



P3 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 19/11/11

Nome:	
Nº de Matrícula: GABARITO	Turma:
Assinatura:	

Questão	Valor	Grau	Revisão
1ª	2,5		
2ª	2,5		
3ª	2,5		
4ª	2,5		
Total	10,0		

Dados gerais:

$$\Delta G = -n F \Delta E$$

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

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

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

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

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

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

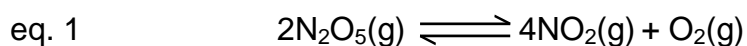
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

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

1ª Questão

Um recipiente fechado de 1,00 L contém 1,000 mol de pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5 . Na temperatura de 35 °C, o N_2O_5 se decompõe 15,8% em 20,0 minutos como representado na equação 1. Sabendo que a velocidade da reação de decomposição do N_2O_5 aumenta três vezes quando sua concentração é triplicada, responda o que se pede.



a) Complete a tabela abaixo:

Tabela: Concentração de N_2O_5 em função do tempo, à 35 °C

$[N_2O_5]$ (mol L ⁻¹)	t (minutos)
	0
	20
0,650	

Calcule:

- b) a constante de velocidade da reação, à 35°C;
- c) a quantidade, em mol L⁻¹, de dióxido de nitrogênio, NO_2 , em 20,0 minutos, à 35°C;
- d) o tempo de meia vida, $t_{1/2}$, da reação de decomposição do N_2O_5 , à 35°C;

Resolução:

a)

Tabela:

$[\text{N}_2\text{O}_5]_t \text{ mol L}^{-1}$	t minutos
1,000	0
0,84	20
0,650	50,1

O cálculo de **k** se encontra na letra **b**.

$$\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_t}{[\text{N}_2\text{O}_5]_{\text{inicial}}} = -kt$$

$$\ln \frac{0,650}{1,000} = -8,60 \cdot 10^{-3} t$$

$$-0,431 = -8,60 \cdot 10^{-3} t \quad t = 50,1 \text{ min}$$

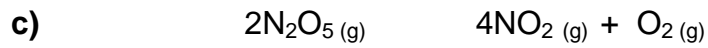
b) k?

Para 20,0 minutos

$$\ln \frac{1,000 - 0,158}{1,000} = -k \times 20,0$$

$$k = 8,60 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$





$$1,000 - 2x \qquad 4x \qquad x$$

$$1,000 - 2x = 0,842$$

$$x = 0,0790$$

$$[\text{NO}_2]_t = 4 \times 0,0790 = 0,316 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{d) } t_{1/2} = 0,693 / k = 0,693 / 8,60 \cdot 10^{-3} = 80,6 \text{ min}$$

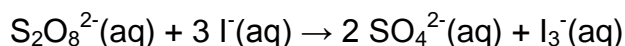
Ou:

$$\ln 0,500 = -8,60 \cdot 10^{-3} \times t$$

$$t = 80,6 \text{ min}$$

2ª Questão

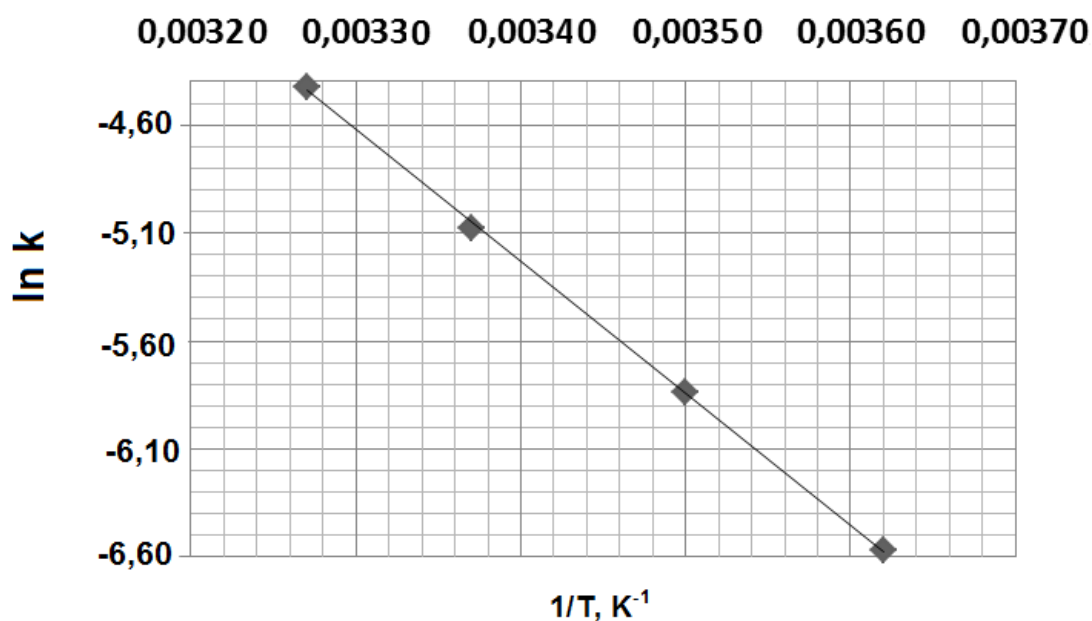
Três experimentos foram realizados, nos quais variou-se as concentrações iniciais dos íons persulfato, $S_2O_8^{2-}$, e iodeto, I^- , que reagem em solução aquosa, à 25 °C, segundo a reação:



Experimento	Concentração inicial de $S_2O_8^{2-}$ (mol L ⁻¹)	Concentração inicial de I^- (mol L ⁻¹)	Velocidade inicial da reação (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1	0,038	0,060	$1,4 \times 10^{-5}$
2	0,076	0,060	$2,8 \times 10^{-5}$
3	0,076	0,030	$1,4 \times 10^{-5}$

a) Escreva a lei de velocidade, indicando a ordem da reação em função de cada um dos reagentes. Explique.

O gráfico abaixo representa a variação da constante de velocidade da reação utilizando as concentrações do **experimento 3**, em diferentes temperaturas. A constante de velocidade, k , está em L mol⁻¹ s⁻¹.



b) Calcule o valor aproximado da energia de ativação, em kJ mol⁻¹, da reação.

c) Calcule o valor aproximado da constante de velocidade, k , à 30 °C.

d) Calcule a velocidade inicial da reação, à 30°C.

e) Diga o que ocorre com a velocidade da reação e com a energia de ativação quando variamos a temperatura ou quando adicionamos um catalisador.

Resolução:

a)

Explicação Teórica:

$S_2O_8^{2-}$: A medida em que é dobrada a concentração inicial deste reagente, mantendo a concentração inicial de I^- constante, a velocidade inicial também é dobrada, caracterizando primeira ordem em relação a este reagente.

I^- : A medida em que é a concentração inicial deste reagente é variada para a metade do seu valor inicial, mantendo a concentração inicial de $S_2O_8^{2-}$ constante, a velocidade inicial também cai a metade, caracterizando primeira ordem em relação a este reagente.

Explicação por Cálculo:

$$v = k \times [S_2O_8^{2-}]^\alpha [I^-]^\beta$$

Mantendo $[I^-]$ constante:

$$\frac{2,8 \times 10^{-5}}{1,4 \times 10^{-5}} = \frac{k}{k} \times \frac{(0,076)^\alpha}{(0,036)^\alpha}$$

$$2 = (2)^\alpha$$

$$\alpha = 1 \quad 1^\text{ª} \text{ ORDEM}$$

Mantendo $[S_2O_8^{2-}]$ constante:

$$\frac{1,4 \times 10^{-5}}{2,8 \times 10^{-5}} = \frac{k}{k} \times \frac{(0,030)^\alpha}{(0,060)^\alpha}$$

$$\frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^\beta$$

$$\beta = 1 \quad 1^\text{ª} \text{ ORDEM}$$

Lei da Velocidade:

$$v = k \times [S_2O_8^{2-}]^1 [I^-]^1 \text{ ou}$$

$$v = k \times [S_2O_8^{2-}] [I^-]$$

b) Pelo gráfico:

$$\frac{-Ea}{R} = \frac{-5,60 - (-5,10)}{0,00346 - 0,00338}$$

$$Ea \approx 5 \times 10 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{aproximadamente}$$

c)

$$T = 30 + 273 = 303 \text{ K}$$

$$\frac{1}{T} = 0,00330 \text{ K}^{-1}$$

$$\ln(k) \approx -4,60$$

$$k \approx 1,01 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{aproximadamente}$$

d)

$$v = 1,01 \times 10^{-2} \times 0,076 \times 0,030 = 2,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

e) Catalisador: aumenta a velocidade e diminui a energia de ativação.

Temperatura: aumenta a velocidade, mas não altera a energia de ativação.

