



P2 - PROVA DE QUÍMICA GERAL - 27/10/12

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		

Dados:

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

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

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$PV = nRT$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

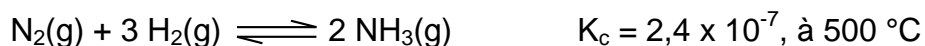
$$q = mc\Delta T$$

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

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

1ª Questão

O processo de Haber-Bosch é o mais importante método de obtenção do gás amônia, NH_3 . Neste processo os gases nitrogênio, N_2 , e hidrogênio, H_2 , são combinados diretamente a alta pressão e temperatura de 500°C , utilizando o ferro como catalisador, conforme demonstrado na reação abaixo:



a) Suponha que sejam injetados em um reator de 0,50 L, as seguintes quantidades de matéria: $1,2 \times 10^2$ mol de N_2 , $1,0 \times 10^2$ mol de H_2 e $1,5 \times 10^2$ mol de NH_3 , a 500°C . Calcule a concentração de NH_3 , no equilíbrio, sabendo que a concentração do H_2 neste equilíbrio é de $5,0 \times 10^2$ mol L^{-1} .

b) Calcule o valor da constante de equilíbrio, K_p , à 500°C .

c) Sabendo-se que o valor de K_c para esta reação à 25°C é de $2,8 \times 10^4$, indique em qual das duas temperaturas (500°C ou 25°C) a formação dos reagentes é favorecida. Justifique sua resposta.

d) Suponha agora, em outro experimento a 25°C , que somente seja injetado, num reator de 1,0 L, uma certa quantidade de NH_3 . Calcule a concentração inicial de NH_3 e as concentrações no equilíbrio de H_2 e N_2 , sabendo que a concentração de NH_3 no equilíbrio é de $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} .

Resolução:

$$V = 0,50 \text{ L}$$

a)

À 500 °C:

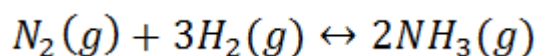
$$n(\text{N}_2) = 1,2 \times 10^2 \text{ mol} \quad [\text{N}_2] = 2,4 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1}$$

$$n(\text{H}_2) = 1,0 \times 10^2 \text{ mol} \quad [\text{H}_2] = 2,0 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1}$$

$$n(\text{NH}_3) = 1,5 \times 10^2 \text{ mol} \quad [\text{NH}_3] = 3,0 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1}$$

$$Q_c = \frac{(3,0 \times 10^2)^2}{(2,4 \times 10^2) \times (2,0 \times 10^2)^3} = 4,7 \times 10^{-5}$$

$$Q_c > K_c$$



I	$2,4 \times 10^2$	$2,0 \times 10^2$	$3,0 \times 10^2$
R	y	$3y$	$2y$
E	$2,4 \times 10^2 + y$	$2,0 \times 10^2 + 3y$	$3,0 \times 10^2 - 2y$

$$2,0 \times 10^2 + 3y = 5,0 \times 10^2$$

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

$$\text{No equilíbrio, } [\text{NH}_3] = 3,0 \times 10^2 - 2(1,0 \times 10^2) = 1,0 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1}$$

b)

$$K_p = K_c (R T)^{\Delta n}$$

$$K_p = 2,4 \times 10^{-7} \times (0,0821 \times 773)^{-2}$$

$$K_p = 6,0 \times 10^{-11} \text{ à } 500 \text{ °C}$$

Ou

$$P = [] \times R \times T$$

$$P(\text{N}_2) = 3,4 \times 10^2 \times 0,0821 \times 773 = 2,2 \times 10^4 \text{ atm}$$

$$P(\text{H}_2) = 5,0 \times 10^2 \times 0,0821 \times 773 = 3,2 \times 10^4 \text{ atm}$$

$$P(\text{NH}_3) = 1,0 \times 10^2 \times 0,0821 \times 773 = 6,3 \times 10^3 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P(\text{NH}_3)^2}{P(\text{N}_2) \times P(\text{H}_2)^3}$$

