

Química Geral 1 – 2010/1**2ª Prova – 13/05/2010**

1 – O ponto de ebulição da água numa área com pressão atmosférica de 1 atm é 100 °C . Suponha que uma região ciclônica (uma região de baixa pressão) move-se para a área. Descreva e explique o que acontece com o ponto de ebulição da água.

Resposta:

No ponto de ebulição, a temperatura é tal que a pressão de vapor do líquido está em equilíbrio com a pressão externa. Na região ciclônica, a pressão de vapor estará em equilíbrio com uma pressão inferior a 1 atm, isto é, a água entrará em ebulição a outra temperatura.

A variação da pressão de vapor com a temperatura é descrita aproximadamente pela Equação de

Clausius e Clapeyron, $\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{vap}^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$. Na região de baixa pressão teremos $P_2 < 1 \text{ atm}$, e

portanto $\ln \frac{P_2}{P_1} < 0$. Como a vaporização é um processo endotérmico, o termo $\frac{\Delta H_{vap}^0}{R}$ será positivo, o

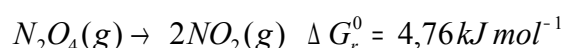
que obrigará o termo $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ a ser negativo. Para isto, é necessário que T_2 seja menor que T_1 , ou seja,

na região ciclônica a água entrará em ebulição a uma temperatura inferior a 100 °C.

2 – A variação da energia livre padrão para a reação $N_2O_4(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ é igual a 4,76 kJ mol⁻¹ a 298K.

a) Determine a constante de equilíbrio (K) para a reação.

b) Se 2,95g de N₂O₄ e 0,76 g de NO₂ são colocados em um balão de 2,0L a 298K, quais as pressões parciais no equilíbrio de N₂O₄ e NO₂? Considere que N₂O₄ e NO₂ são gases ideais.

Resposta:

a) $\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$ no equilíbrio $\Delta G_r = 0$ e $Q = K$ logo:

$$\ln K = \frac{-\Delta G_r^0}{RT}$$

$$\ln K = \frac{- (4,76 \times 10^3 J mol^{-1})}{8,314 JK^{-1} mol^{-1} \times 298 K} = -1,921$$

$$K = 0,146$$

$$K = \frac{(a_{NO_2})^2}{a_{N_2O_4}} \Rightarrow a_{NO_2} = \frac{P_{NO_2}}{P^0} \text{ e } a_{N_2O_4} = \frac{P_{N_2O_4}}{P^0} \text{ onde } P^0 = 1 \text{ bar (pressão padrão)}$$

$$K = \frac{\left(\frac{P_{NO_2}}{P^0} \right)^2}{\left(\frac{P_{N_2O_4}}{P^0} \right)} = 0,146$$

b) MM (N₂O₄) = 92 g mol⁻¹ e MM (NO₂) = 46 g mol⁻¹

$$n(N_2O_4) = \frac{2,95 g}{92 g mol^{-1}} = 0,0321 mol$$

$$n(NO_2) = \frac{0,76 g}{46 g mol^{-1}} = 0,0165 mol$$

Calculando as pressões parciais iniciais:

$$PV = nRT$$

$$P_{(N_2O_4)} = \frac{0,0321 mol \times 0,08314 L bar K^{-1} mol^{-1} 298 K}{2 L} = 0,40 bar$$

$$P_{(NO_2)} = \frac{0,0165 mol \times 0,08314 L bar K^{-1} mol^{-1} 298 K}{2 L} = 0,20 bar$$

$$Q = \frac{\left(\frac{P_{NO_2}}{P^0} \right)^2}{\left(\frac{P_{N_2O_4}}{P^0} \right)} = \frac{(0,20)^2}{(0,40)} = 0,10 \quad \text{temos } Q < K, \text{ logo a reação irá na direção do produto}$$

	N ₂ O ₄ (g)	⇌	NO ₂ (g)
início	0,40 bar		0,20 bar
variação	-x		+2x
equilíbrio	(0,40-x)		(0,20+ 2x)

$$K = \frac{\left(\frac{P_{NO_2}}{P^0} \right)^2}{\left(\frac{P_{N_2O_4}}{P^0} \right)} = 0,146 = \frac{(0,20+ 2x)^2}{(0,40 - x)} \Rightarrow 4x^2 + 0,946x - 0,0184 = 0$$

$$x = 0,018 \text{ e } (x = -0,254)$$

Logo as pressões parciais no equilíbrio são:

$$P_{NO_2} = 0,20 + 2x = 0,20 + (2 \times 0,018) = 0,236 bar$$

$$P_{N_2O_4} = 0,40 - 0,018 = 0,382 bar$$

3 – A percentagem de desprotonação do ácido benzóico (C_6H_5COOH), em uma solução $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, é 2,4%. Quais são o pH da solução e o K_a do ácido benzóico?

