



## P2 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 12/05/12

<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:

$$T \text{ (K)} = T \text{ (}^\circ\text{C)} + 273,15$$

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

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,01 \times 10^{-14} \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$PV = nRT$$

$$q = mc\Delta T$$

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

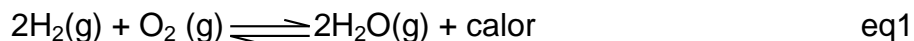
$$\Delta U = q + w$$

$$1 \text{ atm L} = 101,325 \text{ J}$$

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

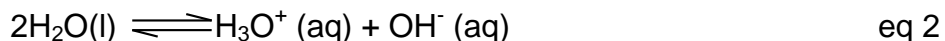
### 1ª Questão

a) A reação de formação da água,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , está representada pela equação 1.



Em um reator de 500 mL, adicionou-se 0,15 mol de  $\text{H}_2$  e 0,70 mol de  $\text{O}_2$ . Ao atingir o equilíbrio, à 25 °C, houve consumo de 50% de  $\text{H}_2$ . Calcule as concentrações, em  $\text{mol L}^{-1}$ , no equilíbrio de cada um dos componentes dessa mistura.

b) A água sofre autoionização, representada pela equação 2.



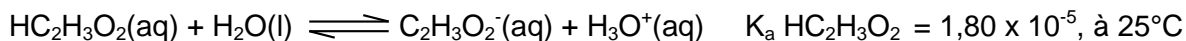
Calcule a razão entre a quantidade de água não dissociada, em mol, por quantidade de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , em mol, no equilíbrio, à 25 °C, sabendo que, na água pura, a concentração hidrogeniônica,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , é exatamente igual à concentração de íons hidroxila,  $\text{OH}^-$ , sendo que o meio é neutro.

Grau de ionização da água pura =  $1,80 \times 10^{-7} \%$ , à 25 °C.

$$d_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \text{ g mL}^{-1}$$

$$\text{MM}_{\text{H}_2\text{O}} = 18,0 \text{ g mol}^{-1}$$

c) Calcule o pH de uma solução de ácido acético,  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , no equilíbrio, preparada pela adição de 0,30 mol do ácido acético em água, formando 1,00 L de solução.



d) Explique o que acontece com o equilíbrio indicado no item “c”, quando certa quantidade de ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ , ácido forte, for adicionado à solução.

### Resolução:

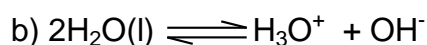
a)

$$C_{iH_2} = \frac{0,15 \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 0,30 \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_{iO_2} = \frac{0,70 \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 1,4 \text{ mol L}^{-1}$$

	$2H_2$	+	$O_2$	=	$2H_2O$
Inicial	0,30		1,4		0
Mudança	-2 x		-x = 0,075		+ 2x = 2 x 0,075
Equilíbrio	$0,15 \text{ mol L}^{-1}$		$1,3 \text{ mol L}^{-1}$		$0,15 \text{ mol L}^{-1}$

$$2x = 0,15 \quad x = 0,15/2 = 0,075$$



$$pH = 7,00$$

100 mol de moléculas  $H_2O$  —  $1,80 \times 10^{-7}$  mol íons de  $H_3O^+$

$x = 556 \times 10^6$  mol de moléculas de  $H_2O$  ← 1,00 mol  $H_3O^+$

Ou

$$d = \frac{m}{V} \quad n = \frac{m}{MM} \quad d = \frac{MM \times n}{V} \rightarrow C = \frac{n}{V} = \frac{d}{MM} = \frac{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ g L}^{-1}}{18,0 \text{ g mol}^{-1}} = 55,6 \text{ mol L}^{-1}$$

$$C \frac{n}{V} = 55,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ — } 1,00 \times 10^{-7} \text{ mol íon}$$

