



P4 - PROVA DE QUÍMICA GERAL 05/12/12

Nome: GABARITO	
Nº de Matrícula:	Turma:
Assinatura:	

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

Constantes e equações:

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

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

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

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

$$PV = nRT$$

$$V_m = 22,414 \text{ L mol}^{-1}, \text{ à } 0 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ e } 1 \text{ atm}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14} \text{ à } 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta U = q + w$$

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

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

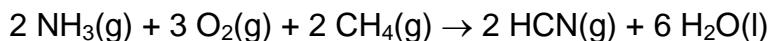
$$[A] = [A]_0 - kt$$

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

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

1ª Questão

A amônia, NH_3 , reage com o metano, CH_4 , em presença de oxigênio, O_2 , para formar o ácido cianídrico, HCN , como representado na equação:



a) Indique qual dos reagentes é o limitante da reação quando são colocados para reagir volumes iguais dos três gases reagentes, na mesma temperatura e pressão. Justifique.

b) Calcule o volume de CH_4 necessário para reagir com 2,00 L de O_2 , a 50 °C e 1,00 atm, considerando excesso de NH_3 .

c) Calcule a pressão total em um reator de 2,00 L, após reação completa entre 2,00 g de NH_3 , 3,00 g de O_2 e 2,00 g de CH_4 a 50 °C.

d) Sabendo que a dose letal do HCN é aproximadamente 55,0 mg por kg de massa corporal, mostre, com cálculos, se há risco de morte quando um operador de 80,0 kg coloca para reagir 0,125 mol de CH_4 na presença de excesso dos demais reagentes.

Dados:

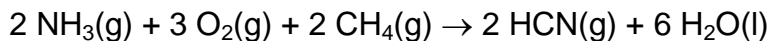
$$M(\text{NH}_3) = 17,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{O}_2) = 32,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{CH}_4) = 16,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{HCN}) = 27,0 \text{ g mol}^{-1}$$

Resolução:



a) Nas condições de T e P, misturar V iguais de 3 gases é o mesmo que n iguais dos 3 gases já que: $V_{\text{NH}_3} = V_{\text{O}_2} = V_{\text{CH}_4}$

$$\frac{n_{\text{NH}_3} RT}{P} = \frac{n_{\text{O}_2} RT}{P} = \frac{n_{\text{CH}_4} RT}{P}$$

Como a proporção estequiométrica é $2_{\text{NH}_3} : 3_{\text{O}_2} : 2_{\text{CH}_4} \Rightarrow$ o O_2 será o limitante nessas condições.

b) $n_{\text{O}_2} = \frac{RT}{PV}$ e NH_3 está em excesso ($V=2,00\text{L}$)

$$T = 50 \text{ }^\circ\text{C} + 273,15 = 323 \text{ K}$$

$$P = 1,00 \text{ atm}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{1,00 \times 2,00}{0,0821 \times 323} = 0,074 \text{ mol}$$

$$\begin{array}{ccc} 0,0754 \text{ mol de } \text{O}_2 & \rightarrow & n_{\text{CH}_4} \\ 3 & & \rightarrow 2 \end{array}$$

$$n_{\text{CH}_4} = 0,0503$$

$$\frac{n_{\text{CH}_4} RT}{P} = V_{\text{CH}_4} = \frac{0,0503 \times 0,0821 \times 323}{1,00} = \mathbf{1,33 \text{ L}}$$

c)

2NH_3	3O_2	2CH_4
$\frac{2,00 \text{ g}}{17,0}$	$\frac{3,00 \text{ g}}{32,0}$	$\frac{2,00 \text{ g}}{16,0}$

O_2 é o Reagente Limitante

	NH_3	O_2	CH_4	HCN
n inicial	0,118	0,0938	0,125	0
	2	3	2	2
n final	0,0625	← 0,0938 →	0,0625	0,0625
	0,056	0	0,0625	0,0625

$$P = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{CH}_4} + P_{\text{HCN}}$$

$$n_{\text{total}} = 0,056 + 0,0625 + 0,0625 = 0,181$$

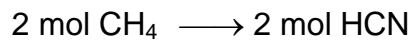
$$P = \frac{0,181 \times 0,0821 \times 323}{2,00} = 2,40 \text{ atm}$$

d) 55,0 mg — 1 kg de massa corporal

$$x \quad \text{—} \quad 80 \text{ kg}$$

$$x = 4,40 \text{ g} \rightarrow \text{Dose letal}$$

Como:

