mol/L}^{-1}$ | $\times 10^{-4}$ |

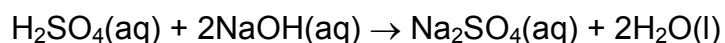
Assim:  $P_{\text{total}} = ([\text{NH}_3]_{1000} + [\text{N}_2]_{1000} + [\text{H}_2]_{1000}) \times RT$

$$P_{\text{total}} = (6,0 \times 10^{-4} + 7,5 \times 10^{-4} + 2,25 \times 10^{-3}) \text{ mol/L}^{-1} \times 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 598 \text{ K}$$

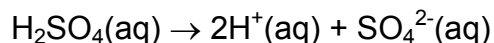
$$P_{\text{total}} = 0,18 \text{ atm.}$$

#### 4ª Questão

Em um laboratório havia um frasco com ácido sulfúrico. Este frasco estava com o rótulo deteriorado e, além do nome do produto, lia-se apenas sua densidade:  $1,728 \text{ g mL}^{-1}$ . Um volume de 10 mL deste ácido foi diluído para 500 mL. Uma amostra de 25 mL da solução diluída foi reagido completa e estequiometricamente com 20,03 mL de uma solução de NaOH de concentração  $27,28 \text{ g L}^{-1}$ . Pede-se:



- A concentração, em  $\text{mol L}^{-1}$ , no frasco de ácido sulfúrico.
- A porcentagem de ácido sulfúrico, em massa, no frasco original.
- O pH da solução ácida formada após a diluição para 500 mL, antes da neutralização.





### Resolução:

a) 27,28 g — 1000 mL NaOH

x — 20,23 mL

x — 0,5519 g

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{0,5519\text{g}}{40\text{g/mol}} = 0,01380 \text{ mol NaOH}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ — } 2\text{NaOH} \\ x \quad \quad 0,01380 \end{array} \right\} x = 0,006898 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \text{ na amostra de 25mL}$$

$$\left. \begin{array}{l} 0,006898 \text{ — } 25\text{mL} \\ x \quad \quad 500 \text{ mL} \end{array} \right\} x = 0,1380 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \text{ na solução 500mL e igual quantidade na amostra de 10mL}$$

$$\left. \begin{array}{l} 0,1380 \text{ mol — } 10 \text{ mL} \\ x \quad \quad 1000 \text{ mL} \end{array} \right\} x = 13,80 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$$

b)

$$\left. \begin{array}{l} 1,728 \text{ g — } 1\text{mL} \\ x \quad \quad 1000 \text{ mL} \end{array} \right\} x = 1728 \text{ g de solução H}_2\text{SO}_4$$

$$1\text{L} \rightarrow 13,80 \text{ mol} = \frac{m(\text{g})}{98} \rightarrow m(\text{g}) = 1352 \text{ g de H}_2\text{SO}_4$$

$$\left. \begin{array}{l} 1728 \text{ g — } 100\% \\ 1352 \text{ — } X \end{array} \right\} x = 78,25\%$$



$$\begin{array}{ccc} \frac{0,1380\text{mol}}{0,5\text{L}} & 2x & \frac{0,1380\text{mol}}{0,5\text{L}} \\ 0,276 & & 0,276 \end{array}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (2 \times 0,276) = 0,26$$