



## P4 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 28/11/09

<b>Nome: GABARITO</b>	
<b>Nº de Matrícula:</b>	<b>Turma:</b>
<b>Assinatura:</b>	

Questão	Valor	Grau	Revisão
1ª	2,5		
2ª	2,5		
3ª	2,5		
4ª	2,5		
<b>Total</b>	<b>10,0</b>		

### Dados gerais:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

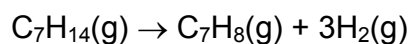
$$T (\text{K}) = T (^\circ\text{C}) + 273$$

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

$$PV = nRT$$

### 1ª Questão

Uma das reações envolvidas na melhoria de índice de octanagem dos combustíveis é indicada abaixo:



Sabendo que a reação tem constante de velocidade igual a  $1,50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , a 298 K, e considerando rendimento percentual igual a 100%, calcule o que se pede levando em consideração que a reação ocorre em um reator de 10,0 L com quantidade inicial de  $\text{C}_7\text{H}_{14}(\text{g})$  igual a 20,0 mol. Considere o comportamento ideal dos gases.

- Calcule a massa de hidrogênio formado ao final da reação.
- Calcule a pressão total no reator ao final da reação.
- Calcule o tempo necessário para que a pressão parcial do reagente diminua em 80% do valor inicial.
- Calcule a pressão total no reator em 100 s de reação.

### Resolução:

a) Ao final da reação teria-se 60 mol de H<sub>2</sub>, pois a estequiometria indica 3 mol de H<sub>2</sub> para cada C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> reagidos. Em massa seriam 120 g.

b) Considerando a reação completa, seriam 80 mol de gás ao final da reação (60 de H<sub>2</sub> e 20 de C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>). A 298 K e em um reator de 10 L, teria-se:  $P = nRT/V = 80 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} / 10 \text{ L} = 195,5 \text{ atm}$ .

c) A diminuição de 80% do gás reagente ( $0,8 \times 2,0 = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$ ) indica a redução de 1,6 mol L<sup>-1</sup> de C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> e a redução de 80% na pressão parcial do mesmo. Como a reação é de primeira ordem, tem-se:

$$\ln (0,4 \text{ mol L}^{-1} / 2,0 \text{ mol L}^{-1}) = - 1,5 \times 10^{-3} \times t$$

$$-1,6 = -1,5 \times 10^{-3} \times t$$

$$t = 1066 \text{ s} = 17,6 \text{ min}$$

d) Após 100 s de reação teria-se:

$$\ln ([C_7H_{14}]_{100} / 2,0 \text{ mol L}^{-1}) = - 1,5 \times 10^{-3} \times 100$$

$$\ln ([C_7H_{14}]_{100} / 2,0 \text{ mol L}^{-1}) = -1,5 \times 10^{-1}$$

$$[C_7H_{14}]_{100} = 2,0 \times \exp(-1,5 \times 10^{-1})$$

$$[C_7H_{14}]_{100} = 1,7 \text{ mol L}^{-1}$$

Isso indica que sobrou 1,7 mol L<sup>-1</sup> de C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> e que 0,3 mol L<sup>-1</sup> de C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> se transformou em 0,3 mol L<sup>-1</sup> de C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> e 0,9 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>. Assim, a concentração total de gás no reator é 2,9 mol L<sup>-1</sup>, ou seja, 29 mol de gás no reator. Isso produziria 70,9 atm de pressão ( $P = 29 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} / 10 \text{ L} = 70,9 \text{ atm}$ ).

## 2ª Questão

Iodeto de hidrogênio (HI) se decompõe em H<sub>2</sub> e I<sub>2</sub> na fase gasosa com uma cinética de segunda ordem (reação abaixo):



Considerando o comportamento ideal dos gases e os dados a seguir, que foram obtidos para esta reação a 580 K, faça o que se pede:

t (s)	Pressão de HI (atm)
0	0,4756
1000	0,0533
2000	0,0290
3000	0,0195
4000	0,0147

- Calcule o valor da constante de velocidade indicando a sua unidade.
- Calcule o tempo de meia vida, em segundos.
- Explique se esta reação é favorecida termodinâmica e cineticamente pelo aumento de temperatura. Considere que a entalpia e a entropia não variam significativamente com a temperatura.
- Esboce o gráfico de energia versus caminho de reação indicando os parâmetros  $\Delta H$  e  $E_a$ .

