

LISTA DE EXERCÍCIOS

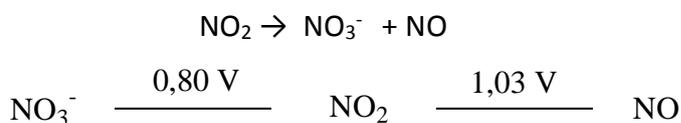
Obs.: Use os diagramas de Latimer e de Frost dados em aulas ou descritos na Apostila. Em anexo, estão o diagrama de Ellingham e uma Tabela de Potenciais-Padrão de Redução.

Aula 6 – Química dos Não-Metals: Halogênios e Carbono

1. Descreva como os halogênios são obtidos, a partir de seus haletos de ocorrência natural, e justifique as formas de obtenção em termos dos potenciais-padrão. Escreva as equações químicas balanceadas e as condições apropriadas, em cada caso.
2. Para quais dos seguintes ânions o desproporcionamento é termodinamicamente favorável em meio ácido?
a) OCl^- ; b) ClO_2^- ; c) ClO_3^- .
3. Usando os valores de potenciais-padrão, preveja quais das espécies seguintes serão oxidadas pelos íons hipoclorito, ClO^- , em meio ácido:
a) Cr^{3+} ; b) V^{3+} ; c) Fe^{2+} .
4. O íon perbromato (BrO_4^-) é um agente oxidante forte e não está disponível comercialmente. Entretanto, ele pode ser obtido a partir da reação de flúor com íon bromato, em meio alcalino. Escreva a reação balanceada correspondente a esta sua preparação.
5. Descreva o que acontece quando dióxido de carbono se dissolve em água. Se a esta solução forem adicionados íons de cálcio o que deve ocorrer?
6. A que se atribui as diferenças tão grandes entre as propriedades dos alótropos de carbono: grafite e diamante?
7. Explique porque o grafeno permite a obtenção de inúmeros materiais, através de formação de diferentes interações químicas.

Aula 7 – Química dos Não-Metals: Nitrogênio, Fósforo, Oxigênio e Enxofre.

1. Explique por que o oxigênio é um gás, enquanto o enxofre é um sólido à temperatura ambiente.
2. Escreva a estrutura de Lewis da H_2O_2 e prediga o ângulo aproximado da ligação H-O-O. Qual dos seguintes íons seria oxidado por peróxido de hidrogênio em meio ácido: (a) Cu^+ ; (b) Mn^{2+} ; (c) Ag^+ ; (d) F^- ?
3. Qual a estrutura do fósforo branco? Como esta substância deve ser armazenada e qual o motivo? Explique a diferença de reatividade desta substância e do nitrogênio comparando suas estruturas e ligações.
4. Os óxidos de fósforo mais comuns são P_4O_6 e P_4O_{10} . Escreva as fórmulas dos ácidos correspondentes e as equações químicas da formação dos ácidos pela reação dos respectivos óxidos com água.
5. Os óxidos de nitrogênio mais comuns são N_2O , N_2O_3 e N_2O_5 . Escreva as fórmulas dos ácidos correspondentes e as equações químicas da formação desses ácidos pela reação dos respectivos óxidos com água.
6. A primeira etapa da fabricação do ácido sulfúrico consiste na combustão do enxofre. Esta reação produz SO_2 ou SO_3 ? Que reação permite diferenciar os dois óxidos?
7. No processo de fabricação industrial de ácido nítrico, gás amônia reage com o oxigênio, formando NO , um gás incolor. Na etapa seguinte, este gás incolor reage com oxigênio formando NO_2 , um gás castanho. O gás castanho é borbulhado em água, onde se desproporciona e produz ácido nítrico e um gás incolor, o qual é reaproveitado no processo. Escreva as equações balanceadas de todas as reações envolvidas.
8. Justifique a reação de desproporcionamento com base no diagrama de Latimer abaixo, em meio ácido: reação de dióxido de nitrogênio dando nitrato e monóxido de nitrogênio.



