



## P4 – PROVA DE QUÍMICA GERAL – 02/12/08

Nome:	
Nº de Matrícula: GABARITO	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:

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

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

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

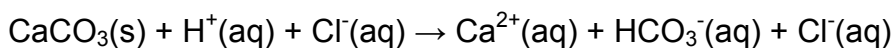
$$[A] = [A]_0 - kt$$

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

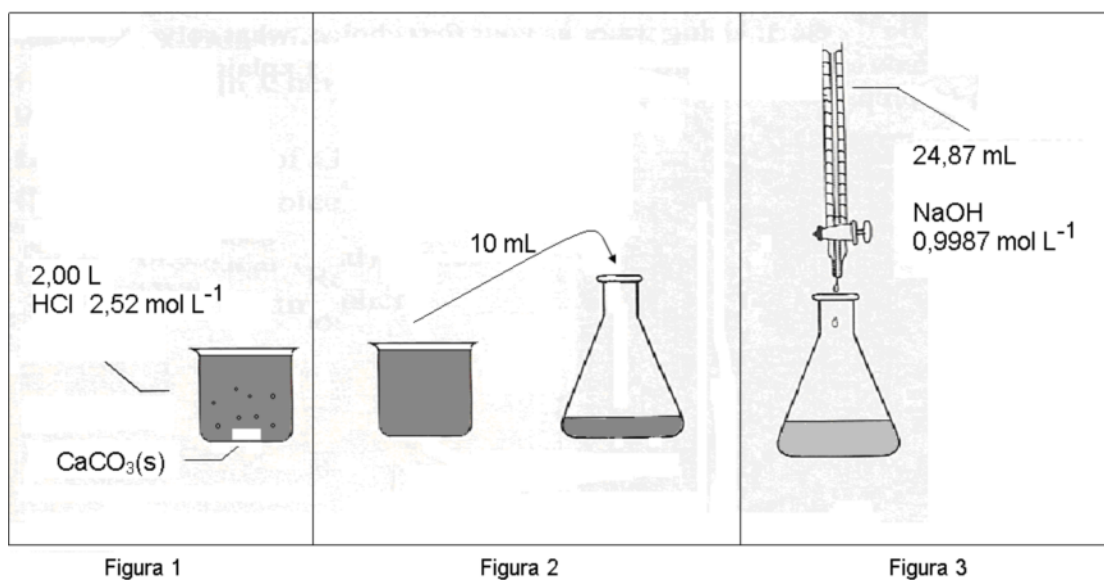
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

### 1ª Questão

A figura 1 representa uma amostra de  $\text{CaCO}_3$  sólido que reage completamente com uma quantidade em excesso (2,00 L) de  $\text{HCl}$   $2,52 \text{ mol L}^{-1}$ , através da seguinte reação:



Após a reação, um volume de 10,0 mL da solução resultante foi transferido para um frasco de vidro (figura 2) e neutralizado com 24,87 mL de  $\text{NaOH}(\text{aq})$   $0,9987 \text{ mol L}^{-1}$  (figura 3). Calcule a massa, em grama, de  $\text{CaCO}_3$  na amostra inicial. Desconsidere a contribuição do  $\text{HCO}_3^-$  na neutralização.



**Resolução:**

$$\left. \begin{array}{l} 0,9987 \text{ mol de NaOH} \text{ — } 1 \text{ L} \\ X \text{ — } 0,02487 \text{ L} \end{array} \right\} \begin{array}{l} x = 0,02484 \text{ mol} \\ \text{NaOH para neutralizar o excesso de HCl} \\ \text{em 10 mL} \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} 0,02484 \text{ mol} \text{ — } 10 \text{ mL} \\ X \text{ — } 2000 \text{ L} \end{array} \right\} x = 4,968 \text{ mol de HCl total em excesso}$$

$$\left. \begin{array}{l} 2,52 \text{ mol} \text{ — } 1 \text{ L} \\ x \text{ — } 2 \text{ L} \end{array} \right\} x = 5,04 \text{ mol de HCl colocado inicialmente}$$

