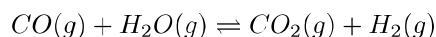


Exercícios Dissertativos

1. (2000) Considere o equilíbrio, em fase gasosa,



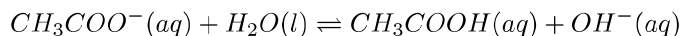
cuja constante K , à temperatura de $430^\circ C$, é igual a 4. Em um frasco de 1,0 L, mantido a $430^\circ C$, foram misturados 1,0 mol de CO , 1,0 mol de H_2O , 3,0 mol de CO_2 e 3,0 mol de H_2 . Esperou-se até o equilíbrio ser atingido.

- (a) Em qual sentido, no de formar mais CO ou de consumi-lo, a rapidez da reação é maior, até se igualar no equilíbrio? Justifique.
- (b) Calcule as concentrações de equilíbrio de cada uma das espécies envolvidas (Lembrete: $4 = 2^2$).

Obs.: Considerou-se que todos os gases envolvidos têm comportamento de gás ideal.

-
2. (2001) Em uma experiência, realizada a $25^\circ C$, misturaram-se volumes iguais de soluções aquosas de hidróxido de sódio e de acetato de metila, ambas de concentração 0,020 mol/L. Observou-se que, durante a hidrólise alcalina do acetato de metila, ocorreu variação de pH.

- (a) Escreva a equação da hidrólise alcalina do acetato de metila.
- (b) Calcule o pH da mistura de acetato de metila e hidróxido de sódio no instante em que as soluções são misturadas (antes de a reação começar).
- (c) Calcule a concentração de OH^- na mistura, ao final da reação. A equação que representa o equilíbrio de hidrólise do íon acetato é



A constante desse equilíbrio, em termos de concentrações em mol/L, a $25^\circ C$, é igual a $5,6 \times 10^{-10}$.

Dados:

produto iônico da água, $K_w = 10^{-14}$ (a $25^\circ C$)

$\sqrt{5,6} = 2,37$

3. (2002) Vinho contém ácidos carboxílicos, como o tartárico e o málico, ambos ácidos fracos. Na produção de vinho, é usual determinar a concentração de tais ácidos. Para isto, uma amostra de vinho é titulada com solução aquosa de hidróxido de sódio de concentração conhecida. Se o vinho estiver muito ácido, seu pH poderá ser corrigido pela adição de uma bactéria que transforma o ácido málico em ácido láctico. Além disso, também é usual controlar a quantidade de dióxido de enxofre, caso tenha sido adicionado como germicida. Para tanto, uma amostra de vinho é titulada com solução aquosa de iodo de concentração conhecida.

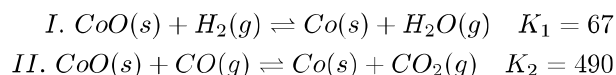
- (a) Qual dos indicadores da tabela abaixo deverá ser utilizado na titulação ácido-base? Justifique.
- (b) Por que a transformação do ácido málico em ácido láctico contribui para o aumento do pH do vinho? Explique.
- (c) Qual a equação balanceada que representa a reação entre dióxido de enxofre e iodo aquosos, em meio ácido, e na qual se formam íons sulfato e iodeto? Escreva essa equação.

Dados:

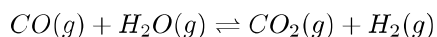
Indicador	pH de viragem
Azul de bromofenol	3,0 - 4,6
Púrpura de bromocresol	5,2 - 6,8
Fenolftaleína	8,2 - 10,0

Constantes de ionização : ácido málico: $K_1 = 4 \times 10^{-4}$; $K_2 = 8 \times 10^{-6}$
 ácido láctico: $K = 1 \times 10^{-4}$

4. (2003) Cobalto pode ser obtido a partir de seu óxido, por redução com hidrogênio ou com monóxido de carbono. São dadas as equações representativas dos equilíbrios e suas respectivas constantes a 550 °C.



