



P4 - PROVA DE QUÍMICA GERAL 30/06/12

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		

Constantes e equações:

$$273,15 \text{ K} = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$R = 0,0821 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

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

$$\ln Q = 2,303 \log Q$$

$$PV = nRT$$

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

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

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

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

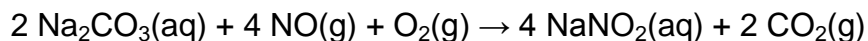
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

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

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

1ª Questão

O nitrito de sódio, NaNO_2 , é usado na fabricação de corantes. Ele pode ser produzido pela passagem dos gases monóxido de nitrogênio, NO , e oxigênio, O_2 , em uma solução aquosa de carbonato de sódio, Na_2CO_3 . O dióxido de carbono, CO_2 , é o outro produto da reação.



Ao usarmos, nesta reação, 225 mL de Na_2CO_3 $1,50 \text{ mol L}^{-1}$, 22,1 g de NO e 0,200 mol de O_2 , faça o que se pede:

- Mostre através de cálculos e diga qual é o reagente limitante da reação.
- Determine o rendimento teórico, em gramas, na produção de NaNO_2 .
- Calcule o rendimento percentual da reação, sabendo que foram obtidos 44,3 g. de NaNO_2 .

Dados:

Massa molar do $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 105,99 \text{ g mol}^{-1}$

Massa molar do $\text{NO} = 30,01 \text{ g mol}^{-1}$

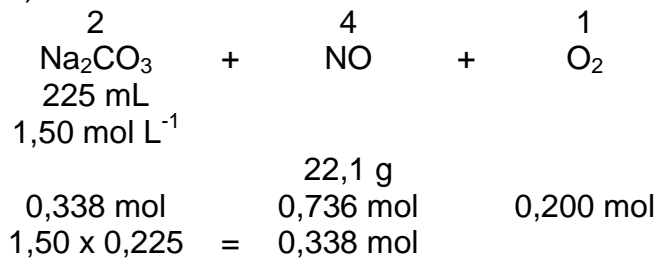
Massa molar do $\text{NaNO}_2 = 68,99 \text{ g mol}^{-1}$

Massa molar do $\text{O}_2 = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$

Resolução:

Resolução:

a)

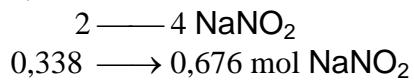


$$\frac{22,1 \text{ g}}{30,01} \text{NO} = 0,736$$

$$\begin{array}{l} 2 \text{ — } 4 \\ 0,338 \text{ — } \rightarrow 0,676 \text{ mol NO} \end{array}$$

Na₂CO₃ é o limitante

b)



$$0,676 \text{ mol NaNO}_2 \times \text{MM} (68,99) = \mathbf{46,6 \text{ g}}$$

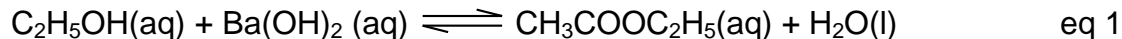
c)

$$\frac{44,3 \text{ g}}{46,6} \times 100 = \mathbf{95,1\%}$$

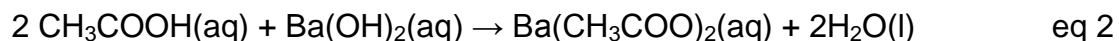
2ª Questão

Estudos de equilíbrio químico envolvendo a reação de etanol, C_2H_5OH , com o ácido acético, CH_3COOH , para a produção de acetato de etila, $CH_3COOC_2H_5$ e água, datam de 1862.

Esta reação, representada pela equação 1, foi realizada recentemente em laboratório, a uma temperatura fixa, utilizando-se inicialmente 1,000 mol de CH_3COOH e 1,200 mol de C_2H_5OH , em um volume de 2,000 L até que o equilíbrio fosse atingido. Considere que a dissociação do ácido acético é desprezível, nestas condições.



Um volume de 100,0 mL da mistura em equilíbrio foi retirada e titulada com 52,30 mL de hidróxido de bário, $Ba(OH)_2$, 0,1000 mol L^{-1} conforme a equação 2.



