

Gabarito: Equilíbrio Químico

Renan Romariz e Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



Problemas

PROBLEMA 1. B

2F01

1. **Incorreta.** Equilíbrio químico é um equilíbrio dinâmico, ou seja, a reação continua acontecendo, o que caracteriza o estado de equilíbrio é a velocidade da reação direta e inversa serem iguais.
2. **Incorreta.** O princípio de Le Chatelier nos diz que o aumento da concentração de produtos desloca o equilíbrio no sentido de formação dos reagentes.
3. **Incorreta.** A constante de equilíbrio não depende das concentrações de produto e/ou reagente.
4. **Correta.** O princípio de Le Chatelier nos diz que o aumento da concentração dos reagentes desloca o equilíbrio no sentido de formação dos produtos, portanto se aumentamos a quantidade de reagente no início, aumentamos a quantidade de produto formado.

PROBLEMA 2. C

2F02

1. **Incorreta.** A reação inversa começa a ocorrer assim que o produto começa a ser formado.
2. **Correta.** A constante de equilíbrio amarra as concentrações no equilíbrio dada uma mesma quantidade estequiométrica de produto ou reagente.
3. **Correta.** Equilíbrio químico é um equilíbrio dinâmico, ou seja, a reação continua acontecendo, o que caracteriza o estado de equilíbrio é a velocidade da reação direta e inversa serem iguais.
4. **Incorreta.** Basta pensar no caso em que temos $\Delta G^\circ < 0$, nesse caso a energia livre de gibbs no equilíbrio (ΔG_{eq}) vai ser maior que a padrão (já que a padrão é negativa e no equilíbrio a energia livre de gibbs é 0), portanto a reação já estará no equilíbrio e não irá avançar em direção a ele.

PROBLEMA 3. D

2F03

Lembrando que a atividade (a) de líquidos, sólidos e do solvente é 1, a atividade do estado aquoso é sua concentração molar em mol/L e a do gasoso é sua pressão parcial em atm. Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(a_{NO})^4 (a_{H_2O})^6}{(a_{NH_3})^4 (a_{O_2})}$$

$$K = \frac{(P_{NO})^4 (P_{H_2O})^6}{(P_{NH_3})^4 (P_{O_2})^5}$$

PROBLEMA 4. D

2F04

Lembrando que a atividade (a) de líquidos, sólidos e do solvente é 1, a atividade do estado aquoso é sua concentração molar em mol/L e a do gasoso é sua pressão parcial em atm e lembrando que quando envolver compostos iônicos completamente dissociados, nós cancelamos os íons espectadores. Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(a_{SO_2})^2 (a_{H_2O})^2}{(a_{H_2S})^2 (a_{O_2})^3}$$

$$K = \frac{(P_{SO_2})^2 (P_{H_2O})^2}{(P_{H_2S})^2 (P_{O_2})^3}$$

PROBLEMA 5. B

2F05

Lembrando que a atividade (a) de líquidos, sólidos e do solvente é 1, a atividade do estado aquoso é sua concentração molar em mol/L e a do gasoso é sua pressão parcial em atm e lembrando que quando envolver compostos iônicos completamente dissociados, nós cancelamos os íons espectadores. Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{a_{Ni(CO)_4}}{(a_{CO})^4 a_{Ni}}$$

$$K = \frac{P_{Ni(CO)_4}}{(P_{CO})^4}$$

PROBLEMA 6. B

2F06

Lembrando que a atividade (a) de líquidos, sólidos e do solvente é 1, a atividade do estado aquoso é sua concentração molar em mol/L e a do gasoso é sua pressão parcial em atm e lembrando que quando envolver compostos iônicos completamente dissociados, nós cancelamos os íons espectadores. Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{a_{P_4O_{10}}}{a_{P_4} (a_{O_2})^5}$$

$$K = \frac{1}{(P_{O_2})^5}$$

PROBLEMA 7. B

2F07

Lembrando que a atividade (a) de líquidos, sólidos e do solvente é 1, a atividade do estado aquoso é sua concentração molar em mol/L e a do gasoso é sua pressão parcial em atm e lembrando que quando envolver compostos iônicos completamente dissociados, nós cancelamos os íons espectadores. Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(a_{Ag_2O})^2 (a_{NaNO_3})^2 (a_{H_2O})}{(a_{AgNO_3})^2 (a_{NaOH})^2}$$

$$K = \frac{[NaNO_3]^2}{[AgNO_3]^2 [NaOH]^2}$$

Cancelando os íons espectadores ($Na^+ NO_3^{2-}$):

$$K = \frac{1}{[Ag^+]^2 [OH^-]^2}$$

PROBLEMA 8. C

2F08

Lembrando que a atividade (a) de líquidos, sólidos e do solvente é 1, a atividade do estado aquoso é sua concentração molar em mol/L e a do gasoso é sua pressão parcial em atm e lembrando que quando envolver compostos iônicos completamente dissociados, nós cancelamos os íons espectadores. Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{a_{\text{ZnCl}_2} a_{\text{H}_2}}{a_{\text{Zn}} (a_{\text{HCl}})^2}$$

$$K = \frac{[\text{ZnCl}_2] P_{\text{H}_2}}{[\text{HCl}]^2}$$

Cancelando os íons espectadores (Cl^-):

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}] P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

PROBLEMA 9. B

2F09

- Diferente.** O princípio de Le Chatelier nos diz que o aumento da concentração dos reagentes desloca o equilíbrio no sentido de formação dos produtos, portanto se aumentamos a quantidade de reagente no início, aumentamos a quantidade de produto formado.
- Diferente.** Como a temperatura e o volume das duas situações são os mesmos, a pressão estará diretamente ligada ao número de mols ($PV = nRT$) então aumentando o número de mols, aumentamos a pressão parcial de ambos os gases, seguindo o mesmo raciocínio do item 1.
- Diferente.** Basta pensar na constante de equilíbrio, como a temperatura é fixa, a constante está fixa e é dada por:

$$K = \frac{(P_{\text{O}_2})^3}{(P_{\text{O}_3})^2}$$

E foi discutido no item 2 que a pressão parcial de ambos os gases aumenta quando se aumenta o número de mols inicial, então ficamos com:

$$K = \downarrow \frac{(P_{\text{O}_2})^2}{(P_{\text{O}_3})^2} \cdot \uparrow P_{\text{O}_2}$$

Concluimos então que como a constante se mantém fixa e a pressão parcial de O_2 aumenta, então a razão $\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_3}}$ precisa diminuir.

- Igual.** A temperatura é a mesma em ambos os recipientes, então o valor da constante de equilíbrio é fixo.

PROBLEMA 10. E

2F10

Enunciado errado, no segundo recipiente era para ser 0,2 mol de HBr e nenhum mol de reagentes

- Igual.**
- Igual.**
- Igual.**
- Igual.**
- A constante de equilíbrio amarra as concentrações no equilíbrio dada uma mesma quantidade estequiométrica de produto ou reagente. Veja que na primeira situação temos 0,1 mol de H_2 e 0,1 mol de Br_2 que se reagissem 100% formariam 0,2 mol de HBr isso é o que se quer dizer com mesma quantidade estequiométrica, então não importa se vc começa pelos produtos ou pelo reagente, dada uma quantidade estequiométrica de reação fixa. o equilíbrio final será o mesmo.

Vale ressaltar que esse raciocínio é válido para explicar as pressões finais serem as mesmas visto que o volume e temperatura de ambos os recipientes são iguais

PROBLEMA 11. C

2F11

Cálculo da energia livre de Gibbs:

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_{f,\text{produtos}} - \sum \Delta G_{f,\text{reagentes}}$$

$$\Delta G_r^\circ = 2 \cdot \Delta G_{\text{NO}_2, g} - 2 \cdot \Delta G_{\text{NO}, g}$$

Lembrando que multiplicamos por 2 pois na reação balanceada temos 2 mols de cada um desses compostos.

$$\Delta G_r^\circ = 2 \cdot 51,3 - 2 \cdot 86,6$$

$$\Delta G_r^\circ = -70,6 \text{ kJmol}^{-1}$$

Cálculo da constante de equilíbrio:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

$$-70 600 \text{ Jmol}^{-1} = -8,3 \text{ Jmol} - 1K - 1 \cdot 298K \cdot \ln K$$

$$K = 2,49 \cdot 10^{12}$$

PROBLEMA 12. C

2F12

Cálculo da variação de entalpia:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_{f,\text{produtos}} - \sum \Delta H_{f,\text{reagentes}}$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot \Delta H_{\text{NO}_2, g} - \Delta H_{\text{N}_2\text{O}_4, g}$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot 33,2 - 9,16$$

$$\Delta H_r^\circ = 57,24 \text{ kJmol}^{-1}$$

Cálculo da variação de entropia:

$$\Delta S_r^\circ = \sum S_{m,\text{produtos}} - \sum S_{m,\text{reagentes}}$$

$$\Delta S_r^\circ = 2 \cdot S_{\text{NO}_2} - S_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

$$\Delta S_r^\circ = 2 \cdot 240 - 304$$

$$\Delta S_r^\circ = 176 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Cálculo da energia livre de Gibbs:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ = 57,24 \text{ kJmol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 176 \times 10^{-3} \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ = 4,792 \text{ kJmol}^{-1}$$

Cálculo da constante de equilíbrio:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

$$4792 \text{ Jmol}^{-1} = -8,3 \text{ Jmol} - 1K - 1 \cdot 298K \cdot \ln K$$

$$K = 0,144$$

PROBLEMA 13. E

2F13

Cálculo do quociente reacional:

$$Q = \frac{(P_{HI})^2}{(P_{H_2})(P_{I_2})}$$

Obs: 1 bar \approx 1 atm

$$Q = \frac{(0,065)^2}{1,5 \cdot 0,88}$$

$$Q = 3,2 \cdot 10^{-3}$$

Cálculo da energia livre de gibbs:

$$\Delta G = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

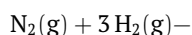
$$\Delta G = -21 \text{ kJ mol}^{-1} + 8,3e - 3 \text{ kJ mol}^{-1} - 1 \text{ K} - 1 * 500 \text{ K} \ln(3,2 * 10^{-3})$$

$$\Delta G = -45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

PROBLEMA 14. A

2F14

Obs: A reação no enunciado está errada, era para ser:



Cálculo do quociente reacional:

$$Q = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2})(P_{H_2})^3}$$

Obs: 1 bar \approx 1 atm

$$Q = \frac{(20)^2}{4,2 \cdot (1,8)^3}$$

$$Q = 16,3$$

Cálculo da energia livre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

Usando que $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$:

