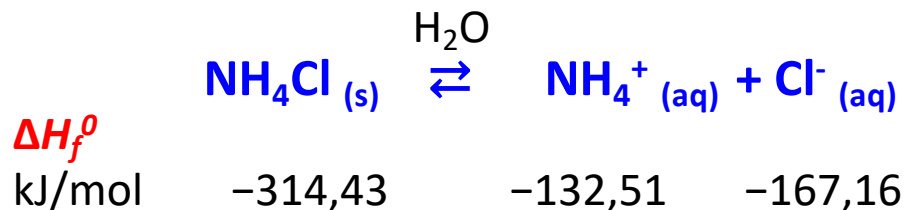


9.1. No laboratório verificou que a dissolução do NH_4Cl em água é endotérmica (endo-entálpica) e que a dissolução do CaCl_2 é exotérmica (exo-entálpica).

a) Calcule as entalpias de dissolução do cloreto de amónio e do cloreto de cálcio.

Dados:

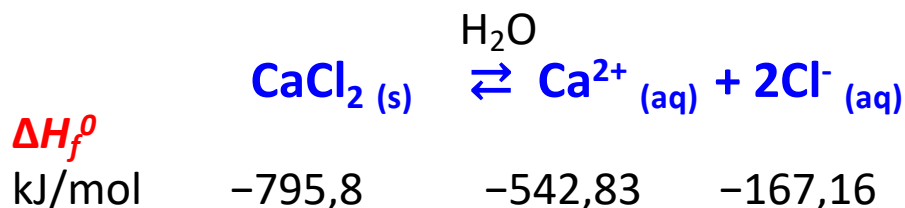


$$\Delta H^0_{\text{reação}} = \sum \Delta H_f^0(\text{produtos}) - \sum \Delta H_f^0(\text{reagentes})$$

	$\Delta H_f^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CaCl}_2(\text{s})$	-795.8
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	-314.43
$\text{Cl}^-(\text{aq})$	-167.16
$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	-132.51
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	-542.83

$$\Delta H^0_{\text{diss}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = (-132,51 - 167,16) - (-314,43) = +14,76 \text{ kJ/mol}$$

endotérmico



$$\Delta H^0_{\text{diss}}(\text{CaCl}_2) = (-167,16 \times 2 - 542,83) - (-795,8) = -81,35 \text{ kJ/mol}$$

exotérmico

10.1. A síntese do combustível sintético conhecido como “gás de água” é efectuada pela reacção: $\text{C (s, grafite)} + \text{H}_2\text{O (g)} \longrightarrow \text{CO (g)} + \text{H}_2\text{(g)}$

a) Calcule a quantidade de calor envolvida na reacção de 100 g de grafite, a 300 K.

ΔH_f°	$\text{C (s, grafite)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO (g)} + \text{H}_2\text{(g)}$				
kJ/mol	0	-242	-110	—	

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = \sum \Delta H_f^\circ(\text{produtos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reagentes})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = (-110) - (-242) = +132 \text{ kJ/mol} \quad (\text{reação endotérmica})$$

Quantidade de calor (q):

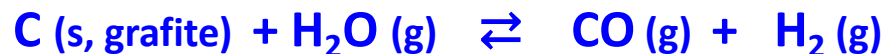
1 mol - 12 g de grafite

x mol - 100 g de grafite

$$x = 8,33 \text{ mol}$$

$$q = 8.33 \text{ mol} \times 132 \text{ kJ/mol} = 1100 \text{ kJ}$$

10.1b) Determine a constante de equilíbrio para esta reacção a 300 K.