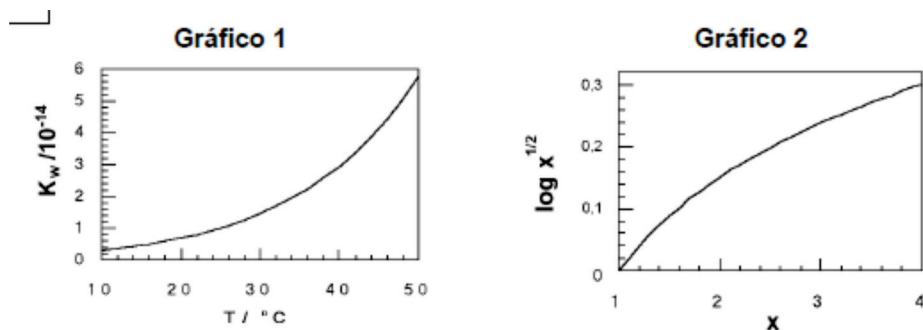
- (a) Mostre como se pode obter a constante (K_3) do equilíbrio representado por



a 550 °C, a partir das constantes dos equilíbrios I e II.

- (b) Um dos processos industriais de obtenção de hidrogênio está representado no item a. A 550 °C, a reação, no sentido da formação de hidrogênio, é exotérmica. Para este processo, discuta a influência de cada um dos seguintes fatores:
 - aumento de temperatura.
 - uso de catalisador.
 - variação da pressão.

5. (2004)



O produto iônico da água, K_w , varia com a temperatura conforme indicado no gráfico 1.

- (a) Na temperatura do corpo humano, $36\text{ }^\circ\text{C}$,
- 1 - qual é o valor de K_w ?
 - 2 - qual é o valor do pH da água pura e neutra? Para seu cálculo, utilize o gráfico 2.
- (b) A reação de autoionização da água é exotérmica ou endotérmica? Justifique sua resposta, analisando dados do gráfico 1.

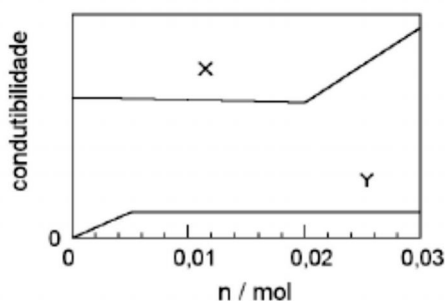
Assinale, por meio de linhas de chamada, todas as leituras feitas nos dois gráficos.

6. (2004) Num laboratório de ensino de Química, foram realizados dois experimentos:

- (I) Uma solução aquosa bastante concentrada de nitrato de prata ($AgNO_3$) foi adicionada, gradativamente, a 100 mL de uma solução aquosa de cloreto de sódio de concentração desconhecida.
- (II) Fluoreto de lítio sólido (LiF) foi adicionado, gradativamente, a 100 mL de água pura.

Em ambos os experimentos, registrou-se a condutibilidade elétrica em função da quantidade (em mols) de $AgNO_3$ e LiF adicionados. No experimento I, a solução de $AgNO_3$ era suficientemente concentrada para que não houvesse variação significativa do volume da solução original de cloreto de sódio. No experimento II, a quantidade total de LiF era tão pequena que variações de volume do líquido puderam ser desprezadas.

Utilize o gráfico para responder:



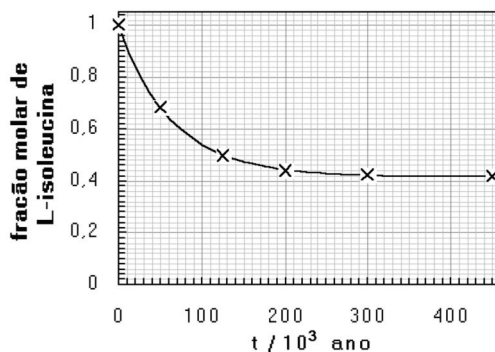
- (a) Qual dos registros, X ou Y, deve corresponder ao experimento I e qual, ao experimento II? Explique seu raciocínio.
- (b) Qual era a concentração da solução de cloreto de sódio original? Justifique.
- (c) Qual é a solubilidade do LiF , em mol por 100 mL de água? Justifique.

Dados:

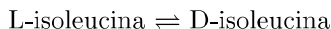
O produto de solubilidade do cloreto de prata é igual a $1,8 \times 10^{-10}$.

A contribuição dos íons nitrato e cloreto, para a condutibilidade da solução, é praticamente a mesma.