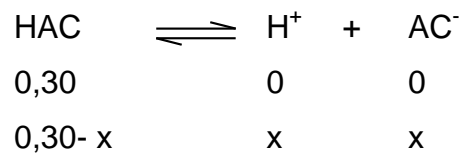
$$x = 556 \times 10^6 \text{ mol}_{H_2O} \text{ — } 1,00 \text{ mol íon}$$

Ou

100 mol de moléculas  $H_2O$  —  $1,80 \cdot 10^{-7}$  mol íos  $H_3O^+$

$55,6 \text{ mol}_{H_2O}$  ←  $1,00 \text{ mol}_{H_2O}$

c)



$$K_a = 1,80 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,30 - x}$$

$$X^2 + 1,80 \cdot 10^{-5} x - 5,4 \cdot 10^{-5} = 0$$

Resolvendo equação do 2º grau

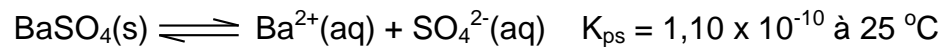
$$x = -\frac{1,80 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(1,80 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \times 5,4 \cdot 10^{-6}}}{2}$$

$$X = 2,4 \times 10^{-3} \quad \text{pH} = 2,6$$

d) O HCl se ioniza em  $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$ . Pelo efeito do íon comum (Princípio de Le Chatelier), o íon comum  $\text{H}^+$  faz com que o equilíbrio se desloque no sentido dos reagentes, para esquerda.

## 2ª Questão

O sulfato de bário,  $\text{BaSO}_4$ , é um sal pouco solúvel em água, sendo usado como contraste em alguns tipos de exames clínicos.



- Calcule a solubilidade do  $\text{BaSO}_4$ , em  $\text{mol L}^{-1}$ , em água pura a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Se a solubilização do  $\text{BaSO}_4$  em água é um processo endotérmico, explique o que acontece com a solubilidade do sal e com o valor da constante de equilíbrio,  $K_{\text{ps}}$ , quando a temperatura é elevada para  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Calcule a solubilidade do  $\text{BaSO}_4$  em uma solução de ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , com pH 2,00. Considere que, nessa solução, o ácido foi totalmente ionizado, liberando dois íons  $\text{H}^+$  e um íon  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### Resolução:

a) O equilíbrio em questão é heterogêneo e somente as espécies na fase aquosa estão explicitamente representadas na equação da constante K.

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

Avaliando as concentrações das espécies nos momentos inicial (o da adição de  $\text{BaSO}_4$ ) e final (o estabelecimento do equilíbrio), tem-se:

	$[\text{BaSO}_4]$	$[\text{Ba}^{2+}]$	$[\text{SO}_4^{2-}]$
Início:	constante	0 mol L <sup>-1</sup>	0 mol L <sup>-1</sup>
Equilíbrio:	constante	x mol L <sup>-1</sup>	x mol L <sup>-1</sup>

Onde x é o valor da solubilidade do sal em mol L<sup>-1</sup>.

Assim:

$$K_{ps} = x \cdot x = x^2$$

$$x = (K_{ps})^{1/2} = (1,10 \times 10^{-10})^{1/2} = 1,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

b) De acordo com o Princípio de Le Chatelier, o aumento da temperatura do sistema (adição de calor ao sistema) deve ter como resposta a tentativa de contrapor essa adição de calor, absorvendo-o e com isso deslocando a reação para a direção endotérmica (a da solubilização do sal). Assim a solubilidade (x) aumenta e o valor do  $K_{ps}$  também.

c) Na solução com pH 2,00, a concentração de íons  $\text{H}^+$  será  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Como nessa solução, a cada 2 mol de  $\text{H}^+$  tem como contra-íons 1 mol de  $\text{SO}_4^{2-}$ , a concentração de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  em solução é  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

O íon  $\text{SO}_4^{2-}$  da ionização do ácido é comum ao equilíbrio de solubilidade e provocará a diminuição da solubilidade x do sal. Assim, a contribuição do sal para a concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  na solução será bem menor que o valor ( $1,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) calculado na

solução aquosa na ausência de ácido sulfúrico. Assim, pode-se resolver esse problema por aproximação:

	[BaSO <sub>4</sub> ]	[Ba <sup>2+</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
Início:	constante	0 mol L <sup>-1</sup>	5,00 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup>
Equilíbrio:	constante	x mol L <sup>-1</sup>	5,00 x 10 <sup>-3</sup> + x mol L <sup>-1</sup>

Onde:  $(5,00 \times 10^{-3} + x) \text{ mol L}^{-1} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Assim:

$$K_{ps} = 5,00 \times 10^{-3} x$$

$$x = 1,10 \times 10^{-10} / 5,00 \times 10^{-3} = 2,20 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

Alternativamente, pode-se resolver resolvendo a equação de segundo grau gerada na equação do equilíbrio:

$$K_{ps} = x \cdot (5,00 \times 10^{-3} + x)$$

$$1,10 \times 10^{-10} = 5,00 \times 10^{-3} x + x^2 \text{ ou } x^2 + 5,00 \times 10^{-3} x - 1,10 \times 10^{-10} = 0$$

Onde a solução será:

$$x = \{-5,00 \times 10^{-3} \pm [(5,00 \times 10^{-3})^2 - 4 \cdot 1 \cdot 1,10 \times 10^{-10}]^{1/2}\} / 2$$

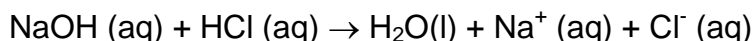
$$x = \{-5,00 \times 10^{-3} \pm [(5,00 \times 10^{-3})^2 - 4 \cdot 1 \cdot 1,10 \times 10^{-10}]^{1/2}\} / 2$$

$$x = -5,00 \times 10^{-3} \pm (2,50 \times 10^{-5} + 4,40 \times 10^{-10})^{1/2} / 2$$

$$x = 4,40 \times 10^{-8} / 2 = 2,20 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

### 3ª Questão

A reação de neutralização entre hidróxido de sódio, NaOH, e ácido clorídrico, HCl, pode ser representada conforme a equação abaixo:



a) Calcule o calor envolvido, em kJ, quando 25,0 g de NaOH reagem com excesso de HCl para formar água, à 25 °C, à pressão constante.

b) Desenhe o diagrama da variação de energia em função do caminho para a reação acima, indicando a variação de entalpia.

c) Foram colocados 50,0 mL de NaOH 0,500 mol L<sup>-1</sup> em um calorímetro à 25,00 °C e à pressão constante. Em seguida, foram cuidadosamente adicionados 25,0 mL de HCl 0,500 mol L<sup>-1</sup> e a temperatura, ao final da reação, foi de 27,21 °C. Calcule o calor, q, em kJ, envolvido na reação. Calcule a variação de entalpia da reação, ΔH, em kJ mol<sup>-1</sup>. Assuma que o volume total é a soma dos volumes de cada solução, que a solução final tem a mesma densidade e calor específico da água pura e que a troca de calor no processo ocorre apenas com a água.

#### Dados:

MM NaOH = 40,00 g mol<sup>-1</sup>

MM HCl = 36,46 g mol<sup>-1</sup>

Densidade da água pura = 1,00 g mL<sup>-1</sup>

Calor específico da água pura = 4,184 J °C<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>

Substância	ΔH <sub>f</sub> <sup>o</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )
NaOH (aq)	- 470,11
HCl (aq)	- 167,16
H <sub>2</sub> O (l)	-285,83
Na <sup>+</sup> (aq)	- 240,12
Cl <sup>-</sup> (aq)	- 167,16



### Resolução:

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

$$\Delta H^\circ = [(-285,83) + (-167,16) + (-240,12)] - [(-470,11) + (-167,16)]$$