S^0

J/mol K	5,74	188,8	197,7	130,6
---------	------	-------	-------	-------

ΔG_f^0

kJ/mol	0	-228	-137,3	0
--------	---	------	--------	---

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT\ln K_{eq}$$

$$\Delta S^0 \text{ reacção} = \sum S^0 \text{ produtos} - \sum S^0 \text{ reagentes} = (197,7 + 130,6) - (5,74 + 188,8) \\ = 133,76 \text{ J/mol K} = 0,134 \text{ kJ/mol K}$$

$$\Delta G_{rx}^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 132 - 300 \times 0,134 = 91,8 \text{ kJ/mol}$$

$$K_{eq.} = e^{-\Delta G^0/RT} = e^{-91,8 \times 10^3 / (8,314 \times 300)} = 1,36 \times 10^{-16}$$

A reacção praticamente não se dá

10.1c) Num reactor de 1000 L introduziram-se 8 mol de vapor de água e excesso de carvão. Calcule a composição da mistura reaccional quando se atinge o equilíbrio térmico a 300 K.



início - 8 mol 0 mol 0 mol

equilíbrio - (8-x) mol x mol x mol

Considerando gás perfeito: **$PV = nRT$** **$P = nRT/V$**

Constante dos gases perfeitos

$R = 8,314 \text{ J/K mol}$

$R = 0,082 \text{ atm L /K mol}$

Constante de equilíbrio: **$K_p = P(\text{CO}) \cdot P(\text{H}_2) / P(\text{H}_2\text{O})$**

$$K_p = \frac{n(\text{CO}) \cdot n(\text{H}_2) \cdot (RT/V)^2}{n(\text{H}_2\text{O}) \cdot (RT/V)} = \frac{x^2 \cdot 0,082 \cdot 300}{8-x \cdot 1000} = 1,3 \times 10^{-16} \quad \Rightarrow \quad x = 2 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

A reação praticamente não se dá

Composição no equilíbrio:

$$n(\text{CO}) = 2 \times 10^{-8} \text{ mol} \quad n(\text{H}_2\text{O}) = (8 - 2 \times 10^{-8}) \text{ mol}$$

$$P(\text{CO/H}_2) \text{ equilíbrio} = 2 \times 10^{-8} \times 0,082 \times 300 / 1000 = 5,2 \times 10^{-9} \text{ atm}$$

$$P(\text{H}_2\text{O}) \text{ início} = 8 \times 0,082 \times 300 / 1000 = 0,1969 \text{ atm} \sim P(\text{H}_2\text{O}) \text{ equilíbrio}$$

Qual o valor de pH de uma solução $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ HNO_3 a 25°C ?



início	0,002 M	0,0 M (*)	0,0 M
fim	0,0 M	0,002 M	0,002 M

HNO_3 é um **ácido forte**



Dissociação total

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,002) = 2,70$$

(*) Desprezando a contribuição da dissociação da água

Qual o valor de pH de uma solução $1,8 \times 10^{-2} M$ em $Ba(OH)_2$ a $25^\circ C$?



início $0,018 M$ $0,0 M$ $0,0 M(*)$

fim $0,0 M$ $0,018 M$ $0,036 M$

$Ba(OH)_2$ é uma **base forte**



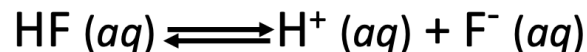
Dissociação total

$$pH = 14,00 - pOH = 14,00 + \log(0,036) = 12,56$$

()Desprezando a contribuição da dissociação da água*

Qual o valor de pH de uma solução 0,5 M em HF a 25 °C ?

$$K_a = 7,1 \times 10^{-4}$$



Dissociação
parcial

Início (M)	0,50	0,00(*)	0,00
Variação (M)	-x	+x	+x
Equilíbrio (M)	0,50 - x	+x	+x

$$\Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = x^2 / (0,50 - x)$$

$$K_a \ll 1 \quad 0,50 - x \approx 0,50 \Rightarrow K_a \cong x^2 / 0,50$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 0,019 \text{ M} \\ [\text{HF}] = 0,50 - x = 0,48 \text{ M} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 1,72$$

(*)Desprezando a contribuição da dissociação da água

Qual o valor da solubilidade do cloreto de prata em g/L ?

$$K_s = 1.6 \times 10^{-10}$$



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Inicial (M)	0,00	0,00
Variação (M)	+S	+S
Equilíbrio (M)	S	S

$$\Rightarrow K_s = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s} = 1,26 \times 10^{-5}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1,26 \times 10^{-5} \text{ M} \quad [\text{Ag}^+] = 1,26 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{Solubilidade AgCl} = \frac{1,26 \times 10^{-5} \text{ mol AgCl}}{1 \text{ L soln}} \times \frac{143,33 \text{ g AgCl}}{1 \text{ mol AgCl}} = 0,0018 \text{ g/L}$$

$$M(\text{AgCl}) = 143,33 \text{ g/mol}$$

Calcule o pH de uma solução aquosa saturada de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, a 298K, sabendo que $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2,2 \times 10^{-20}$.