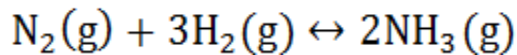
$$K_p = 5,4 \times 10^{-11} \text{ à } 500 \text{ }^\circ\text{C}$$

c)

À 500 °C, o K_c é $2,4 \times 10^{-7}$, considerado um valor baixo (menor que 10^{-3}). Para valores baixos de K_c , os reagentes são favorecidos no equilíbrio.

d)

À 25 °C:



I	0	0	z
R	y	3y	2y
E	y	3y	z - 2y

$$z - 2y = 5,0 \times 10^{-3}$$

$$K_c = 2,8 \times 10^4 = \frac{(5,0 \times 10^{-3})^2}{y \times (3y)^3}$$

$$y = 2,4 \times 10^{-3}$$

Logo:

$$[\text{N}_2]_{\text{eq}} = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2]_{\text{eq}} = 7,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

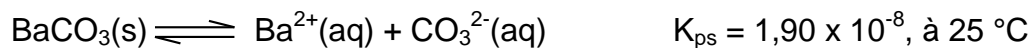
$$[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = z = 9,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

2ª Questão

PARTE A

Adicionam-se em um tubo de ensaio duas soluções aquosas distintas de cloreto de bário, BaCl_2 , e carbonato de sódio, Na_2CO_3 , de tal forma que imediatamente após a mistura as concentrações sejam iguais a: $1,00 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ e $2,00 \times 10^{-1} \text{ g L}^{-1}$, respectivamente. Considere que BaCl_2 , Na_2CO_3 e NaCl são sais totalmente solúveis nestas condições.

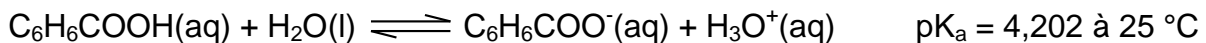
a) Verifique se ocorrerá a precipitação de carbonato de bário, BaCO_3 , nas condições mencionadas. Justifique a sua resposta com cálculos, considerando o equilíbrio heterogêneo abaixo representado.



Dados: $M(\text{BaCl}_2) = 208 \text{ g mol}^{-1}$; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ g mol}^{-1}$

PARTE B

Um químico dissolveu 6,1565 g de ácido benzóico, $\text{C}_6\text{H}_6\text{COOH}$, em 500 mL de água. A dissociação deste ácido está representada abaixo. Considere que a massa do ácido não alterou o volume final da solução.



b) Calcule, no equilíbrio, a concentração da base conjugada correspondente ao ácido benzóico e o pH da solução.

c) Explique como a adição de uma solução de uma base forte, por exemplo, hidróxido de sódio, NaOH , afetará o equilíbrio de dissociação do ácido benzoico.

Dado: $M(\text{C}_6\text{H}_6\text{COOH}) = 123,1303 \text{ g mol}^{-1}$

Resolução:

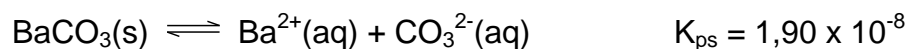
PARTE A

$$a) [\text{BaCl}_2] = 1,00 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ mol}}{208 \text{ g}} = 4,80 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{BaCl}_2] = 4,80 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 2,00 \times 10^{-1} \frac{\text{g}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ mol}}{106 \text{ g}} = 1,89 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 1,89 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

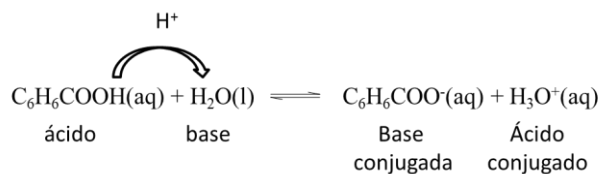


$$Q = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] = 4,80 \times 10^{-6} \times 1,89 \times 10^{-3} = 9,07 \times 10^{-9}$$

Como $Q (9,07 \times 10^{-9}) < K_{\text{ps}} (1,90 \times 10^{-8})$, não ocorre a precipitação do BaCO_3 .

