

Aula 14 – Equilíbrio Químico

IME – 2021

Autor:
Prof. Thiago Cardoso

Aula 14

Sumário

Apresentação da Aula	4
<i>Equilíbrio Químico nas Provas do IME</i>	4
1. Fundamentos do Equilíbrio Químico	4
1.1. <i>O Equilíbrio Químico do Ponto de Vista Cinético</i>	5
1.2. <i>O Equilíbrio Químico do Ponto de Vista Termodinâmico</i>	10
2. Constante de Equilíbrio	12
2.1. <i>Como Escrever a Constante de Equilíbrio</i>	15
2.2. <i>Constante de Equilíbrio de Pressão (K_P)</i>	16
2.2.1. <i>Constante de Equilíbrio em Termos das Frações Parciais</i>	18
2.3. <i>Unidades da Constante de Equilíbrio</i>	18
2.4. <i>Propriedades da Constante de Equilíbrio</i>	20
2.5. <i>Uso da Tabela Estequiométrica</i>	21
2.6. <i>Solubilidade de Gases</i>	26
2.6.1. <i>Toda dissolução de gases é exotérmica</i>	28
2.6.2. <i>Lei de Henry</i>	28
3. Princípio de Le Chatelier	33
3.1. <i>Adição de Reagentes e/ou Produtos</i>	33
3.1.1. <i>Adição ou Remoção de Sólidos e Líquidos</i>	36
3.2. <i>Mudança de Pressão</i>	38
3.3. <i>Mudança de Temperatura</i>	43
3.4. <i>Catalisadores</i>	48
3.5. <i>Resumo</i>	50
4. Lista de Questões Propostas	56
5. Gabarito	74
6. Lista de Questões Comentadas	75



7. Considerações Finais 122



Apresentação da Aula

Até o momento, tínhamos sempre em mente as reações que aconteciam em um único sentido: reagentes formando produtos.

Porém, na Química, é muito mais comum que as reações atinjam um estado de equilíbrio, em que a reação acontece nos dois sentidos.

Um dos efeitos do Equilíbrio Químico é que são raras as reações que acontecem com rendimento igual a 100%. Não é todo o reagente que se transforma no produto.

Dividiremos o tópico Equilíbrio Químico em duas aulas:

- Nessa, trataremos o Equilíbrio em suas linhas gerais, suas interpretações do ponto de vista cinético e termodinâmico e o Princípio de Le Chatelier;
- Na próxima aula, trataremos o Equilíbrio em Meio Aquoso, também conhecido como Equilíbrio Iônico, em que estudaremos o importante conceito de pH e o caráter ácido e básico das substâncias.

Equilíbrio Químico nas Provas do IME

O IME tem cobrado muitas questões de Equilíbrio Químico, em especial, da parte de Equilíbrio Iônico. E normalmente são questões de altíssimo nível de dificuldade.

Você precisará ter bastante domínio da Tabela Estequiométrica e saber aplicar nas questões de Equilíbrio Químico. Podem aparecer também questões teóricas na 1ª Fase.

Vale ressaltar que tudo que será visto aqui é uma base para o Equilíbrio Iônico, que tem se destacado como um dos temas mais importantes para a prova do IME.

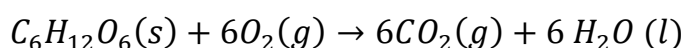
1. Fundamentos do Equilíbrio Químico

Precisamos ter em mente o seguinte princípio básico do Equilíbrio Químico.

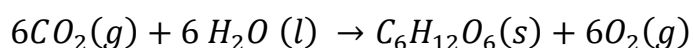
Toda reação em sistema fechado tende ao equilíbrio.



Estamos bastante acostumados com a ideia de uma reação de consumo total dos reagentes. Por exemplo, quando queimamos um pedaço de papel, observamos predominantemente a transformação da celulose (polímero da glicose $C_6H_{12}O_6$) em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O).



Não faz sentido na nossa cabeça imaginar a reação inversa, ou seja, o dióxido de carbono (CO_2) reagindo com a água para reconstituir a celulose do papel.



Porém, na realidade, isso pode acontecer. Podemos nos basear tanto na Cinética Química como na Termodinâmica para entender as reações inversas.

1.1. O Equilíbrio Químico do Ponto de Vista Cinético

Como estudamos em Cinética Química que as condições necessárias para que uma reação aconteça é que as moléculas reagentes devem:

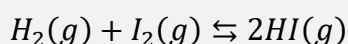
- Colidir em uma orientação geométrica favorável;
- Possuir uma energia mínima para formar o complexo ativado, conhecida como **energia de ativação**.

Assim, se as moléculas de CO_2 e H_2O se chocarem em uma orientação geométrica favorável e com uma energia superior à energia de ativação, ocorrerá a reação no sentido inverso.

Portanto, em alguma proporção, o CO_2 e H_2O reagem entre si para regenerar a celulose do papel.

Podemos entender melhor esse fenômeno com base em uma reação mais simples.

Considere a seguinte reação envolvendo gases em um sistema fechado:



Por estar em sistema fechado, a reação é reversível, isto é, pode acontecer tanto no sentido dos produtos como no sentido dos reagentes. As velocidades das reações direta e inversa são dadas



pelas suas respectivas constantes de velocidade (k_d e k_i) e pelas concentrações das espécies reagentes.

$$v_d = k_d[A][B]$$
$$v_i = k_i[C]^2$$

Considere que, inicialmente, misturemos uma amostra de hidrogênio (H_2) e iodo (I_2) no estado gasoso, cujas concentrações molares sejam: $[H_2] = [I_2] = 1 \text{ mol/L}$.

Suponha que as constantes de velocidade das reações direta e inversa sejam: $k_d = 1$ e $k_i = 0,3$.

A simulação em computador correspondente a essa reação química é mostrada na Figura 1. Inicialmente, como a concentração do produto é nula, a velocidade da reação inversa também é nula. No início, somente os reagentes reagem e, por isso, a sua concentração diminui, enquanto a concentração do produto aumenta.

Porém, à medida que a reação prossegue, há a formação do produto HI. Portanto, a velocidade da reação inversa aumenta. Da mesma forma, como as concentrações dos reagentes diminuem, a velocidade da reação direta também diminui.

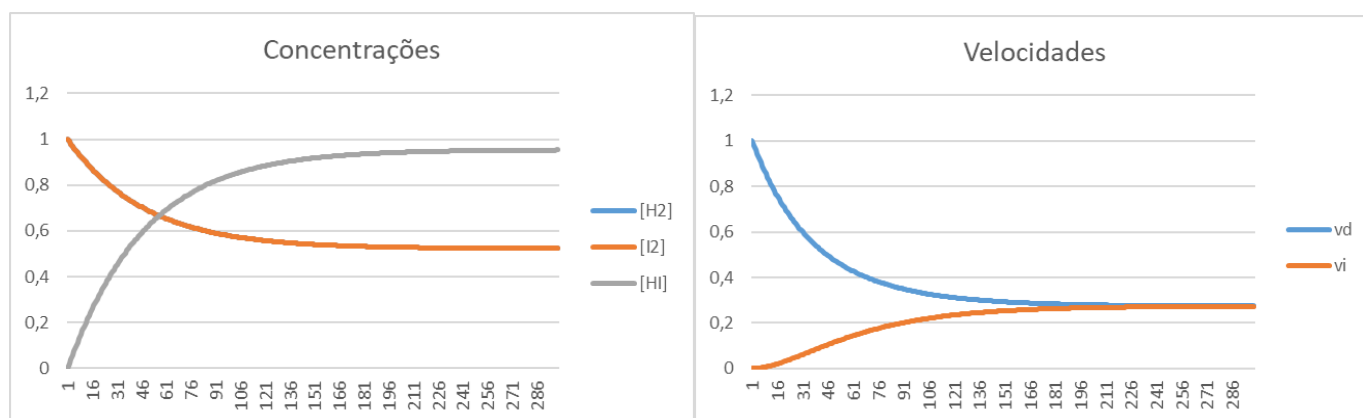


Figura 1: Gráficos de Concentração das Espécies Químicas no Equilíbrio $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ e das velocidades de Reação no sentido direto e inverso

Com base na simulação, podemos ver que, a partir de um determinado momento as concentrações dos reagentes (H_2 e I_2) e do produto (HI) permanecem constantes. Essa situação é denominada **equilíbrio químico**.