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

$$\Delta G = 8,3 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 400 \text{ K} \cdot \ln \frac{16,3}{40}$$

$$\Delta G = -2,98 \text{ kJ mol}^{-1}$$

PROBLEMA 15. A

2F15

Cálculo de K_1 em função das atividades:

$$K_1 = \frac{(a_{HD})^2}{(a_{H_2})(a_{D_2})}$$

Cálculo de K_2 em função das atividades:

$$K_2 = \frac{(a_{H_2})^2(a_{D_2})^2}{(a_{HD})^4}$$

Expressando K_2 em função de K_1 :

$$K_2 = (K_1)^{-2}$$

$$K_2 = (3,6)^{-2}$$

$$K_2 = 0,077$$

PROBLEMA 16. E

2F16

Cálculo de K_1 em função das atividades:

$$K_1 = \frac{(a_F)^2}{(a_{F_2})}$$

Cálculo de K_2 em função das atividades:

$$K_2 = \frac{(a_F)}{(a_{F_2})^{\frac{1}{2}}}$$

Expressando K_2 em função de K_1 :

$$K_2 = (K_1)^{\frac{1}{2}}$$

$$K_2 = (7,3 \cdot 10^{-13})^{\frac{1}{2}}$$

$$K_2 = 8,5 \cdot 10^{-7}$$

PROBLEMA 17. A

2F17

Cálculo de K_1 em função das atividades:

$$K_1 = \frac{(a_{HI})^2}{(a_{H_2})(a_{I_2})}$$

Cálculo de K_2 em função das atividades:

$$K_2 = \frac{(a_{NH_3})^2}{(a_{N_2})(a_{H_2})^3}$$

Cálculo de K_3 em função das atividades:

$$K_3 = \frac{(a_{N_2})(a_{HI})^6}{(a_{NH_3})^2(a_{I_2})^5}$$

Expressando K_3 em função de K_1 e K_2 :

$$K_3 = \frac{(K_1)^3}{K_2}$$

$$K_3 = \frac{(160)^3}{3,6 \cdot 10^{-2}}$$

$$K_3 = 1,14 \cdot 10^8$$

PROBLEMA 18. D

2F18

Cálculo de K_1 em função das atividades:

$$K_1 = \frac{(a_{HCl})^2}{(a_{H_2})(a_{Cl_2})}$$

Cálculo de K_2 em função das atividades:

$$K_2 = \frac{(a_{Br_2})(a_{Cl_2})}{(a_{NH_3})^2}$$

Cálculo de K_3 em função das atividades:

$$K_3 = \frac{(a_{HCl})^2(a_{Br_2})}{(a_{BrCl})^2(a_{H_2})}$$

Expressando K_3 em função de K_1 e K_2 :

$$K_3 = K_2 \cdot K_1$$

$$K_3 = 400 \cdot 4 \cdot 10^{31}$$

$$K_3 = 1,6 \cdot 10^{34}$$

PROBLEMA 19. C

2F19

Cálculo de K_c :

$$K = K_c (RT)^{\Delta n_{(g)}}$$

$$40 = K_c (0,082 \cdot 400)^{-2}$$

$$K_c = 4,3 \cdot 10^4$$

PROBLEMA 20. A

2F20

Cálculo de K_c :

$$K = K_c (RT)^{\Delta n_{(g)}}$$

$$50 = K_c (0,082 \cdot 400)^1$$

$$K_c = 1,5$$

PROBLEMA 21. E

2F21

Nessa questão não precisamos converter para atm pois temos a mesma quantidade de mols de gás no produto e nos reagentes então a dimensão de pressão corta(a resposta sai na unidade de pressão utilizada)

Cálculo da pressão parcial de HCl a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{HCl})^2}{(P_{H_2})(P_{Cl_2})}$$

$$4 \cdot 10^{18} = \frac{(P_{HCl})^2}{1 \cdot 1}$$

$$P_{HCl} = 2 \times 10^9 \mu Pa = 20 \text{ mbar}$$

PROBLEMA 22. A

2F22

Nessa questão não precisamos converter para atm pois temos a mesma quantidade de mols de gás no produto e nos reagentes então a dimensão de pressão corta(a resposta sai na unidade de pressão utilizada)

Cálculo da pressão parcial de NO a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{NO})^2}{(P_{N_2})(P_{O_2})}$$

$$3,4 \cdot 10^{-21} = \frac{(P_{NO})^2}{52 \cdot 52}$$

$$P_{NO} = 3 \times 10^{-9} \text{ kPa} = 3 \mu Pa$$

PROBLEMA 23. A

2F23

Fazendo o quadrinho de equilíbrio:

	$N_2(g)$	$3 H_2(g)$	\rightleftharpoons	$2 NH_3(g)$
início	0,02	0,01		0
reação	-x	-3x		+2x
final	$0,02 - x$	$0,01 - 3x$		2x

Cálculo de x a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2})(P_{H_2})^3}$$

$$0,11 = \frac{(2x)^2}{(0,01 - x)(0,02 - 3x)^3}$$

Hipótese: $0,01 - x \approx 0,01$ e $0,02 - 3x \approx 0,02$ logo

$$x = 4,7 \times 10^{-5} \text{ bar}$$

Cálculo da pressão parcial de HI:

$$P_{NH_3} = 2x = 9,4 \times 10^{-5} \text{ bar}$$

PROBLEMA 24. C

2F24

Fazendo o quadrinho de equilíbrio(ignora-se o iodo sólido pois ele não fará parte da constante de equilíbrio):

	$2 HCl(g)$	$I_2(s)$	\rightleftharpoons	$2 HI(g)$	$Cl_2(g)$
início	0,012	—		0	0
reação	-2x	—		+2x	+x
final	$0,012 - 2x$	—		2x	x

Como a constante é muito pequena, podemos considerar que a reação praticamente não ocorre, ou seja:

$$0,012 - 2x \approx 0,012$$

Cálculo de x a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{HI})^2 (P_{Cl_2})}{(P_{HCl})^2}$$

$$3,5 \cdot 10^{-32} = \frac{(2x)^2 (x)}{(0,012)^2}$$

$$x = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

Cálculo da pressão parcial de HI:

$$P_{HI} = 2x = 2,2 \times 10^{-12} \text{ bar}$$

PROBLEMA 25. C

2F25

Nessa questão não precisamos converter para atm pois temos a mesma quantidade de mols de gás no produto e nos reagentes então a dimensão de pressão corta(a resposta sai na unidade de pressão utilizada) Fazendo o quadrinho de equilíbrio:

	$2 BrCl(g)$	\rightleftharpoons	$Br_2(g)$	$Cl_2(g)$
início	3,3		0	0
reação	-2x		+x	+x
final	$3,3 - 2x$		x	x

Cálculo de x a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{Br_2})(P_{Cl_2})}{(P_{BrCl})^2}$$

$$32 = \frac{(x)(x)}{(3,3 - 2x)^2}$$

$$x = 1,5 ; x = 1,8$$

Porém se $x = 1,8$ então a concentração de BrCl seria negativa, portanto o correto é $x = 1,5$ Cálculo da pressão de BrCl:

$$P_{BrCl} = 3,3 - 2x = 0,3 \text{ mbar}$$

PROBLEMA 26. C

2F26

Fazendo o quadrinho de equilíbrio:

	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{F}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{ClF}(\text{g})$
início	0,2	0,1		0,1
reação	-x	-x		+2x
final	$0,2 - x$	$0,1 - x$		$0,1 + 2x$

Cálculo de x a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{\text{ClF}})^2}{(P_{\text{Cl}_2})(P_{\text{F}_2})}$$

$$20 = \frac{(0,1 + 2x)^2}{(0,2 - x)(0,1 - x)}$$

$$x = 0,075 ; x = 0,325$$

Porém se $x = 0,325$ a pressões de Cl_2 e de F_2 seriam negativas, portanto o correto é $x = 0,075$ Cálculo da pressão parcial de ClF:

$$P_{\text{ClF}} = 0,1 + 2x = 0,25 \text{ bar}$$

PROBLEMA 27. D

2F27

Cálculo da concentração inicial de PCl_5 :

$$c_{\text{PCl}_5} = \frac{n}{V}$$

$$c_{\text{PCl}_5} = \frac{0,75 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$$

Fazendo o quadrinho de equilíbrio:

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
início	1,5		0	0
reação	-x		+x	+x
final	$1,5 - x$		x	x

Cálculo de x a partir da constante de equilíbrio:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$

$$1,8 = \frac{(x)(x)}{(1,5 - x)}$$

$$x = 1$$

Cálculo da concentração de PCl_5 no equilíbrio:

$$c_{\text{PCl}_5} = 1,5 - x = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$$

PROBLEMA 28. C

2F28

Cálculo do número de mols amônia:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{25,6 \text{ g}}{17 \text{ g mol}^{-1}} = 1,5 \text{ mol}$$

Cálculo da concentração inicial de amônia:

$$c = \frac{n}{V}$$

$$c = \frac{1,5 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$$

Fazendo o quadrinho de equilíbrio:

	$2 \text{NH}_3(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{N}_2(\text{g})$	$3 \text{H}_2(\text{g})$
início	0,3		0	0
reação	-2x		+x	+3x
final	$0,3 - 2x$		x	3x

Cálculo de x a partir da constante de equilíbrio:

$$K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$0,4 = \frac{(x)(3x)^3}{(0,3 - 2x)^2}$$

Tirando a raiz, a equação é reduzida a uma equação do segundo grau e pode ser resolvida, então:

$$x = 0,105$$

Cálculo da concentração de H_2 no equilíbrio:

$$c_{\text{H}_2} = 3x = 0,315 \text{ mol L}^{-1}$$

PROBLEMA 29. C

2F29

- Correta.** O princípio de Le Chatelier nos diz que o aumento da concentração de produtos desloca o equilíbrio no sentido de formação dos reagentes então o H_2 será consumido e sua pressão parcial irá diminuir.
- Correta.** O princípio de Le Chatelier nos diz que a reação desloca o equilíbrio de forma a diminuir a perturbação causada, ou seja, se diminuimos a pressão parcial de CO a reação tenta aumentar a pressão parcial de CO deslocando o equilíbrio no sentido de formação dos reagentes o que diminui a pressão parcial de CO_2 .
- Incorreta.** O princípio de Le Chatelier nos diz que a reação desloca o equilíbrio de forma a diminuir a perturbação causada, ou seja, se aumentamos a pressão parcial de CO a reação tenta diminuir a pressão parcial de CO deslocando o equilíbrio no sentido de formação dos produtos o que aumenta a pressão parcial de H_2 .
- Incorreta.** A constante de equilíbrio é fixa e só depende da temperatura, não sendo alterada por perturbação nas concentrações de reagente ou produto.

PROBLEMA 30. B

2F30

- Incorreta.** O princípio de Le Chatelier nos diz que a reação desloca o equilíbrio de forma a diminuir a perturbação causada, ou seja, se aumentamos a pressão parcial de CH_4 a reação tenta diminuir a pressão parcial de CH_4 deslocando o equilíbrio no sentido de formação dos produtos o que aumenta a pressão parcial de Cl_4 .
- Correta.** O princípio de Le Chatelier nos diz que a reação desloca o equilíbrio de forma a diminuir a perturbação causada, ou seja, se diminuimos a pressão parcial de Cl_4 a reação tenta aumentar a pressão parcial de Cl_4 deslocando o equilíbrio no sentido de formação dos produtos o que diminui a massa de I_2 pois mesmo que ele não esteja na constante de equilíbrio, ele precisa ser consumido para formar Cl_4 .

- Incorreta.** A constante de equilíbrio é fixa e só depende da temperatura, não sendo alterada por perturbação nas concentrações de reagente ou produto.
- Incorreta.** I_2 não faz parte da constante de equilíbrio(sólido, ou seja, atividade igual a 1), dado que a reação já está em equilíbrio, variar sua concentração não irá deslocar o equilíbrio.

PROBLEMA 31. D

2F31

Cálculo da pressão de PCl_5 no equilíbrio inicial a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{PCl_5})(P_{Cl_2})}{P_{PCl_5}}$$

$$4 = \frac{2 \cdot 1}{P_{PCl_5}}$$

$$P_{PCl_5} = 0,5 \text{ atm}$$

Cálculo da nova pressão de PCl_5 após aumento em 2 atm:

$$P_{PCl_5} = 0,5 + 2 = 2,5 \text{ atm}$$

Fazendo o quadrinho de equilíbrio:

	$PCl_5(g)$	\rightleftharpoons	$PCl_3(g)$	$Cl_2(g)$
início	2,5		2	1
reação	-x		+x	+x
final	2,5 - x		2 + x	1 + x

Cálculo de x a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{PCl_3})(P_{Cl_2})}{P_{PCl_5}}$$

$$4 = \frac{(2+x)(1+x)}{(2,5-x)}$$

$$x = 1$$

Cálculo da pressão parcial de PCl_5 no novo equilíbrio:

$$P_{PCl_5} = 2,5 - x = 1,5 \text{ atm}$$

PROBLEMA 32. D

2F32

Cálculo da constante de equilíbrio a partir das condições iniciais:

$$K = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

$$K = \frac{1,71}{4,24}$$

$$K = 0,4$$

Fazendo o quadrinho de equilíbrio(ignoram-se os sólidos pois ele não farão parte da constante de equilíbrio):

	$FeO(s)$	$CO(g)$	\rightleftharpoons	$Fe(s)$	$CO_2(g)$
início	-	4,24		-	0,43
reação	-	-x		-	+x
final	-	4,24 - x		-	0,43 + x

Cálculo de x a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

$$0,4 = \frac{0,43+x}{4,24-x}$$

$$x = 0,9$$

Cálculo da pressão parcial de CO no equilíbrio:

$$P_{CO} = 4,24 - x = 3,34 \text{ bar}$$

PROBLEMA 33. D

2F33

Primeiro vamos associar a compressão à perturbação no equilíbrio: Se comprimirmos o recipiente, a pressão exercida pelos gases aumenta, então por Le Chatelier, a reação tende a diminuir essa pressão, e ela faz isso deslocando o equilíbrio no sentido que possuir o menor número de mols de gás.