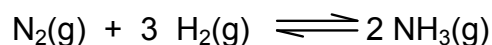
$n_{\text{HCl total}} - n_{\text{HCl sobrou em excesso}} = n_{\text{HCl consumido pelo CaCO}_3}$

$$5,04 - 4,968 = 0,072 \text{ mol}$$

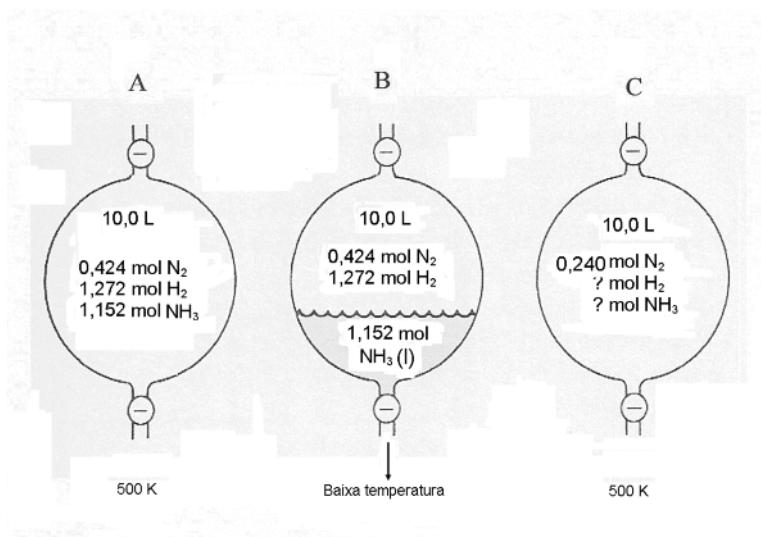
$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m(\text{g}) = n \times M = 0,072 \times 100,08 = 7,21\text{g}$$

## 2ª Questão

A reação de síntese da amônia é representada na equação abaixo:



Na figura A são indicadas as quantidades, em mol, das substâncias envolvidas na reação, em equilíbrio a 500 K. Ao esfriarmos rapidamente este sistema, ocorre a liquefação do  $\text{NH}_3(\text{g})$  para  $\text{NH}_3(\text{l})$ , como representado na figura B. Após a total remoção do  $\text{NH}_3(\text{l})$  do recipiente e aquecimento da mistura até a temperatura original (500 K), um novo equilíbrio é estabelecido (figura C).



- Calcule o valor da constante de equilíbrio,  $K_c$ , da reação a 500 K, nas condições indicadas nas figuras A e C.
- Calcule a quantidade, em massa, do  $\text{NH}_3(\text{l})$  retirada do recipiente (figura B).
- Calcule a quantidade, em mol, do  $\text{H}_2$  e do  $\text{NH}_3$  no equilíbrio, ilustrado na figura C.
- O que aconteceria com a quantidade de  $\text{NH}_3(\text{g})$  em equilíbrio no sistema ilustrado na figura C se o volume do recipiente fosse diminuído? Sabendo que a reação é exotérmica, o que aconteceria se a temperatura fosse aumentada?

### Resolução:

a) Inicialmente devemos calcular as concentrações molares de todos os componentes da reação no equilíbrio a 500 K.

$$[\text{N}_2] = \frac{0,424 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,0424 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{1,272 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,1272 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{1,152 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,1152 \text{ mol L}^{-1}$$

Para calcular  $K_c$  devemos usar a seguinte equação:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

Agora devemos substituir nesta equação os valores das concentrações molares calculados inicialmente.

$$K_c = \frac{[0,1152]^2}{[0,0424][0,1272]^3} \approx 152 \quad (\text{figura A})$$

Por dedução, incluindo os conhecimentos de equilíbrio químico e os princípios de Le Châtelier, o  $K_c$  na (figura c) deverá ser de  $\approx 152$

b) Foram retirados 1, 152 mol de  $\text{NH}_3(\text{l})$  que correspondem a uma massa de:

(MM do  $\text{NH}_3 = 17,0$ )

$$\text{Massa} = n^\circ \text{ de mol} \times \text{massa molar}$$

$$\text{Massa} = 1, 152 \times 17,0 = 19,6 \text{ g}$$

c) Com a retirada do  $\text{NH}_3(\text{l})$  a reação tenderá ir para a direita ( $Q_c < K_c$ ):