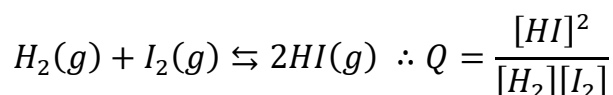
Perceba que, no equilíbrio químico, não se pode dizer que a reação parou de acontecer. O que aconteceu é que **a velocidade da reação direta é igual à velocidade da reação inversa**. E, por isso, sempre que um par de moléculas H_2 e I_2 reagem para formar duas moléculas de HI , um par de moléculas HI reage para

Diz-se que **o equilíbrio químico é dinâmico**, porque as reações químicas acontecem o tempo inteiro nos dois sentidos.

A fim de facilitar os estudos do Equilíbrio Químico, define-se **o coeficiente de ação de massas** como a razão entre as concentrações dos produtos e a dos reagentes, elevados aos seus respectivos coeficientes estequiométricos.

$$Q = \frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]}$$

No caso da reação em estudo, tem-se:



Como as concentrações tendem a um valor constante, o coeficiente de ação de massas da reação também tende a um valor constante.



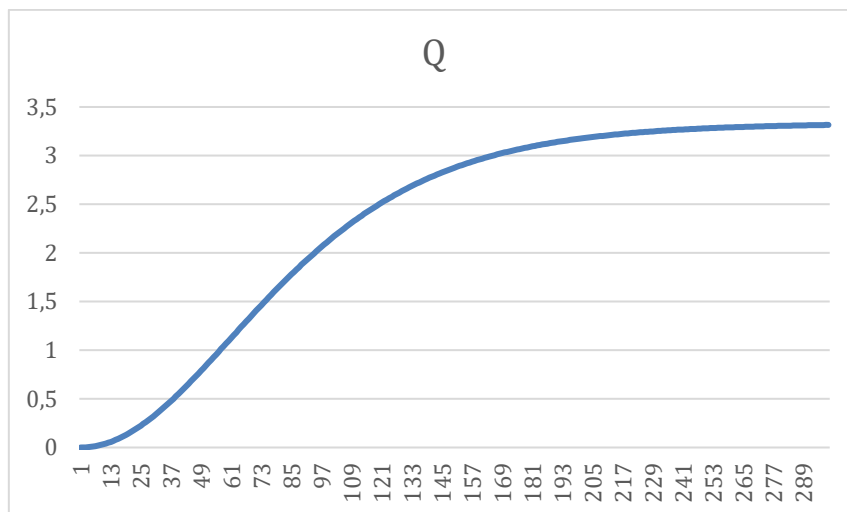


Figura 2: Comportamento do Coeficiente de Ação de Massas

No equilíbrio, sabemos que as velocidades da reação direta e inversa são iguais. Portanto, podemos escrever:

$$v_d = v_i$$

Utilizando as leis de velocidade de reação, podemos escrever – essa relação somente é válida **no equilíbrio químico**:

$$k_d[H_2][I_2] = k_i[HI]^2$$

$$\therefore \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{k_d}{k_i}$$

Com base nessa expressão, é definida a **Constante de Equilíbrio** como a razão entre as constantes de velocidade da reação direta e da reação inversa.

$$K_C = \frac{k_d}{k_i}$$

Observe que, no equilíbrio – e somente nessa situação –, tem-se que o coeficiente de ação de massas da reação se iguala à sua constante de equilíbrio.

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K_C$$

Essa igualdade pode ser visualizada no gráfico da Figura 2, em que vemos que podemos calcular a constante de equilíbrio com base nas constantes de velocidade fornecidas.

$$K_C = \frac{k_d}{k_i} = \frac{1}{0,3} \cong 3,33 \dots$$

Veja que, na Figura 2, o valor do coeficiente de ação de massas (Q) tende exatamente ao valor da Constante de Equilíbrio (K_C).

Sendo assim, observe que o equilíbrio químico é sempre caracterizado por $Q = K_C$. Por exemplo, façamos outra simulação em que as concentrações iniciais dos participantes sejam iguais a: $[H_2] = 1 \frac{mol}{L}$, $[I_2] = 0,5 \frac{mol}{L}$, $[HI] = 0,5 \frac{mol}{L}$.

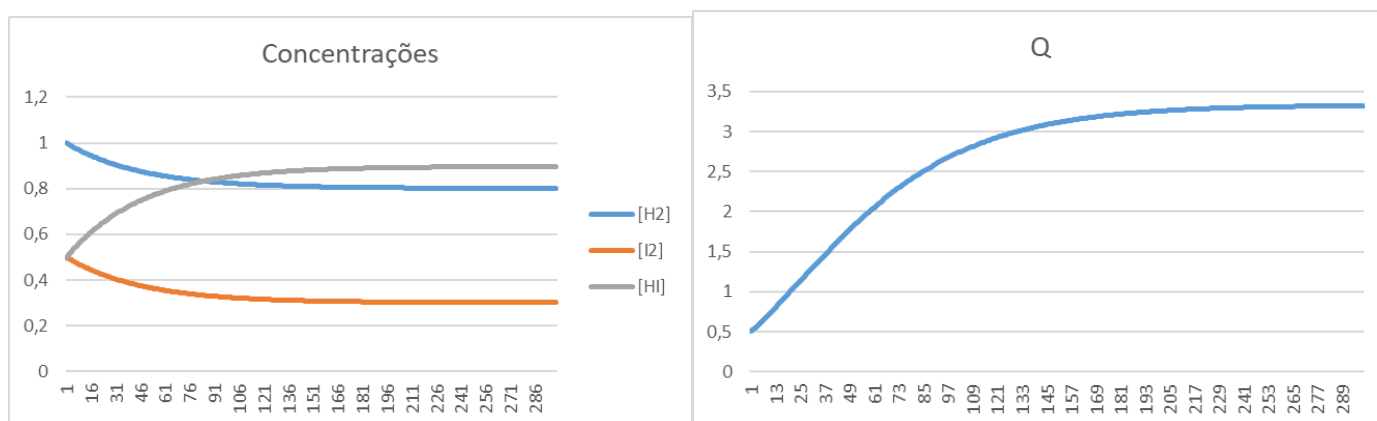


Figura 3: Comportamento das Concentrações e do Coeficiente de Ação de Massas ($K_C=3,33$)

O valor numérico da constante de equilíbrio se reflete na relação entre concentração de produtos e de reagentes que é obtida. Por exemplo, considere uma situação em que a mesma reação apresentasse uma constante de equilíbrio bem superior ($K_C = 500$).