7. (2005) A L-isoleucina é um aminoácido que, em milhares de anos, se transforma no seu isômero, a D-isoleucina. Assim, quando um animal morre e aminoácidos deixam de ser incorporados, o quociente entre as quantidades, em mol, de D-isoleucina e de L-isoleucina, que é igual a zero no momento da morte, aumenta gradativamente até atingir o valor da constante de equilíbrio. A determinação desses aminoácidos, num fóssil, permite datá-lo. O gráfico traz a fração molar de L-isoleucina, em uma mistura dos isômeros D e L, em função do tempo.

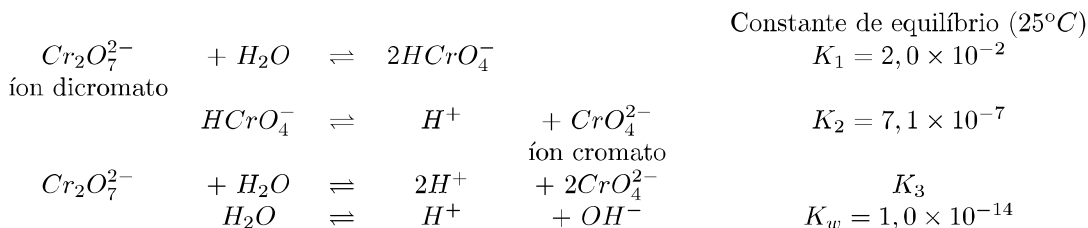


- (a) Leia no gráfico as frações molares de L-isoleucina indicadas com uma cruz e construa uma tabela com esses valores e com os tempos correspondentes.
 (b) Complete sua tabela com os valores da fração molar de D-isoleucina formada nos tempos indicados. Explique.
 (c) Calcule a constante do equilíbrio da isomerização



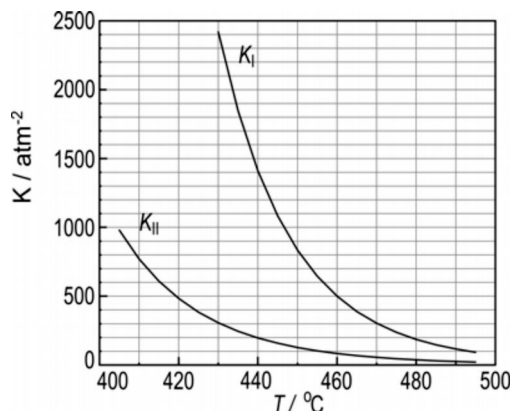
- (d) Qual é a idade de um osso fóssil em que o quociente entre as quantidades de D-isoleucina e L-isoleucina é igual a 1?

8. (2006) Considere uma solução aquosa diluída de dicromato de potássio, a 25 °C. Dentre os equilíbrios que estão presentes nessa solução, destacam-se:



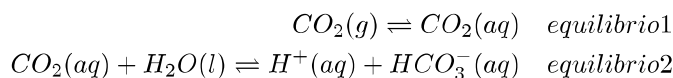
- (a) Calcule o valor da constante de equilíbrio K3.
 (b) Essa solução de dicromato foi neutralizada. Para a solução neutra, qual é o valor numérico da relação $[CrO_4^{2-}]^2/[Cr_2O_7^{2-}]$? Mostre como obteve esse valor.
 (c) A transformação de íons dicromato em íons cromato, em meio aquoso, é uma reação de oxirredução? Justifique.

9. (2007) Na produção de hidrogênio por via petroquímica, sobram traços de CO e CO_2 nesse gás, o que impede sua aplicação em hidrogenações catalíticas, uma vez que CO é veneno de catalisador. Usando-se o próprio hidrogênio, essas impurezas são removidas, sendo transformadas em CH_4 e H_2O . Essas reações ocorrem a temperaturas elevadas, em que reagentes e produtos são gasosos, chegando a um equilíbrio de constante K_I no caso do CO e a um equilíbrio de constante K_{II} no caso do CO_2 . O gráfico traz a variação dessas constantes com a temperatura.



- (a) Num experimento de laboratório, realizado a $460\text{ }^{\circ}C$, as pressões parciais de CO , H_2 , CH_4 e H_2O , eram, respectivamente, 4×10^{-5} atm; 2 atm; 0,4 atm; e 0,4 atm. Verifique se o equilíbrio químico foi alcançado. Explique.
- (b) As transformações de CO e CO_2 em CH_4 mais H_2O são exotérmicas ou endotérmicas? Justifique sua resposta.
- (c) Em qual das duas transformações, na de CO ou na de CO_2 , o calor despreendido ou absorvido é maior? Explique, em termos do módulo da quantidade de calor ($|Q|$) envolvida.