9. A reação entre a amônia e o oxigênio do ar só ocorre quando a mistura gasosa entra em contato com uma tela de platina e ródio, aquecida ao rubro. Esta tela deve ser aquecida no início do processo, porém, uma vez iniciada a reação, ela se mantém ao rubro. Sugira explicações. Para a reação envolvida, a 25°C , $\Delta H^\circ = -292 \text{ kJ}$ e $\Delta G^\circ = -253 \text{ kJ}$ por mol de NH_3 .

Aula 8 – Processos Redox

1. Escreva as semi-reações correspondentes às substâncias indicadas abaixo, que ocorrem em meio ácido:
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$
 $\text{NO}(\text{g}) \rightarrow \text{HNO}_2(\text{aq})$
2. Escreva as semi-reações correspondentes às substâncias indicadas abaixo, que ocorrem em meio básico:
 $\text{Sn}(\text{s}) \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$
 $\text{CrO}_2^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$
3. A reação abaixo ocorre em meio alcalino.
 - a) Balanceie esta reação, apresentando ambas as semi-reações correspondentes.
 $\text{Al}(\text{s}) + \text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{HS}^-(\text{aq})$
 - b) Identifique o agente oxidante e o agente redutor, indicando a substância que se reduz e a que se oxida.
4. Calcule as constantes de equilíbrio para as reações abaixo, em condições-padrão, a partir dos respectivos potenciais:
 $2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
 $\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{Br}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{I}^-(\text{aq})$
 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ni}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq})$
 $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$
Qual dos processos é espontâneo ou termodinamicamente favorável?
5. Considerando a Tabela de potenciais de redução, verifique:
 - a) O zinco é mais facilmente oxidado em meio ácido ou alcalino?
 - b) O oxigênio é mais facilmente reduzido em meio ácido ou alcalino?
6. O peróxido de hidrogênio é um reagente que pode atuar como agente redutor ou oxidante, dependendo do meio de reação.
 - a) Escreva as semi-reações correspondentes à redução do H_2O_2 em meio ácido e meio básico;
 - b) Em qual destes meios o peróxido de hidrogênio seria um redutor mais forte?
 - c) Este reagente seria capaz de oxidar cloro a hipoclorito (em qual dos meios)? Justifique.

Aula 9 – Metais e Minérios / Aluminotermia

- Existem quatro métodos gerais de redução de óxidos para obtenção industrial dos metais utilizando: a) carvão, b) hidrogênio, c) alumínio e d) aquecimento do óxido a altas temperaturas. Exemplifique cada caso.
- Desenhe o diagrama de Frost, NE° vs. N (ou número de oxidação do elemento), para o cloro (de perclorato até cloreto). Utilize o diagrama de Latimer na apostila da disciplina para calcular os valores de NE° .
Qual das espécies tem tendência a se desproporcionar?
- Considere o diagrama de Ellingham para diversos óxidos metálicos e responda:
 - Que substância você usaria para obter uma pequena quantidade de oxigênio no laboratório?
 - Quer-se reduzir PbO utilizando carvão. Em que faixa de temperatura se deve trabalhar para que o produto da reação seja dióxido de carbono?
 - Por que a curva referente ao magnésio apresenta um aumento de inclinação a partir de cerca de 1400 K, enquanto a curva referente ao chumbo apresenta mudança de inclinação, em cerca de 1750 K, em sentido contrário?
 - Como poderia ser obtido manganês metálico a partir do óxido de manganês(II)? Suponha uma temperatura de trabalho e estime a variação de energia livre, por mol de manganês, no processo proposto.
 - Explique por que a redução do óxido de cromo é feita por aluminotermia e não utilizando carvão como redutor. Escreva as equações das reações envolvidas.
- Utilizando o diagrama de Ellingham responda as questões abaixo:
 - Por que o aumento de temperatura produz efeitos diferentes no caráter das mudanças de ΔG°_f do CO, CO₂ e óxidos metálicos?
 - Qual a temperatura mais baixa na qual óxido de ferro pode ser reduzido a ferro pelo carbono? Qual a reação global nessa temperatura?
 - Para qual intervalo de temperaturas a reação $C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2 CO(g)$ é espontânea?
 - Qual a reação global para a redução do óxido de prata por carbono a 500°C?
 - Qual a importância prática da alta afinidade do alumínio pelo oxigênio? Dê exemplos de reações de aluminotermia.
- O processo conhecido como aluminotermia é empregado na obtenção de manganês a partir do seu óxido usando-se como redutor alumínio metálico. Escreva a equação química balanceada do processo. A espontaneidade da reação redox é dependente da temperatura?