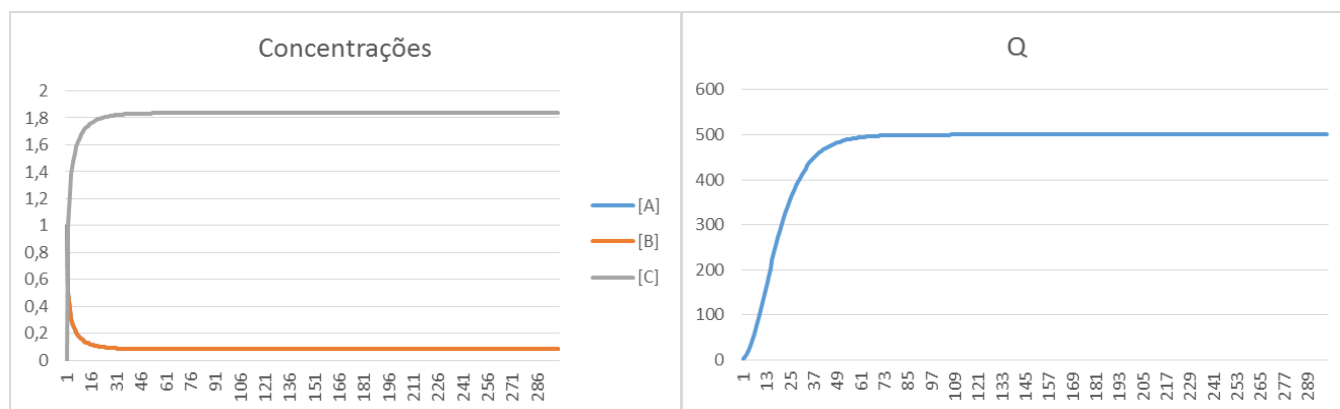


Figura 4: Comportamento das Concentrações e do Coeficiente de Ação de Massas ($K_C = 500$)

Observe que as concentrações finais atingidas de cada uma das espécies no equilíbrio foram:

Tabela 1: Comparação entre as Concentrações Finais Obtidas no Equilíbrio considerando dois valores distintos da Constante de Equilíbrio para a mesma reação

K	[H ₂]	[I ₂]	[HI]
3,33	0,523	0,523	0,953
500	0,083	0,083	1,834

1.2. O Equilíbrio Químico do Ponto de Vista Termodinâmico

Na Termoquímica, aprendemos a Equação da Energia Livre de Gibbs.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Nessa equação, o índice **0** indica as condições padrão que incluem:

- Concentrações parciais de todas as substâncias dissolvidas iguais a 1 mol/L;
- Pressões parciais dos gases iguais a 1 atm.

Por outro lado, fora das condições padrão, a Variação de Energia Livre de Gibbs da reação se modifica, de acordo com a seguinte equação.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

Vimos também que um processo é classificado em:

Tabela 2: Espontaneidade de um Processo Químico

Espontaneidade	ΔG
Espontâneo	$\Delta G < 0$
Equilíbrio	$\Delta G = 0$
Não-espontâneo	$\Delta G > 0$

Portanto, à medida que a reação prossegue, o valor de **Q** aumenta, fazendo $\Delta G \rightarrow 0$.

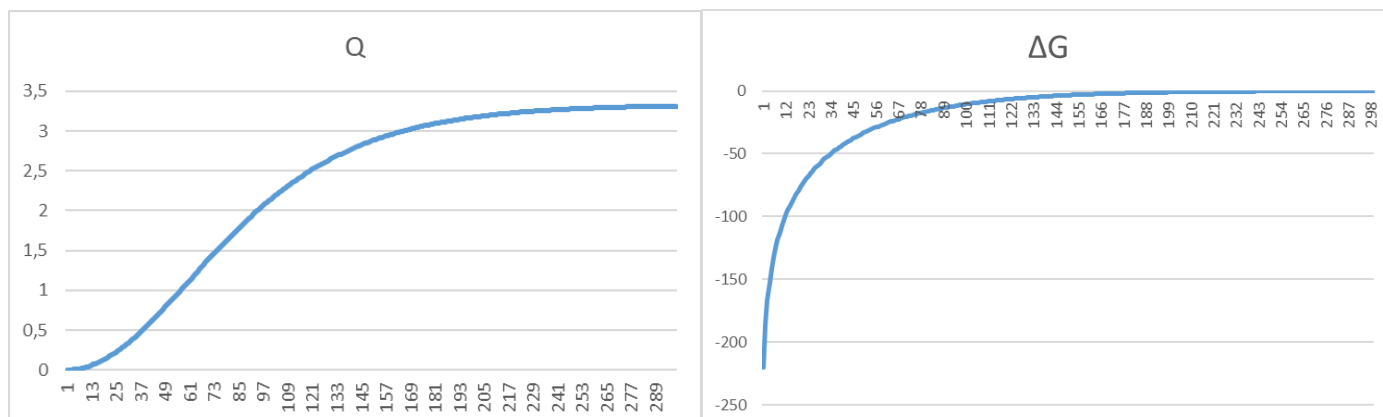


Figura 5: Comportamento da Variação de Energia Livre de Gibbs ao longo da reação

Sendo assim, o Coeficiente de Ação de Massas leva o valor da Variação de Energia Livre de Gibbs associada à reação a zero, fazendo que a reação atinja o equilíbrio.

Do ponto de vista Termoquímico, caracterizam o equilíbrio químico as seguintes condições:

- Variação de Energia Livre de Gibbs igual a zero ($\Delta G = 0$);
- Coeficiente de Ação de Massas igual à Constante de Equilíbrio ($Q = K_C$).

Com base nisso, podemos obter uma interessante relação entre a Variação de Energia Livre de Gibbs padrão da reação e a sua Constante de Equilíbrio.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

No equilíbrio, podemos escrever:

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln(K_C)$$

$$\therefore \Delta G^0 = -RT \ln(K_C)$$

Note que essa expressão faz bastante sentido, porque, quanto maior for a constante de equilíbrio da reação, mais negativo será o valor de ΔG .

2. Constante de Equilíbrio

É preciso ter em mente que a Constante de Equilíbrio é o que realmente caracteriza um equilíbrio químico.

É muito importante ter isso em mente, pois é bastante comum que algumas questões tendem a persuadir o aluno de que outras grandezas, como o rendimento da reação e a fração molar dos produtos, sejam constantes de alguma forma no equilíbrio químico.

Mas não. O que caracteriza um equilíbrio é que o coeficiente de ação de massas da reação é igual à sua constante de equilíbrio. Matematicamente, tem-se $Q = K_C$.

Vejamos alguns exemplos para ilustrar esse fato.

Experimento 1: Considere que a reação $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$ com $K_C = 3,33$ seja realizada em três béqueres contendo concentrações iniciais diferentes das substâncias A, B e C.

Tabela 3: Condições Iniciais do Experimento 1

Béquer	[H ₂]	[I ₂]	[HI]
I	1	1	0
II	0,7	0,3	0,5
III	0,1	0,2	1

Vamos fazer agora a simulação dos três sistemas em equilíbrio do experimento 1 e ver o que podemos concluir.