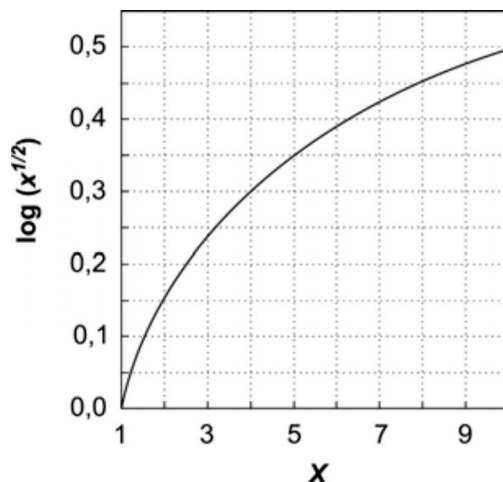
10. (2008) Mesmo em regiões não poluídas, a água da chuva não apresenta pH igual a 7, devido ao CO_2 atmosférico, que nela se dissolve, estabelecendo-se os equilíbrios



No equilíbrio 1, o valor da concentração de CO_2 dissolvido na água, $[CO_2(aq)]$, é obtido pela lei de Henry, que fornece a solubilidade do CO_2 na água, em função da pressão parcial desse gás, P_{CO_2} , no ar:

$$[CO_2(aq)] = k \cdot P_{CO_2}, \text{ onde } k = 3,5 \times 10^{-2} \text{ molL} \cdot \text{atm}, \text{ a } 25^\circ C$$

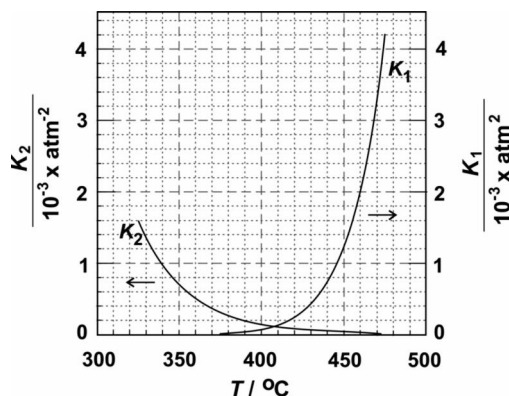
O valor da constante do equilíbrio 2, a $25^\circ C$, é $4,4 \times 10^{-7} \text{ mol L}$.



- (a) Atualmente, a concentração de CO_2 na atmosfera se aproxima de 400 ppm. Calcule a pressão parcial de CO_2 para um local em que a pressão do ar é 1,0 atm.
- (b) Escreva a expressão da constante do equilíbrio 2.
- (c) Calcule o pH da água da chuva (o gráfico ao lado poderá ajudar, evitando operações como extração de raiz quadrada e de logaritmo).

Observação: ppm = partes por milhão.

11. (2009) A reforma do gás natural com vapor de água é um processo industrial de produção de hidrogênio, em que também se gera monóxido de carbono. O hidrogênio, por sua vez, pode ser usado na síntese de amônia, na qual reage com nitrogênio. Tanto a reforma do gás natural quanto a síntese da amônia são reações de equilíbrio. Na figura, são dados os valores das constantes desses equilíbrios em função dos valores da temperatura. A curva de K_1 refere-se à reforma do gás natural e a de K_2 , à síntese da amônia. As constantes de equilíbrio estão expressas em termos de pressões parciais, em atm.