6. Um dos principais minérios de níquel, a garnierita, contém cobalto como impureza. Na obtenção de níquel pelo processo Caron, a etapa final envolve a redução eletrolítica do níquel. Como os potenciais de redução de níquel e cobalto são muito próximos, $E^\circ(\text{Ni}) = -0,256\text{V}$ e $E^\circ(\text{Co}) = -0,28\text{V}$, é necessário usar um artifício, isto é, o cobalto é extraído da solução com um agente extratante, antes da redução do níquel ao estado metálico. Uma outra alternativa é obter o níquel mais puro, no estado gasoso, através da formação de uma espécie carbonila de níquel (veja livro do Atkins e Shriver, p. 582-588, 3ª. Ed ou 4ª. Ed., p. 567-569). Explique como isto funciona.

Anexo: Diagrama de Ellingham

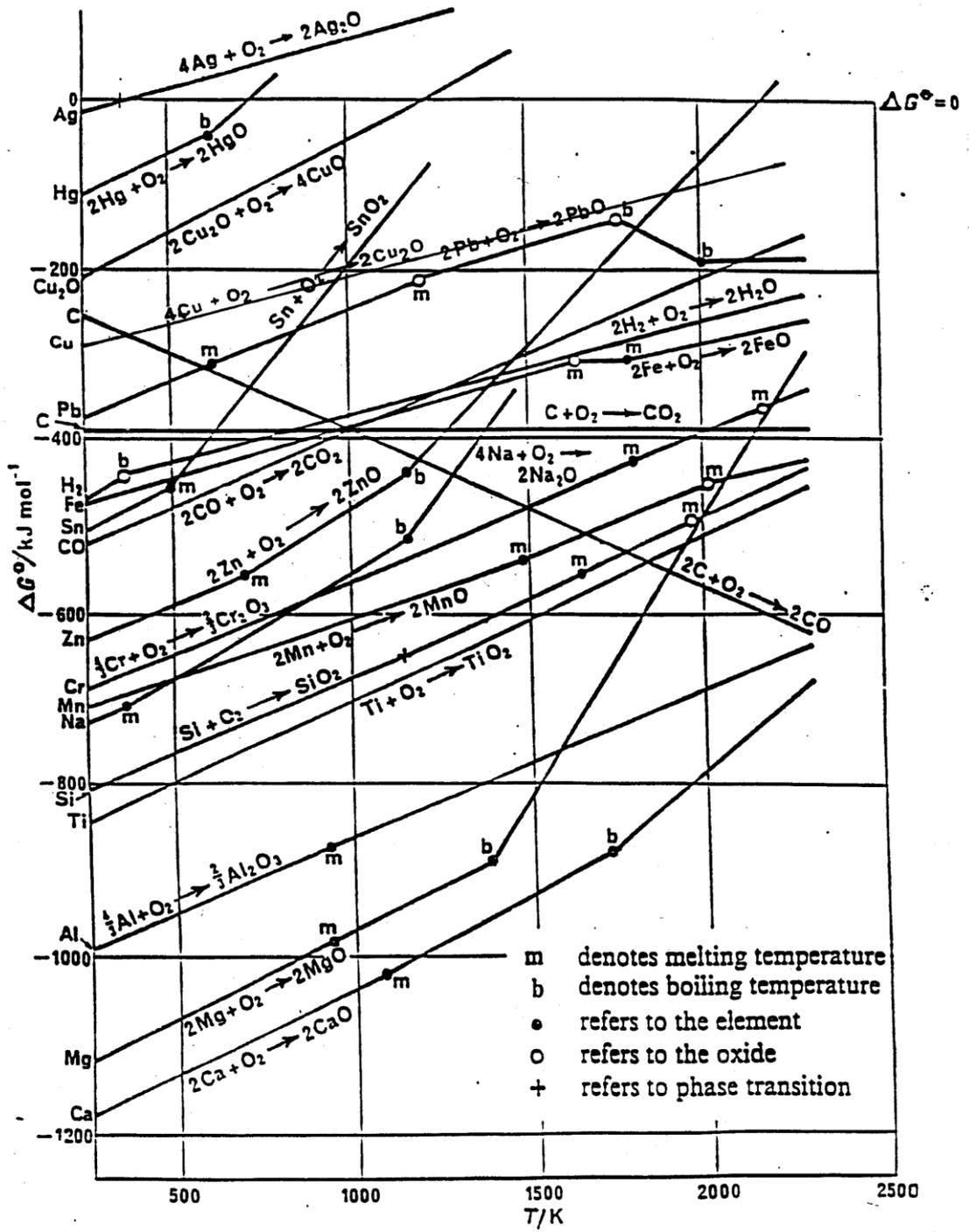


Tabela - Potenciais-Padrão de Redução, a 25°C

Reação de meia-célula	E°, V
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+2.87
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	+2.08
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}(aq)$	+2.05
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}(aq)$	+1.82
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.77
$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$	+1.695
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.69
$2HOCl(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2H_2O$	+1.67
$Mn^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq)$	+1.51
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1.49
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.46
$BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons Br^-(aq) + 3H_2O$	+1.44
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Au(s)$	+1.42
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	+1.33
$O_3(g) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + 2OH^-(aq)$	+1.24
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.23
$Pt^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s)$	+1.20
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	+1.07
$VO_2^+(aq) + 2H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons VO^{2+}(aq) + H_2O(l)$	+1.00
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$NO_3^-(aq) + 3H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2(aq) + H_2O$	+0.94
$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq)$	+0.91
$HO_2^-(aq) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-(aq)$	+0.878
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2NO_2(g) + 2H_2O$	+0.80
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	+0.69
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+0.59
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	+0.54
$NiO_2(s) + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2(s) + 2OH^-(aq)$	+0.49
$SO_2(aq) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons S(s) + 2H_2O$	+0.45