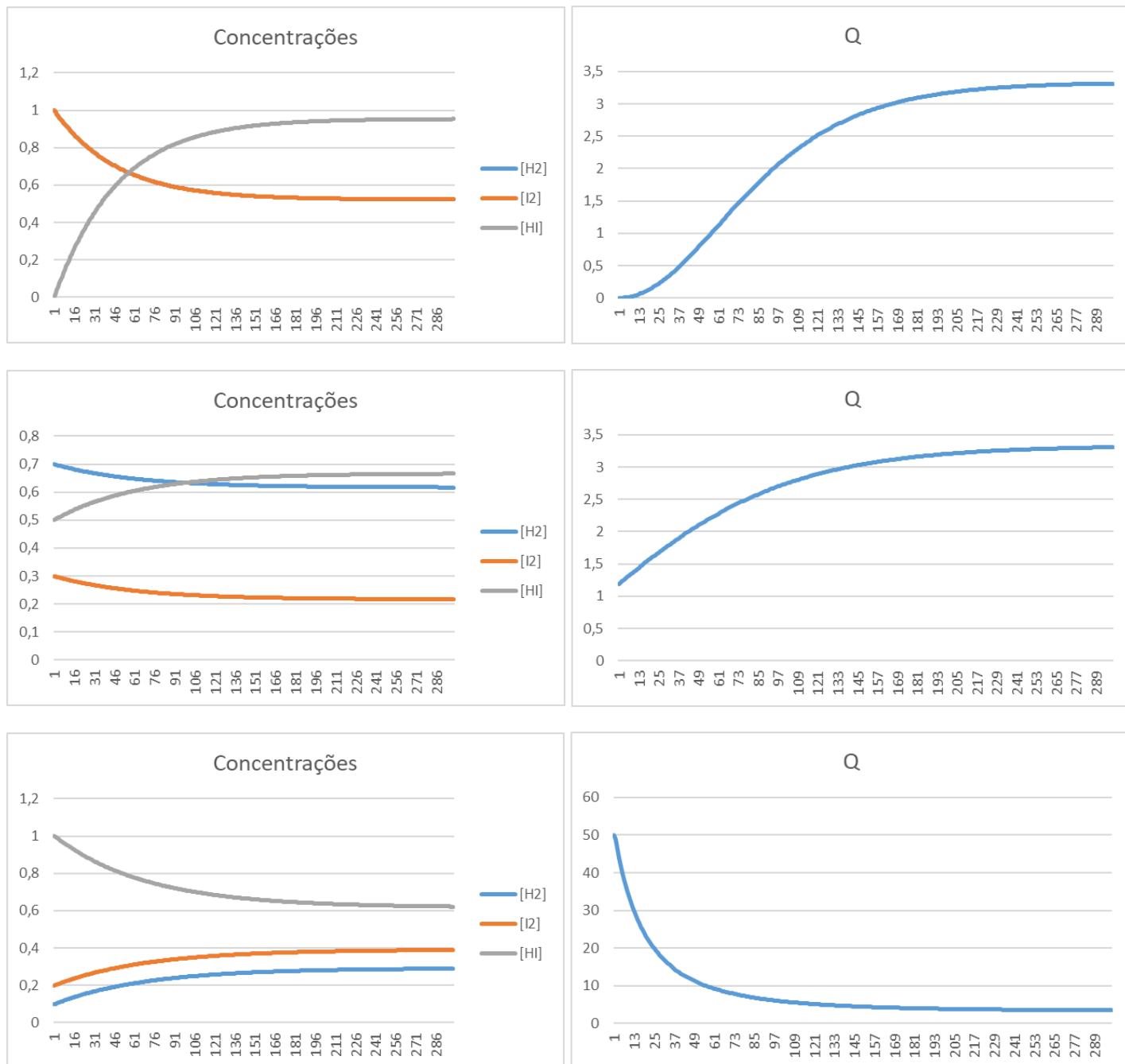


Figura 6: Evolução do Experimento 1

Vamos registrar as concentrações finais nesse experimento.

Tabela 4: Situação Final no Experimento 1

Béquer	[H ₂]	[I ₂]	[HI]	Q
I	0,523	0,523	0,953	3,33
II	0,616	0,217	0,667	3,33

Béquer	[H ₂]	[I ₂]	[HI]	Q
III	0,291	0,391	0,617	3,33

Faça as contas com uma calculadora para conferir que, de fato, o coeficiente de ação de massas da reação, que é dado pela seguinte expressão, realmente atinge o valor da Constante de Equilíbrio $K_c = 3,33$.

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Conclusão: O sistema chega a diferentes estados de equilíbrio, porém a constante de equilíbrio é sempre a mesma.

Outra comparação que podemos fazer é calcular o rendimento da reação nos três casos. O rendimento da reação deve ser calculado como a razão entre a quantidade de produto que realmente foi formada pela máxima quantidade teórica do produto que poderia ser formada e a

$$\rho = \frac{\Delta[HI]_{final}}{\Delta[HI]_{max}}$$

Podemos calcular a quantidade de produto realmente formada na reação pela diferença entre a concentração final e a inicial. $\Delta[HI]_{final} = [HI]_{final} - [HI]_{inicial}$.

Já a máxima quantidade teórica deve ser obtida a partir da estequiometria da reação. Por exemplo, no experimento III, tem-se 0,1 mol de H₂ e 0,2 mol de I₂. Como eles reagem na proporção 1:1, formando 2 mols de HI, então, no máximo 0,1 mol de H₂ poderia reagir com 0,1 mol de I₂ formando 0,2 mol de HI.

Tabela 5: Rendimento da Reação

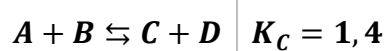
Béquer	[H ₂]	[I ₂]	[HI]	$\Delta[HI]_{max}$	$\Delta[HI]_{final}$	Rendimento
I	1	1	0	2	0,953	47,65%
II	0,7	0,3	0,5	0,6	0,167	27,83%
III	0,1	0,2	1	0,2	-0,383	Negativo



Sendo assim, o rendimento da reação é bastante diferente nos três casos. Inclusive, quando se tem uma quantidade razoável do produto na condição inicial da reação, ela acontece no sentido inverso, de modo que o rendimento é negativo.

Outro fato interessante que podemos apontar sobre a Constante de Equilíbrio é que a comparação entre ela e o Coeficiente de Ação de Massas

Problema: Dois gases A e B reagem de acordo com a seguinte reação reversível.



Uma mistura equimolar dos quatro gases está em equilíbrio? Se não, ela deve continuar a reação em que sentido? E, se a mistura tiver o dobro de mols de C em relação aos outros gases?

Solução: Para a mistura equimolar, o valor do coeficiente de ação de massas é:

$$Q = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 1 < K_C$$

Portanto, o sistema não está em equilíbrio, e a reação ainda deve prosseguir no sentido de formar maior quantidade dos produtos C e D.

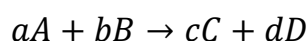
Por outro lado, se o número de mols de C for duplicado:

$$Q = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 2 > K_C$$

Nesse caso, o sistema não está em equilíbrio, e a reação deve prosseguir no sentido de recuperar os reagentes A e B.

2.1. Como Escrever a Constante de Equilíbrio

Considere uma reação genérica.



Ainda que a reação não seja elementar, o coeficiente de ação de massas sempre será dado por:

$$Q = \frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

No equilíbrio, o valor desse coeficiente será o da Constante de Equilíbrio.

É importante registrar que não precisamos saber o mecanismo nem determinar a lei de velocidade da etapa lenta para determinar a expressão da Constante de Equilíbrio de uma reação. Ela é sempre feita pela razão das concentrações dos produtos e dos reagentes elevados ao seu respectivo coeficiente estequiométrico.

