



## P3 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 16/06/12

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$PV = nRT$$

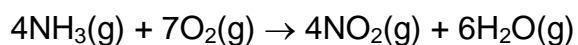
$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$$

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

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

### 1ª Questão

Considere a reação de oxidação da amônia,  $\text{NH}_3$ , que ocorre a 400 K em um reator fechado.



- Calcule o valor da variação de energia livre padrão,  $\Delta G^\circ$ , da reação a 400 K.
- Calcule o valor da constante de equilíbrio,  $K_p$ , da reação a 400 K.
- Calcule o valor da variação de energia livre,  $\Delta G$ , da reação no instante em que as pressões parciais de cada espécie química são iguais a 0,0100 atm, a 400 K.
- Indique a direção na qual a reação é espontânea nas condições do item c. Justifique sua resposta.

Considere que os valores de  $\Delta H_f^\circ$  e  $S^\circ$ , abaixo, são constantes em função da temperatura.

Dados termodinâmicos a 298 K:

Espécie química	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\text{NH}_3(\text{g})$	- 46,11	192,3
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205,14
$\text{NO}_2(\text{g})$	+ 33,18	240,06
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	- 241,82	188,83

### Resolução:

a) O valor de  $\Delta G^\circ$  da reação a 400 K deve ser calculado por  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - 400 \Delta S^\circ$

Para tal, devemos calcular:

$$\Delta H^\circ = [6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 4\Delta H_f^\circ(\text{NO}_2(\text{g}))] - [4\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) + 7\Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g}))]$$

$$\Delta H^\circ = [6(-241,82) + 4(+33,18)] - [4(-46,11) + 7(0)]$$

$$\Delta H^\circ = [-1450,9 + 132,7] - [-184,4] = \mathbf{-1134 \text{ kJ}}$$

$$\Delta S^\circ = [6S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 4S^\circ(\text{NO}_2(\text{g}))] - [4S^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) + 7S^\circ(\text{O}_2(\text{g}))]$$

$$\Delta S^\circ = [6(188,83) + 4(240,06)] - [4(192,3) + 7(205,14)]$$

$$\Delta S^\circ = [1133,0 + 960,2] - [769,2 + 1436,0] = \mathbf{-112,0 \text{ J}}$$

Assim,

$$\Delta G^\circ = -1134 - 400(-112,0 \times 10^{-3})$$

$$\Delta G^\circ = -1134 + 44,8 = \mathbf{-1089 \text{ kJ}}$$

b) O valor de  $K_p$  pode ser calculado diretamente por:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$K_p = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = \exp(1089/3,32) = \exp(328)$$

c)  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_p$

onde:

$$Q_p = (P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^6 \times P_{\text{NO}_2(\text{g})}^4) / (P_{\text{NH}_3(\text{g})}^4 \times P_{\text{O}_2(\text{g})}^7)$$

$$Q_p = (1,0 \times 10^{-2})^6 \times (1,0 \times 10^{-2})^4 / (1,0 \times 10^{-2})^4 \times (1,0 \times 10^{-2})^7 = (1,0 \times 10^{-20} / 1,0 \times 10^{-22})$$

$$Q_p = 1,0 \times 10^2$$

Assim,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_p = -1089 \times 10^3 + (8,314 \times 400) \ln(1,0 \times 10^2)$$

$$\Delta G = -1089 \times 10^3 + 3326(4,6) = -1089 \times 10^3 + 15,3 \times 10^3 = -1074 \times 10^3 \text{ J}$$

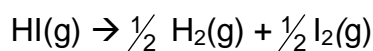
$$\Delta G = \mathbf{-1074 \text{ kJ}}$$

d) A reação avança para formação de  $\text{NO}_2(\text{g})$  e  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , pois nesse instante  $\Delta G < 0$  e também por causa do valor de  $Q_p$  é menor que o de  $K_p$ , necessitando aumentar para que o equilíbrio seja alcançado e com isso indicando que é preciso produzir produtos e consumir reagentes na direção direta.