Resposta:

Reação de desprotonação do ácido benzóico: $HA(aq) \rightarrow A^-(aq) + H^+(aq)$,

onde HA representa o ácido benzóico (C_6H_5COOH) e A^- o benzoato ($C_6H_5COO^-$).

A percentagem de desprotonação é:

$$\frac{x}{x_0} \times 100\% = 2,4\% = 0,024 \Rightarrow x = 0,024 \times 0,110 = 2,64 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Logo $[A^-] = [H_3O^+] = x = 2,64 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^\circ}\right) = -\log\left(\frac{2,63 \times 10^{-3} M}{1M}\right) = 2,6.$$

ou seja, **pH = 2,6**.

Utilizando a relação estequiométrica e construindoos uma tabela de equilíbrio obtemos a constante de equilíbrio:

	$HA(aq)$	$\rightleftharpoons$	$A^-(aq)$	+	$H^+(aq)$
Início	x_0		0		0*
Variação	$-x$		$+x$		$+x$
Equilíbrio	$x_0 - x$		x		x

* desprezando-se a contribuição da autoprotólise da água, e, x_0 é a concentração inicial do ácido benzóico, isto é, $x_0 = 0,110 \text{ mol L}^{-1}$.

$$K_a = \frac{a_{(A^-)} a_{(H_3O^+)}}{a_{(HA)} a_{(H_2O)}}$$

onde $a_{(A^-)} = \frac{[A^-]}{1M}$, $a_{(HA)} = \frac{[HA]}{1M}$, $a_{(H_3O^+)} = \frac{[H_3O^+]}{1M}$ e... $a_{(H_2O)} = 1$ (liquido puro)

$$K_a = \frac{\left(\frac{[A^-]}{1M}\right) \times \left(\frac{[H_3O^+]}{1M}\right)}{\left(\frac{[HA]}{1M}\right)} = \frac{x^2}{(0,110 - x)}$$

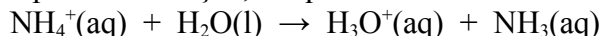
$$= \frac{(2,64 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^2}{(0,110 - 2,64 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})} = \frac{6,97 \times 10^{-6}}{0,10736} = 6,49 \times 10^{-5}$$

ou seja, **$K_a = 6,5 \times 10^{-5}$** .

4 – Calcule o pH de uma solução aquosa de cloreto de amônio (NH₄Cl) 0,19 M.

O cloreto de amônio é um sal de caráter ácido (cátion ácido). Espera-se pH abaixo de 7,0.

Após a dissolução, o equilíbrio relevante é:



A constante de acidez K_a é dada por: K_b = K_w/K_a = 10⁻¹⁴/1,8 x 10⁻⁵ = 5,5 x 10⁻¹⁰.

Para saber o pH da solução resultante, devemos saber a concentração de íons H₃O⁺. Para tal, devemos montar a tabela de equilíbrio para a reação acima representada:

tabela de equilíbrio:

	NH ₄ ⁺	NH ₃	H ₃ O ⁺
Início	0,19	0	0
Mudança	- x	+ x	+ x
Equilíbrio	0,19-x	x	x

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{x \cdot x}{0,19-x} = 5,5 \times 10^{-10}$$

Simplificando a equação e aproximando x a zero: x² = 1,05 x 10⁻¹⁰; x = 1,02 x 10⁻⁵.

Como x << 5% de 0,19 M, a aproximação é válida.

Finalmente, para calcularmos pH: pH = - log [H₃O⁺] = - log 1,02 x 10⁻⁵ = 5,00.

Logo, o pH da solução aquosa de cloreto de amônio 0,19 M é 5,00.

DADOS:

$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{vap}^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$	$\ln P = \frac{\Delta G_{vap}^\circ}{RT}$	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$	$pX = -\log X$
$K_a \times K_b = K_w$	$pH + pOH = pK_w$	$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H_r^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$	1 L atm = 101,325 J
R=8,314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ =0,082 L.atm.K ⁻¹ .mol ⁻¹ 1 atm = 1,01325 x 10 ⁵ Pa 1 torr = 133,3 Pa 1 bar = 10 ⁵ Pa			

Constantes de equilíbrio a 298K

Substância	K _a	K _b	K _w	K _{ps}
Água (H ₂ O)	-	-	1,0 x 10 ⁻¹⁴	
Ácido fórmico (HCOOH)	1,8 x 10 ⁻⁴	-	-	
Metilamina (CH ₃ NH ₂)		3,6 x 10 ⁻⁴		
Amônia (NH ₃)		1,8 x 10 ⁻⁵	-	
Carbonato de cálcio				8,7 x 10 ⁻⁹

elemento símbolo Massa Molar
(g.mol⁻¹)

Alumínio	Al	26,98
Bromo	Br	79,90
Califórnia	Cf	251
Ferro	Fe	55,85
Hidrogênio	H	1,01
Lawrêncio	Lr	260
Nitrogênio	N	14,01
Oxigênio	O	16,00