



## P4 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 27/06/09

Nome:	
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:

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

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

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

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

$$S = k_H \cdot P$$

### 1ª Questão

Um método para a síntese do complexo dioxalatocuprato(II) de potássio diidratado,  $K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ , consiste na reação, a quente, entre sulfato de cobre(II) pentaidratado,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , e oxalato de potássio monoidratado,  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ , em meio aquoso, conforme mostrado na equação abaixo:



Num experimento em que utilizou-se 12,5 g de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  e 36,8 g de  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  obteve-se, experimentalmente, 17,1 g do complexo.

- Mostre através de cálculos se algum dos reagentes está em excesso.
- Calcule o rendimento teórico, em massa (g) de complexo, e o rendimento percentual da reação.
- Calcule a massa de  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  que deverá ser pesada com o intuito de se obter 5,00 g do complexo, considerando 100% de rendimento.

### Resolução:

a)

$$\text{Massas molares: } \begin{cases} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249,68 \text{ g mol}^{-1} \\ \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 184,23 \text{ g mol}^{-1} \\ \text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 353,81 \text{ g mol}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{Número de mols CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \frac{12,5 \text{ g}}{249,68 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0501 \text{ mol}$$

$$\text{Número de mols K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \frac{36,8 \text{ g}}{184,23 \text{ g mol}^{-1}} = 0,200 \text{ mol}$$

Como, pela equação, 1 mol de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  reage com 2 mol de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , serão necessários 0,100 mol de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para reagir com os 0,0501 mol de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  utilizados. Como temos, na verdade, 0,200 mol de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , este sal está em excesso (há o dobro do necessário).

b) 1 mol de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  origina um mol de  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Então 0,0501 mol de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  irão originar 0,0501 mol de  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

$$\begin{aligned} \text{Rendimento teórico} &= 0,0501 \text{ mol} \times 353,81 \text{ g mol}^{-1} \\ &= 17,7 \text{ g de } \text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

$$\text{Rendimento percentual} = \frac{17,1 \text{ g}}{17,7 \text{ g}} \times 100 = \mathbf{96,6\%}$$

$$\text{c) Número de mols K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \frac{5,00 \text{ g}}{353,81 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0141 \text{ mol}$$

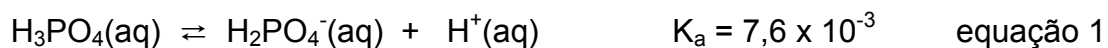
Pela estequiometria da reação, para se obter 0,0141 mol de  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  serão necessários 0,0282 mol de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

$$\text{Massa de } \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,0282 \text{ mol} \times 184,23 \text{ g mol} = \mathbf{5,20 \text{ g}}$$

## 2ª Questão

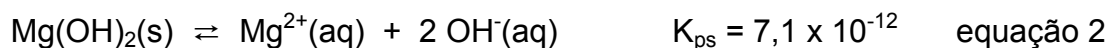
O ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , pode ser empregado como acidulante em refrigerantes. O limite máximo de ingestão diária aceitável de ácido fosfórico para uma pessoa é igual a  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  de massa corporal. Supondo que o pH de um refrigerante é 3,0 e que sua acidez seja devida somente ao ácido fosfórico, faça o que se pede:

a) Calcule a quantidade inicial, em  $\text{mol L}^{-1}$ , de ácido fosfórico que deve ter sido adicionada para resultar no pH 3,0, a  $25^\circ\text{C}$ . Considerando apenas a dissociação representada na equação 1:



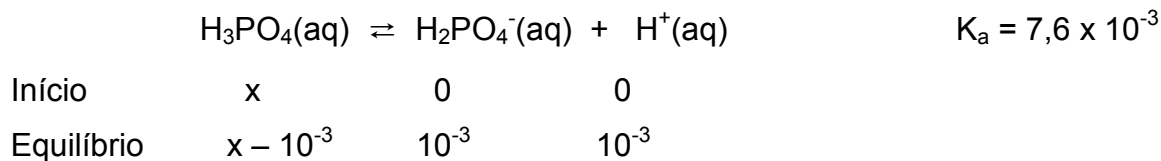
b) Calcule o volume máximo desse refrigerante que uma pessoa de 60 kg deveria beber para ingerir a quantidade de ácido fosfórico igual ao limite máximo de ingestão diária aceitável.

c) Numa outra situação, calcule o volume de uma solução saturada de hidróxido de magnésio,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , necessário para neutralizar 100 mL de uma solução com pH 3,0, a  $25^\circ\text{C}$ .