- Correta.** $n_{\text{reagentes}}^{(g)} = 2$ e $n_{\text{produtos}}^{(g)} = 3$ como o número de mols de gás é menor nos reagentes, a reação favorece a formação de reagente.
- Correta.** $n_{\text{reagentes}}^{(g)} = 1$ e $n_{\text{produtos}}^{(g)} = 2$ como o número de mols de gás é menor nos reagentes, a reação favorece a formação de reagente.
- Correta.** $n_{\text{reagentes}}^{(g)} = 9$ e $n_{\text{produtos}}^{(g)} = 10$ como o número de mols de gás é menor nos reagentes, a reação favorece a formação de reagente.
- Incorreta.** $n_{\text{reagentes}}^{(g)} = 2$ e $n_{\text{produtos}}^{(g)} = 2$ como o número de mols de gás é igual, a reação não favorece nenhum dos sentidos ao ser comprimida.

PROBLEMA 34. C

2F34

Primeiro vamos associar a compressão à perturbação no equilíbrio: Se comprimirmos o recipiente, a pressão exercida pelos gases aumenta, então por Le Chatelier, a reação tende a diminuir essa pressão, e ela faz isso deslocando o equilíbrio no sentido que possuir o menor número de mols de gás.

- Correta.** $n_{\text{reagentes}}^{(g)} = 0$ e $n_{\text{produtos}}^{(g)} = 5$ como o número de mols de gás é menor nos reagentes, a reação favorece a formação de reagente.
- Incorreta.** $n_{\text{reagentes}}^{(g)} = 3$ e $n_{\text{produtos}}^{(g)} = 1$ como o número de mols de gás é menor nos produtos, a reação favorece a formação de produto.
- Correta.** $n_{\text{reagentes}}^{(g)} = 2$ e $n_{\text{produtos}}^{(g)} = 3$ como o número de mols de gás é menor nos reagentes, a reação favorece a formação de reagente.
- Incorreta.** $n_{\text{reagentes}}^{(g)} = 3$ e $n_{\text{produtos}}^{(g)} = 2$ como o número de mols de gás é menor nos produtos, a reação favorece a formação de produto.

PROBLEMA 35. C

2F35

Primeiro vamos associar o aumento da temperatura à perturbação no equilíbrio: Se aumentarmos a temperatura, então por Le Chatelier, a reação tende a diminuir a temperatura, e ela faz isso deslocando o equilíbrio no sentido que absorve calor, ou seja, o endotérmico ($\Delta H > 0$)

- Correta.** Como $\Delta H > 0$ para a reação direta, então o aumento da temperatura favorece o sentido direto, ou seja, favorece a formação de produtos.
- Incorreta.** Como $\Delta H < 0$ para a reação direta, então o aumento de temperatura favorece o sentido inverso ($\Delta H > 0$), ou seja, favorece a formação de reagentes.
- Incorreta.** Como $\Delta H < 0$ para a reação direta, então o aumento de temperatura favorece o sentido inverso ($\Delta H > 0$), ou seja, favorece a formação de reagentes.
- Correta.** Como $\Delta H > 0$ para a reação direta, então o aumento da temperatura favorece o sentido direto, ou seja, favorece a formação de produtos.

PROBLEMA 36. D

2F36

Primeiro vamos associar o aumento da temperatura à perturbação no equilíbrio: Se aumentamos a temperatura, então por Le Chatelier, a reação tende a diminuir a temperatura, e ela faz isso deslocando o equilíbrio no sentido que absorve calor, ou seja, o endotérmico ($\Delta H > 0$)

1. **Correta.** Quebra da interação entre dois NO_2 , então $\Delta H > 0$. Como $\Delta H > 0$ para a reação direta, então o aumento da temperatura favorece o sentido direto, ou seja, favorece a formação de produtos.
2. **Correta.** Quebra da interação entre dois Cl , então $\Delta H > 0$. Como $\Delta H > 0$ para a reação direta, então o aumento da temperatura favorece o sentido direto, ou seja, favorece a formação de produtos.
3. **Incorreta.** Formação de 4 interações entre Ni e 4 moléculas de CO_4 , e a única energia a ser fornecida é a necessária para sublimar o níquel, então, no balanço, temos $\Delta H < 0$. Como $\Delta H < 0$ para a reação direta, então o aumento de temperatura favorece o sentido inverso ($\Delta H > 0$), ou seja, favorece a formação de reagentes.
4. **Correta.** Quebra de duas interações $\text{S}=\text{O}$ para formar uma interação $\text{O}=\text{O}$ então assumindo que suas energias de ligação sejam próximas, no balanço temos $\Delta H > 0$. Como $\Delta H > 0$ para a reação direta, então o aumento da temperatura favorece o sentido direto, ou seja, favorece a formação de produtos.

PROBLEMA 37. C

2F37

Cálculo da variação de entalpia da reação:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_{f,\text{produtos}} - \sum \Delta H_{f,\text{reagentes}}$$

$$\Delta H_r^\circ = -287 - (-375)$$

$$\Delta H_r^\circ = 88 \text{ kJmol}^{-1}$$

Cálculo da nova constante de equilíbrio a partir da equação de van't Hoff:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{K_2}{78}\right) = -\frac{88000}{8,3} \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{523}\right)$$

$$K_{800\text{K}} = 8,7 \times 10^4$$

PROBLEMA 38. A

2F38

Cálculo da variação de entalpia a partir da equação de van't Hoff:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{2,5 \cdot 10^{10}}{4 \cdot 10^{24}}\right) = -\frac{\Delta H_r^\circ}{8,3} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{300}\right)$$

$$\Delta H_r^\circ = -203,6 \text{ kJmol}^{-1}$$

Problemas cumulativos

PROBLEMA 39

2F39

Temos 1 curva decrescente, então temos um reagente sendo consumido, e temos 2 curvas crescentes, então temos dois produtos sendo formados. A reação será da forma:



As concentrações no equilíbrio serão as concentrações após as curvas se estabilizarem em um valor fixo, isso indica que o equilíbrio foi atingido. Cálculo das concentrações de cada substância no equilíbrio:

$$[\text{A}] = 0,4 \text{ molL}^{-1}$$

$$[\text{B}] = 0,6 \text{ molL}^{-1}$$

$$[\text{C}] = 0,9 \text{ molL}^{-1}$$

Fazendo o quadrinho de equilíbrio para descobrir a proporção estequiométrica:

	$a\text{A}$	\rightleftharpoons	$b\text{B}$	$c\text{C}$
início	1		0	0
reação	$-ax$		$+bx$	$+cx$
final	$1 - ax$		bx	cx

Ficamos com:

$$1 - ax = 0,4 \therefore ax = 0,6$$

$$bx = 0,6$$

$$cx = 0,9$$

Relacionando os coeficientes

$$\frac{a}{2} = \frac{b}{2} = \frac{c}{3}$$

Então a reação balanceada será:



Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{[\text{B}]^2 [\text{C}]^3}{[\text{A}]^2}$$

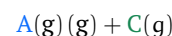
$$K = \frac{(0,6)^2 (0,9)^3}{(0,4)^2}$$

$$K = 1,64025$$

PROBLEMA 40

2F40

Temos 1 curva decrescente, então temos um reagente sendo consumido, e temos 2 curvas crescentes, então temos dois produtos sendo formados. A reação será da forma:



As pressões parciais no equilíbrio serão as pressões após as curvas se estabilizarem em um valor fixo, isso indica que o equilíbrio foi atingido. Cálculo das pressões de cada substância no equilíbrio:

$$P_{\text{A}} = 17,5 \text{ kPa}$$

$$P_B = 5 \text{ kPa}$$

$$P_C = 10 \text{ kPa}$$

Fazendo o quadrinho de equilíbrio para descobrir a proporção estequiométrica:

	aA	\rightleftharpoons	bB	cC
início	27,5		0	0
reação	$-ax$		$+bx$	$+cx$
final	$27,5 - ax$		bx	cx

Ficamos com:

$$27,5 - ax = 17,5 \therefore ax = 10$$

$$bx = 5$$

$$cx = 10$$

Relacionando os coeficientes

$$\frac{a}{2} = \frac{b}{1} = \frac{c}{2}$$

Então a reação balanceada será:



Passando as pressões para atm:

$$P_A = 17,5 \text{ kPa} = 0,175 \text{ atm}$$

$$P_B = 5 \text{ kPa} = 0,05 \text{ atm}$$

$$P_C = 10 \text{ kPa} = 0,1 \text{ atm}$$

Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_B)^1 (P_C)^2}{(P_A)^2}$$

$$K = \frac{(0,05)(0,1)^2}{(0,175)^2}$$

$K = 0,016$

PROBLEMA 41

2F41

Sendo α o grau de decomposição, vamos assumir uma pressão P_0 de PCl_5 no início e fazer as contas a partir daí. Fazendo o quadrinho de equilíbrio:

	$PCl_5(g)$	\rightleftharpoons	$PCl_3(g)$	$Cl_2(g)$
início	P_0		0	0
reação	$-\alpha P_0$		$+\alpha P_0$	$+\alpha P_0$
final	$P_0(1 - \alpha)$		αP_0	αP_0

Cálculo de P_0 em função de α a partir da pressão total:

$$P_{total} = P_{PCl_5} + P_{PCl_3} + P_{Cl_2}$$

$$15 = P_0(1 - \alpha) + \alpha P_0 + \alpha P_0$$

$$15 = P_0(1 + \alpha) \therefore P_0 = \frac{15}{1 + \alpha}$$

Cálculo de α a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{PCl_3})(P_{Cl_2})}{P_{PCl_5}}$$

$$5 = \frac{(\frac{15\alpha}{1+\alpha})(\frac{15\alpha}{1+\alpha})}{\frac{15(1-\alpha)}{1+\alpha}}$$

$\alpha = 50\%$

PROBLEMA 42

2F42

Sendo α o grau de dissociação, vamos assumir uma pressão P_0 de P_4 no início e fazer as contas a partir daí. Fazendo o quadrinho de equilíbrio:

	$P_4(g)$	\rightleftharpoons	$2P_2(g)$
início	P_0		0
reação	$-\alpha P_0$		$+2\alpha P_0$
final	$P_0(1 - \alpha)$		$2\alpha P_0$

Cálculo de P_0 em função de α a partir da pressão total:

$$P_{total} = P_{P_4} + P_{P_2}$$

$$1 = P_0(1 - \alpha) + 2\alpha P_0$$

$$1 = P_0(1 + \alpha) \therefore P_0 = \frac{1}{1 + \alpha}$$

Cálculo de α a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{P_2})^2}{P_{P_4}}$$

$$0,1 = \frac{(\frac{2\alpha}{1+\alpha})^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}}$$

$\alpha = 16\%$

PROBLEMA 43

2F43

Sendo α o grau de dissociação, vamos assumir uma pressão P_0 de O_2 no início e fazer as contas a partir daí. Fazendo o quadrinho de equilíbrio:

	$O_2(g)$	\rightleftharpoons	$2O(g)$
início	P_0		0
reação	$-\alpha P_0$		$+2\alpha P_0$
final	$P_0(1 - \alpha)$		$2\alpha P_0$