Início	0,424	1,272	0
Varição	-x	-3x	+ 2x
Novo equilíbrio	0,240	1,272 – 3x	2x

Podemos agora calcular o valor de x:

$$0,424 - x = 0,240$$

$$-x = -0,424 + 0,240$$

$$-x = -0,184$$

$$x = 0,184$$

Assim podemos calcular o nº de mol e a concentração molar dos componentes da reação no novo equilíbrio na figura C.

$$n_{\text{N}_2} = 0,240; \quad n_{\text{H}_2} = 1,272 - 3(0,184) = 0,720 \quad ; \quad n_{\text{H}_3} = 2 \times 0,184 = 0,368$$

Vamos agora comprovar que o valor de  $K_c$  continua sendo o mesmo da figura C.

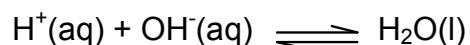
$$K_c = \frac{[0,0368]^2}{[0,0720]^3 [0,0240]} \approx 151$$

d) Segundo “Le Châtelier”: A temperatura constante, a redução do volume ocupado por mistura gasosa em equilíbrio provoca deslocamento do equilíbrio no sentido em que há redução do número de moles do gás; logo a quantidade de  $\text{NH}_3$  em equilíbrio na figura C é aumentada.

Também segundo “Le Châtelier”: nas reações exotérmicas a elevação da temperatura provoca a diminuição do  $K_c$ ; logo a quantidade de  $\text{NH}_3(\text{g})$  em equilíbrio na figura C é diminuída.

### 3ª Questão

A reação de neutralização de um ácido forte com uma base forte pode ser representada da seguinte maneira:



Em um laboratório de química, a 25 °C, foi realizada uma reação de neutralização misturando-se 25,00 mL de uma solução de um ácido forte,  $\text{HNO}_3(\text{aq})$ , com pH 2,00, com outra solução de mesmo volume de uma base forte,  $\text{KOH}(\text{aq})$ , pH 12,00.

- Qual é o pH da solução final, após a reação. Justifique.
- Calcule o valor da variação de entalpia de neutralização,  $\Delta H_{\text{neutralização}}$ , para esta reação nas condições do problema, e diga se haverá aquecimento ou resfriamento da solução.
- Nessas condições, a reação é espontânea? Justifique com cálculos.
- Calcule o valor da constante de equilíbrio da auto-ionização da água,  $K_w$ , a 25°C.



Dados:

Tabela: Parâmetros termodinâmicos, a 25 °C, 1 atm e 1 mol L<sup>-1</sup>

	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
H <sup>+</sup> (aq)	0	0	0
OH <sup>-</sup> (aq)	-229,99	-10,75	-157,29
H <sub>2</sub> O (l)	-285,80	69,92	-237,20

### Resolução:

a) Solução ácida,  $\text{pH} = 2$ ,  $[\text{H}^+] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Solução básica,  $\text{pH} = 12$ ,  $\text{pOH} = 2$ ,  $[\text{OH}^-] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ , ocorre neutralização completa,  $\text{pH final} = 7$

b)  $\Delta H^\circ = -55,81 \text{ kJ mol}^{-1}$

Na reação, foram envolvidos 25 mL de solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}^+$  (0,00025 mol) e a mesma quantidade de mols de  $\text{OH}^-$ , formando 0,00025 mol de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Assim, o  $\Delta H$  da reação, nessas condições, é -13,95 J.

