

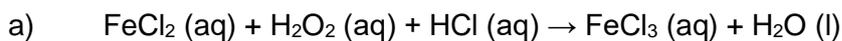


CONCEITOS FUNDAMENTAIS DE QUÍMICA | 21022

Sugestão de resolução do E-fólio B

PARTE II

1. Acerte as seguintes equações, em solução aquosa ácida:



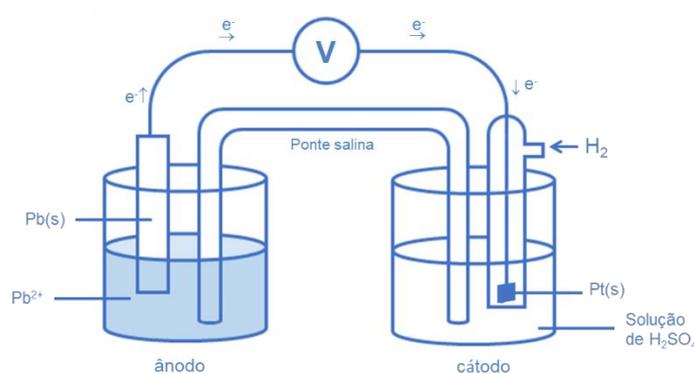
Nesta reação o ferro é oxidado de Fe^{II} a Fe^{III} :



2. Uma semicélula galvânica constituída por uma barra de chumbo mergulhada numa solução de nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) foi ligada a um eléctrodo padrão de hidrogénio, constituindo desta forma uma célula no qual o electro do negativo é o chumbo. O voltímetro instalado no circuito indica $0,13 \text{ V}$.

a) Desenhe esquematicamente a semicélula galvânica e indique de que forma ligaria o voltímetro.

R:



b) O que é um eléctrodo padrão de hidrogénio e para que serve?

R: O eléctrodo padrão de hidrogénio (EPH) é usado como um padrão para a medição de potenciais redox. É usado como eléctrodo padrão por ser um eléctrodo inerte, i.e., é formado por um material não reativo e que conduz corrente eléctrica. Usualmente apresenta no seu design um eléctrodo de platina. O gás H_2 é borbulhado em torno do eléctrodo da platina que está mergulhado numa solução acídica contendo iões H^+ . Utilizando uma solução nas condições padrão (1 mol/L de H^+ , pressão do H_2 a 1 atm e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), temos o eléctrodo padrão de hidrogénio (padrão atual de potencial de zero). O eléctrodo de referência escolhido foi o eléctrodo padrão de hidrogénio (EPH) para o qual se arbitrou um potencial de $0,0 \text{ V}$.

A reacção de redução do EPH pode ser representada da seguinte forma à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$:

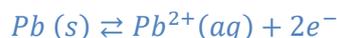


c) Escreva as equações que traduzem as reações que ocorrem nas semicélulas.

R: A célula galvânica: $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) (1,0 \text{ M}) || \text{H}^+(\text{aq}) 1,0 \text{ M} | \text{H}_2(\text{g})$

A força eletromotriz da pilha é de 0,13 V.

No polo negativo (chumbo) ocorre a semi-reação de oxidação do chumbo:



No polo positivo ocorre a redução do H^+ :



d) Indique qual a espécie que se comporta como agente oxidante. Justifique a resposta.

R: A espécie que atua como oxidante é a espécie H^+ , pois na reação global oxida o Pb a Pb^{2+} ; ao mesmo tempo H^+ reduz-se a H_2 , recebendo os elétrons do Pb.

e) Apresente o valor do potencial normal de redução relativo ao par $\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$ e justifique.

R: $E_0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = 0,13 \text{ V}$.

O potencial normal de redução de qualquer par redox é, em módulo, igual ao valor da força eletromotriz da pilha construída por esse par redox e o eletrodo padrão de hidrogénio, ao qual, por convenção foi atribuído o potencial de 0,0 V. Neste caso o par de Pb^{2+}/Pb é negativo, porque confrontado com o eletrodo padrão, o Pb é o polo negativo, enviando elétrons no sentido do eletrodo positivo.

3. Uma solução resultante da mistura de uma solução aquosa de amoníaco e cloreto de magnésio tem $0,10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NH_3 e $0,953 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ de MgCl_2 .

Esta mistura levou à formação de um precipitado.

Verifique através de cálculos esta afirmação. Justifique o procedimento para a resolução do problema quando faz as duas aproximações para o cálculo das concentrações das duas espécies químicas.

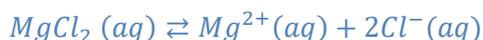
Nota: $M(\text{MgCl}_2) = 95,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

R: Começamos por determinar a substância que poderá precipitar. Esta substância será formada pela combinação de um dos produtos resultantes da ionização do NH_3 em água com um dos produtos da dissociação do MgCl_2 .

A reação de ionização do NH_3 é traduzida pela equação:



e a dissociação do MgCl_2 pela equação:



As novas substâncias que se formam são os produtos das seguintes reações:



O hidróxido de magnésio é pouco solúvel em água ($K_s = 5.61 \times 10^{-12}$), podendo precipitar. Desta forma, formar-se-á um precipitado de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se o valor do quociente da reação após mistura das soluções, for superior ao valor do K_s .

Para o cálculo do quociente da reação, será necessário o cálculo prévio das concentrações de Mg^{2+} e OH^- após a mistura.