Dados de entalpia padrão de formação a 25 °C:

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

$$\Delta H_f^0 (\text{HI}(\text{g})) = 25,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Resolução:

a) Pela cinética de segunda ordem, tem-se que:  $1/[HI] = 1/[HI]_0 + kt$

Utilizando a lei dos gases ideais, tem-se que:  $P/RT = n/v = [HI]$

Portanto:

$$1/P = 1/P_0 + (k/RT)t$$

A equação da reta de  $1/P$  versus tempo produz um coeficiente angular de  $k/RT$ , então:

$$k = 0,082 \cdot 580 \cdot (67,83 - 2,10) / (4000 - 0) = 0,78 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

b) O tempo de meia vida é o tempo no qual a  $P$  cai pela metade:  $P = P_0/2$

Utilizando  $1/P = 1/P_0 + (k/RT)t$ , tem-se que:  $2/P_0 = 1/P_0 + (k/RT)t_{1/2}$

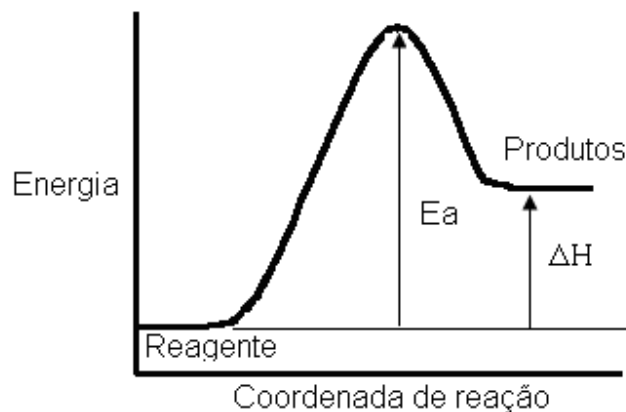
$$\text{Portanto: } t_{1/2} = RT/P_0k = 0,082 \cdot 580 / 0,4756 \cdot 0,78 = 128,2 \text{ s}$$

$$\text{c) } \Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(\text{H}_2(\text{g})) + \Delta H_f^0(\text{I}_2(\text{g})) - 2\Delta H_f^0(\text{HI}(\text{g})) = 0,00 + 62,4 - 2 \cdot 25,9 = +10,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Portanto, a reação é endotérmica. Isto faz com que a reação seja favorecida termodinamicamente com o aumento de temperatura.

Pela Teoria do Estado de Transição (ou Complexo Ativado), o aumento da temperatura favorece que os reagentes possam transpor a barreira de energia ( $E_a$ ).

d)



### 3ª Questão

A síntese da amônia, representada abaixo, é considerada por muitas pessoas como a maior descoberta do século XX. Essa descoberta feita por Fritz Haber possibilitou o desenvolvimento de fertilizantes e, conseqüentemente, o aumento da produção de alimentos para a população mundial.



Entretanto, embora esse processo seja espontâneo a 25 °C, a velocidade de reação é muito baixa, inviabilizando a produção de amônia em escala industrial.

Comente o efeito dos parâmetros citados abaixo na velocidade e no rendimento de produção de amônia. Justifique cada resposta.

- a) Temperatura
- b) Pressão total no reator por variação de volume
- c) Catalisador

### **Resolução:**

A partir dessas informações e conhecendo o Princípio de Le Chatelier, podemos prever as condições que favorecem a produção de  $\text{NH}_3$ :

#### **a) baixas temperaturas**

Como a reação é exotérmica, a diminuição da temperatura provoca um deslocamento de equilíbrio para a direita favorecendo a produção de amônia.

Entretanto, baixas temperaturas não favorecem a velocidade da reação.

#### **b) altas pressões**

O aumento de pressão provoca contração de volume, o que desloca o equilíbrio para o lado direito, ou seja, favorecendo a produção de amônia.

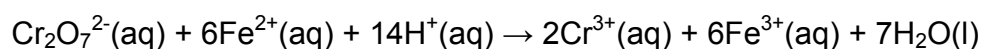
O aumento de pressão também favorece a velocidade da reação

#### **c) catalisador**

Embora o catalisador não desloque o equilíbrio, ele aumenta a velocidade das reações, permitindo que o equilíbrio seja alcançado mais rapidamente.

#### 4ª Questão

Considere uma célula eletroquímica, a 25°C, constituída por um eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) e uma semi-célula contendo um eletrodo inerte de platina em 120,0 mL de uma solução de  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  0,100 mol L<sup>-1</sup>. Na semi-célula que contém  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  é adicionada solução de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$  0,120 mol L<sup>-1</sup> sendo o pH da solução mantido constante e igual a 2,00. A reação entre o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  é dada pela seguinte reação:

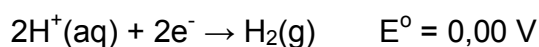
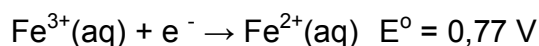
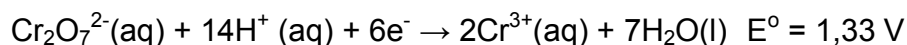


a) Calcule o volume necessário da solução de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$  0,120 mol L<sup>-1</sup> para reagir completamente com os 120,0 mL da solução de  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  0,100 mol L<sup>-1</sup>.