PARTE B

$$b) [\text{C}_6\text{H}_6\text{COOH}] = \frac{6,1565 \text{ g}}{500 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol}}{123,1303 \text{ g}} = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$$



Base conjugada = $\text{C}_6\text{H}_6\text{COO}^-$

$$\text{p}K_{\text{a}} = 4,202 \rightarrow K_{\text{a}} = 10^{-\text{p}K_{\text{a}}} = 10^{-4,202} = 6,28 \times 10^{-5}$$

	$\text{C}_6\text{H}_6\text{COOH}(\text{aq})$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{COO}^-(\text{aq})$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
início	0,100	0	0
Δ	$-x$	$+x$	$+x$
equilíbrio	$0,100 - x$	x	x

$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_6\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_6\text{COOH}]} = 6,28 \times 10^{-5}$$

$$\frac{x \cdot x}{(0,100 - x)} = 6,28 \times 10^{-5}$$

Considerando $[C_6H_6COOH] = 0,100 - x = 0,100$

$$\frac{x^2}{0,100} = 6,28 \times 10^{-5} \rightarrow x = \sqrt[2]{6,28 \times 10^{-5} \times 0,100} = 2,51 \times 10^{-3}$$

[base conjugada] = $[C_6H_6COO^-] = x = 2,51 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

$[H_3O^+] = x = 2,51 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (2,51 \times 10^{-3}) = 2,600$

Alternativamente, pode-se considerar $[C_6H_6COOH] = 0,100 - x$.

$$\frac{x \cdot x}{(0,100 - x)} = 6,28 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 6,28 \times 10^{-6} - 6,28 \times 10^{-5}x$$

$$x^2 + 6,28 \times 10^{-5}x - 6,28 \times 10^{-6} = 0$$

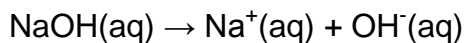
$$x = \frac{-6,28 \times 10^{-5} \pm \sqrt{(6,28 \times 10^{-5})^2 - 4 \times 1 \times (-6,28 \times 10^{-6})}}{2 \times 1} = 2,47 \times 10^{-3}$$

[base conjugada] = $[C_6H_6COO^-] = x = 2,47 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

$[H_3O^+] = x = 2,47 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (2,47 \times 10^{-3}) = 2,607$

c) A adição de uma base forte, p.ex. NaOH, aumenta a concentração de OH^- .

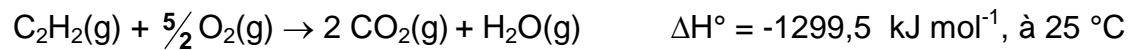


Ocorre a reação entre OH^- e H^+ , diminuindo a concentração de H^+ .

O equilíbrio é deslocado no sentido de formação de $C_6H_6COO^-$ e H_3O^+ , favorecendo, assim, a dissociação do ácido benzóico.

3ª Questão

O acetileno, C_2H_2 , é um gás utilizado em soldas e em corte de metais por maçarico, devido à sua queima ser extremamente exotérmica. A reação de combustão do acetileno está representada abaixo.



- Calcule o calor liberado, sabendo que a queima de certa quantidade de C_2H_2 produziu 1,50 L de CO_2 , à 25°C e pressão constante de 1,00 atm.
- Calcule a diferença entre o calor produzido pela combustão de 70,0 g de uma amostra contendo 90,0% de C_2H_2 e o calor necessário para aquecer 20,0 L de H_2O , de $25,0^\circ\text{C}$ para $40,0^\circ\text{C}$.
- Defina entalpia padrão de uma reação química.

