



P3 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 14/06/08

Nome:	
Nº de Matrícula: GABARITO	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:

$$\Delta U = q + w$$

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

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$1 \text{ L atm} = 101,3 \text{ J}$$

1ª Questão:

Considere o processo de sublimação (reação 1) e a reação de dissociação (reação 2) do iodo e os dados termodinâmicos da tabela apresentados a seguir:



Dados termodinâmicos, a 25 °C:

	ΔH°_f (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG°_f (kJ mol ⁻¹)
$\text{I}_2(\text{s})$	0	116,1	0
$\text{I}_2(\text{g})$	62,4	260,6	19,4
$\text{I}(\text{g})$	106,8	180,7	70,2

- Calcule a temperatura de sublimação do iodo.
- Calcule a energia livre padrão, ΔG° , de dissociação do iodo, a 1500 °C, e avalie se a quantidade de produto formado aumentará quando a temperatura for variada de 25 °C para 1500 °C.
- Calcule a variação de energia interna, ΔU , da reação de dissociação de 0,5 mol de iodo, $\text{I}_2(\text{g})$, a 1500 °C, sabendo que o rendimento da reação é de 10%.

Resolução:

a) A sublimação, que é um processo de mudança de fase, ocorre em situação de quase-equilíbrio. Assumindo que não existe modificação significativa nos valores de ΔH_f^0 e S^0 , podemos usar os valores da tabela na seguinte equação:

$$\Delta S^0 = \Delta H^0/T \text{ ou } T = \Delta H^0/\Delta S^0$$

Onde:

$$\Delta S^0 = S^0 \text{ I}_2(\text{g}) - S^0 \text{ I}_2(\text{s}) = 260,0 - 116,1 = 143,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0 \text{ I}_2(\text{g}) - \Delta H_f^0 \text{ I}_2(\text{s}) = 62,4 - 0 = 62,4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ ou } 62.400 \text{ J mol}^{-1}$$

Logo:

$$T = 62.400 \text{ J mol}^{-1} / 143,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 433,6 \text{ K}$$

b) A 1500 °C ou 1773 K, tem-se:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Onde:

$$\Delta S^0 = 2 \times S^0 \text{ I}(\text{g}) - S^0 \text{ I}_2(\text{g}) = 2 (180,7) - 260,6 = 100,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0 = 2 \times \Delta H_f^0 \text{ I}(\text{g}) - \Delta H_f^0 \text{ I}_2(\text{g}) = 2 (106,8) - 62,4 = 151,2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ ou } 151.200 \text{ J mol}^{-1}$$

Logo:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 151.200 \text{ J mol}^{-1} - 1773 \text{ K} \times 100,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^0 = 151.200 - 173.678 = -22.478 \text{ J mol}^{-1}$$

A 1500 °C o valor de $\Delta G^0 < 0$ indica que a reação seria espontânea, ao contrário do que acontece a 25 °C onde o valor de $\Delta G^0 > 0$ (ver abaixo).

$$\Delta G^0 = 2 \times \Delta G_f^0 \text{ I}(\text{g}) - \Delta G_f^0 \text{ I}_2(\text{g}) = 2 (70,2) - 19,4 = 121 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ ou } 121.000 \text{ J mol}^{-1}$$

c) A variação de energia interna depende da quantidade efetiva de $I_2(g)$ que se converteu em $I(g)$, isto é 10% de 0,50 mol de $I_2(g)$.

	$I_2(g)$	$2I(g)$
Início	0,50 mol	0 mol
Fim	0,45	0,10 mol

O valor de ΔH^0 para dissociação de 1 mol de $I_2(g)$ é $151.200 \text{ J mol}^{-1}$, logo, para 0,05 mol tem-se: $0,05 \times 151.200 = 7560 \text{ J}$ que, na pressão constante, seria o calor (q) envolvido no processo.

O trabalho seria dado pela expansão (**trabalho negativo**) do sistema para manter a pressão constante, ou seja:

$$W = -\Delta nRT = -\{(0,45 + 0,10) - 0,50\} \text{ mol} \times 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1723 \text{ K} = -715,9 \text{ J}$$

$$\text{Assim: } \Delta U = q + W = 7560 - 715,9 = 6.844 \text{ J}$$

2ª Questão:

O tetróxido de nitrogênio, N_2O_4 , pode ser convertido a dióxido de nitrogênio, NO_2 , como representado pela reação abaixo:



- Calcule a variação de entalpia padrão, (ΔH°), kJ mol^{-1} , em da reação, a 25°C , dizendo se a mesma é exotérmica ou endotérmica.
- Calcule a constante de equilíbrio da reação, K_p , a 25°C .
- Calcule a variação da energia livre, ΔG , da reação, a 25°C , no momento em que estão presentes $0,2 \text{ mol}$ de N_2O_4 e $0,8 \text{ mol}$ de NO_2 em um recipiente de $1,0 \text{ L}$. Qual é a direção espontânea da reação, nestas condições?

Resolução:

$$\text{a) } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad 25^\circ \text{C} = 298 \text{ K}$$

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

$$\Delta H^\circ = +4,73 \text{ kJ mol}^{-1} + 298 \text{ K} \cdot 175,83 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = 4,73 + 52,397 = \boxed{57,13 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

A reação é endotérmica

$$\text{b) No equilíbrio } Q = k_p \text{ e } \Delta G = 0$$

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

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_p$$

$$-\left(\frac{+4,73 \cancel{\text{J mol}^{-1}} \times 10^3}{8,314 \cancel{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}} \cdot 298 \cancel{\text{K}}} \right) = \ln k_p = -1,91 \quad \boxed{k_p = 1,48 \times 10^{-1}}$$

$$\text{c) } \Delta G = ?$$

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

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{NO}_2] = 0,8 \text{ mol L}^{-1}$$

$$PV = n RT$$

$$P = \frac{n}{V} RT = [] RT$$

$$Q_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{(P_{\text{N}_2\text{O}_4})} = \frac{0,8^2 (RT)^2}{0,2 (RT)} = 3,2 RT$$

$$Q_p = 3,2 \times 0,082 \times 298 = 78$$

Ou

$$Q_p = Q_c (RT)^{\Delta n} = 3,2 (0,082 \times 298)^1 = 78$$

$$\Delta G = 4,73 + 8,314 \times 10^{-3} \times 298 \ln 78 = 4,73 + 10,79$$

$$\boxed{\Delta G = 15,52 \text{ kJ mol}^{-1} > 0}$$

Como ΔG é maior do que zero a reação espontânea ocorre no sentido inverso, ou seja, no sentido da formação do reagente, nestas condições.