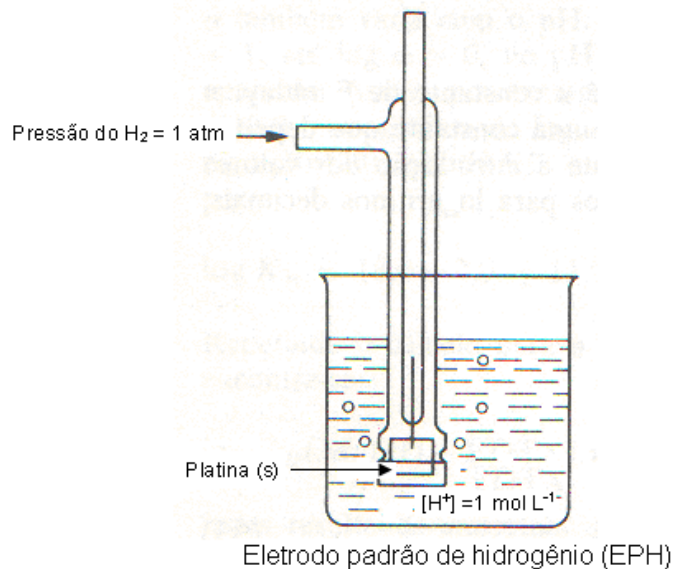
b) Considerando outra situação, calcule o potencial da célula,  $\Delta E$ , formada entre as semi-células de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  e o EPH, após a adição de 10,0 mL da solução de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ . Nessas condições o  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$  é totalmente consumido, oxidando  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  a  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ , conforme a reação acima. A presença do  $\text{Cr}^{3+}$  formado não altera o valor do  $\Delta E$  da célula.

c) Considere outra situação, na qual foram adicionados 20,0 mL da solução de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$  a 120 mL da solução de  $\text{Fe}^{2+}$ . Nessas condições todo o  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  é oxidado a  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  e o excesso de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$  fica em equilíbrio com o  $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ . Calcule o  $\Delta E$  entre a semi-célula de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  e o EPH. A presença de  $\text{Fe}^{3+}$  formado não altera o valor do  $\Delta E$  da célula.

Dados: Potenciais padrão de redução a 25 °C.



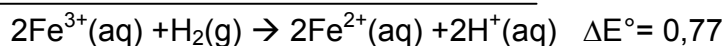
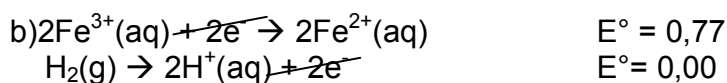




### Resolução:

a)

$$120 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ Fe}^{2+}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol de Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{6 \text{ mol de Fe}^{2+}} \times \frac{1 \text{ L}}{0,120 \text{ mol de Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0,0167 \text{ L} = 16,67 \text{ mL}$$



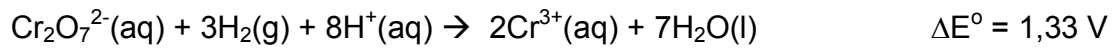
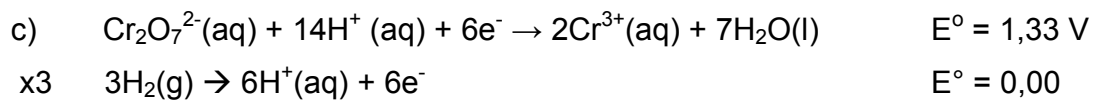
$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log Q \quad (\text{a } 25^\circ \text{C})$$

$$\Delta E = 0,77 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot P_{\text{H}_2}}$$

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$	$+ 6\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq})$	$\rightarrow$	$2\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	$+ 6\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Início	$10 \text{ mL} \times \frac{0,120 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}}$	$120 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}}$			
	=0,0012 mols	=0,012		0	0
Variação	-0,0012 mols	-0,0072		+0,0024	+0,0072
Final	0	0,0048		0,0024	0,0072

$$\Delta E = 0,77 - \frac{0,059}{2} \log \frac{\left[ \frac{0,0048}{0,13} \right]^2 [1]^2}{\left[ \frac{0,0072}{0,13} \right]^2 1}$$

$$\Delta E = 0,77 - \frac{0,059}{2} \log 0,443 = 0,77 + 0,01 = 0,78 \text{ V}$$



$$\Delta E = 1,33 - \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}_2]^3[\text{H}^+]^8}$$

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$	+ $6\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq})$	$\rightarrow$	$2\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	+ $6\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Início	$20 \text{ mL} \times \frac{0,120 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}}$				
	=0,0024 mols	=0,012		0	0
Variação	-0,0020 mols	-0,012		+0,004	+0,012
Final	0,0004	0		0,004	0,012

$$\Delta E = 1,33 - \frac{0,059}{6} \log \frac{\left[ \frac{0,004}{0,14} \right]^2}{\left[ \frac{0,0004}{0,14} \right] (1^3)(1^8)}$$

$$\Delta E = 1,33 + 0,005 = 1,335 \text{ V}$$