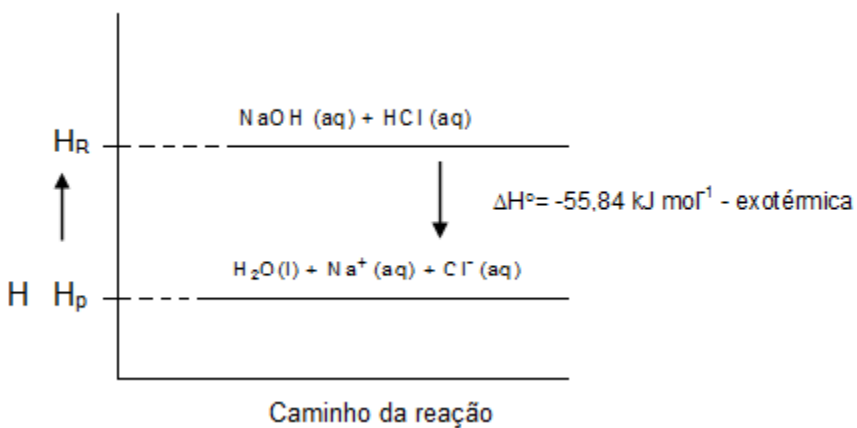
$$\Delta H^\circ = -55,84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$-55,84 \text{ kJ} \text{ — } 1 \text{ mol — } 40,00 \text{ g NaOH}$$

$$x \quad 0,625 \quad 25,0 \text{ g NaOH}$$

$$x = -34,9 \text{ kJ}$$

b)



c)  $q = mc\Delta T$

$$q_{\text{sis}} = -q_{\text{viz}}$$

$$q_{\text{vis}} = 75,0 \times 4,184 \times (27,21 - 25,00)$$

$$q_{\text{sis}} = 694 \text{ J} = 0,694 \text{ kJ}$$

$$q_{\text{sis}} = -0,694 \text{ kJ}$$

$$0,500 \text{ mol NaOH} \text{ — } 1000 \text{ mL}$$

$$x \text{ — } 50,0 \text{ mL}$$

$$x = 0,0250 \text{ mol NaOH}$$

$$0,500 \text{ mol HCl} \text{ — } 1000 \text{ mL}$$

$$x \text{ — } 25,0 \text{ mL}$$

$$x = 0,0125 \text{ mol HCl}$$

HCl agente limitante

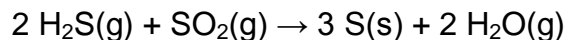
0,0125 mol HCl ——— - 0,694 kJ

1 mol ——— x

X = -55,5 kJ mol<sup>-1</sup>

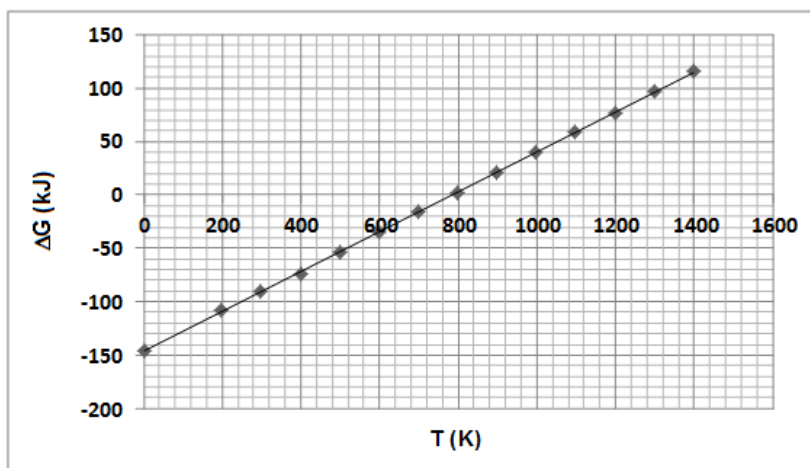
#### 4ª Questão

O dióxido de enxofre,  $\text{SO}_2$ , é um dos principais causadores da chuva ácida e, portanto, a sua emissão pela queima de carvão é indesejada. O  $\text{SO}_2$  pode ser transformado em enxofre elementar, que é menos nocivo ao ambiente, por meio da seguinte reação:



O gráfico abaixo representa a relação da variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , com a temperatura,  $T$ , em Kelvin.