## 2ª Questão

a) Considerando os estudos de cinética química, cite duas maneiras de determinar a ordem global de uma reação química qualquer.

b) Considerando a reação e os dados abaixo responda o que se pede:



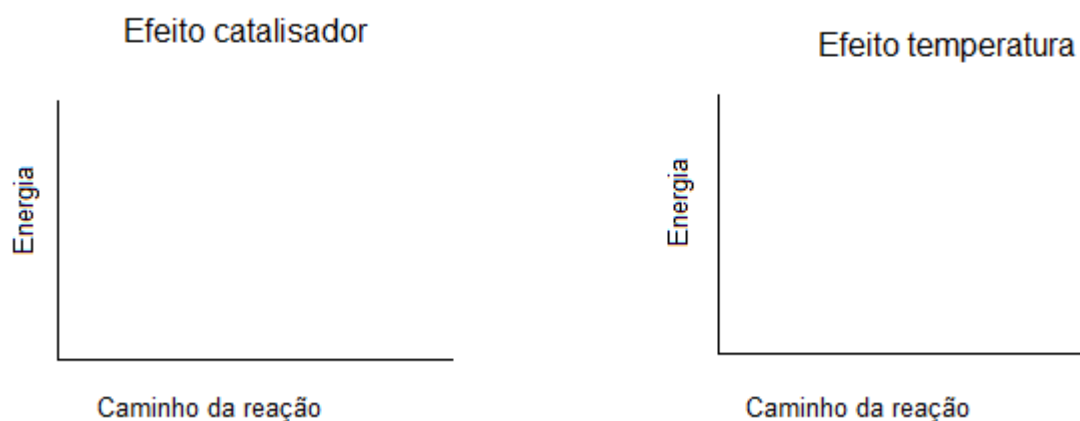
Dados a 900 K

	[HI] inicial (mol L <sup>-1</sup> )	Velocidade inicial (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
Experimento 1	1,00 x 10 <sup>-2</sup>	4,00 x 10 <sup>-6</sup>
Experimento 2	2,00 x 10 <sup>-2</sup>	1,60 x 10 <sup>-5</sup>
Experimento 3	3,00 x 10 <sup>-2</sup>	3,60 x 10 <sup>-5</sup>

b1) Escreva a lei de velocidade para a reação, incluindo o valor da constante de velocidade.

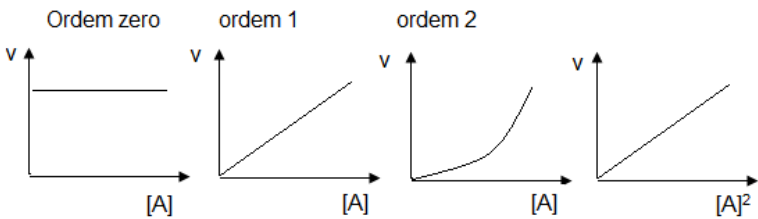
b2) Calcule a pressão, em atm, de cada gás em um reator de 2,00 L, após 3,00 h de reação, nas condições do experimento 3, considerando o comportamento ideal dos gases.

c) Demonstre nos gráficos abaixo o que acontece com a energia de ativação,  $E_a$ , em função do catalisador e do aumento de temperatura. Considerando que a reação acima é endotérmica.



**Resolução:**

a) 2 das 4 abaixo

- pela soma dos expoentes na lei de velocidade	$v = k [A]^2 [B]$ ordem de reação $2 + 1 = 3$
- graficamente ( $v \times [A]$ ) (experimentalmente)	
- pela unidade do k	$v = k$ - ordem zero, mesma unidade de $v$ $v = k [A]$ - ordem 1, unidade de $\text{tempo}^{-1}$ $v = k [A]^2$ - ordem 2, $\text{L mol}^{-1} \text{tempo}^{-1}$
- numericamente,	verificando como varia a velocidade em função da [reagentes] - ver b

b1)