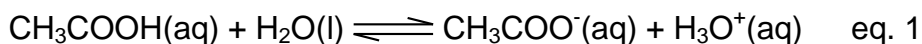


$$0,125 \text{ mol CH}_4 \longrightarrow 0,125 \text{ mol HCN} \times 27,0 \text{ g mol}^{-1} = 3,38 \text{ g}$$

Não há risco, pois $3,38 \text{ g} < 4,40 \text{ g}$

2ª Questão

a) O ácido acético, CH_3COOH , se dissocia em solução aquosa formando o íon acetato, CH_3COO^- , e o íon hidrônio, H_3O^+ , conforme eq. 1. Indique os dois pares ácido-base conjugados nesta equação.

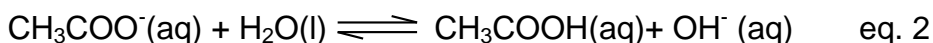


b) Calcule o valor do pH de uma solução aquosa preparada pela dissolução de 0,100 mol de CH_3COOH em água formando 1,00 L de solução, à 25 °C.

Dado: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,80 \times 10^{-5}$, à 25°C.

c) Considere a completa dissociação de 0,100 mol de acetato de sódio, CH_3COONa , em água formando 1,00 L de solução à 25 °C. Sabendo que o CH_3COO^- reage com a água, conforme mostrado na eq. 2, calcule o valor do pH da solução restante.

Dado: $K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 5,55 \times 10^{-10}$ a 25°C.



d) O vinagre é uma solução aquosa diluída com teor mínimo de ácido acético permitido de 4% em massa. Uma amostra de 5,00 mL de vinagre teve o ácido acético totalmente reagido com exatamente 38,08 mL de solução 0,1000 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio, NaOH, conforme representado na eq. 3. Calcule a percentagem em massa de ácido acético nesta amostra de vinagre.



Dados:

Densidade do vinagre = 1,01 g mL⁻¹

$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$.

Resolução:

a) Par ácido-base conjugado: $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$

Par base-ácido conjugado: $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_3\text{O}^+$

b) pH = ? a 25 °C

$[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$

	CH_3COOH	+	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	+	H_3O^+
I	0,100				0		0
R	x				x		x
E	$0,100 - x$				x		x

$$K_a = 1,80 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0,100 - x)}$$

$$1,80 \times 10^6 - 1,80 \times 10^5 x - x^2 = 0$$

$$x^2 + 1,80 \times 10^5 x - 1,80 \times 10^6 = 0$$

$$\Delta = (1,80 \times 10^5)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-1,80 \times 10^6)$$

$$\Delta = 7,200 \times 10^6$$

$$x = \frac{-1,80 \times 10^5 \pm \sqrt{7,200 \times 10^6}}{2} \quad x = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,001 \text{ mol L}^{-1} \rightarrow \text{pH} = -\log(0,001) = 3 \text{ a } 25 \text{ °C}$$

c) pH = ? a 25 °C

$[\text{CH}_3\text{COONa}]_i = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$

	CH_3COO^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COOH	+	OH^-
I	0,100				0		0
R	x				x		x
E	$0,100 - x$				x		x

$$K_b = 5,55 \times 10^{-10} \text{ a } 25 \text{ °C}$$

Como $K_b \gg 10^{-5} \Rightarrow$ pode desprezar x em relação a 0,100.

$$K_b = 5,55 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,100}$$

$$x^2 = 5,55 \times 10^{-11}$$

$$x = 7,45 \times 10^{-6} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 7,45 \times 10^{-6}$$

$$\text{POH} = -\log(7,45 \times 10^{-6}) = 5,128$$

$$\text{pH} = 14 - 5,125 = 8,872 \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

d) 5,00 mL de vinagre + 38,08 mL NaOH 0,1000 mol L⁻¹

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3,808 \times 10^{-3} \text{ mol em } 5,00 \text{ de vinagre}$$

$$m = 3,808 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 60,05 \text{ g mol}^{-1} = 0,2287 \text{ g em } 5,00 \text{ mL vinagre.}$$

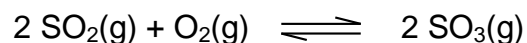
$$m_{\text{vinagre}} = 1,01 \times 5 = 5,05 \text{ g} \quad 5,05 \text{ g} \text{ ——— } 100\%$$

$$0,2287 \text{ ——— } x$$

$$x = 4,53\%$$

3ª Questão

Considere a reação de oxidação do dióxido de enxofre, SO_2 , com quantidade suficiente de oxigênio, O_2 , à pressão constante e 298 K.