### Resolução:

a)



$$K_a = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] [\text{H}^+] / [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

$$7,6 \times 10^{-3} = (10^{-3})^2 / x - 10^{-3}$$

$$x = 1,13 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

b) 1 pessoa de 60 kg pode ingerir  $60 \text{ kg} \times 5 \text{ mg kg}^{-1} = 300 \text{ mg}$

$$1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4 = 98 \text{ g}$$

$$x \text{ mol} = 0,3 \text{ g}$$

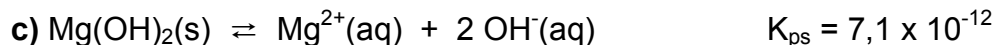
$$x = 0,00306 \text{ mol}$$

1 pessoa de 60 kg pode ingerir 0,00306 mol de  $\text{H}_3\text{PO}_4$

$$\text{refrigerante: } 1 \text{ L} = 1,13 \times 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{PO}_4$$

$$x \text{ L} = 0,00306 \text{ mol}$$

$$x = 2,71 \text{ L de refrigerante}$$



$$x \quad 2x$$

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 7,1 \times 10^{-12}$$

$$4x^3 = 7,1 \times 10^{-12}$$

$$x = 1,21 \times 10^{-4}$$

$$[\text{OH}^-] = 2 \times 1,21 \times 10^{-4} = 2,42 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{solução pH 3: } [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$100 \text{ mL} \rightarrow 10^{-4} \text{ mol H}^+$$

1 mol de  $\text{OH}^-$  neutraliza 1 mol de  $\text{H}^+$ . Para neutralizar  $10^{-4}$  mol de  $\text{H}^+$ , são necessários  $10^{-4}$  mol de  $\text{OH}^-$ :

$$1 \text{ L} = 2,42 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$x \text{ L} = 10^{-4} \text{ mol}$$

$$x = 0,413 \text{ L} = 413 \text{ mL}$$

### 3ª Questão

A seção Memória da revista 'Ciência Hoje' 199 (Nov/2003) publicou uma matéria sobre os primórdios da descoberta feita pelo químico inglês William Henry: "Há 200 anos, o periódico inglês Philosophical Transactions, da Royal Society de Londres, publicava o trabalho que divulgou o que ficou conhecido como 'lei de Henry'. Essa lei relaciona a solubilidade dos gases em líquidos, o que permitiu, na época, sua aplicação a processos de fabricação de 'águas minerais artificiais' tornadas gasosas pela adição de carbonatos. Atualmente, os estudos de solubilidade dos gases em água contribuem nos processos de fabricação de outras bebidas".

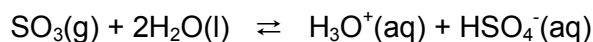
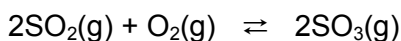
a) Enuncie e explique a lei de Henry.

b) Calcule a fração molar do  $N_2$  e do  $O_2$  dissolvido em 1,00 L de água pura a 25 °C. Considere as frações molares de 0,79 para  $N_2$  e 0,21 para  $O_2$  no ar atmosférico (1atm) e desconsidere a presença de outros gases presentes. Dados, a 25 °C,  $k_H$  ( $\text{mol L}^{-1} \text{mmHg}^{-1}$ ):  $N_2 = 8,42 \times 10^{-7}$  e  $O_2 = 1,66 \times 10^{-6}$ .

c) Utilizando a tabela abaixo, escreva qual é o efeito da temperatura na solubilidade de um gás. Justifique.

Gás	0°C	20°C	40°C	60°C
$N_2$	1,86	1,32	1,00	0,874
$O_2$	3,98	2,58	1,84	1,57

d) Em um estudo para controle da poluição do ar na Região Metropolitana de São Paulo foi utilizado a Lei de Henry para avaliar a remoção do  $SO_2$  do ar através de medidas de sulfato em águas de chuva. Foi verificado que a incorporação do  $SO_2$  na fase aquosa depende do pH do meio. Com base nas reações representadas abaixo, explique se é esperada uma maior remoção do  $SO_2$  da atmosfera em valores de pH mais altos ou mais baixos. Justifique.



### Resolução:

a) O enunciado da Lei de Henry: “A solubilidade de um gás num líquido é diretamente proporcional à pressão do gás em equilíbrio com a solução.”

A Lei de Henry pode ser expressa na forma:  $S_g = K_H \times P_g$

Onde:  $S_g$  = solubilidade do gás num líquido  
 $P_g$  = pressão parcial do soluto gasoso  
 $K_H$  = constante de Henry

Dessa forma o efeito da pressão sobre a solubilidade de um gás num líquido, ou seja, a dissolução de gases em líquidos, pode ser determinada quantitativamente.