Cálculo de P_0 em função de α a partir da pressão total:

$$P_{total} = P_{O_2} + P_O$$

$$1 = P_0(1 - \alpha) + 2\alpha P_0$$

$$1 = P_0(1 + \alpha) \therefore P_0 = \frac{1}{1 + \alpha}$$

Substituindo $\alpha = 0,83$:

$$P_0 = 0,55 \text{ atm}$$

Cálculo das pressões de oxigênio molecular e atômico no equilíbrio:

$$P_{O_2} = P_0(1 - \alpha)$$

$$P_{O_2} = 0,55 \cdot (1 - 0,83) = 0,0935 \text{ atm}$$

$$P_O = 2\alpha P_0$$

$$P_O = 2 \cdot 0,83 \cdot 0,55 = 0,913 \text{ atm}$$

Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_O)^2}{P_{O_2}}$$

$$K = \frac{(0,913)^2}{0,0935}$$

$$K = 8,9$$

Cálculo das pressões em função de uma dissociação de 95%:

$$P_{O_2} = P_0(1^-,) = 0,05P_0$$

$$P_O = 2\alpha P_0 = 1,9P_0$$

$$P_{total} = P_0(1^+,) = 1,95P_0$$

Cálculo de P_0 a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_O)^2}{P_{O_2}}$$

$$8,9 = \frac{(1,9P_0)^2}{0,05P_0}$$

$$P_0 = 0,123 \text{ atm}$$

Cálculo da pressão total necessária para forçar essa dissociação de 95%:

$$P_{total} = 1,95P_0 \approx 0,24 \text{ atm}$$

PROBLEMA 44

2F44

Sendo α o grau de dissociação, vamos assumir uma pressão P_0 de CCl_4 no início e fazer as contas a partir daí. Fazendo o quadrinho de equilíbrio(ignora-se o carbono sólido pois sua atividade é 1):

	$CCl_4(g)$	\rightleftharpoons	$C(s)$	$Cl_2(g)$
início	P_0		—	0
reação	$-P_0$		—	$+2\alpha P_0$
final	$P_0(1^-,)$		—	$2\alpha P_0$

Cálculo de P_0 em função de α a partir da pressão total:

$$P_{total} = P_{CCl_4} + P_{Cl_2}$$

$$1,2 = P_0(1^-,) + 2, P_0$$

$$1,2 = P_0(1^+,) \therefore P_0 = \frac{1,2}{1+\alpha}$$

Cálculo de α a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{Cl_2})^2}{P_{CCl_4}}$$

$$0,8 = \frac{(\frac{1,2 \cdot 2\alpha}{1+\alpha})^2}{\frac{1,2 \cdot (1-\alpha)}{1+\alpha}}$$

$$\alpha = 0,38$$

Cálculo da pressão inicial:

$$P_0 = \frac{1,2}{1+\alpha}$$

$$P_0 = \frac{1,2}{1+0,38} \approx 0,9 \text{ atm}$$

PROBLEMA 45

2F45

Sendo α o grau de dissociação de PH_3 vamos fazer as contas a partir daí. Fazendo o quadrinho de equilíbrio(Ignora-se o fósforo sólido pois sua atividade é 1, a quantidade de fósforo produzida será calculada apenas no final):

	$2 PH_3(g)$	\rightleftharpoons	$2 P(s)$	$3 H_2(g)$
início	0,64		—	0
reação	$-0,64\alpha$		—	$+\frac{3}{2} \cdot 0,64\alpha$
final	$0,64(1-\alpha)$		—	$\frac{3}{2} \cdot 0,64\alpha$

Cálculo de α a partir da pressão total:

$$P_{total} = P_{PH_3} + P_{H_2}$$

$$0,93 = 0,64(1-\alpha) + \frac{3}{2} \cdot 0,64\alpha$$

$$\alpha = 0,90625$$

Cálculo do número de mols inicial de PH_3 :

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(0,64 \text{ bar}) \cdot (1 \text{ L})}{0,082 \frac{\text{barL}}{\text{molK}} \cdot (298 \text{ K})}$$

$$n_0 = 0,026 \text{ mol}$$

Cálculo do número de mols de fósforo produzido a partir do fato de só 90,625% do número de mols inicial ter reagido: Pela estequiometria:

$$\frac{n_{PH_3}}{2} = \frac{n_P}{2}$$

$$\frac{0,90625 \cdot 0,026}{2} = \frac{n_P}{2}$$

$$n_P = 23,5625 \text{ mmol}$$

Cálculo da massa de fósforo produzida:

$$m = n \cdot M$$

$$m = (23,5625 \text{ mmol}) \cdot (31 \text{ g/mol} - 1)$$

$$m = 730 \text{ mg}$$

Cálculo das pressões de cada gás no equilíbrio:

$$P_{PH_3} = 0,64(1-\alpha) = 0,06 \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = \frac{3}{2} \cdot 0,64\alpha = 0,87 \text{ atm}$$

Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{H_2})^3}{(P_{PH_3})^2}$$

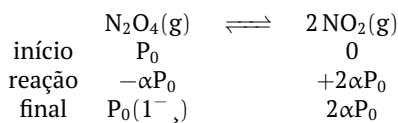
$$K = \frac{(0,87)^3}{(0,06)^2}$$

$$K = 183$$

PROBLEMA 46

2F46

Sendo P_0 a pressão inicial de N_2O_4 vamos fazer as contas a partir daí: Fazendo o quadrinho de equilíbrio:



Cálculo de P_0 a partir da pressão total, usando que $\alpha = 0,16$

$$P_{total} = P_{N_2O_4} + P_{NO_2}$$

$$1,5 = P_0(1 - 0,16) + 2 \cdot 0,16P_0$$

$$P_0 = 1,29 \text{ atm}$$

Cálculo das pressões dos gases no equilíbrio:

$$P_{N_2O_4} = P_0(1 - \alpha) = 1,0836 \text{ atm}$$

$$P_{NO_2} = 2\alpha P_0 = 0,4128 \text{ atm}$$

Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}}$$

$$K = \frac{(0,4128)^2}{1,0836}$$

$$\boxed{K = 0,16}$$

Cálculo de P_0 em função do novo α após a pressão total ser 1 atm:

$$P_{total} = P_{N_2O_4} + P_{NO_2}$$

$$1 = P_0(1 - \alpha) + 2\alpha P_0$$

$$1 = P_0(1 + \alpha) \therefore P_0 = \frac{1}{1 + \alpha}$$

Cálculo do novo α a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}}$$

$$0,16 = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}}$$

$$\alpha = 0,196 = 19,6\% \approx \boxed{20\%}$$

Cálculo de P_0 :

$$P_0 = \frac{1}{1 + \alpha} = 0,836 \text{ atm}$$

Cálculo da pressão parcial de NO_2 :

$$P_{NO_2} = 2\alpha P_0 = \boxed{0,33 \text{ atm}}$$

PROBLEMA 47

2F47

Cálculo da massa molar da mistura gasosa no equilíbrio:

$$\rho = \frac{PM}{RT}$$

$$1,6 \text{ gL}^{-1} = \frac{(1,8 \text{ atm})(M)}{0,082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}} (873 \text{ K})}$$

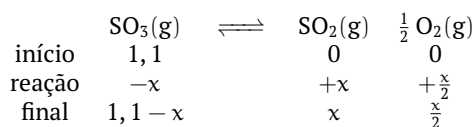
$$M = 63,632 \text{ g mol}^{-1}$$

Cálculo do número de mols inicial de SO_3 :

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{88 \text{ g}}{80 \text{ g mol}^{-1}} = 1,1 \text{ mol}$$

Fazendo o quadrinho de equilíbrio:



Cálculo de x a partir da massa molar da mistura:

$$M = \frac{n_{SO_3} \cdot M_{SO_3} + n_{SO_2} \cdot M_{SO_2} + n_{O_2} \cdot M_{O_2}}{n_{SO_3} + n_{SO_2} + n_{O_2}}$$

$$63,632 = \frac{(1,1 - x) \cdot 80 + x \cdot 64 + \frac{x}{2} \cdot 32}{1,1 - x + x + \frac{x}{2}}$$

$$x = 0,57 \text{ mol}$$

Cálculo dos números de mols de cada gás:

$$n_{SO_3} = 1,1 - x = 0,53 \text{ mol}$$

$$n_{SO_2} = x = 0,57 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{x}{2} = 0,285 \text{ mol}$$

$$n_{total} = 1,1 - x + x + \frac{x}{2} = 1,385 \text{ mol}$$

Cálculo das frações molares de cada gás:

$$x_{SO_3} = \frac{n_{SO_3}}{n_{total}} = \frac{0,53}{1,385} = 0,38$$

$$x_{SO_2} = \frac{n_{SO_2}}{n_{total}} = \frac{0,57}{1,385} = 0,41$$

$$x_{O_2} = 1 - x_{SO_3} - x_{SO_2} = 1 - 0,38 - 0,41 = 0,21$$

Cálculo das pressões parciais de cada gás:

$$P_{SO_3} = x_{SO_3} \cdot P_{total} = 0,38 \cdot 1,8 = 0,684 \text{ atm}$$

$$P_{SO_2} = x_{SO_2} \cdot P_{total} = 0,41 \cdot 1,8 = 0,738 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = x_{O_2} \cdot P_{total} = 0,21 \cdot 1,8 = 0,378 \text{ atm}$$

Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{P_{SO_2} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{SO_3}}$$

$$K = \frac{(0,738) \cdot (0,378)^{\frac{1}{2}}}{0,684}$$

$$\boxed{K = 0,66}$$

PROBLEMA 48

2F48

Pistão se move livremente $\rightarrow P = \text{constante}$ Cálculo da massa molar da mistura final, usando que a densidade e o fato da pressão ser constante:

$$\rho = \frac{PM}{RT} \therefore \frac{\rho}{M} = \text{cte.} \therefore \frac{\rho_1}{M_1} = \frac{\rho_2}{M_2}$$

$$\frac{4,4}{110} = \frac{4}{M}$$

$$M = 100 \text{ g mol}^{-1}$$

Fazendo o quadrinho de equilíbrio assumindo uma quantidade inicial n_0 de NOBr:

	2 NOBr (g)	\rightleftharpoons	2 NO (g)	$\text{Br}_2 \text{ (g)}$
início	n_0		0	0
reação	$-2x$		$+2x$	$+x$
final	$n_0 - 2x$		$2x$	x

Cálculo da pressão utilizando a densidade inicial e a massa molar de NOBr:

$$\rho = \frac{PM}{RT}$$

$$4,4 \text{ g L}^{-1} = \frac{P(110 \text{ g mol}^{-1})}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} (298 \text{ K})}$$

$$P \approx 1 \text{ atm}$$

Cálculo de x em função de n_0 a partir da massa molar mistura:

$$M = \frac{n_{\text{NOBr}} \cdot M_{\text{NOBr}} + n_{\text{NO}} \cdot M_{\text{NO}} + n_{\text{Br}_2} \cdot M_{\text{Br}_2}}{n_{\text{NOBr}} + n_{\text{NO}} + n_{\text{Br}_2}}$$

$$100 = \frac{(n_0 - 2x) \cdot 110 + 2x \cdot 30 + x \cdot 160}{n_0 - 2x + 2x + x}$$

$$100 = \frac{110 \cdot n_0}{n_0 + x}$$

$$x = 0,1n_0$$

Cálculo das frações molares de cada gás:

$$x_{\text{NOBr}} = \frac{n_{\text{NOBr}}}{n_{\text{total}}} = \frac{n_0 - 0,2n_0}{n_0 + 0,1n_0} = 0,73$$

$$x_{\text{NO}} = \frac{n_{\text{NO}}}{n_{\text{total}}} = \frac{0,2n_0}{n_0 + 0,1n_0} = 0,18$$

$$x_{\text{Br}_2} = 1 - x_{\text{NOBr}} - x_{\text{NO}} = 0,09$$

Cálculo das pressões parciais:

$$P_{\text{NOBr}} = x_{\text{NOBr}} \cdot P_{\text{total}} = 0,73 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NO}} = x_{\text{NO}} \cdot P_{\text{total}} = 0,18 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Br}_2} = x_{\text{Br}_2} \cdot P_{\text{total}} = 0,09 \text{ atm}$$

Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{\text{NO}})^2 (P_{\text{Br}_2})}{(P_{\text{NOBr}})^2}$$

$$K = \frac{(0,18)^2 (0,09)}{(0,73)^2}$$

$$K = 5,47 \times 10^{-3}$$

- a. A adição de argônio, como a pressão é constante, irá variar o volume, e portanto o volume aumenta, então a pressão parcial dos outros gases diminuiu, dessa forma a reação é deslocada no sentido de **formação de produtos**.