3ª Questão

Para examinar o efeito da variação da concentração de íons em solução, um químico construiu as seguintes células galvânicas:

1ª célula: eletrodo de Pb mergulhado em uma solução aquosa de Pb^{2+} e eletrodo padrão de hidrogênio H^+/H_2 , como referência;

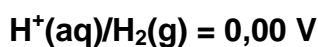
2ª célula: eletrodo de Cu mergulhado em uma solução aquosa de Cu^{2+} e eletrodo padrão de hidrogênio H^+/H_2 , como referência.

Considere que estas células estão, à 25 °C, responda o que se pede.

- Escreva a notação científica de cada uma das células galvânica.
- Explique o que acontece com a diferença de potencial, ΔE , da **1ª célula**, quando Pb^{2+} é removido da solução, na forma de $\text{PbS}(\text{s})$, após a adição de sulfeto de sódio, Na_2S .
- Para a **2ª célula** galvânica escreva as semi-reações que ocorrem no cátodo e no ânodo, a reação global e calcule a diferença de potencial, ΔE° .
- Calcule a diferença de potencial, ΔE , da **2ª célula**, quando uma quantidade suficiente de sulfeto de sódio, Na_2S , é adicionada à solução contendo Cu^{2+} , de modo a formar $\text{CuS}(\text{s})$, sabendo que a concentração de íons Cu^{2+} diminui para $1,0 \times 10^{-16} \text{ mol L}^{-1}$ e que as demais espécies permanecem nas condições padrões.

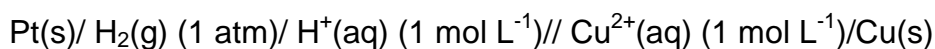
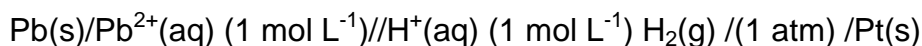
Dados:

Potenciais padrão de redução à 25 °C:

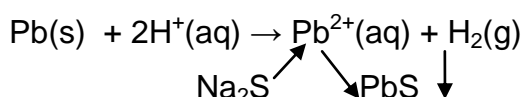


Resolução:

a)



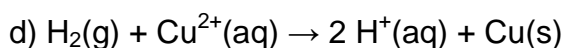
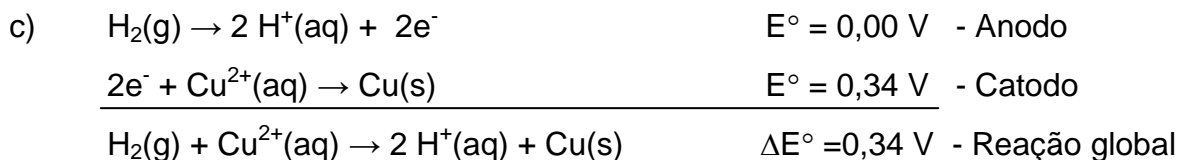
b) Ao precipitar o PbS, as concentrações dos íons Pb^{2+} (produto) diminuirão e, com isso, o ΔE será maior que em condições padrão.



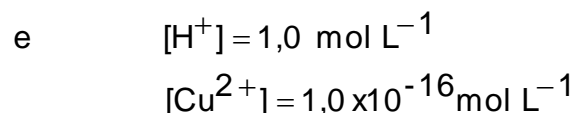
$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \rightarrow \downarrow Q = \frac{[\text{Pb}^{2+}] \downarrow}{[\text{H}^{+}]^2}$$

Ou seja, o termo $\frac{RT}{nF} \ln Q$ diminuirá, em concentrações baixas de Pb^{2+} , e, ao subtrair do

ΔE° , aumentará o potencial da célula (ΔE)



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{onde} \quad Q = \frac{[\text{H}^{+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}] P_{\text{H}_2}}$$