A reação é exotérmica, libera calor, a solução se aquece.

c)  $\Delta G^\circ$  pode ser calculado através de:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \text{ ou } \Delta G^\circ = \Delta G_{\text{produtos}} - \Delta G_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta G^\circ = -79,91 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\times 0,00025 = -0,02 \text{ kJ.}$$

$\Delta G < 0$ , reação espontânea.

d) A reação de auto-ionização da água é a reação contrária da neutralização, então o  $\Delta G^\circ = 79,91 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\text{Para uma reação química: } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\text{No equilíbrio, } \Delta G = 0 \text{ e } \Delta G^\circ = -RT \ln K$$

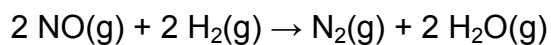
$$\ln K = -32,25$$

$$K = 9,83 \times 10^{-15}$$



#### 4ª Questão

O gás nitrogênio, N<sub>2</sub>, pode ser obtido a partir da reação abaixo:



A tabela abaixo mostra o efeito das pressões iniciais, P, dos reagentes sobre a velocidade inicial da reação, v. Com base nessas informações responda o que se pede:

P <sub>NO</sub> inicial (mmHg)	P <sub>H<sub>2</sub></sub> inicial (mmHg)	v (mmHg s <sup>-1</sup> )
400	289	0,800
400	147	0,395
300	400	0,515
152	400	0,125

- Qual é a ordem da reação em relação ao H<sub>2</sub>? Mostre com cálculos. Esboce um gráfico de velocidade versus pressão de H<sub>2</sub>.
- Qual é a ordem da reação em relação ao NO? Mostre com cálculos. Esboce um gráfico de velocidade versus pressão de NO.
- Qual é a ordem global da reação?
- Escreva a lei de velocidade para esta reação.

## Resolução

$$v = k [\text{NO}]^x [\text{H}_2]^y$$

Para saber a influência de um componente fixamos a concentração do outro,

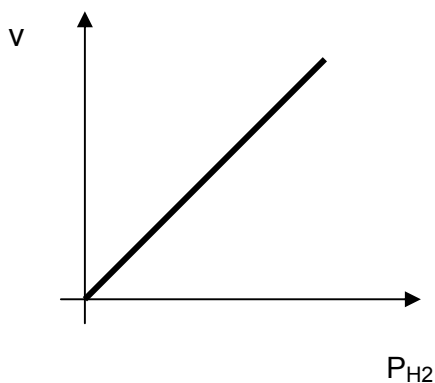
logo  $v = k_1 [\text{H}_2]^y$  onde  $k_1 = k [\text{NO}]^x$  ou  $v = k_2 [\text{NO}]^x$  onde  $k_2 = k [\text{H}_2]^y$

Como  $[\dots] = n/V$  e é diretamente proporcional à P, podemos utilizar os valores de P da tabela, para ver a razão entre 2 situações

a)  $v = k_1 [\text{H}_2]^y$

Fixando  $P_{\text{NO}} = 400 \text{ mmHg}$        $0,800 = k_1 \cdot 289y = v = 0,395 = k_1 \cdot 147y$

Logo  $0,800 = k_1 \cdot 289y = 2,02 = 1,96 y$        $y = 1$     ordem 1 em relação ao  $\text{H}_2$   
 $0,395 \quad k_1 \cdot 147y$

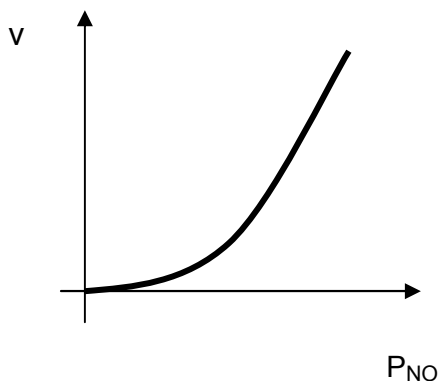


$v = k_1 [\text{H}_2] = k_1' P_{\text{H}_2}$   
equação de uma  
ascendente reta  
passando pela origem

b)  $v = k_2 [\text{NO}]^x$

Fixando  $P_{\text{H}_2} = 400 \text{ mmHg}$        $0,515 = k_2 \cdot 300x = v = 0,125 = k_2 \cdot 152x$

Logo  $0,515 = k_2 \cdot 300x = 4,12 = 1,97 x$        $x = 2$     ordem 2 em relação ao NO  
 $0,125 \quad k_2 \cdot 152x$



$v = k_2 [\text{NO}]^2 = k_1' P_{\text{NO}}^2$   
equação de uma  
curva ascendente  
passando pela origem

c) ordem global =  $x + y = 3$

d)  $v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^1$