b)  $S(g) = K_H \cdot P(g)$

No ar,  $P = 1,00 \text{ atm}$ , portanto  $P(g) \approx x(g)$

Assim,

Para  $N_2$ , temos:  $P(N_2) = 0,79 \text{ atm} = 600,4 \text{ mmHg}$

Então  $S(N_2) = K_H(N_2) \cdot P(N_2)$

$$S(N_2) = 8,42 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ mmHg}^{-1} \cdot 600,4 \text{ mmHg}$$

$$S(N_2) = 5,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Para  $O_2$ , temos:  $P(O_2) = 0,21 \text{ atm} = 159,6 \text{ mmHg}$

Então  $S(O_2) = 1,66 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ mmHg}^{-1} \cdot 159,6 \text{ mmHg}$

$$S(O_2) = 2,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Para 1 L de água ( $d = 1 \text{ g mL}^{-1}$ ):  $1000 \text{ g} = 55,6 \text{ mol}$  ( $MM_{H_2O} = 18,0 \text{ g mol}^{-1}$ )

Então, em 1 L de água temos:



$n_{\text{N}_2} = 5,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ,  $n_{\text{O}_2} = 2,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  e  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 55,6 \text{ mol}$

Portanto, a fração molar será dada por:

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n(\text{N}_2)}{n(\text{N}_2) + n(\text{O}_2) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{5,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol} + 2,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol} + 55,6 \text{ mol}} = 9,1 \times 10^{-6}$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{N}_2) + n(\text{O}_2) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{2,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol} + 5,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol} + 55,6 \text{ mol}} = 4,8 \times 10^{-6}$$

c) Os dados da tabela indicam que quanto maior a temperatura menor é a solubilidade do gás no líquido, no caso, em água.

d) Uma maior remoção de  $\text{SO}_2(\text{g})$  da atmosfera é esperada em valores de pH mais altos o que pode ser verificado pelo deslocamento dos equilíbrios abaixo representados (Le Chatelier).

#### 4ª Questão

O pentóxido de dinitrogênio sólido,  $N_2O_5$ , reage com água para formar ácido nítrico,  $HNO_3$ , líquido, conforme a equação 1:



- a) Demonstre com cálculos se a reação é espontânea a 25 °C. Considere que todas as substâncias estão em seus estados-padrão.
- b) Calcule o quociente reacional (Q) quando  $\Delta G = -2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  a 25 °C.
- c) O pentóxido de dinitrogênio sólido,  $N_2O_5$ , se decompõe em  $NO_2$  e  $O_2$ , conforme equação 2. Calcule a temperatura em que esta reação passa a ser espontânea.



- d) Considere agora a decomposição do  $N_2O_5$  no estado gasoso. A partir de que temperatura este composto se decompõe espontaneamente? Explique a diferença entre este valor de temperatura e o valor obtido no item c.

Obs. considere que  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  não variam com a temperatura.

Dados:

Composto	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$N_2O_5(s)$	-43,1	178,0
$N_2O_5(g)$	11,0	346,0
$NO_2(g)$	33,2	239,9
$H_2O(l)$	-285,8	69,9
$HNO_3(l)$	-173,2	155,6
$O_2(g)$	0	205,0

### Resolução:

$$a) \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$$\Delta H^{\circ} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{produtos}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta H^{\circ} = [2(-173,2)] - [(-43,1) + (-285,8)] \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ} = -17,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ} = \sum \Delta S^{\circ}_{\text{produtos}} - \sum \Delta S^{\circ}_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta S^{\circ} = [2(-155,6)] - [(178,0) + (69,9)] \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ} = 63,6 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ} = -17500 \text{ J mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times 63,6 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ} = -36,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\Delta G^{\circ} < 0$  – reação é espontânea

$$b) \Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

$$-2500 \text{ J mol}^{-1} = -36500 \text{ J mol}^{-1} \times 8,31 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \ln Q$$

$$\ln Q = 13,7$$

$$Q = 8,62 \times 10^5$$

$$c) \Delta S^{\circ} = \Delta H^{\circ} / T$$

$$\Delta S^{\circ} = \sum \Delta S^{\circ}_{\text{produtos}} - \sum \Delta S^{\circ}_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta S^{\circ} = [4(239,9) + 205,0] - [(178,0)] \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ} = 808,6 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{produtos}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta H^{\circ} = [4(33,2)] - [2(-43,1)] \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ} = 219,0 \text{ kJ}$$

$$T = 219000/808,6$$

$$T = 270,8\text{K}$$

$$d) \Delta S^\circ = \Delta H^\circ/T$$

$$\Delta S^\circ = \sum \Delta S^\circ_{\text{produtos}} - \sum \Delta S^\circ_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta S^\circ = [4(239,9) + 205,0] - [2(346)] \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 472,6 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_{\text{produtos}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta H^\circ = [4(33,2)] - [2(11,0)] \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = 110,8 \text{ kJ}$$

$$T = 110800/472,6$$

$$T = 234,4\text{K}$$

A temperatura é diferente porque os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  para  $\text{N}_2\text{O}_5$  variam com o estado físico.