$2ClO^-(aq) + 2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons Cl_2(g) + 4OH^-(aq)$	+0.42
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$	+0.401
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.340
$VO^{2+}(aq) + 2H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons V^{3+}(aq) + H_2O(l)$	+ 0.337
	E°, V

Reação de meia-célula	
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.27
$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbO}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	+0.25
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.222
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	+0.172
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	+0.169
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0.16
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.15
$\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+0.14
$\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	+0.07
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq})$	-0.15
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s})$	-0.25
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s})$	-0.28
$\text{Tl}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{s})$	-0.34
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0.36
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Ga}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{s})$	-0.56
$\text{PbO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.58
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.81
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.88
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{s})$	-0.91
$\text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{aq}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$	-1.16
$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}(\text{s})$	-1.18
$\text{ZnO}_2^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$	-1.216
$\text{Ti}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}(\text{s})$	-1.63
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{U}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}(\text{s})$	-1.79
$\text{Sc}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sc}(\text{s})$	-2.02
$\text{La}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{La}(\text{s})$	-2.36
$\text{Y}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Y}(\text{s})$	-2.37
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{s})$	-2.76

Reação de meia-célula	E°, V
$Sr^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sr(s)$	-2.89
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	-2.90
$Cs^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cs(s)$	-2.92
$K^+(aq) + e^- \rightleftharpoons K(s)$	-2.92
$Rb^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Rb(s)$	-2.93
$Li^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	-3.05