- a) Calcule a variação de energia interna, ΔU , do sistema reacional, considerando a quantidade inicial de SO_2 igual a 0,500 mol e o rendimento da reação direta de 70%.
- b) Calcule a temperatura na qual a reação se torna espontânea nas condições padrões.
- c) Considere um outro experimento e calcule o valor da energia livre de Gibbs, ΔG , a 25 °C, no instante em que a pressão parcial de cada uma das espécies químicas da mistura reacional é igual a 0,60 atm.

Dados:

Parâmetro/espécie química	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	-297	0	-396
$S^\circ (\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1})$	248	205	256

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

Resolução:

a) Pela primeira lei da termodinâmica:

$$\Delta U = q_p + W = \Delta H^\circ + \Delta nRT$$

O valor de ΔH° é obtido de:

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{SO}_3) - [2\Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)] = 2(-396) - [2(-297) + 1(0)] = -198 \text{ kJ}$$

Esse valor de ΔH° é para cada 2 mols de SO_3 produzidos.

Para a quantidade de SO_3 realmente formada igual a 0,350 mol (70,0/100 de 0,500 mol) tem-se:

$$q_p = \Delta H^\circ = 0,350 \times (198)/2 = -34,7 \text{ kJ}$$

O valor de W deve considerar a variação real em mol de gases e o trabalho de contração é positivo ($W > 0$).

Na tabela de quantidades em mol:

	SO_2	O_2	SO_3
Início:	0,500	excesso	0
Fim	0,150	0,175 reagidos	0,350

$$\text{Ou seja } \Delta n = 0,350 - (0,350 + 0,175) = -0,175 \text{ mol}$$

$$W = 0,175 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J K mol}^{-1} \times 298 \text{ K} = 433 \text{ J ou } + 0,433 \text{ kJ}$$

b)

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

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0 \text{ para reação espontânea}$$

Logo: $T > \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$ para reação espontânea.

O valor de ΔS° é dado por:

$$\Delta H^\circ = 2S^\circ(\text{SO}_3) - [2S^\circ(\text{SO}_2) + S^\circ(\text{O}_2)] = 2(256) - [2(248) + 1(205)] = -189 \text{ JK}^{-1}$$

Assim, a reação será espontânea para temperaturas:

$$T > (-198000 \text{ J}) / (-189 \text{ JK}^{-1}) = 1,05 \times 10^3 \text{ K}$$

c)

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

$$Q = (\text{PSO}_3)^2 \times \text{PO}_2 / (\text{PSO}_2)^2 = [(0,60)^2 \times 0,60] / (0,60)^2 = 1,7$$

e

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ - 298 \Delta S^\circ = -198 \text{ kJ} - [298 \text{ K} \times (-0,189 \text{ kJ K}^{-1})] = -142 \text{ kJ}$$

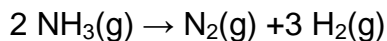
Assim:

$$\Delta G = -1,42 \times 10^5 \text{ J} + 8,314 \text{ JK}^{-1} \times 298 \text{ K} \ln(1,7)$$

$$\Delta G = -1,42 \times 10^5 \text{ J} + 1,31 \times 10^3 \text{ J} = -1,41 \times 10^5 \text{ J ou } -141 \text{ kJ}$$