PROBLEMA 49

2F49

Cálculo do número de mols de carvão(C) e de gelo seco(CO_2):

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{C}} = \frac{30 \text{ g}}{12 \text{ g}} = 2,5 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{79,2 \text{ g}}{44 \text{ g mol}^{-1}} = 1,8 \text{ mol}$$

Observe que temos um número suficiente de mols de carvão para a reação acontecer então não precisamos nos preocupar com sua eventual falta durante a reação, vamos seguir para o quadrinho de equilíbrio: Fazendo o quadrinho de equilíbrio(ignorando-se o carvão pois ele não fará parte da constante de equilíbrio):

	$\text{CO}_2 \text{ (g)}$	\rightleftharpoons	2 CO (g)
início	1,8		0
reação	$-x$		$+2x$
final	$1,8 - x$		$2x$

Cálculo da massa de gás no reservatório a partir do volume do reservatório e da densidade da fase gasosa:

$$m = \rho \cdot V$$

$$m = (14 \text{ g L}^{-1} - 1) \cdot (6 \text{ L})$$

$$m = 84 \text{ g}$$

Cálculo de x a partir da massa de gás no reservatório:

$$m = M_{\text{CO}} \cdot n_{\text{CO}} + M_{\text{CO}_2} \cdot n_{\text{CO}_2}$$

$$84 = 28 \cdot (2x) + 44 \cdot (1,8 - x)$$

$$x = 0,4$$

Cálculo das pressões parciais de cada gás:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$P_{\text{CO}_2} =$$

$$P_{\text{CO}_2} = 19,13 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{(2 \cdot 0,4 \text{ mol})(0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}})(1000 \text{ K})}{6 \text{ L}}$$

$$P_{\text{CO}} = 10,93 \text{ atm}$$

Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

$$K = \frac{(10,93)^2}{19,13}$$

$$K = 6,25$$

Como a 1100 K a constante de equilíbrio é 22 então a constante aumenta com o aumento de temperatura, caracterizando uma reação **endotérmica**.

PROBLEMA 50

2F50

Cálculo do número de mols total de gás a partir do volume pressão e temperatura:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n_{\text{total}} = \frac{(1\text{atm})(20 \times 10^{-3} \text{ L})}{0,082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}} (433 \text{ K})}$$

$$n_{\text{total}} = 5,63 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Cálculo da massa molar da mistura gasosa a partir da massa de gás coletada e do número de mols:

$$M = \frac{m}{n}$$

$$M = \frac{40,7 \times 10^{-3} \text{ g}}{5,63 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 72,25 \text{ g mol}^{-1}$$

Cálculo da fração molar de ácido acético não dimerizado (x_1) a partir da massa molar da mistura gasosa:

$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2 \quad \text{OBS : } x_1 + x_2 = 1$$

$$72,25 = x_1 \cdot 60 + (1 - x_1) \cdot 120$$

$$x_1 = 0,795$$

Cálculo da pressão parcial de cada gás:

$$P_1 = P_{\text{total}} \cdot x_1$$

$$P_1 = 0,795 \text{ atm}$$

$$P_2 = P_{\text{total}} \cdot x_2$$

$$P_2 = 0,205 \text{ atm}$$

Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{P_2}{(P_1)^2}$$

$$K = \frac{0,205}{(0,795)^2}$$

$$K = 0,324$$

Repetindo o processo para o item b: Cálculo do número de mols total de gás a partir do volume pressão e temperatura:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n_{\text{total}} = \frac{(1\text{atm})(20 \times 10^{-3} \text{ L})}{0,082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}} (473 \text{ K})}$$

$$n_{\text{total}} = 5,16 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Cálculo da massa molar da mistura gasosa a partir da massa de gás coletada e do número de mols:

$$M = \frac{m}{n}$$

$$M = \frac{33,4 \times 10^{-3} \text{ g}}{5,16 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 64,73 \text{ g mol}^{-1}$$

Cálculo da fração molar de ácido acético não dimerizado (x_1) a partir da massa molar da mistura gasosa:

$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2 \quad \text{OBS : } x_1 + x_2 = 1$$

$$64,73 = x_1 \cdot 60 + (1 - x_1) \cdot 120$$

$$x_1 = 0,92$$

Cálculo da pressão parcial de cada gás:

$$P_1 = P_{\text{total}} \cdot x_1$$

$$P_1 = 0,92 \text{ atm}$$

$$P_2 = P_{\text{total}} \cdot x_2$$

$$P_2 = 0,08 \text{ atm}$$

Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{P_2}{(P_1)^2}$$

$$K = \frac{0,08}{(0,92)^2}$$

$$K = 0,095$$

Cálculo da entalpia de dimerização a partir da equação de van't Hoff:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{0,095}{0,324}\right) = -\frac{\Delta H_r^\circ}{8,3} \left(\frac{1}{473} - \frac{1}{433}\right)$$

$$\Delta H_r^\circ = -52,14 \text{ kJ mol}^{-1}$$

PROBLEMA 51

2F51

Cálculo do número de mols de metanol no início:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{4,8 \text{ g}}{32 \text{ g mol}^{-1}} = 0,15 \text{ mol}$$

A quantidade de gás que efunde é proporcional ao número de mols desse gás e à sua velocidade de efusão, então sendo N a quantidade de gás que efunde podemos escrever a relação:

$$\frac{N_{\text{H}_2}}{N_{\text{CH}_3\text{OH}}} = 32$$

$$\frac{n_{\text{H}_2} \cdot v_{\text{H}_2}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot v_{\text{CH}_3\text{OH}}} = 32$$

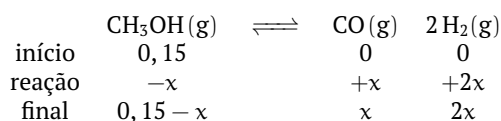
Usando que a velocidade de efusão é proporcional ao inverso da raiz das massas molares:

$$\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}} \cdot \sqrt{\frac{M_{\text{CH}_3\text{OH}}}{M_{\text{H}_2}}} = 32$$

$$\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}} \cdot \sqrt{\frac{32}{2}} = 32$$

$$\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}} = 8$$

Relacionando os números de mols a partir do quadrinho de equilíbrio:



Usando a relação anterior para calcular x:

$$\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}} = 8$$

$$\frac{2x}{0,15 - x} = 8$$

$$x = 0,12$$

Cálculo das concentrações usando que o volume é 1L:

$$[\text{CH}_3\text{OH}] = 0,03 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{CO}] = 0,12 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2] = 0,24 \text{ mol L}^{-1}$$

Cálculo da constante de equilíbrio em função das concentrações (K_c):

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_3\text{OH}]}$$

$$K_c = \frac{(0,12)(0,24)^2}{0,03}$$

$$K_c = 0,2304$$

Conversão para a constante de equilíbrio normal:

$$K = K_c (RT)^{\Delta n_{(g)}}$$

$$K = 0,2304(0,082 \cdot 523)^2$$

$$K = 423,75$$

PROBLEMA 52

2F52

Como a mistura é equimolar, então a pressão inicial de cada gás é metade da pressão total, ou seja 210 Torr.

A quantidade de gás que efunde é proporcional ao número de mols desse gás e à sua velocidade de efusão, então sendo N a quantidade de gás que efunde podemos escrever a relação:

$$\frac{N_{\text{H}_2}}{N_{\text{H}_2\text{O}}} = 2,25$$

$$\frac{n_{\text{H}_2} \cdot v_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}_2\text{O}}} = 2,25$$

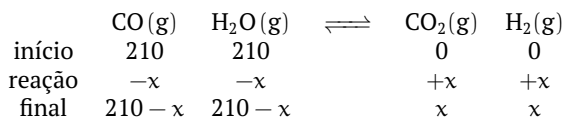
Usando que a velocidade de efusão é proporcional ao inverso da raiz das massas molares:

$$\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2}}} = 2,25$$

$$\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \sqrt{\frac{18}{2}} = 2,25$$

$$\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,75$$

Fazendo o quadrinho de equilíbrio:



Como a temperatura e volume do balão são constantes podemos falar que a razão dos mols é igual a razão as pressões parciais, então usando a relação do item a:

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,75$$

$$\frac{x}{210 - x} = 0,75$$

$$x = 90$$

Como temos o mesmo número de mols nos reagentes e nos produtos, não precisamos passar as pressões para atm pois a unidade de pressão irá cortar. Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{\text{CO}_2})(P_{\text{H}_2})}{(P_{\text{CO}})(P_{\text{H}_2\text{O}})}$$

$$K = \frac{(90)(90)}{(210 - 90)(210 - 90)}$$

$$K = 0,5625$$

PROBLEMA 53

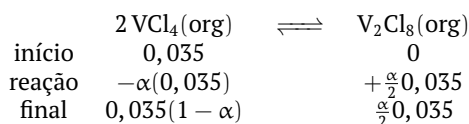
2F53

Cálculo do número de mols inicial de tetracloreto de vanádio:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{6,76 \text{ g}}{193 \text{ g mol}^{-1}} = 0,035 \text{ mol}$$

Fazendo o quadrinho sendo α o grau de dimerização:



Cálculo de α a partir da variação do ponto de fusão:

$$\Delta T = k_b W = k_b \frac{n_{\text{solute}}}{m_{\text{solvente}}}$$

$$6^\circ\text{C} = 30 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}} \left(\frac{0,035(1 - \alpha) + \frac{\alpha}{2}0,035}{0,1 \text{ kg}} \right)$$

$$\alpha = 85,7\%$$

Cálculo da massa total da solução:

$$m_{\text{total}} = m_{\text{solute}} + m_{\text{solvente}}$$

$$m_{\text{total}} = 6,76 + 100 = 106,76 \text{ g}$$

Cálculo do volume de solução a partir da densidade:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$1,78 \text{ gcm}^{-3} = \frac{106,76 \text{ g}}{V}$$

$$V = 60 \text{ mL}$$

Cálculo das concentrações de tetracloreto e do seu dímero:

$$[\text{VCl}_4] = \frac{n}{V} = \frac{0,035(1 - 0,857) \text{ mol}}{60 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,0834 \text{ molL}^{-1}$$

$$[\text{V}_2\text{Cl}_8] = \frac{n}{V} = \frac{\frac{0,857}{2} 0,035 \text{ mol}}{60 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,25 \text{ molL}^{-1}$$

Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{[\text{V}_2\text{Cl}_8]}{[\text{VCl}_4]^2}$$

$$K = \frac{0,25}{(0,0834)^2}$$

$$K = 35,94$$

OBS: Um pouco distante do gabarito

PROBLEMA 54

2F54

Cálculo do número de mols inicial de propionato de metila:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{880 \times 10^{-3} \text{ g}}{88 \text{ g mol}^{-1}} = 0,01 \text{ mol}$$

Fazendo o quadrinho de equilíbrio sendo α o grau de hidrólise (lembrando de ignorar a água pois ela é solvente então sua concentração será constante):

	$\text{RCOOCH}_3(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	\rightleftharpoons	$\text{RCOOH}(\text{aq})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq})$
início	0,01	—		0	0
reação	$-0,01\alpha$	—		$+0,01\alpha$	$+0,01\alpha$
final	$0,01(1 - \alpha)$	—		$0,01\alpha$	$0,01\alpha$

Cálculo de α a partir da variação da temperatura de fusão:

$$\Delta T = k_b W = k_b \frac{n_{\text{soluto}}}{m_{\text{solvente}}}$$

$$0,23^\circ\text{C} = 1,9 \frac{\text{Kkg}}{\text{mol}} \left(\frac{0,01(1 - \alpha) + 0,01\alpha + 0,01\alpha}{0,1 \text{ kg}} \right)$$

$$\alpha \approx 20\%$$

Cálculo das concentrações de cada espécie no equilíbrio:

$$[\text{RCOOCH}_3] = \frac{n}{V} = \frac{0,01(1 - 0,20) \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 0,08 \text{ molL}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{OH}] = [\text{RCOOH}] = \frac{n}{V} = \frac{0,01 \cdot 0,20 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 0,02 \text{ molL}^{-1}$$