Considere que o rendimento desta reação foi de 100% e despreze qualquer outra reação possível na etapa da titulação.

Com base nas informações acima, calcule a constante de equilíbrio, K_c , para a equação 1.

Resolução:

Pela equação 2:

$n(\text{Ba}(\text{OH})_2)$?

$$n = 0,1000 \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times 52,30 \times 10^{-3} \text{L}$$

$$n = 5,230 \times 10^{-3} \text{ mol Ba}(\text{OH})_2$$

2 mol CH_3COOH — 1 mol $\text{Ba}(\text{OH})_2$

0,01046 mol ← 5,230 $\times 10^{-3}$ mol

Logo: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,0146 \text{ mol em } 100,0 \text{ mL}$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,01046}{100,0 \times 10^{-3}} = 0,1046 \text{ mol L}^{-1}$$

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	+	CH_3COOCH	→	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	+	H_2O
Início	$\frac{1,200}{2,000}$		$\frac{1,000}{2,000}$		0		0
Reação	x		x		x		
Equilíbrio	$(0,6000-x)$ =0,2046		$(0,5000-x)$ =0,1046		X =0,3954		

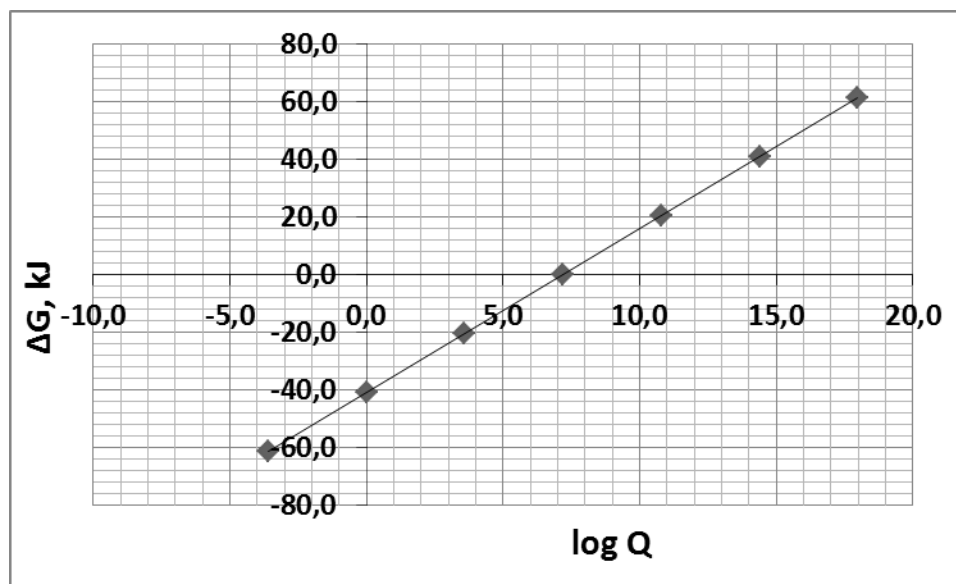
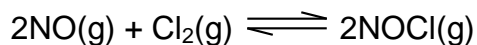
Como $(0,5000 - x) = 0,1046$

$X = 0,3954 \text{ mol}$ (reagiu)

$$K_c = \frac{0,3954}{0,2046 \times 0,1046} = 18,48$$

3ª Questão

O gráfico relaciona a variação da energia livre, ΔG , em kJ, com o logaritmo decimal do quociente reacional, $\log Q$, da seguinte reação, a 25 °C:



Utilizando as informações do gráfico, faça o que se pede:

- Determine a variação da energia livre padrão, ΔG° .
- Calcule o valor de Q quando a reação atinge o equilíbrio.
- Calcule o valor aproximado da constante dos gases, R .
- Mostre através de cálculos se a reação é endotérmica ou exotérmica, sabendo que o ΔS° é igual a $-120,3 \text{ J K}^{-1}$.
- Calcule o valor de ΔG , em kJ, à 25 °C, quando as pressões parciais do NOCl e do Cl_2 é de $1,0 \times 10^{-2} \text{ atm}$ e a do NO é de $1,0 \times 10^{-5} \text{ atm}$. Diga em que sentido a reação será espontânea. Use o valor de R calculado no item c.
- Represente no gráfico acima a variação da energia livre, ΔG , em função do $\log Q$ ao aumentarmos a temperatura desta reação. Justifique.