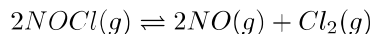
- (a) Escreva a equação química balanceada que representa a reforma do principal componente do gás natural com vapor de água.
- (b) Considere um experimento a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, em que as pressões parciais de hidrogênio, monóxido de carbono, metano e água são, respectivamente, 0,30; 0,40; 1,00 e 9,00 atm. Nessas condições, o sistema está em equilíbrio químico? Justifique sua resposta por meio de cálculos e análise da figura.
- (c) A figura permite concluir que uma das reações é exotérmica e a outra, endotérmica. Qual é a reação exotérmica? Justifique sua resposta.
-
12. (2009) Compostos de enxofre (IV) podem ser adicionados ao vinho como conservantes. A depender do pH do meio, irão predominar diferentes espécies químicas de S (IV) em solução aquosa, conforme mostra a tabela:

pH	composto de S (IV)
< 1,5	dióxido de enxofre hidratado, $\text{SO}_2(\text{aq})$
de 1,5 até 6,5	íon hidrogenossulfito hidratado, $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$
> 6,5	íon sulfito hidratado, $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$

- (a) Em água, as espécies químicas $\text{SO}_2(\text{aq})$ e $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$ estão em equilíbrio. Escreva a equação química balanceada que representa esse equilíbrio.
- (b) Explique por que, em soluções aquosas com pH baixo, predomina o $\text{SO}_2(\text{aq})$ e não o $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$
- (c) Analisou-se uma amostra de vinho a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, encontrando-se uma concentração de íons OH^- igual a $1,0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$. Nessas condições, qual deve ser o composto de S (IV) predominante na solução? Explique sua resposta.

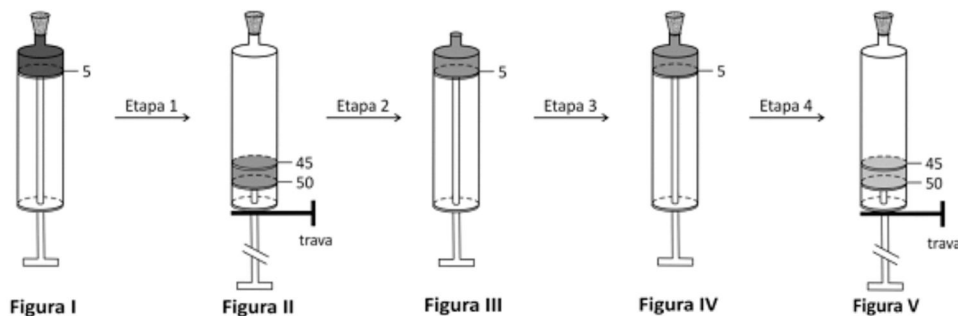
Dado: Produto iônico da água, a $25 \text{ }^\circ\text{C} = K_w = 1,0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$.

13. (2010) Cloreto de nitrosila puro ($NOCl$) foi aquecido a $240\text{ }^{\circ}C$ em um recipiente fechado. No equilíbrio, a pressão total foi de $1,000\text{ atm}$ e a pressão parcial do $NOCl$ foi de $0,640\text{ atm}$. A equação abaixo representa o equilíbrio do sistema:



- (a) Calcule as pressões parciais do NO e do Cl_2 no equilíbrio.
 (b) Calcule a constante do equilíbrio.

14. (2014) Algumas gotas de um indicador de pH foram adicionadas a uma solução aquosa saturada de CO_2 , a qual ficou vermelha. Dessa solução, 5 mL foram transferidos para uma seringa, cuja extremidade foi vedada com uma tampa (**Figura I**). Em seguida, o êmbolo da seringa foi puxado até a marca de 50 mL e travado nessa posição, observando-se liberação de muitas bolhas dentro da seringa e mudança da cor da solução para laranja (**Figura II**). A tampa e a trava foram então removidas, e o êmbolo foi empurrado de modo a expulsar totalmente a fase gasosa, mas não o líquido (**Figura III**). Finalmente, a tampa foi recolocada na extremidade da seringa (**Figura IV**) e o êmbolo foi novamente puxado para a marca de 50 mL e travado (**Figura V**). Observou-se, nessa situação, a liberação de poucas bolhas, e a solução ficou amarela. Considere que a temperatura do sistema permaneceu constante ao longo de todo o experimento.



- (a) Explique, incluindo em sua resposta as equações químicas adequadas, por que a solução aquosa inicial, saturada de CO_2 , ficou vermelha na presença do indicador de pH.
 (b) Por que a coloração da solução mudou de vermelho para laranja ao final da Etapa 1?
 (c) A pressão da fase gasosa no interior da seringa, nas situações ilustradas pelas figuras II e V, é a mesma? Justifique.

Dados:														
pH	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5
Cor da solução contendo o indicador de pH	vermelho						laranja			amarelo				