Dados:

$$d(H_2O) = 1,00 \text{ g mL}^{-1}$$

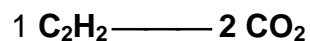
$$c(H_2O) = 4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

$$M(C_2H_2) = 26,04 \text{ g mol}^{-1}$$

Resolução:

a) Calor liberado, quando é produzido 1,50 L de CO₂.

$$n = PV/RT = 1,00 \times 1,50 / 0,0821 \times 298 = 0,0613 \text{ mol}$$



$$x = 0,0306 \text{ ————— } 0,0613 \text{ mol}$$

$$\text{Para 1 mol ————— } -1299,5$$

$$0,0306 \text{ ————— } - 39,8 \text{ kJ}$$

b) Calor usado para aquecer 20,0 L de H₂O de 25,0 para 40,0 °C

$$1,00 \text{ g ————— } 1 \text{ mL}$$

$$200 \times 10^2 \text{ g ————— } (200 \times 10^2 \text{ mL}) = 20,0 \text{ L}$$

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

$$Q = 200 \times 10^2 \times 4,184 \times (40,0 - 25,0) = 1,26 \times 10^6 \text{ J} = 1,26 \times 10^3 \text{ kJ}$$

Calor produzido pela combustão do C₂H₂ :

$$n_{\text{acet}} = 70,0 \text{ g} / 26,04 \text{ g} = 2,69 \text{ mol ——— } 100\%$$

$$2,42 \text{ mol ——— } 90,0 \%$$

$$1 \text{ mol acet ——— } 1299,5 \text{ kJ}$$

$$2,42 \text{ mol ——— } 3,14 \times 10^3 \text{ kJ}$$

b) Diferença entre o calor da combustão do C₂H₂ e o calor usado para aquecer a

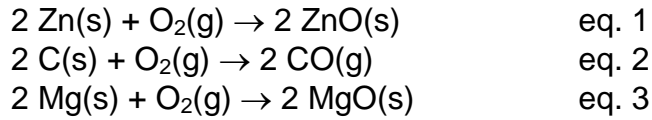
H₂O

$$\Delta Q = -3,14 \times 10^3 + 1,26 \times 10^3 = -1,88 \times 10^3 \text{ kJ}$$

c) Entalpia padrão de uma reação química: é quantidade de calor liberado ou absorvido na reação de 1 mol de substância, estando reagentes e produtos no estado padrão. Estado padrão corresponde a forma pura dos reagentes e produtos, pressão 1 bar (=10⁵ Pa = 0,99 atm), concentração 1 mol L⁻¹. A temperatura não faz parte do estado padrão.

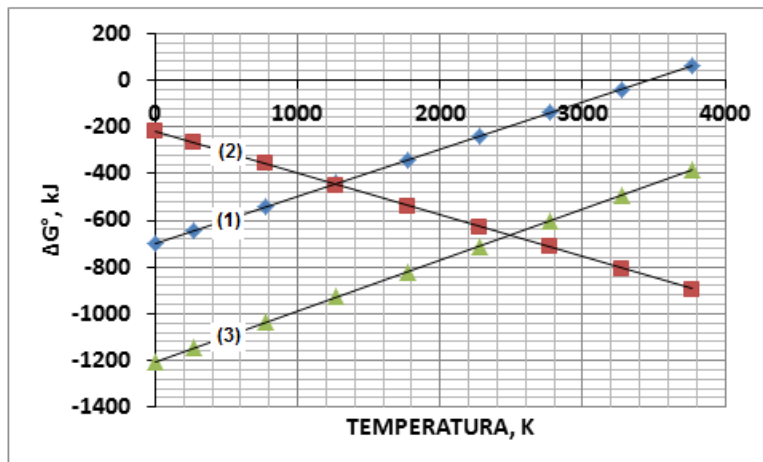
4ª Questão

O gráfico demonstra como a energia livre padrão, ΔG° , em kJ, varia com a temperatura, em K, para três diferentes reações de oxidação:

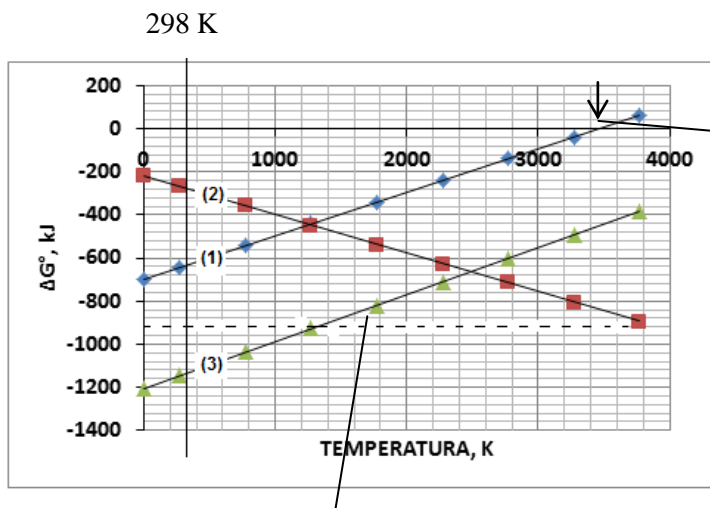


Gráficos como este são de extrema importância para as engenharias uma vez que são usados para determinar as condições adequadas para a obtenção de metais livres a partir de seus óxidos.

- Encontre no gráfico o valor da variação de entalpia padrão, ΔH° , para a equação 3 e indique a sua unidade.
 - Calcule o valor da entropia padrão, ΔS° , em J K^{-1} , para a equação 2.
 - Explique se é possível decompor, espontaneamente, CO em C e O_2 .
 - Para a equação 1, indique a temperatura aproximada a partir da qual esta reação deixa de ser espontânea. Justifique sua resposta.
 - Por que o Mg pode ser usado para converter ZnO em Zn mas Zn não pode converter MgO em Mg na faixa de temperatura do gráfico?
- Considere que ΔH° e ΔS° não variam nesta faixa de temperatura.



Resolução:



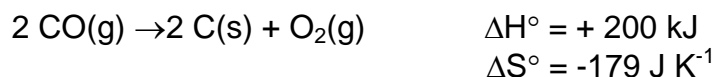
- d)
 $T = 3500 \text{ K}$
 A eq. 2 apresenta um $\Delta H^\circ = -700 \text{ kJ}$ e um $\Delta S^\circ = -200 \text{ J K}^{-1}$
 Logo $T > \frac{700}{0,200} = 3500 \text{ K}$
 A partir de 3500 K, a eq. 2 apresenta valores de $\Delta G^\circ > 0$

a) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$
 $T = 0$; $-T\Delta S^\circ = 0$
 Logo $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ = -1200 \text{ kJ}$

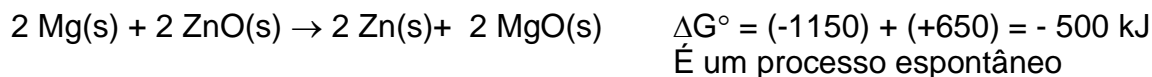
b) Inclinação = $\frac{-200 - (-900)}{0 - 3800} = -\frac{700}{3800} = -0,184$
 $-\Delta S = -184 \text{ J K}^{-1}$
 $\Delta S = 184 \text{ J K}^{-1}$

c) Não é possível decompor espontaneamente, CO em C e O₂.

Em qualquer temperatura do gráfico (linha 2) mostra que o ΔG° é sempre negativo para a equação 2. Logo, o inverso da equação 2 apresenta ΔG° positivo em todas as temperaturas, caracterizando um processo não espontâneo.



e) Usando como exemplo a temperatura de 25 °C.



“A todas as temperaturas o gráfico (3) está abaixo do gráfico (1)”