Considere que ΔS° e ΔH° não variam com a temperatura.

Resolução:

a) Retirando do gráfico o valor do coeficiente linear; que é igual a -40,0 kJ

b) Quando o ΔG é igual a zero, a reação atinge o equilíbrio. Observando no gráfico este valor de log de Q que é igual a log de K é de 7,0 (ou 7,2), logo o Q que é igual a K, é de 10^7 (ou de $10^{7.2}$)

c) O valor de R é obtido pela inclinação da reta ($y = mx + b$), onde m é igual a $2,303RT$. Logo, $\Delta y/\Delta x = 60/18-7,2 = 60/10,8 = 5,56 = 2,303RT$. Então $R = 5,56/(2,303 \times 298,15) = 5,56/686,6 = 8,1 \times 10^{-3} \text{ kJ/K. mol} = 8,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

d) Usando a equação de Gibbs-Helmholtz, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, podemos calcular o valor de ΔH° .

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \quad -40,0 = \Delta H^\circ - 298,15(-0,1203); \quad \Delta H^\circ = -75,9 \text{ kJ}$$

Logo esta reação é exotérmica

e) Aqui devemos usar a equação $\Delta G = \Delta G^\circ + 2,303RT \log Q$

$$\Delta G = -40,0 + (2,303 \times 8,1 \times 10^{-3} \times 298,15 \times \log 10^8) = -40,0 + 44,5 = 4,5 \text{ kJ}$$

(Usando o R teórico de $8,3145 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, o valor de $\Delta G = 5,6 \text{ kJ}$)

f) O gráfico abaixo é uma simulação quando a temperatura é de $50^\circ\text{C} = 323,15\text{K}$.

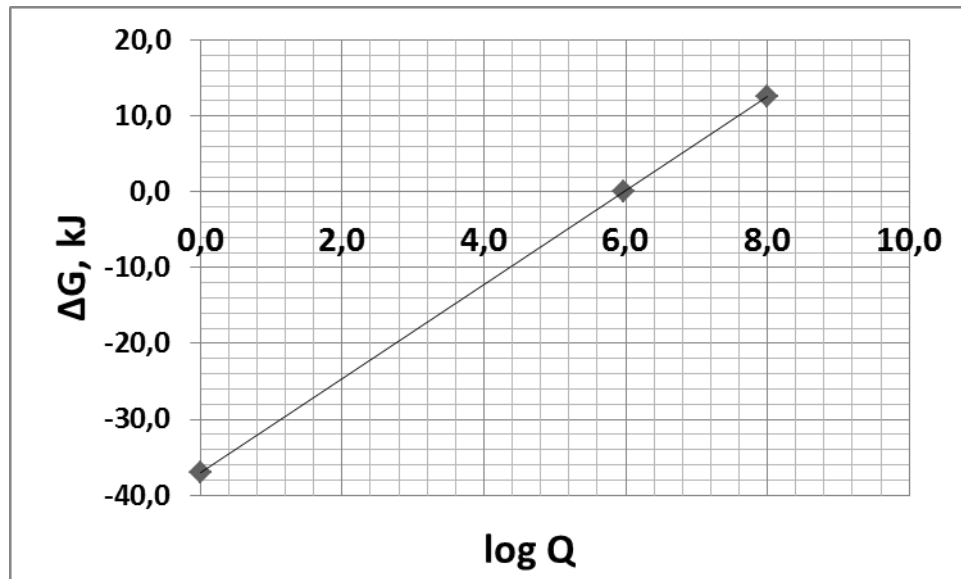
Usando a equação de Gibbs-Helmholtz, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, podemos calcular o novo valor de ΔG° .