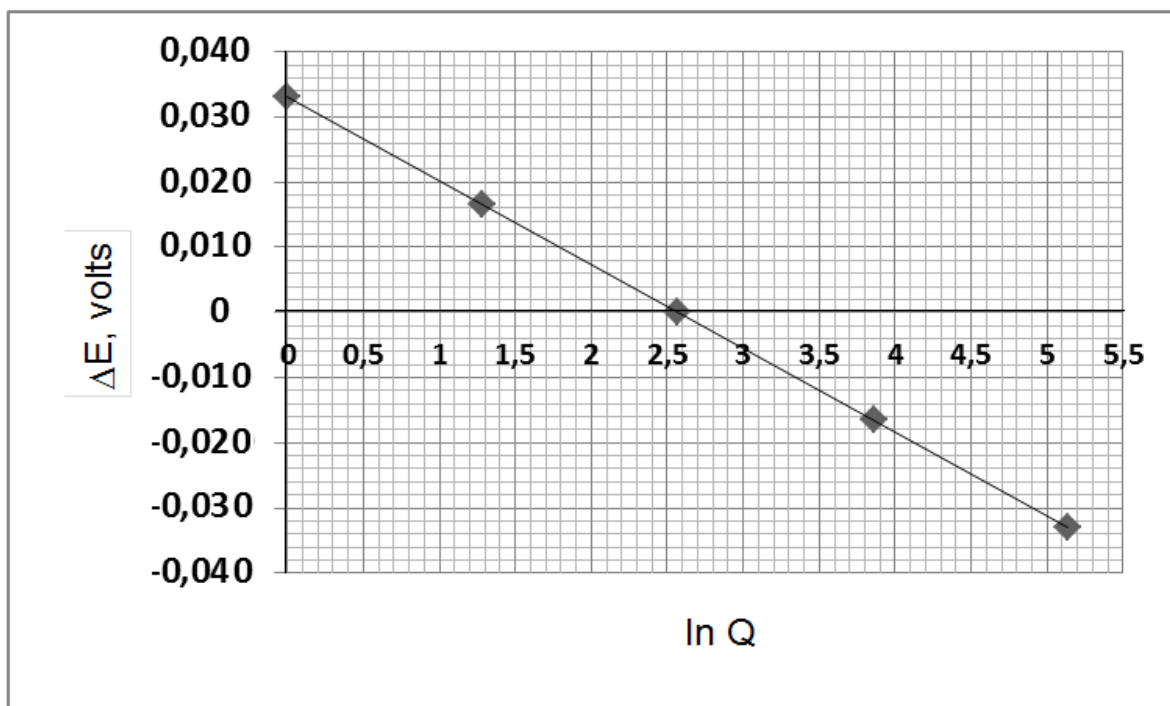
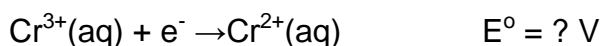
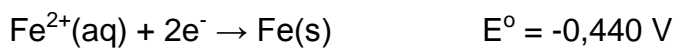
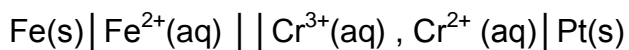


$$\Delta E^\circ = 0,34 \text{ V} \quad R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad T = 298 \text{ K} \quad n = 2 \text{ mol e}^{-}$$

$$\Delta E = 0,34 - \frac{8,314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \left[\frac{(1,0)^2}{(1,0 \times 10^{-16})} \right] = -0,13 \text{ V}$$

4ª Questão

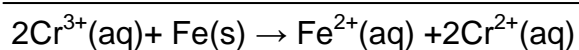
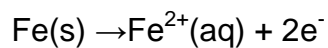
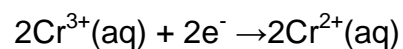
Considere a seguinte célula galvânica, os potenciais padrão de redução, à 25 °C, e as informações do gráfico.



- Escreva a reação global que ocorre nesta célula galvânica.
- Determine o potencial padrão de redução do catodo, E° , em volts.
- Determine o valor de ΔG , à 25 °C, no início desta reação quando, ela está na condição padrão.
- Determine o valor da constante de equilíbrio, K , à 25°C.

Resolução:

a)



b) Quando $Q = 1$, $\ln 1 = 0$ e $\Delta E = \Delta E^{\circ} = 0,033\text{V}$

Como $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}} = 0,033 = E^{\circ}_{\text{catodo}} - (-0,440\text{V})$

Logo $E^{\circ}_{\text{catodo}} = 0,033 - 0,440 = -0,407\text{V}$

Opção: cálculo do ΔE° pelo coeficiente linear do gráfico.

c) $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$

Quando $\ln 1 = 0$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} = -n F \Delta E^{\circ}$$

$$\Delta G = -2 \times 96500 \times 0,033 = -6,4 \times 10^3 \text{J} = -6,4 \text{kJ}$$

d) Quando $\Delta E = 0$, $\ln Q = 2,6 = \ln K$ (do gráfico) aproximadamente

$$K = e^{2,6} = 13,5$$