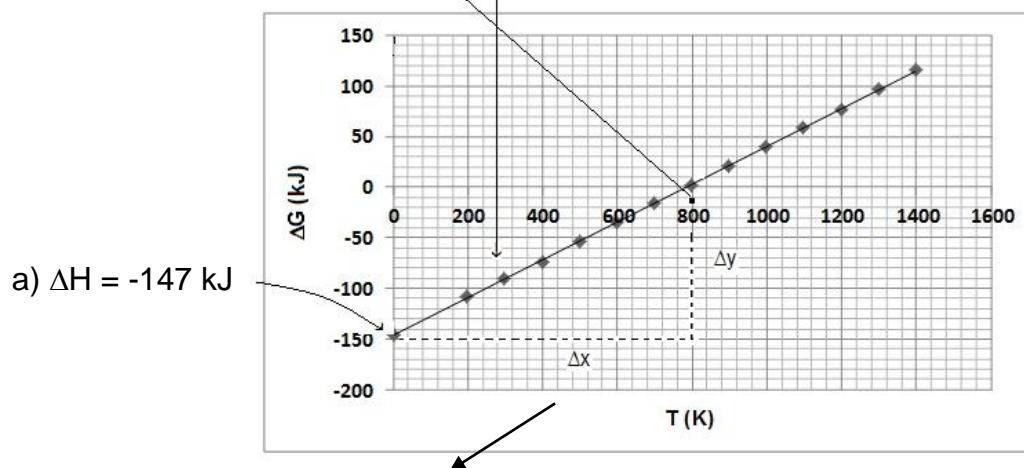
- Encontre, no gráfico, o valor da variação de entalpia,  $\Delta H$ , e indique a sua unidade.
- Diga o que ocorre com a entropia, calcule o valor da variação de entropia,  $\Delta S$ , e indique a sua unidade.
- Encontre, no gráfico, o valor da variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , em kJ, à  $25^\circ\text{C}$  e interprete o resultado obtido em relação à espontaneidade da reação nessa temperatura.
- Indique a temperatura a partir da qual a reação deixa de ser espontânea.
- Explique porque esta reação não é espontânea, em altas temperaturas, baseado no valor do calor de reação à pressão constante.
- Calcule o valor da variação da energia interna,  $\Delta U$ , em kJ, quando 2 mol de  $\text{H}_2\text{S}$  reage completamente com 1 mol de  $\text{SO}_2$  à  $25,0^\circ\text{C}$  e 1,00 atm.



### Resolução:

d) Em temperaturas maiores que 800 K a reação deixa de ser espontânea, observe que o  $\Delta G$  passa a ser positivo.

c)  $\Delta G = -90$  kJ; à 25 °C a reação ainda é espontânea porque o valor de  $\Delta G$  é negativo.



$$b) -\Delta S = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{0 - (-147)}{800 - 0} = 0,184 \text{ kJ K}^{-1} \quad \Delta S = -0,184 \text{ kJ K}^{-1}$$

Ou

b) observamos pela reação que  $\Delta S < 0$  e usando a equação  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  calculamos

o valor de  $\Delta S$  como:  $\Delta S = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{-147}{800} = -0,184 \text{ kJ K}^{-1}$

e) Sabendo pelo gráfico que o  $\Delta H$  é negativo (processo exotérmico) e pela reação que o  $\Delta S$  também é negativo; e observando a equação de Gibbs-Helmholtz,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ; o termo “ $-T\Delta S$ ” será bastante positivo e superará o valor negativo do  $\Delta H$ , ficando assim o  $\Delta G$  mais positivo e a reação será não espontânea.

f)  $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$  ou  $\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$

Como:  $\Delta H = -147$  kJ

$$\Delta n = 2 - 3 = -1$$

$$R = 8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$\Delta U = -147 - (-1 \times 8,314 \times 10^{-3} \times 298)$$

$$\Delta U = -147 + 2,48 = -144 \text{ kJ}$$