Se houver algum sólido ou líquido entre os reagentes, sua concentração deve ser omitida, pois as concentrações de sólidos e líquidos são praticamente constantes.

Exemplo: Escreva a expressão da Constante de Equilíbrio para as seguintes reações:

$FeO_{(s)} + C_{(s)} \rightarrow Fe_{(s)} + CO_{(g)}$	$K = [CO]$
$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$	$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$

2.2. Constante de Equilíbrio de Pressão (K_p)

Em reações envolvendo gases, é comum escrever a constante de equilíbrio em função de suas pressões parciais.

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$	$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$
$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$	$K_p = \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2} \cdot P_{Cl_2}}$

A relação entre K_p e K_c pode ser obtida com o auxílio da Equação de Clapeyron:

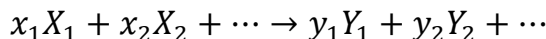
$$PV = nRT$$



Para um gás qualquer X, pode-se escrever:

$$p_X = \frac{n_X}{v} RT = [X]RT$$

Agora, considere uma reação genérica:



Podemos escrever a Constante de Equilíbrio de Pressão (K_p) para essa reação:

$$K_p = \frac{p_{X_1}^{x_1} p_{X_2}^{x_2} \dots}{p_{Y_1}^{y_1} p_{Y_2}^{y_2} \dots} = \frac{[X_1]^{x_1} (RT)^{x_1} [X_2]^{x_2} (RT)^{x_2} \dots}{[Y_1]^{y_1} (RT)^{y_1} [Y_2]^{y_2} (RT)^{y_2} \dots} = K_c (RT)^{(x_1+x_2+\dots)-(y_1+y_2+\dots)}$$

Portanto, podemos concluir que:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

É essa a expressão que se deve utilizar para obter o valor da constante K_p de diversas reações.

Exemplo: Determine o valor da constante de equilíbrio de pressão K_p a 27°C para os seguintes sistemas em equilíbrio:

	K_c	T
$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$	0,018	100
$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$	0,87	427

Solução: Para a primeira reação:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_c (RT)^0 = K_c = 0,018$$

Para a segunda reação:

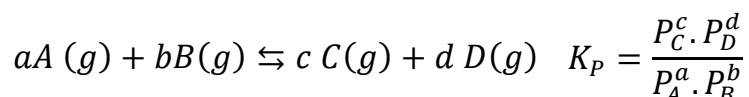
$$K_p = K_c (RT)^{2-1} = 0,87 \cdot [0,082 \cdot (273 + 427)]^1 = 0,87 \cdot 0,082 \cdot 700 = 30,46$$



2.2.1. Constante de Equilíbrio em Termos das Frações Parciais

Uma relação que pode vir a ser útil envolve a pressão total e as frações parciais dos gases participantes da reação.

Considere uma reação genérica no estado gasoso e sua respectiva constante de equilíbrio de pressão.



As pressões parciais de todos os gases podem ser obtidas multiplicando-se a sua fração molar pela pressão total do sistema.

$$K_C = \frac{[x_C^c \cdot P_{total}^c] \cdot [x_D^d \cdot P_{total}^d]}{[x_A^a \cdot P_{total}]^a \cdot [x_B^b \cdot P_{total}]^b} = \left(\frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \right) \cdot P_{total}^{c+d-(a+b)} = K_X \cdot P_{total}^{\Delta n}$$

Chegamos a uma interessante relação entre as frações molares. No numerador, tem-se as frações molares dos produtos elevadas aos seus respectivos coeficientes estequiométricos. No denominador, tem-se as frações molares dos reagentes também elevadas aos seus respectivos coeficientes estequiométricos.

$$K_X = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} = \frac{\text{frações molares dos produtos}}{\text{frações molares dos reagentes}}$$

É importante salientar que **o K_X não é uma nova constante de equilíbrio**. É apenas um artifício para facilitar as contas quando a questão pedir as frações dos gases em um equilíbrio químico.

Somente o K_p e o K_c podem ser consideradas **verdadeiras constantes de equilíbrio do sistema**. Tanto o K_p e o K_c permanecem constantes, **se a temperatura permanecer constante**.

De qualquer forma, tenha em mente a relação entre K_p e K_x .

$$K_p = K_X \cdot P_{total}$$

2.3. Unidades da Constante de Equilíbrio

Tanto o Coeficiente de Ação de Massas como a Constante de Equilíbrio são **sempre** números **adimensionais**.



O Peter Atkins traz o importante conceito de **atividade**. A atividade é um número adimensional definido como:

Tabela 6: Atividade Química

Espécie Química	Expressão
Sólidos e Líquidos	1
Gases	Pressão Parcial normalizada por 1 atm
Solutos	Concentração Molar normalizada por 1 mol/L

Na concepção de Peter Atkins, o coeficiente de ação de massas deve ser expresso como:

$$Q = \frac{\text{atividade dos produtos}}{\text{atividade dos reagentes}}$$

Sendo assim, deve-se utilizar a pressão parcial no caso de gases e a concentração molar no caso de espécies dissolvidas.

$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)$	$Q = \frac{[CO_2(aq)]}{P_{CO_2}}$
$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$	$Q = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$

Além disso, convém notar que tanto a pressão parcial dos gases como a concentração molar dos solutos são normalizadas, ou seja, divididas por 1 atm e 1 mol/L, respectivamente. Sendo assim, a atividade de qualquer espécie química é um **número adimensional**.

Se a atividade é adimensional, como o coeficiente de ação de massas é uma relação entre atividades, ele também será um número adimensional.

Vale ressaltar que, embora a definição mais utilizada pela doutrina envolva pressões parciais, nos vestibulares, é comum a utilização da K_c em função das concentrações molares dos gases e o K_p em função das suas pressões parciais. E, somente por esse motivo, adotamos essa convenção nesse livro digital.

2.4. Propriedades da Constante de Equilíbrio

A Constante de Equilíbrio de uma reação depende da forma como ela foi escrita.

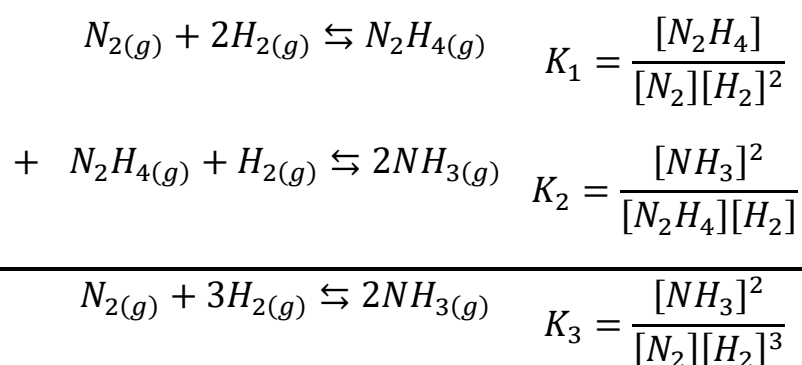
Quando multiplicamos uma reação química por **n**, a sua Constante de Equilíbrio fica elevada a **n**. Vejamos um exemplo.

$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$	$K = \frac{[NO_2]}{[N_2]^{1/2}[O_2]}$
$N_2(g) + 2O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$	$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2][O_2]^2}$

Quando invertemos uma reação, a sua constante de equilíbrio, também se inverte. Vejamos um exemplo.