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -75,9 - (323,15 \times -0,1203) = -37,0 \text{ kJ}$$

Agora, podemos escolher um ponto de referência, por exemplo, quando o log de Q é igual a 8. A seguir devemos aplicar a equação $\Delta G = \Delta G^\circ + 2,303RT \log Q = -37,0 + (2,303 \times 8,3145 \times 10^{-3} \times 323,15 \times \log 10^8) = 12,5 \text{ kJ}$

Um terceiro ponto pode ser obtido quando o ΔG é igual a zero, quando a reação atinge o equilíbrio. Aplicando a equação $\Delta G^\circ = -2,303RT \log K$, podemos calcular o novo valor de K.

$-37,0 = - 2,303 \times 8,3145 \times 10^{-3} \times 323,15 \log K$; $\log k = 5,98$; então K na nova temperatura é igual a $10^{5,98}$ (a nova reta deve passar pelo valor de $y = 5,98$, onde o ΔG é igual a zero)

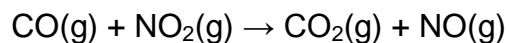


Para comprovar se a forma do gráfico está correta, podemos determinar o valor de R a 50°C que deve ser aproximadamente o mesmo do gráfico a 25°C .

Logo, $\Delta y/\Delta x = 37/6 = 6,2 = 2,303RT$. Então $R = 6,2/(2,303 \times 323,15) = 6,2/744,2 = 8,3 \times 10^{-3} \text{ kJ/K. mol} = 8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

4ª Questão

A dependência da constante de velocidade da reação abaixo em função da temperatura está representada na tabela.



Temperatura (°C)	k (mol ⁻¹ L s ⁻¹)
327	0,028
377	0,22
427	1,3
477	6,0
527	23

- Calcule a energia de ativação, E_a .
- Calcule o fator de frequência (constante ou parâmetro de Arrhenius), A , à 700 K.
- De acordo com o modelo das colisões de Arrhenius, explique por que a temperatura afeta o valor da constante de velocidade.
- Dê dois exemplos do dia a dia dos efeitos da temperatura na velocidade das reações.

Resolução:

a)

T(C°)	T(K)	$\frac{1}{T_1}$ (K ⁻¹)	k	lnk
327	600	$1,67 \times 10^{-3}$	0,028	-3,6
377	650	$1,54 \times 10^{-3}$	0,22	-1,5
427	700	$1,43 \times 10^{-3}$	1,3	0,26
477	750	$1,33 \times 10^{-3}$	6,0	1,8
527	800	$1,25 \times 10^{-3}$	23	3,1

$$\frac{\Delta Y}{\Delta X} = \frac{\Delta \ln k}{\Delta \frac{1}{T}} - \frac{E_a}{R} = \frac{3,1 - (-3,6)}{1,25 \times 10^{-3} - 1,67 \times 10^{-3} (\text{K}^{-1})} = \frac{6,7}{-4,2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}} = -15952 = -16 \times \frac{10^3}{\text{K}^{-1}}$$

$$-\frac{E_a}{R} = -16 \times 10^3 \text{ K} \quad E_a = 16 \times 10^3 \text{ K} \times 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 1,3 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ou

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \ln \left(\frac{23}{0,028} \right) = \frac{E_a}{R} (1,67 \times 10^{-3} - 1,25 \times 10^{-3})$$

$$6,71 = \frac{E_a}{R} (4,20 \times 10^{-4}) \quad \frac{6,7}{4,20 \times 10^{-4}} = \frac{E_a}{R}$$

$$15976 \times 8,3145 = E_a$$

$$E_a = 1,3 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{b) } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln 1,3 = \ln A - \frac{1,3 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times 700 \text{ K}}$$

$$0,26 = \ln A - 22,3$$

$$\ln A = 0,26 + 22,3 = 22$$

$$A = 1,0 \times 10^{10} \text{ ou } 3,6 \times 10^9$$

c) De acordo com a teoria molecular, quanto maior a temperatura, maior a velocidade e a energia cinética das moléculas. Então a temperaturas mais altas ocorrem mais colisões e cada colisão é mais energética.

d) O aumento de temperatura favorece o cozimento dos alimentos, assim como, a degradação dos mesmos e de medicamentos.

A diminuição da temperatura (ex. refrigeração) diminui a velocidade de degradação de alimentos e medicamentos.