[A] aumenta  $2x \rightarrow v$  aumenta  $4x = 2^2 \rightarrow x = 2$

$$k = \frac{4,00 \times 10^{-6}}{(1,00 \times 10^{-2})^2} \text{ ou } \frac{1,60 \times 10^{-5}}{(2,00 \times 10^{-2})^2} \text{ ou } \frac{3,60 \times 10^{-5}}{(3,00 \times 10^{-2})^2} = 4,00 \times 10^{-2} \frac{(\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1})}{(\text{mol L}^{-1})^2}$$

$$k = 4,00 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

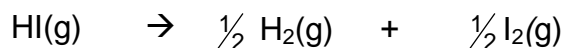
$$v = 4,00 \times 10^{-2} [A]^2 \quad \text{ou } v = k[A]^2 \text{ sendo } k = 4,00 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

b2) Como a reação é de segunda ordem e  $k = 4,00 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , vamos passar o tempo de 3,00h para segundos ( $10800\text{s} = 10,8 \times 10^3$ ). Temos:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt = \frac{1}{3,00 \times 10^{-2}} + 4,00 \times 10^{-2} \cdot 10,8 \times 10^3 = \frac{1}{0,0300} + 0,0400 \cdot 10800 = 33,3 + 432 = 465$$

$$\text{Ou } \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt = \frac{1}{3,00 \times 10^{-2}} + 4,00 \times 10^{-2} \cdot 10,8 \times 10^3 = 33,3 + 432 = 465$$

$$[A] = 1/465 = 0,00215 \text{ mol L}^{-1}$$



Início	3,00 . 10 <sup>2</sup>	0	0
Reage	-x	+x/2	+x/2
Final	2,15 . 10 <sup>-3</sup>	1,39 . 10 <sup>-2</sup>	1,39 . 10 <sup>-2</sup>

$$\text{Sendo } x = 3,00 \cdot 10^{-2} - 2,15 \cdot 10^{-3} = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HI}] = 2,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

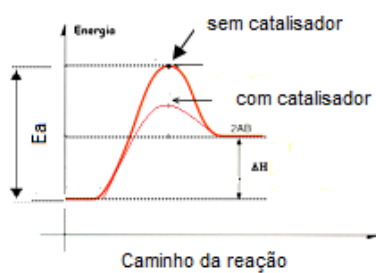
$$[H_2] = [I_2] = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$P_{HI} = 2,15 \cdot 10^{-3} \times 0,0821 \times 900 = 0,160 \text{ atm}$$

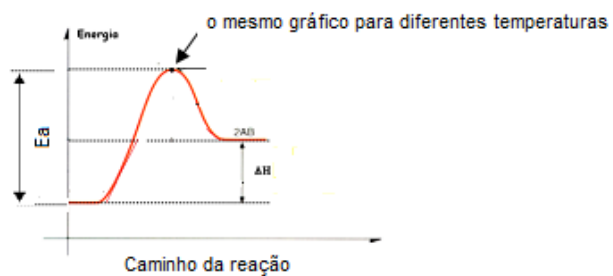
$$P_{H_2} = P_{I_2} = 1,39 \cdot 10^{-2} \times 0,0821 \times 900 = 1,03 \text{ atm}$$

c) Para uma reação endotérmica

Efeito do catalisador

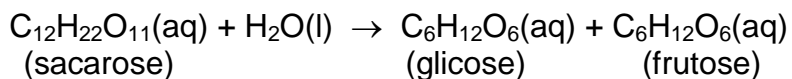


Efeito da temperatura



### 3ª Questão

Considere a hidrólise da sacarose,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , em meio ácido, representada abaixo, e responda as questões que seguem.

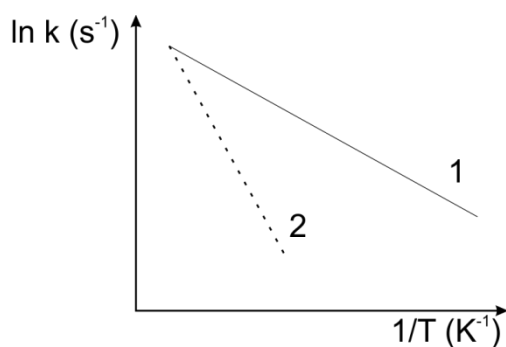


a) Calcule o valor da constante de velocidade,  $k$ , da hidrólise da sacarose, à  $35^\circ\text{C}$ , utilizando os dados da tabela abaixo e considerando que a energia de ativação,  $E_a$ , nas condições experimentais, é de  $109,2\text{ kJ mol}^{-1}$ .