$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$	$K = \frac{[NO_2]}{[N_2]^{1/2}[O_2]}$
$NO_2(g) \rightarrow \frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g)$	$K = \frac{[N_2]^{1/2}[O_2]}{[NO_2]}$

Quando somamos duas reações químicas, as suas constantes de equilíbrio são multiplicadas.



Observe que:

$$K_3 = K_1 \cdot K_2$$

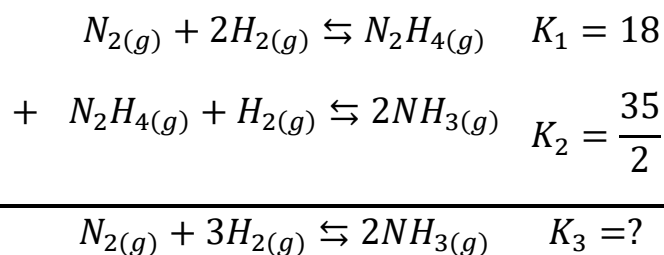
Façamos as contas:



$$K_1 \cdot K_2 = \left(\frac{[N_2H_4]}{[N_2][H_2]^2} \right) \left(\frac{[NH_3]^2}{[N_2H_4][H_2]} \right) = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = K_3$$

Conclusão: Se uma reação é a soma de outras duas, então sua constante de equilíbrio é o produto das duas constantes.

Suponha que nos tenham sido fornecidas informações sobre



Como a terceira reação é igual à soma das duas primeiras, temos que a sua constante de equilíbrio é igual ao produto das duas constantes.

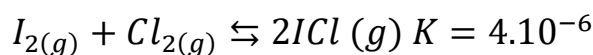
$$K_3 = K_1 \cdot K_2 = 18 \cdot \frac{35}{2} = 315$$

2.5. Uso da Tabela Estequiométrica

A Tabela Estequiométrica é um dos conhecimentos mais importantes para a resolução de questões de Equilíbrio Químico.

Recomendo que você monte a tabela correspondente a todas as reações, lembrando-se que tudo o que reage o faz na proporção dada pelos coeficientes estequiométricos.

Exemplo: Em um recipiente, colocou-se iodo e cloro gasoso com concentração 0,5 mol/L. Calcule a concentração de $ICl(g)$ no equilíbrio, sabendo que:



Solução:

Montemos a tabela estequiométrica



	$I_2(g)$	$Cl_2(g)$	\rightleftharpoons	$2 ICl(g)$
Início	0,5	0,5		0,0
Reage	x	x		$2x$
Equilíbrio	$0,5 - x$	$0,5 - x$		$2x$

essa linha sempre segue a proporção estequiométrica, no caso, 1:1:2

No equilíbrio, podemos escrever que o coeficiente de ação de massas é igual à constante de equilíbrio.

$$K = \frac{[ICl]^2}{[I_2][Cl_2]} = \frac{(2x)^2}{(0,5 - x)(0,5 - x)} = 4 \cdot 10^{-6}$$

Resolver essa equação diretamente é bastante complicado. No entanto, uma análise matemática facilita bastante a solução. Como o valor da constante de equilíbrio é muito pequeno, então x deve ser pequeno em relação a 0,5. Portanto, podemos considerar que $(0,5 - x) \approx 0,5$.

$$K = \frac{4x^2}{(0,5 - x)(0,5 - x)} \approx \frac{4x^2}{0,5 \cdot 0,5} = 4 \cdot 10^{-6}$$

$$4x^2 = 0,5 \cdot 0,5 \cdot 4 \cdot 10^{-6} = 1 \cdot 10^{-6}$$

$$\therefore x^2 = \frac{1}{4} \cdot 10^{-6} \therefore x = \sqrt{\frac{1}{4} \cdot 10^{-6}} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-3} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Realmente, o valor de x é muito pequeno e $0,5 - x$ é muito próximo de 0,5, portanto, a nossa hipótese é realmente válida.

Sendo assim, a concentração do produto $[ICl]$ é dada por:

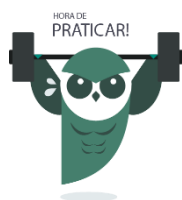
$$[ICl] = 2x = 2 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ESCLARECENDO!



A tabela de proporção estequiométrica é válida para o número de mols reagente de cada espécie química ou para qualquer variável que seja diretamente proporcional a ele, como a concentração molar ou a pressão parcial de um gás.

E, agora, vamos fazer algumas questões para treinar.



1. (TFC – Inédita)

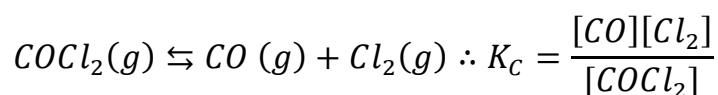
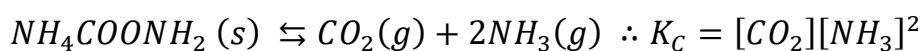
Escreva as expressões das Constantes de Equilíbrio para os seguintes processos químicos:

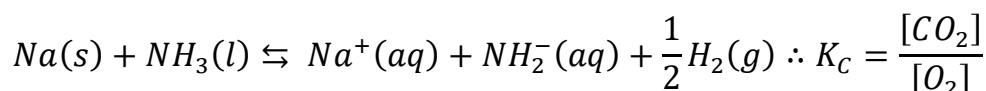
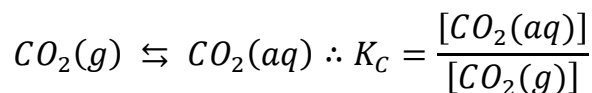
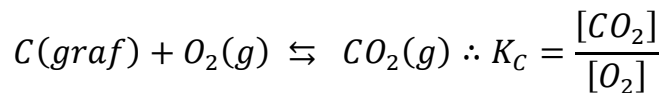
- a) $\text{NH}_4\text{COONH}_2 (s) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (g) + 2\text{NH}_3 (g)$
- b) $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} (g) + \text{Cl}_2 (g)$
- c) $\text{C} (\text{graf}) + \text{O}_2 (g) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (g)$
- d) $\text{CO}_2 (g) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (aq)$
- e) $\text{Na} (s) + \text{NH}_3 (l) \rightleftharpoons \text{Na}^+ (aq) + \text{NH}_2^- + \frac{1}{2} \text{H}_2 (g)$

Comentários

O mais preciso seria pedir as expressões dos Coeficientes de Ação de Massas associados a cada um dos processos químicos. Porém, é muito comum que as questões escrevam “Constante de Equilíbrio”, mas desejam a expressão do Coeficiente de Ação de Massas.

De qualquer forma, devemos nos lembrar que os sólidos e líquidos não devem ser incluídos na expressão.





Gabarito: discursiva

2. (Russell – 2006)

Complete a tabela seguir:

Reação	K_C	K_P	T
$2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)}$	7.10^{12}		1207°C
$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$		4,40	2000K
$NH_4HS_{(s)} \rightleftharpoons NH_{3(g)} + H_2S_{(g)}$		0,11	27°C

Sugestão: Utilize calculadora, pois os números não foram tratados para facilitar contas.

Comentários

Nessa questão, devemos nos lembrar da relação entre o K_P e o K_C .

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$$

O expoente Δn na expressão acima se refere à diferença entre o número de mols de gás nos produtos e nos reagentes. Portanto, não se consideram substâncias em outros estados físicos, como o NH_4HS (s).