I) Cálculo da concentra de Mg^{2+} :

$$[\text{MgCl}_2] = 0,953 \text{ gL}^{-1} = \frac{0,953}{95,3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow [\text{Mg}^{2+}] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

II) Cálculo da concentra de OH^- :

	$\text{NH}_3(aq)$	+	$\text{H}_2\text{O}(l)$	\rightleftharpoons	$\text{NH}_4^+(aq)$	+	$\text{OH}^-(aq)$
Início (M)	0,1		–		–		–
Equilíbrio	$0,1 - x$						

A expressão de $K_b(\text{NH}_3)$ é dada por:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+]_e \times [\text{OH}^-]_e}{[\text{NH}_3]_e}$$

Substituindo obtém-se:

$$5.61 \times 10^{-12} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

Dado que K_b é muito pequeno, também x será muito pequeno face a 0,1. Desta forma poderemos fazer a seguinte aproximação: $0,1 - x = 0,1$

Introduzindo a aproximação na expressão de K_b :

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1} \Leftrightarrow x = 1,3 \times 10^{-3}$$

A concentração de OH^- no equilíbrio de NH_3 será: $[\text{OH}^-]_e = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Para este cálculo foi também desprezada a contribuição da auto-ionização da água para a concentração de OH^- .

Para o cálculo do quociente da reação entre Mg^{2+} e OH^- teremos de ter em conta a seguinte equação de dissociação:



$$K_s = [\text{Mg}^{2+}]_e \times [\text{OH}^-]_e^2$$

Analogamente, o quociente da reação será expresso pela seguinte expressão:

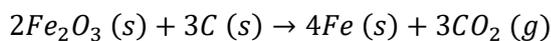
$$Q_c = [\text{Mg}^{2+}]_e \times [\text{OH}^-]_e^2$$

Substituindo as concentrações anteriormente calculadas, obtém-se:

$$Q_c = 0,01 \times (1,3 \times 10^{-3})^2 \Leftrightarrow Q_c = 1,69 \times 10^{-8}$$

Como $Q_c > K_s$ o sistema não está em equilíbrio. Está a evoluir no sentido de diminuir Q_c , isto é no sentido da diminuição das concentrações de Mg^{2+} e OH^- e conseqüentemente formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, até que o valor de K_s seja alcançado.

4. Considere a seguinte reação química, em que são fornecidas as entalpias padrão de formação e as entropias absolutas padrão dos reagentes e produtos:



ΔH_f^0 (kJ/mol)	- 824,2	0	0	- 393,5
S^0 (J/mol)	87,4	5,7	27,3	213,6

a) Calcule os seguintes parâmetros termodinâmicos: $\Delta H^0_{\text{reação}}$; $\Delta U^0_{\text{reação}}$; $\Delta S^0_{\text{reação}}$; $\Delta G^0_{\text{reação}}$.

R:

$$\Delta H_R^0 = 3\Delta H_f^0(CO_2) - 2\Delta H_f^0(Fe_2O_3)$$

$$\Delta H_R^0 = 3(-393,5) - 2(824,2) = -1180,5 + 1648,4 = 467,9 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_R^0 = 3\Delta H_R^0 - \Delta nRT$$

$$\Delta U_R^0 = 467,90 - (3,0) \times 8,31 \times 10^{-3} \times 298$$

$$\Delta U_R^0 = 460,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_R^0 = 3S^0(CO_2) + 4S^0(Fe) - 3S^0(C) - 2S^0(Fe_2O_3)$$

$$\Delta S_R^0 = 3S^0(CO_2) + 4(27,3) - 3(5,7) - 2(87,4)$$

$$\Delta S_R^0 = 640,8 + 109,2 - 17,1 + 174,8$$

$$\Delta S_R^0 = 558,1 \text{ J/K}$$

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0$$

$$\Delta G_R^0 = 467,9 - 298 \times 558,1 \times 10^{-3}$$

$$\Delta G_R^0 = 301,6 \text{ kJ}$$

b) Esta reação ocorre espontaneamente a 298 K? Justifique sua resposta.

R: A reação não é espontânea, uma vez que a 298 K $\Delta G_R^0 > 0$.

5. Calcule o ΔH da seguinte reação:



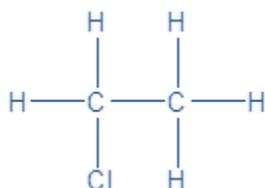
Dados das energias de ligação (em kJ/mol):

C-C	C-H	Cl-Cl	C-Cl	H-Cl	C=C
346	413	242	339	432	602

R: A reação de redução do cloroetano levará à formação de uma ligação dupla ente átomos de carbono para a formação do etileno:



O primeiro passo é confirmar se a reação está estequiometricamente correta. Outra sugestão para por desenhar o reagente e os produtos no sentido de entender as ligação existentes. De forma ilustrativa a representação do reagente é:



Considerando as ligações que são quebradas e que se formam poderemos calcular a variação da entalpia. Quebram-se as ligações C-H e C-Cl. Formam-se as ligações HCl e C=C.

O próximo passo é a determinação da quantidade de energia absorvida no reagente e a energia libertada nos produtos da reação. Para os reagentes, a energia absorvida é sempre positiva. Temos uma cadeia com dois átomos de carbono com uma ligação C-C, cinco ligações C-H e uma ligação C-Cl.

$$\text{Desta forma: } E_r = 5 \times E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-C}} + E_{\text{C-Cl}} = 2750 \text{ kJ/mol}$$

Para os reagentes observam-se uma ligação C=C, 4 ligações C-H e uma ligação H-Cl, pelo que:

$$E_p = 4 \times E_{\text{C-H}} + E_{\text{C=C}} + E_{\text{H-Cl}} = 2686 \text{ kJ/mol}$$

De acordo com os dados da tabela a variação de entalpia associada à formação do ácido clorídrico e etileno será:

$$\Delta H_f = (2750)_{\text{reagentes}} - (2686)_{\text{produtos}} = 64 \text{ kJ/mol}$$

FIM