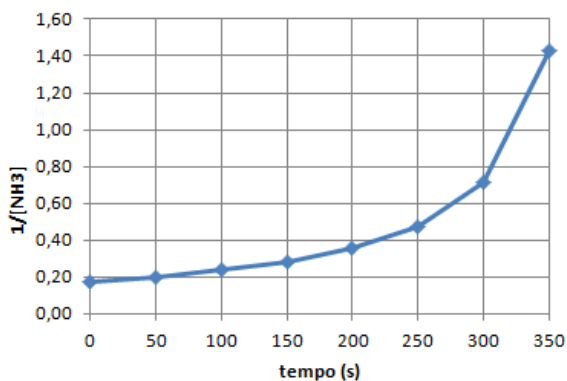
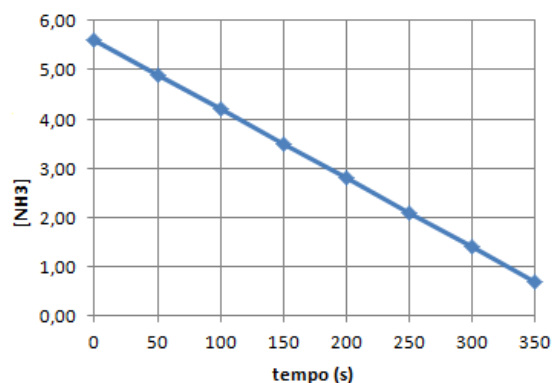
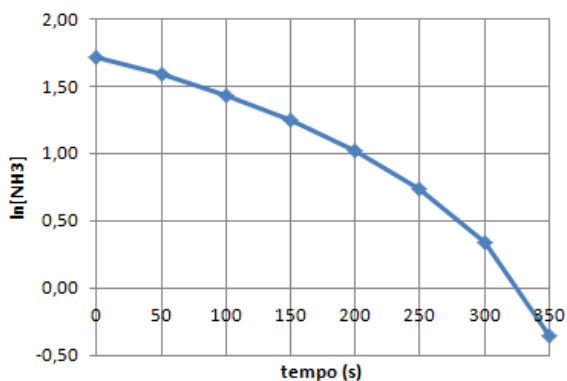
4ª Questão

A amônia, NH_3 , se decompõe nos gases nitrogênio, N_2 , e hidrogênio, H_2 , conforme reação a seguir:



A reação ocorre mais rapidamente na presença de tungstênio. Utilizando os gráficos obtidos a uma dada temperatura, responda o que se pede.

- Escreva a Lei de Velocidade da reação, incluindo o valor da constante de velocidade, k .
- Esboce o gráfico da relação entre a velocidade instantânea em função da concentração inicial do reagente.
- Desenhe um diagrama que mostre a variação de energia de uma reação exotérmica não catalisada em função do progresso da reação. No mesmo grupo de coordenadas, represente a reação catalisada. Explique por que a reação de decomposição do NH_3 , na presença do tungstênio é bem mais rápida.



Resolução:

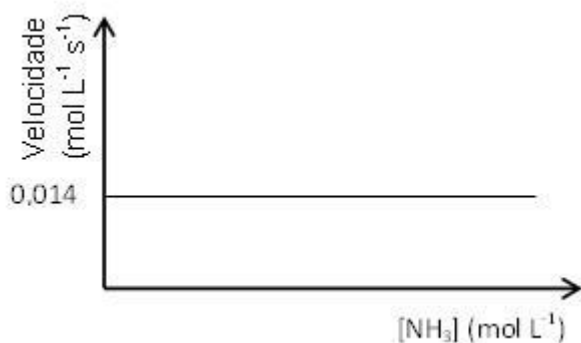
a) A reação de decomposição da amônia, NH_3 , é de Ordem Zero, que pode ser verificada por uma reta no gráfico $[\text{NH}_3]$ x tempo. Logo, o coeficiente angular deste gráfico é igual a $-k$ (constante de velocidade).

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = -k$$
$$\frac{(0,70 - 5,60)}{(350 - 0)} = -0,014$$
$$k = 0,014 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

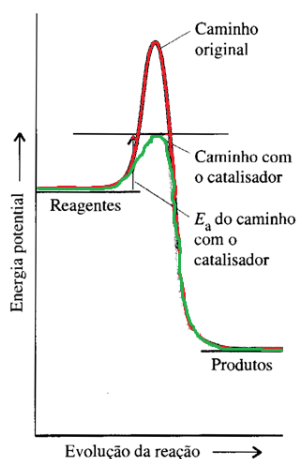
Lei da Velocidade:

$$v = k \times [\text{NH}_3]^0 = 0,014 \times [\text{NH}_3]^0 = 0,014 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

b)



c)



Reação Exotérmica

O tungstênio age como catalisador, acelerando a reação, já que seu uso é responsável pela diminuição da Energia de Ativação.