$2 CO (g) + O_2 (g) \rightleftharpoons 2 CO_2(g)$	$\Delta n = 2 - 3 = -1$
$CO_2 (g) + H_2 (g) \rightleftharpoons CO (g) + H_2O (g)$	$\Delta n = 2 - 2 = 0$





$$\Delta n = 2 - 0 = 2$$

Na primeira reação,

$$K_p = K_c(RT)^{2-3} = 7.10^{12}(0,082.1500)^{-1} = 5,7.10^{10}$$

Na segunda reação:

$$K_p = K_c(RT)^{2-2} = 4,40. (0,082.2000)^0 = 4,40$$

Na terceira reação:

$$K_p = K_c(RT)^{2-0} = K_c(0,082.300)^2 = 0,11;$$

$$K_c = 1,8.10^{-4}$$

Gabarito: discursiva

3. (Russell-2006)

Sabendo que K_c para o equilíbrio $I_2 (g) + Cl_2 (g) \rightleftharpoons 2 ICl (g)$ é $2,0.10^5$ a 300K e que, para esta reação, $\Delta H^0 = -26,9$ kJ, calcule o logaritmo natural do valor de K_c a 700 K.

Dados: $\ln (2) = 0,7$ e $\ln (10) = 2,3$

Sugestão: Utilize calculadora.

Comentários

Primeiramente, vamos relacionar a Constante de Equilíbrio com a Variação de Energia Livre de Gibbs associada à reação.

$$\Delta G^0 = -RT. \ln K_c$$

Substituindo os valores conhecidos, temos:

$$\Delta G^0 = -8,31.300. \ln(2.10^5)$$

Usando as propriedades do logaritmo, temos:

$$\ln(2.10^5) = \ln 2 + 5. \ln 10 = 0,7 + 5.2,3 = 12,2$$



Na terceira reação:

$$\Delta G^0 = -8,31.300.12,2 = -30,4 \text{ kJ/mol}$$

Podemos calcular a Variação de Entropia observada na reação.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S$$

$$-30,4 = -26,9 - 300.\Delta S$$

$$\therefore \Delta S = \frac{30,4 - 26,9}{300} = 0,01166 \frac{\text{kJ}}{\text{mol.K}} = 11,67 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

Agora, podemos calcular a Variação de Energia Livre de Gibbs na temperatura de 700 K.

$$\Delta G^{700} = \Delta H - T\Delta S = -26,9 - 0,01166.700 = -35,0 \text{ kJ/mol}$$

Agora, podemos calcular a Constante de Equilíbrio nessa temperatura.

$$\ln K_c = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{-35000}{8,31.700} = 6,03$$

Gabarito: discursiva

2.6. Solubilidade de Gases

No Capítulo sobre Ligação Iônica, estudamos o processo de solubilização de Compostos Iônicos, que se baseia em duas etapas:

- **Quebra das Interações Originais:** nessa primeira etapa, as interações originais presentes no soluto e no solvente são quebradas. Toda etapa que envolve quebra de ligações é **endotérmica**. No caso de compostos iônicos, a energia envolvida é conhecida como energia reticular.



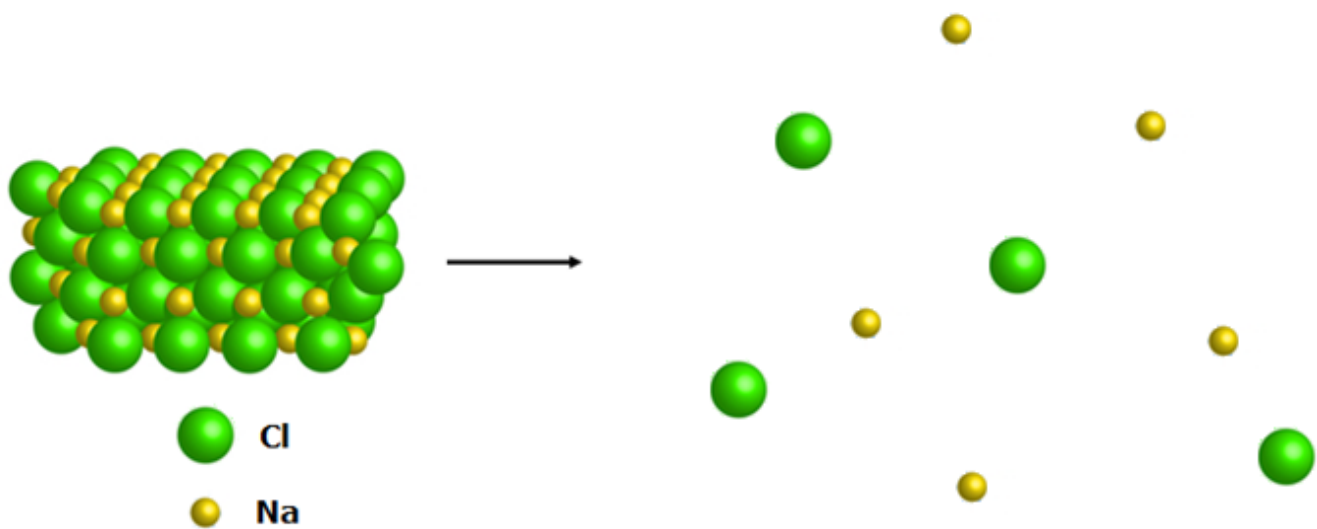
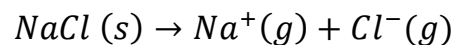


Figura 7: Quebra das Ligações do Cristal Iônico

Quimicamente, essa etapa é descrita como a transformação do cristal em íons livres no estado gasoso.



- **Formação de Novas Interações:** nessa etapa, são formadas novas interações soluto-solvente em substituição às interações anteriores. Essa etapa é sempre **exotérmica**.

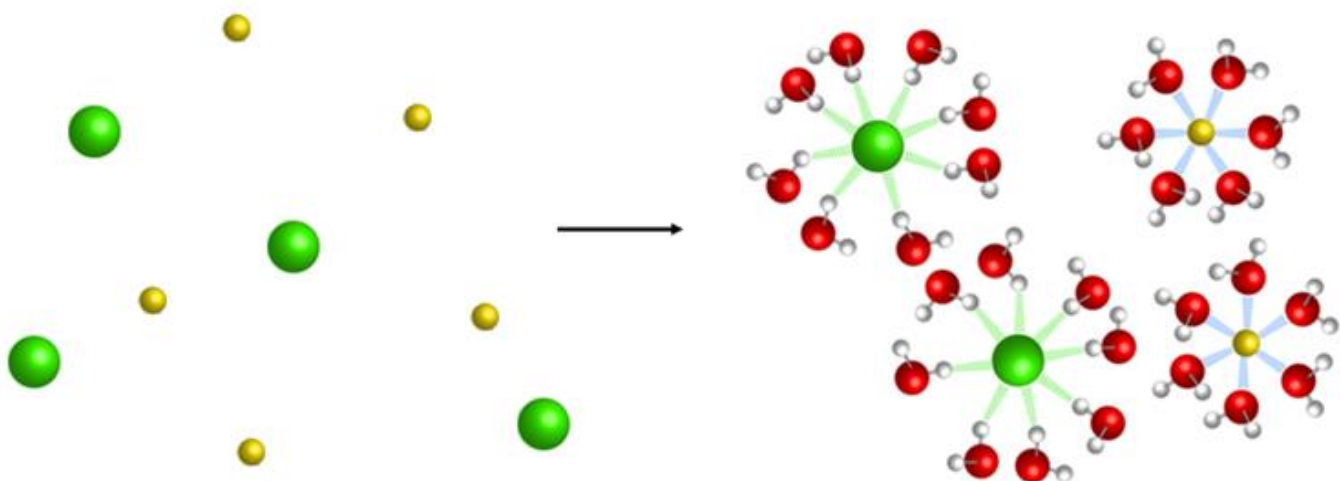


Figura 8: Formação de Interações Íon-dipolo do cloreto de sódio com a água

2.6.1. Toda dissolução de gases é exotérmica

Uma diferença crucial da dissolução de Gases para a dissolução de Compostos Iônicos é que a dissolução de gases não envolve a etapa de quebra das interações intermoleculares, porque um gás ideal apresenta **forças intermoleculares desprezíveis**.