$$\begin{array}{ccccccc} \text{eq} & & \text{.....} & & S & & 2S \\ & & & & & & (*) \\ K_s = [\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}] [\text{OH}_{(\text{aq})}^{-}]^2 = (S) (2S)^2 = 4S^3 \end{array}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,8 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^{-}(\text{aq})] = 2S = 3,6 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$pOH = -\log([\text{OH}^{-}(\text{aq})]) = 6,44$$

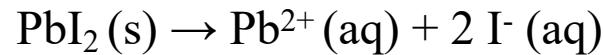
$$pH = 14 - pOH = 7,55$$

(*)Desprezando a contribuição da dissociação da água

(10.24)

Calcule a massa de PbI_2 que não se dissolve quando se adiciona 1,0 g desse composto a 250 ml de água.

$$K_s(PbI_2) = 7,1 \times 10^{-9}.$$



eq

.....

S

2S

$$K_s = [Pb^{2+}][I^-]^2 = S (2S)^2 \quad \Rightarrow \quad S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1.21 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$M(PbI_2) = 461 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow 1.21 \times 10^{-3} \times 461 = 0.558 \text{ g dm}^{-3}$$

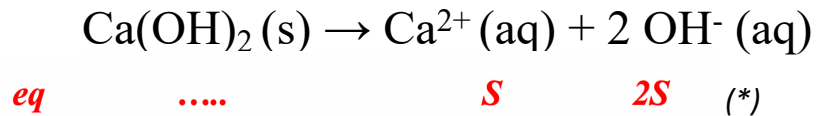
$$\text{Em 250 mL: dissolvem-se } 0.25 \times 0.558 = 0.139 \text{ g} \Rightarrow \text{A massa que não se dissolve} = 1 - 0.139 = 0.862 \text{ g}$$

calcule a energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0) desta reacção a 25 °C

$$\Delta G^0 (25^\circ \text{ C}) = - RT \ln K_s$$

10.27. O produto de solubilidade do hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , a 298 K é 5.5×10^{-6} . Calcule:

a) O pH de uma solução aquosa 1×10^{-3} M de Ca(OH)_2 , a 298 K.



(*)Desprezando a contribuição da dissociação da água

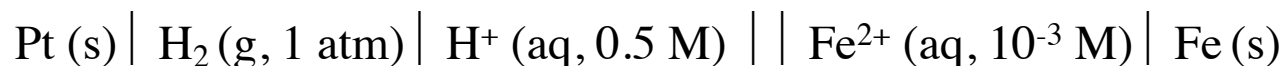
$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = S (2S)^2$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 0.0117 \text{ M}$$

Não se forma uma solução saturada pois a concentração da solução é menor que S.

$$[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 1/2 \times 10^{-3} = 2.7 \xrightarrow{\text{a } 298.15 \text{ K}} \text{pH} = 14 - 2.7 = 11.3$$

Sabendo que a força electromotriz da célula galvânica seguinte é f.e.m. = - 0.47 V, a 25 °C,



a) Calcule o potencial de redução padrão do ferro(II), $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$

$$\text{f.e.m.} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$$

$$\text{f.e.m.} = E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} - 0.0591/2 \log(1/[\text{Fe}^{2+}]) - \{E^0_{\text{H}^+/\text{H}} - 0.0591/1 \log[\sqrt{p_{\text{H}_2}}/[\text{H}^+]]\} = -0.47 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} - 0.0591/2 \log(1/(10^{-3})) - \{0 - 0.0591/1 \log[\sqrt{1}/(0.5)]\} = -0.47$$

$$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} (25^\circ \text{C}) = -0.40 \text{ V}$$

b) Identifique o cátodo e o ânodo da pilha.

Cátodo: eléctrodo da esquerda (H^+/H_2); Ânodo: o da direita (Fe^{2+}/Fe)

Nota: a pilha está escrita de forma inversa ($\text{fem} < 0$).