Temperatura (K)	$k$ ( $s^{-1}$ )
300	$1,81 \times 10^{-5}$
305	$3,83 \times 10^{-5}$
310	$7,29 \times 10^{-5}$
315	$1,47 \times 10^{-4}$
320	$2,82 \times 10^{-4}$

b) Calcule o tempo necessário para hidrolisar 80,00 % da concentração inicial da sacarose em uma solução ácida, a  $55^\circ\text{C}$ , sabendo-se que nessa temperatura o tempo de meia vida da sacarose é de 901 s, a reação é de ordem um em relação à sacarose e de ordem zero para a água e que esta última está em excesso na reação.

c) Considerando as duas retas (1 e 2) apresentadas abaixo, qual delas melhor representa uma reação com energia de ativação mais elevada? Justifique sua resposta.



## Resolução

a) Usando a equação de Arrhenius que relaciona a variação da constante de velocidade (k) com a temperatura:

$$\ln(k_2/k_1) = E_a/R [1/T_1 - 1/T_2]$$

e, considerando os dados fornecidos:

$$E_a = 109,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J/K mol}^{-1}$$

Pela tabela fornecida:  $T_1 = 37 \text{ }^\circ\text{C}$  (310 K) e  $k_1 = 7,29 \times 10^{-5}$

$T_2 = 35 \text{ }^\circ\text{C}$  (308 K) e  $k_2 = ?$

$$\ln k_2 - \ln(7,29 \times 10^{-5}) = 109,2 \text{ kJ mol}^{-1} / 8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ/K mol}^{-1} [1/310\text{K} - 1/308 \text{ K}]$$

$$\underline{k_2 = 5,52 \times 10^{-5}}$$

b) Como a reação é de ordem global 1:

$$\ln[A] = \ln[A_0] - kt$$

$$t_{1/2} = 0,693/k$$

Portanto:

$$t_{1/2} = 901 \text{ s} :$$

$$901 \text{ s} = 0,693/k \rightarrow \underline{k = 7,69 \times 10^{-4}}, \text{ na } T = 328\text{K}$$

e, na condição quando  $C = 0,2C_0$  :

$$\ln 0,2C_0/C_0 = -7,69 \times 10^{-4} \times t$$

$$\underline{t = 2092 \text{ s}}$$

c) Considerando a equação de Arrhenius, para o gráfico do tipo  $\ln k \times 1/T$ , temos que a inclinação da reta é dada por  $-E_a/R$ .

Portanto, quando maior a inclinação da reta, maior será o valor de  $E_a$ , já que  $R$  é uma constante. Desta forma, a reta 2 é a que melhor representa uma reação com energia de ativação mais elevada.

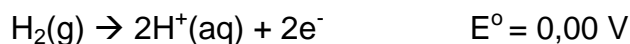


#### 4ª Questão

Nas medições de pH das soluções aquosas são utilizados eletrodos de membrana de vidro. Este sistema é representado de uma maneira simplificada pela notação a seguir:

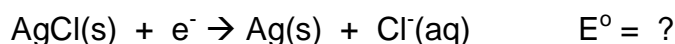


onde a semi-reação padrão que ocorre no anodo é representada por:

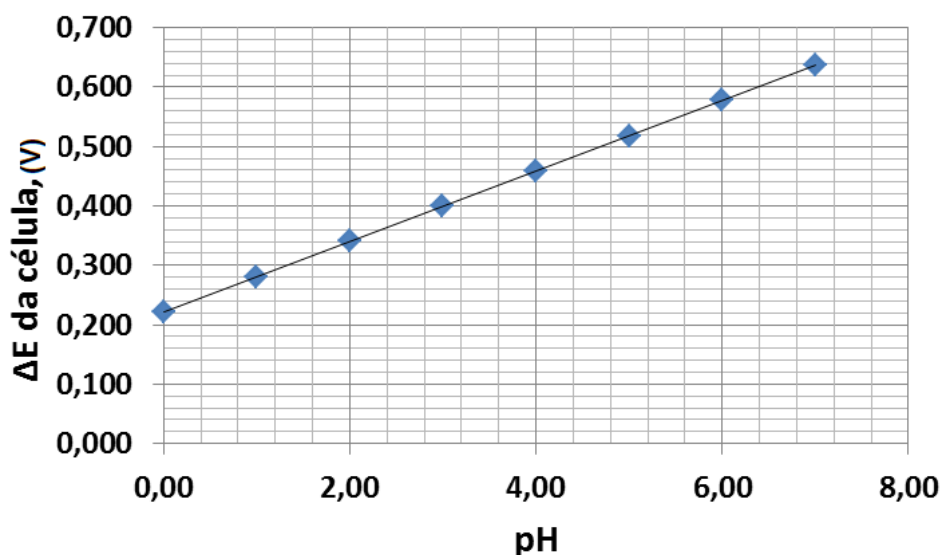


#### Parte I

Considerando que o catodo de referência é o de AgCl/Ag, cuja semi-reação padrão é representada abaixo:



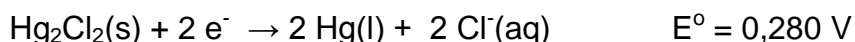
e que o gráfico abaixo representa a variação do pH com o potencial dessa célula, à 25 °C, faça o que se pede:



- Determine o potencial padrão do catodo com sua respectiva unidade usando as informações do gráfico.
- Deduza uma equação para se obter o valor do pH de uma solução em função do potencial,  $\Delta E$ , considerando a temperatura de 25 °C, a concentração de  $\text{Cl}^-$  1,00 mol L<sup>-1</sup> e a pressão de  $\text{H}_2$  1,00 atm.
- Calcule o potencial da célula, em V, quando o pH da solução desconhecida é 9,00.

#### Parte II

d) Mostre no gráfico acima a reta que representa a variação do potencial,  $\Delta E$ , em função do pH quando se utiliza como referência o eletrodo de calomelano. Justifique.



## Resolução

a)  $\Delta E = 0,215 \text{ V}$

$$\Delta E = E_{\text{Catodo}} + E_{\text{Anodo}}$$

$$\Delta E = E_{\text{Catodo}} + 0,00 \text{ V}$$

$$E_{\text{Catodo}} = 0,215 \text{ V}$$

b)  $\Delta E = E_{\text{Catodo}} + E_{\text{Anodo}}$

$$-E_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2} = E^\circ - \frac{0,0591}{n} \log \frac{p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$-E_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2} = 0 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{1}$$

$$-E_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2} = 0,0591 \log [\text{H}^+]$$

$$E_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2} = -0,0591 \log [\text{H}^+]$$

$$E_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2} = 0,0591 \text{ pH}$$

$$\Delta E = E_{\text{Catodo}} + 0,0591 \text{ pH}$$

$$\Delta E - E_{\text{Catodo}} = 0,0591 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = \frac{\Delta E - E_{\text{Catodo}}}{0,0591}$$

c)  $9,00 = \frac{\Delta E - 0,215}{0,0591}$

$$9,00 \times 0,0591 = \Delta E - 0,215$$

$$0,531 = \Delta E - 0,215$$

$$\Delta E = 0,531 + 0,215 = 0,746 \text{ V}$$

d) Na equação  $\text{pH} = \frac{\Delta E - E_{\text{Catodo}}}{0,0591}$  só mudará o valor do  $E_{\text{Catodo}}$ , e o coeficiente linear da reta

seria de 0,280 V. Como a inclinação da reta é a mesma, os valores de  $\Delta E$  seriam proporcionalmente maiores.