Cálculo da constante de equilíbrio da hidrólise do éster:

$$K = \frac{[\text{RCOOH}][\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{RCOOCH}_3]}$$

$$K = \frac{(0,02)(0,02)}{(0,08)}$$

$$K = 0,005$$

PROBLEMA 55

2F55

Cálculo da constante de equilíbrio a partir das pressões parciais no início:

$$K = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$K = \frac{(2)^2}{0,34}$$

$$K = 11,8$$

Cálculo das novas pressões parciais após dobrar o volume:

$$P_i V_i = P_f V_f \quad V_f = 2V_i \therefore P_f = \frac{P_i}{2}$$

$$P_{\text{NO}_2} = 1 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,17 \text{ atm}$$

Fazendo o quadrinho de equilíbrio para calcular as novas pressões no equilíbrio:

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{NO}_2(\text{g})$
início	0,17		1
reação	$-x$		$+2x$
final	$0,17 - x$		$1 + 2x$

Cálculo de x a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$11,8 = \frac{(1 + 2x)^2}{0,17 - x}$$

$$x = 0,06$$

Cálculo da pressão parcial de N_2O_4 no novo equilíbrio:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,17 - x = 0,11 \text{ atm}$$

OBS: Item a não bate com gabarito e item b está próximo

PROBLEMA 56

2F56

Como a porcentagem de decomposição é muito baixa, podemos falar que o N_2O_5 praticamente não se decompõe ou seja, a pressão parcial dele será aproximadamente a pressão total de 1 atm. Fazendo o quadrinho de equilíbrio:

	$2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$	\rightleftharpoons	$4\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
início	1		0	0
reação	$-0,005$		$+0,01$	$+0,0025$
final	$0,995 \approx 1$		$0,01$	$0,0025$

Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{\text{NO}_2})^4 (P_{\text{O}_2})}{(P_{\text{N}_2\text{O}_5})^2}$$

$$K = \frac{(0,01)^4 (0,0025)}{(1)^2}$$

$$K = 2,5 \cdot 10^{-11}$$

Cálculo das novas pressões após o volume aumentar 10 vezes:

$$P_i V_i = P_f V_f \quad V_f = 10V_i \therefore P_f = \frac{P_i}{10}$$

$$P_{N_2O_5} = 0,0995 \text{ atm}$$

$$P_{NO_4} = 0,001 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = 0,00025 \text{ atm}$$

Como a constante de equilíbrio da reação inversa é muito grande, podemos dizer que a reação acontece praticamente toda no sentido inverso e sobra apenas uma fração x de cada gás respeitando a estequiometria: Fazendo o quadrinho de equilíbrio:

	$2 N_2O_5(g)$	\rightleftharpoons	$4 NO_2(g)$	$O_2(g)$
início	0,0995		0,001	0,00025
reação	+0,0005		-0,001	-0,00025
final	0,1		$4x$	x

Cálculo de x a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{NO_2})^4 (P_{O_2})}{(P_{N_2O_5})^2}$$

$$2,5 \cdot 10^{-11} = \frac{(4x)^4 (x)}{(0,1)^2}$$

$$x = 10^{-3}$$

Cálculo da pressão parcial de O_2 no equilíbrio:

$$P_{O_2} = x = 10^{-3} \text{ atm}$$

OBS: no gabarito está a pressão parcial de NO_2 no equilíbrio: Sendo α o grau de decomposição, vamos escrever a pressão de O_2 em função de α e calculá-lo:

$$P_{O_2} = \frac{\alpha}{2} 0,1$$

$$10^{-3} = \frac{\alpha}{2} 0,1$$

$$\alpha = 2\%$$

PROBLEMA 57

2F57

Cálculo da concentração inicial de cada espécie:

$$c = \frac{n}{V}$$

$$[NH_3]_0 = [H_2S]_0 = [NH_4HS]_0 = \frac{2 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$$

Fazendo o quadrinho de equilíbrio (não vamos ignorar o composto sólido pois a questão pede informações sobre ele):

	$NH_3(g)$	$H_2S(g)$	\rightleftharpoons	$NH_4HS(s)$
início	0,4	0,4		0,4
reação	-x	-x		+x
final	$0,4 - x$	$0,4 - x$		$0,4 + x$

Cálculo de x a partir da constante de equilíbrio das concentrações:

$$K_c = \frac{1}{[NH_3][H_2S]}$$

$$400 = \frac{1}{(0,4 - x)(0,4 - x)}$$

$$x = 0,35$$

Cálculo da pressão parcial de H_2S no equilíbrio a partir da concentração no equilíbrio:

$$P = \frac{n}{V} RT = cRT$$

$$P_{H_2S} = (0,05 \text{ mol L}^{-1})(0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}})(308 \text{ K})$$

$$P_{H_2S} = 1,2628 \text{ atm}$$

Cálculo do número de mols de NH_4HS no equilíbrio a partir da concentração no equilíbrio:

$$n = cV$$

$$n_{NH_4HS} = (0,4 + 0,35 \text{ mol L}^{-1})(5 \text{ L})$$

$$n_{NH_4HS} = 3,75 \text{ mol}$$

Cálculo da massa de NH_4HS no equilíbrio:

$$m = n \cdot M$$

$$m = (3,75 \text{ mol})(51 \text{ g mol}^{-1})$$

$$m = 191,25 \text{ g}$$

PROBLEMA 58

2F58

Cálculo do número de mols inicial de $NH_4(NH_2CO_2)$:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{25 \text{ g}}{78 \text{ g mol}^{-1}} = 0,32 \text{ mol}$$

Cálculo da concentração inicial de $NH_4(NH_2CO_2)$:

$$c = \frac{n}{V}$$

$$c = \frac{0,32 \text{ mol}}{0,25 \text{ L}} = 1,28 \text{ mol L}^{-1}$$

Cálculo do número de mols de CO_2 no equilíbrio:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{17,4 \times 10^{-3} \text{ g}}{44 \text{ g mol}^{-1}} = 3,93 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Cálculo da concentração de CO_2 no equilíbrio:

$$c = \frac{n}{V}$$

$$c = \frac{3,93 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0,25 \text{ L}} = 1,572 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Fazendo o quadrinho de equilíbrio (lembrando que $NH_4(NH_2CO_2)$ tem atividade 1 pois é sólido):

	$NH_4(NH_2CO_2)(s)$	\rightleftharpoons	$2 NH_3(g)$	$CO_2(g)$
início	1,28		0	0
reação	-x		+2x	+x
final	$1,28 - x$		$2x$	x

Cálculo de x a partir da concentração de CO₂ no equilíbrio:

$$x = 1,572 \cdot 10^{-3}$$

Cálculo da constante de equilíbrio em função das concentrações K_c :

$$K_c = \frac{[NH_3]^2 [CO_2]}{1}$$

$$K_c = \frac{(2 \cdot 1,572 \cdot 10^{-3})^2 (1,572 \cdot 10^3)}{1}$$

$K_c = 1,55 \cdot 10^{-8}$

PROBLEMA 59

2F59

Cálculo do número de mols de bicarbonato de sódio no início:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{10 \text{ g}}{84 \text{ g mol}^{-1}} = 0,12 \text{ mol}$$

Cálculo da concentração inicial de bicarbonato de sódio:

$$c = \frac{n}{V}$$

$$c = \frac{0,12 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,12 \text{ mol L}^{-1}$$

Fazendo o quadrinho de equilíbrio:

	2 NaHCO ₃ (s)	⇌	Na ₂ CO ₃ (s)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)
início	0,12		0	0	0
reação	-2x		+x	+x	+x
final	0,12 - 2x		x	x	x

Cálculo da pressão parcial de CO₂ a partir da constante de equilíbrio usando que essa pressão é igual a de H₂O devido à estequiometria da reação:

$$K = (P_{CO_2})(P_{H_2O})$$

$$0,25 = (P_{CO_2})^2$$

$P_{CO_2} = 0,5 \text{ atm}$

Cálculo de x a partir da pressão parcial de CO₂:

$$P = cRT$$

$$0,5 = (x)(0,082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}})(398 \text{ K})$$

$$x = 15,32 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Cálculo da concentração final de bicarbonato:

$$[NaHCO_3] = 0,12 - 2x \approx 0,09 \text{ mol L}^{-1}$$

Cálculo da massa de bicarbonato de sódio no equilíbrio:

$$m = n \cdot M = (c \cdot V)M$$

$$m = (0,09 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (1 \text{ L}) \cdot (84 \text{ g mol}^{-1})$$

$m = 7,56 \text{ g}$

Cálculo do número de mols de CO₂ após todo o bicarbonato se decompor a partir da estequiometria:

$$\frac{n_{NaHCO_3}}{2} = \frac{n_{CO_2}}{1}$$

$$n_{CO_2} = \frac{0,12}{2} = 0,06 \text{ mol}$$

Cálculo do volume mínimo para gerar a mesma pressão que o CO₂ gera no equilíbrio (0,5 atm):

$$PV = nRT$$

$$(0,5 \text{ atm})V = (0,06 \text{ mol})(0,082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}})(398 \text{ K})$$

$V_{\min} = 3,9 \text{ L}$

PROBLEMA 60

2F60

Fazendo o quadrinho de equilíbrio assumindo uma quantidade n₀ de NaHCO₃:

	2 NaHCO ₃ (s)	⇌	Na ₂ CO ₃ (s)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)
início	n ₀		0	0	0
reação	-2x		+x	+x	+x
final	n ₀ - 2x		x	x	x

Pela estequiometria a quantidade de CO₂ e de H₂O serão as mesmas no equilíbrio, portanto suas pressões parciais também serão iguais. Cálculo da pressão parcial de CO₂ a partir da pressão total:

$$P_{\text{total}} = P_{CO_2} + P_{H_2O}$$

$$8 = 2P_{CO_2}$$

$$P_{CO_2} = 4 \text{ atm}$$

Cálculo da constante de equilíbrio a partir das pressões parciais:

$$K = (P_{CO_2})(P_{H_2O})$$

$$K = 4 \cdot 4$$

$K = 16$

Para o segundo quadrinho vamos repetir o processo e considerar que já temos 1 bar de CO₂:

	2 NaHCO ₃ (s)	⇌	Na ₂ CO ₃ (s)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)
início	—		—	1	0
reação	—		—	+P	+P
final	—		—	1 + P	P

Cálculo de P a partir da constante de equilíbrio:

$$K = (P_{CO_2})(P_{H_2O})$$

$$16 = (1 + P)(P)$$

$$P \approx 3,5$$

Cálculo da pressão parcial de CO₂ no segundo experimento:

$$P_{CO_2} = 1 + P$$

$P_{CO_2} = 4,5 \text{ bar}$

PROBLEMA 61

2F61

Como temos a mesma espécie nos reagentes e nos produtos e em mesma quantidade estequiométrica, a unidade de concentração corta então podemos resolver o problema na unidade de concentração que for mais favorável, nesse caso faremos em massa por litro Fazendo o quadrinho de equilíbrio em massa:

	$I_2(aq)$	\rightleftharpoons	$I_2(org)$
início	2		0
reação	-x		+x
final	$2 - x$		x

Cálculo de x a partir da constante de equilíbrio(lembrando que a concentração é calculada relativa ao volume de cada solução, uma aquosa, outra orgânica):

$$K = \frac{[I_2(org)]}{[I_2(aq)]}$$

$$82 = \frac{\frac{x}{25 \cdot 10^{-3}}}{\frac{2-x}{25 \cdot 10^{-3}}}$$

$$x = 1,89 \text{ mg}$$

Cálculo da massa de iodo remanescente na solução aquosa:

$$m = 2 - x$$

$$m = 0,11 \text{ mg}$$

Cálculo da concentração após uma extração em função da concentração inicial: Após o equilíbrio temos a relação:

$$K = \frac{[I_2(org)]}{[I_2(aq)]}$$

$$[I_2(org)] = K[I_2(aq)]$$

Balço de massa:

$$[I_2]_0 \cdot V_{aq} = [I_2(aq)] \cdot V_{aq} + [I_2(org)] \cdot V_{org}$$

Isolando a concentração remanescente:

$$[I_2(aq)] = \left(\frac{V_{aq}}{KV_{org} + V_{aq}} \right) [I_2]_0$$

Após i extrações:

$$[I_2(aq)]_i = \left(\frac{V_{aq}}{KV_{org} + V_{aq}} \right)^i [I_2]_0$$

Cálculo da concentração inicial de iodo na fase aquosa em ppm:

$$\% \left(\frac{m}{m} \right) = \frac{2 \times 10^{-3} \text{ g de iodo}}{25 \text{ g de } H_2O} = 8 \cdot 10^{-5} = 80 \text{ ppm}$$

Cálculo do número de extrações para que a concentração seja menor que 1 ppm:

$$[I_2(aq)]_i < 1 \text{ ppm}$$

$$\left(\frac{V_{aq}}{KV_{org} + V_{aq}} \right)^i [I_2]_0 < 1$$

$$\left(\frac{25 \cdot 10^{-3}}{82 \cdot 5 \cdot 10^{-3} + 25 \cdot 10^{-3}} \right)^i \cdot 80 < 1$$

$$0,0575^i < 0,0125$$

$$i > 1,53$$

$$i = 2$$

PROBLEMA 62

2F62

OBS: Nesse problema será usado como base os resultados encontrados no problema 61.

Como temos a mesma espécie nos reagentes e nos produtos e em mesma quantidade estequiométrica, a unidade de concentração corta então podemos resolver o problema na unidade de concentração que for mais favorável, nesse caso faremos em massa por litro Base de cálculo: 1 g de amostra:

$$m_F = 0,1 \text{ g}$$

$$m_G = 0,9 \text{ g}$$

Cálculo da massa remanescente após 1 extração:

$$[G(aq)] = \left(\frac{V_{aq}}{KV_{org} + V_{aq}} \right) [G]_0$$

Como o volume da solução aquosa é o mesmo, podemos trocar as concentrações pelas massas:

$$m_{G,1} = \left(\frac{V_{aq}}{K_G V_{org} + V_{aq}} \right) m_{G,0}$$

Análogo para F:

$$m_{F,1} = \left(\frac{V_{aq}}{K_F V_{org} + V_{aq}} \right) m_{F,0}$$

Usando que o volume de solução aquosa é igual ao da solução orgânica:

$$m_{G,1} = \left(\frac{V_{aq}}{0,35 \cdot V_{aq} + V_{aq}} \right) \cdot 0,9$$

$$m_{G,1} = 0,67 \text{ g}$$

$$m_{F,1} = \left(\frac{V_{aq}}{0,7 \cdot V_{aq} + V_{aq}} \right) \cdot 0,1$$

$$m_{F,1} = 0,059 \text{ g}$$

Cálculo da nova fração de impureza:

$$\%_F = \frac{m_F}{m_{total}}$$

$$\%_F = \frac{0,059}{0,059 + 0,67} \approx 8,1\%$$

Cálculo da fração de impureza em função de i extrações:

$$\%_F = \frac{m_F}{m_{total}}$$

$$\%_F = \frac{\left(\frac{V_{aq}}{0,7 \cdot V_{aq} + V_{aq}} \right)^i \cdot 0,1}{\left(\frac{V_{aq}}{0,7 \cdot V_{aq} + V_{aq}} \right)^i \cdot 0,1 + \left(\frac{V_{aq}}{0,35 \cdot V_{aq} + V_{aq}} \right)^i \cdot 0,9}$$

$$\%_F = \frac{(0,59)^i \cdot 0,1}{(0,59)^i \cdot 0,1 + (0,74)^i \cdot 0,9} < 0,04$$

$$(0,59)^i \cdot 0,096 < (0,74)^i \cdot 0,036$$

$$\left(\frac{0,59}{0,74} \right)^i < 0,375$$

$$i > 4,3$$

$$i = 5$$

Cálculo da fração de remanescente da penicilina G inicial após 5 extrações:

$$\%_G = \frac{m_{G,5}}{m_{G,0}} = \left(\frac{V_{aq}}{0,35 \cdot V_{aq} + V_{aq}} \right)^5 = 22,3\%$$

PROBLEMA 63

2F63

Cálculo da entalpia da reação a partir da equação de van't Hoff:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{8,84}{0,0325}\right) = -\frac{\Delta H_r^\circ}{8,3} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{348}\right)$$

$$\Delta H_r^\circ = -96,5 \text{ kJmol}^{-1}$$

Cálculo da temperatura em que a constante de equilíbrio vale 1:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{8,84}{1}\right) = -\frac{-96500}{8,3} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)$$

$$T = 315 \text{ K}$$

Cálculo da entropia padrão a partir da energia livre (o truque é usar a temperatura em que a constante vale 1 para facilitar as contas)

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

$$-RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$$

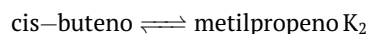
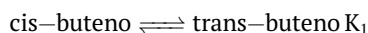
$$-8,3 \cdot 315 \cdot \ln 1 = 0 = 96500 - 315\Delta S$$

$$\Delta S \approx 310 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

PROBLEMA 64

2F64

Assumindo uma temperatura de 298 K: As reações de equilíbrio são as seguintes:



Cálculo das constantes de cada reação:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$63000 - 66000 = -8,3 \cdot 298 \ln K_1$$

$$K_1 = 3,53$$

$$58000 - 66000 = -8,3 \cdot 298 \ln K_2$$

$$K_2 = 25,4$$

Relacionando as pressões parciais a partir da constante de equilíbrio:

$$K_1 = \frac{P_{\text{trans-buteno}}}{P_{\text{cis-buteno}}}$$

$$P_{\text{trans}} = 3,53 P_{\text{cis}}$$

Analogamente:

$$P_{\text{metilpropeno}} = 25,4 P_{\text{cis}}$$

Cálculo das frações molares de cada gás:

$$x_{\text{metilpropeno}} = \frac{P_{\text{metilpropeno}}}{P_{\text{total}}}$$

$$x_{\text{metilpropeno}} = \frac{25,4}{(25,4 + 3,53 + 1)} = 85\%$$

Analogamente:

$$x_{\text{trans-buteno}} = \frac{3,53}{(25,4 + 3,53 + 1)} = 12\%$$

$$x_{\text{cis-buteno}} = 1 - x_{\text{trans-buteno}} - x_{\text{metilpropeno}} = 3\%$$

PROBLEMA 65

2F65

Para não ocorrer a decomposição, a pressão de CO₂ precisa ser a pressão de CO₂ no equilíbrio, assim a reação não vai ocorrer pois o equilíbrio já terá sido atingido devido ao CO₂ da corrente de ar. Cálculo da constante de equilíbrio a 25°C:

$$K = P_{\text{CO}_2}$$

$$K = \frac{6,2 \cdot 10^{-3}}{760} = 8,16 \cdot 10^{-6}$$

Cálculo da nova constante de equilíbrio a partir da equação de van't Hoff:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{K}{8,16 \cdot 10^{-6}}\right) = -\frac{80000}{8,3} \left(\frac{1}{383} - \frac{1}{298}\right)$$

$$K = 0,01$$

Cálculo da pressão de CO₂ necessária para que não ocorra decomposição a 110°C:

$$K = P_{\text{CO}_2}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 0,01 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 7,6 \text{ Torr}$$

PROBLEMA 66

2F66

Para todo o carbonato se decompor sob pressão de 1 atm, é preciso que a pressão após todo o carbonato se decompor seja 1 atm, ou seja P_{CO₂} = 1 atm: Cálculo da constante de equilíbrio para essa situação:

$$K = P_{\text{CO}_2}$$

$$K = 1$$

Substituindo na relação dada:

$$\ln K = 7,3 - \frac{8500}{T}$$

$$\ln 1 = 7,3 - \frac{8500}{T}$$

$$T = 1164 \text{ K}$$

Linearizando a equação de van't Hoff:

$$\ln\left(\frac{K}{K_0}\right) = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$

$$\ln K = \ln K_0 + \frac{\Delta H_r^\circ}{RT_0} - \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$\ln K = 7,3 - \frac{8500}{T}$$

Veja que o coeficiente que acompanha o $\frac{1}{T}$ tem relação com a entalpia da reação, usando essa relação:

$$\frac{8500}{1} = \frac{\Delta H_r^\circ}{8,3}$$

$$\Delta H_r^\circ = 70,55 \text{ kJmol}^{-1}$$

Cálculo da entropia usando a temperatura em que $K = 1$:

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

$$-RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$$

$$-8,3 \cdot 1164 \cdot \ln 1 = 0 = 70550 - 1164\Delta S$$

$$\Delta S_r^\circ = 61 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

PROBLEMA 67

2F67

Como a segunda constante de equilíbrio é muito pequena, podemos dizer que ela praticamente não influencia na pressão parcial de Cl_2 então vamos calcular a pressão parcial de Cl_2 usando apenas a primeira reação:

Fazendo o quadrinho de equilíbrio:

	$\text{COCl}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
início	1		0	0
reação	-x		+x	+x
final	1-x		x	x

Cálculo de x a partir da constante de equilíbrio 1:

$$K_1 = \frac{(P_{\text{CO}})(P_{\text{Cl}_2})}{P_{\text{COCl}_2}}$$

$$0,08 = \frac{x^2}{1-x}$$

$$x \approx 0,25$$

Cálculo da pressão parcial de Cl_2 :

$$P_{\text{Cl}_2} = x$$

$$P_{\text{Cl}_2} = 0,25 \text{ atm}$$

Cálculo da pressão parcial de Cl a partir da segunda constante de equilíbrio:

$$K_2 = \frac{(P_{\text{Cl}})^2}{P_{\text{Cl}_2}}$$

$$2,5 \cdot 10^{-5} = \frac{(P_{\text{Cl}})^2}{0,25}$$

$$P_{\text{Cl}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

PROBLEMA 68

2F68

Cálculo das constantes de equilíbrio para cada reação:



$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

$$3110 = -8,3 \cdot 298 \ln K_1$$

$$K_1 = 0,284$$

$$2 \cdot 82400 - 3110 = -8,3 \cdot 298 \ln K_2$$

$$K_2 = 4 \cdot 10^{-29}$$

Como a segunda constante de equilíbrio é muito pequena, podemos dizer que ela praticamente não influencia na pressão parcial de Br_2 então vamos calcular a pressão parcial de Br_2 usando apenas a primeira reação:

Cálculo da pressão de Br_2 a partir da constante de equilíbrio:

$$K_1 = P_{\text{Br}_2}$$

$$P_{\text{Br}_2} = 0,284 \text{ atm}$$

Substituindo na constante da segunda equação:

$$K_2 = \frac{(P_{\text{Br}})^2}{(P_{\text{Br}_2})}$$

$$4 \cdot 10^{-29} = \frac{(P_{\text{Br}})^2}{0,284}$$

$$P_{\text{Br}} = 3,4 \times 10^{-15} \text{ atm}$$

Cálculo do volume necessário para coletar 0,01 mol de bromo gasoso:

$$PV = nRT$$

$$(0,284 \text{ atm})V = (0,01 \text{ mol})(0,082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}})(298 \text{ K})$$

$$V = 860 \text{ mL}$$

Desafios

PROBLEMA 69

2F69

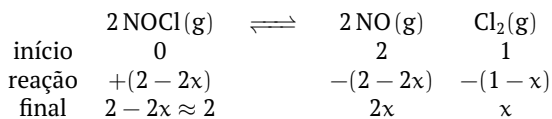
Cálculo do número de mols inicial de cada gás:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{NO}} = \frac{60 \text{ g}}{30 \text{ g mol}^{-1}} = 2 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{71 \text{ g}}{71 \text{ g mol}^{-1}} = 1 \text{ mol}$$

Veja que a constante da reação direta é muito pequena, então a constante da reação inversa é muito grande, portanto podemos falar que a reação inversa acontece praticamente completa, deixando apenas uma quantidade x que respeite as proporções estequiométricas: Fazendo o quadrinho de equilíbrio:



Cálculo de x a partir da constante de equilíbrio (como o volume é 1 L, o número de mols é numericamente igual a concentração):

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2}$$

$$1,6 \cdot 10^{-5} = \frac{(2x)^2 (x)}{2^2}$$

$$x = 2,5 \cdot 10^{-2}$$

Cálculo das concentrações no equilíbrio:

$$[\text{NOCl}] = 2 - 2x$$

$$[\text{NOCl}] = 1,95 \text{ molL}^{-1}$$

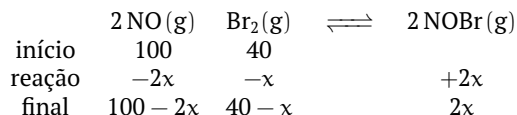
$$[\text{NO}] = 2x$$

$$[\text{NO}] = 0,05 \text{ molL}^{-1}$$

PROBLEMA 70

2F70

Fazendo o quadrinho de equilíbrio:



Cálculo de x a partir da pressão total:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{NO}} + P_{\text{Br}_2} + P_{\text{NOBr}}$$

$$110 = 100 - 2x + 40 - x + 2x$$

$$x = 30$$

Cálculo das pressões no equilíbrio:

$$P_{\text{NO}} = 100 - 2x = 40 \text{ Torr} = 0,052 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Br}_2} = 40 - x = 10 \text{ Torr} = 0,013 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NOBr}} = 2x = 60 \text{ Torr} = 0,078 \text{ atm}$$

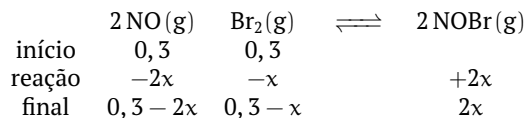
Cálculo da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{\text{NOBr}})^2}{(P_{\text{NO}})^2 (P_{\text{Br}_2})}$$

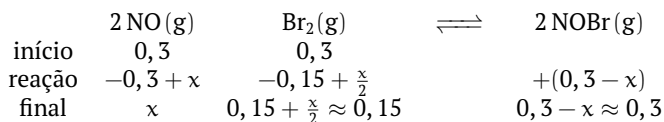
$$K = \frac{(0,078)^2}{(0,052)^2 (0,013)}$$

$$K = 173$$

Fazendo o quadrinho para o segundo experimento:



Veja que cairíamos em uma equação de 3 grau e não seria possível resolver de forma simples. Então vamos dizer que a constante é grande e reagir tudo:



Cálculo de x a partir da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{(P_{\text{NOBr}})^2}{(P_{\text{NO}})^2 (P_{\text{Br}_2})}$$

$$173 = \frac{(0,3)^2}{(x)^2 (0,15)}$$

$$x = 0,06$$

Cálculo da pressão parcial de NOBr:

$$P_{\text{NOBr}} = 0,3 - x$$

$$P_{\text{NOBr}} = 0,24 \text{ atm}$$

PROBLEMA 71

2F71

Cálculo do número de mols inicial de carbonato de cálcio:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{100 \text{ g}}{100 \text{ g mol}^{-1}} = 1 \text{ mol}$$

Cálculo do número de mols inicial de C(s):

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{12 \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 1 \text{ mol}$$

Cálculo da pressão de CO_2 a partir da primeira constante de equilíbrio (podemos usar essa relação pois foi dito que o equilíbrio foi estabelecido e também é possível fazer o cálculo e ver que a quantidade de carbonato é suficiente para atingir o equilíbrio):

$$K_1 = P_{\text{CO}_2}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 0,2 \text{ atm}$$

Cálculo do número de mols de CO_2 :

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(0,2 \text{ atm})(22,4 \text{ L})}{(0,082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}})(1093 \text{ K})}$$

$$n_{\text{CO}_2} = 0,05 \text{ mol}$$

Cálculo da pressão parcial de CO a partir da segunda constante:

$$K_2 = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

$$2 = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{0,2}$$

$$P_{\text{CO}} = 0,63 \text{ atm}$$

Cálculo do número de mols de CO :

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(0,63 \text{ atm})(22,4 \text{ L})}{(0,082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}})(1093 \text{ K})}$$

$$n \approx 0,16 \text{ mol}$$

Cálculo do número de mols de C(s) consumido: Pela estequiometria:

$$\frac{n_{\text{C}}}{1} = \frac{n_{\text{CO}}}{2}$$

$$n_{\text{C}} = 0,08 \text{ mol}$$

Cálculo do número de mols de C(s) no equilíbrio:

$$n_{\text{C}} = 1 - 0,08 = 0,92 \text{ mol}$$

No segundo experimento, o número total de mols de carbonato inicial se distribui em CO₂ e CO.

Quando todo carbonato se decompõe a pressão de CO₂ será 0,2 atm e a de CO será 0,63 atm. Pela estequiometria da segunda reação, vemos que para cada 1 mol de CO₂ geramos 2 mols de CO então podemos atribuir o carbonato à quantidade de CO₂ e à metade da quantidade de CO visto que a outra metade dos carbonos é proveniente do C(s). Portanto temos a seguinte relação:

$$n_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{CO}_2} + \frac{n_{\text{CO}}}{2}$$

$$1 = n_{\text{CO}_2} + \frac{n_{\text{CO}}}{2}$$

Cálculo do volume a partir da relação acima:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$1 = \frac{0,2 \cdot V}{0,082 \cdot 1093} + \frac{1}{2} \frac{0,63 \cdot V}{0,082 \cdot 1093}$$

$$V = 174 \text{ L}$$

PROBLEMA 72

2F72

Pela estequiometria conseguimos calcular a pressão de SO₂ que foi gerada pela segunda reação e a pressão de SO₃ que foi consumida: Pela estequiometria:

$$\frac{P_{\text{SO}_3}^{\text{consumido}}}{2} = \frac{P_{\text{SO}_2}^{\text{formado}}}{2} = \frac{P_{\text{O}_2}}{1}$$

$$P_{\text{SO}_3}^{\text{consumido}} = P_{\text{SO}_2}^{\text{formado}} = 2 \cdot 0,0275 = 0,055 \text{ atm}$$

Cálculo das pressões de cada gás dado a consumo e formação calculados acima e dado que a primeira reação gera quantidades iguais de SO₂ e SO₃:

$$P_{\text{SO}_2} = x + 0,055$$

$$P_{\text{SO}_3} = x - 0,055$$

Cálculo de x a partir da pressão total:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{SO}_3} + P_{\text{SO}_2} + P_{\text{O}_2}$$

$$0,836 = x - 0,055 + x + 0,055 + 0,0275$$

$$x = 0,40425 \text{ atm}$$

Cálculo da constante de equilíbrio K₁

$$K_1 = (P_{\text{SO}_3})(P_{\text{SO}_2})$$

$$K_1 = (0,40425 - 0,055)(0,40425 + 0,055)$$

$$K_1 = 0,16$$

Cálculo da constante de equilíbrio K₂:

$$K_2 = \frac{(P_{\text{SO}_2})^2(P_{\text{O}_2})}{(P_{\text{SO}_3})^2}$$

$$K_2 = \frac{(0,40425 + 0,055)^2(0,0275)}{(0,40425 - 0,055)^2}$$

$$K_2 = 0,048$$

PROBLEMA 73

2F73

Cálculo do número de mols de carbono e água no início:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{C}} = \frac{24 \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 2 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{108 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 6 \text{ mol}$$

Cálculo da pressão inicial de água:

$$P_0 = \frac{nRT}{V}$$

$$P_0 = \frac{(6 \text{ mol})(0,082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}})(488 \text{ K})}{(10 \text{ L})}$$

$$P_0 = 24 \text{ atm}$$

Balço de hidrogênio:

$$P_0 = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2}$$

$$24 = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2}$$

Balço de carbono usando 4,8 atm (o restante para dar a pressão total):

$$4,8 = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}}$$

Relacionando a pressão de H_2 com a de CO_2 e de CO a partir da estequiometria:

$$P_{H_2} = 2P_{CO_2} + P_{CO}$$

Essa relação se dá pois no início temos apenas água, daí geramos quantidades iguais x de CO e H_2 porém a segunda reação consome y de CO para formar y de H_2 e y de CO_2 então a pressão de CO fica $x-y$, a de H_2 fica $x+y$ e a de CO_2 fica y
Usando a constante de equilíbrio:

$$K_1 = \frac{(P_{H_2})(P_{CO})}{P_{H_2O}}$$

Colocando as pressões em função da pressão do vapor d'água:

$$P_{H_2} = 24 - P_{H_2O}$$

$$24 - P_{H_2O} = 9,6 - P_{CO}$$

$$P_{CO} = P_{H_2O} - 14,4$$

Substituindo na equação da constante do equilíbrio:

$$0,4 = \frac{(24 - P_{H_2O})(P_{H_2O} - 14,4)}{P_{H_2O}}$$

$$P_{H_2O} = 15 \text{ atm}$$

Cálculo do número de mols de água:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(15 \text{ atm})(10 \text{ L})}{(0,082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}})(488 \text{ K})}$$

$$n_{H_2O} = 3,75 \text{ mol}$$

Cálculo das pressões no equilíbrio:

$$P_{H_2} = 24 - 15 = 9 \text{ atm}$$

$$P_{CO} = 15 - 14,4 = 0,6 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = 4,8 - 0,6 = 4,2 \text{ atm}$$

Cálculo da constante K_2 :

$$K_2 = \frac{(P_{H_2})(P_{CO_2})}{(P_{H_2O})(P_{CO})}$$

$$K_2 = \frac{9 \cdot 4,2}{15 \cdot 0,6}$$

$$K_2 = 4,2$$

PROBLEMA 74

2F74

Sendo a a quantidade inicial de ácido e ra a quantidade inicial de etanol, podemos escrever os seguintes balanços:

$$a = [A] + [M] + [D]$$

$$ra = [M] + [EtOH] + 2[D]$$

$$[H_2O] = [M] + 2[D]$$

A última e penúltima relação vem da estequiometria das reações, veja os problemas 73 e 72.

$$K_1 = \frac{[M][H_2O]}{[A][EtOH]}$$

$$K_2 = \frac{[D][H_2O]}{[M][EtOH]}$$

Considerando um rendimento α_1 para geração do mono e α_2 para a geração do di, chegamos nas equações:

$$[A] = a(1 - \alpha_1 - \alpha_2)$$

$$[H_2O] = a(\alpha_1 + 2\alpha_2)$$

$$[EtOH] = a(r - \alpha_1 - 2\alpha_2)$$

Temos 5 equações e 5 incógnitas (assumindo que sabemos a quantidade inicial a) de ácido, então basta resolver, vamos isolar tudo em função de $[M]$: Cálculo de a em função de $[M]$ e $[D]$ a partir das constantes de equilíbrio:

$$K_1 = \frac{(M)(M + 2D)}{(a - M - D)(ra - M - 2D)}$$

$$K_2 = \frac{D(M + 2D)}{M(ra - M - 2D)}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{M^2}{D(a - M - D)}$$

Resolvendo para a :

$$a = \frac{M^2 K_2}{K_1 D} + M + D$$

$$a = \frac{(\alpha_1 a)^2 K_2}{K_1 \alpha_2 a} + \alpha_1 a + \alpha_2 a$$

$$\alpha_1^2 (K_2) + \alpha_1 (K_1 \alpha_2) + \alpha_2^2 K_1 - \alpha_2 K_1 = 0$$

Para maximizar α_1 basta minimizar α_2 , vamos escrever então como um polinômio do 2 grau em α_2 :

$$\alpha_2^2 (K_1) - \alpha_2 (K_1 - \alpha_1 K_1) + \alpha_1^2 K_2 = 0$$

O valor de x que minimiza a expressão será:

$$x = \frac{-b}{2a}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1(1 - \alpha_1)}{2K_1}$$

$$\alpha_2 = \frac{1 - \alpha_1}{2}$$

Voltando na expressão e calculando α_1 :

$$\left(\frac{1 - \alpha_1}{2}\right)^2 (K_1) - \left(\frac{1 - \alpha_1}{2}\right) (K_1 - \alpha_1 K_1) + \alpha_1^2 K_2 = 0$$

Resolvendo para α_1 :

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}}}$$

Usando que $K_1 = K_2$:

$$\alpha_1 = \frac{1}{3}$$

Cálculo de α_2 :

$$\alpha_2 = \frac{1}{3}$$

Cálculo de r a partir da primeira constante de equilíbrio:

$$K_1 = \frac{\frac{a}{3} \left(\frac{a}{3} + \frac{2a}{3} \right)}{\left(\frac{a}{3} \right) (a(r-1))}$$

Usando que $K_1 = 20$

$$20 = \frac{1}{(r-1)}$$

$$\boxed{r = 1,05}$$