Sendo assim, a dissolução de um gás somente envolve a etapa de formação de interações soluto-solvente. Portanto, **toda dissolução de gases é exotérmica**.

Como a dissolução de gases libera energia, **a solubilidade dos gases diminui com a temperatura**.

A explicação para isso é que, com o aumento da temperatura, existe também o aumento na quantidade de calor disponível. Portanto, a temperatura mais alta favorecerá os processos que absorvem calor, em detrimento dos que liberam.

Em águas frias, a solubilidade do oxigênio na água aumenta. Como consequência, nessas águas, os peixes se proliferam em maior quantidade. É por isso que, em países que recebem correntes frias, como o Japão e o Chile, a indústria pesqueira é bastante desenvolvida.

2.6.2. Lei de Henry

Imagine que tenhamos uma amostra de líquido e de um gás em um recipiente fechado. Como o gás é de livre movimentação, eventualmente, ele se choca com a superfície do líquido exercendo pressão parcial.

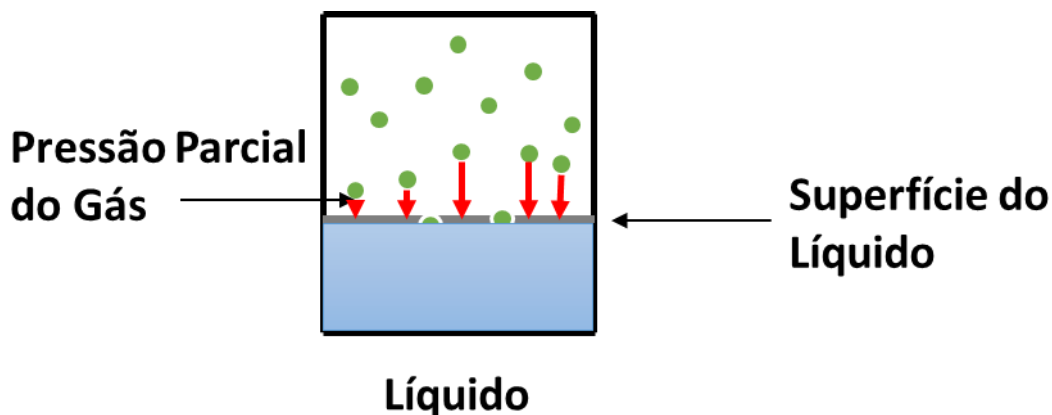


Figura 9: Dissolução de um Gás em Líquido

Algumas moléculas do gás que se chocam com a superfície do líquido podem formar interações intermoleculares com o líquido e serem por ele absorvidas.

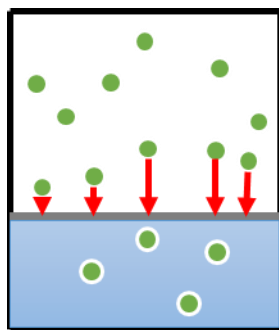


Figura 10: Moléculas de Gás Dissolvidas em um Líquido

Por força da Segunda Lei da Termodinâmica, as moléculas de gás que foram dissolvidas tentarão escapar do líquido. Porém, dois fatores as impedirão:

- As forças intermoleculares formadas entre as moléculas do gás com o líquido são mais fortes do que as próprias interações intermoleculares gás-gás, portanto, elas tendem a mantê-lo dissolvido.
- A pressão parcial do gás sobre a superfície do líquido impede que moléculas deixem a solução e passem ao estado gasoso.

Sendo assim, a solubilidade de um gás tem uma íntima relação com a sua pressão parcial sobre a superfície do líquido. Essa relação é expressa pela Lei de Henry.

$$[\text{gás (dissolvido)}] = K_H \cdot P_{\text{gás}}$$

É importante ter cuidado com o fato de que a molécula dissolvida e a molécula no estado gasoso se referem à mesma substância, mas são diferentes. Sendo assim, o gás dissolvido e o gás no estado gasoso possuem números de mols diferentes e ocupam volumes diferentes.

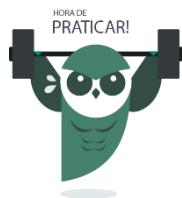
A solubilidade, normalmente expressa em g/L ou mol/L, é

$$[\text{gás (dissolvido)}] = \frac{n_{\text{dissolvido}}}{V_{\text{líquido}}}$$

A pressão parcial, por sua vez, pode ser calculada pela Equação de Clapeyron, mas depende do número de mols na fase gasosa e do volume da fase gasosa.

$$P_{\text{gás}} = \frac{n_{\text{gás}}RT}{V_{\text{gasoso}}}$$

Diante desse alerta, vamos resolver uma questão.



4. (TFC – Inédita)

Em um recipiente fechado de 1020 mL, foram colocadas duas amostras: uma de 200 mL de água destilada e 28 g de nitrogênio gasoso. Determine a solubilidade do nitrogênio na água.

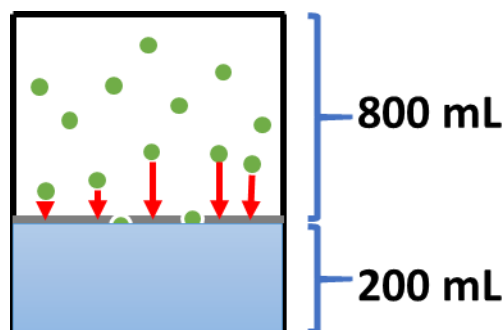
Dados: $K_H = 1/15 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{atm})$; $R = 0,082 \text{ atm}$; $N = 14 \text{ g/mol}$

Comentários

Primeiramente, vamos calcular o total de número de mols de nitrogênio.

$$n = \frac{\text{massa de nitrogênio}}{\text{massa molar de } N_2} = \frac{28}{2 \cdot 14} = 1 \text{ mol}$$





Parte desse número de mols será dissolvido na solução aquosa (n_1) e parte se manterá na fase gasosa (n_2). A soma desses números de mols deve ser igual ao total de nitrogênio que foi originalmente misturado.

$$n_1 + n_2 = n$$

$$\therefore n_1 + n_2 = 1$$

A concentração do nitrogênio em água é igual à razão entre o número de mols dissolvidos e o volume da fase líquida.

$$[N_2(aq)] = \frac{n_1}{V_{liq}} = \frac{n_1}{0,2} = 5n_1$$

Já a pressão parcial do gás pode ser calculada pela Equação de Clapeyron, considerando o volume da fase gasosa, que é de 820 mL (ou 0,82 L).

$$P_{N_2} = \frac{n_2 RT}{V_{gás}} = \frac{n_2 \cdot 0,082 \cdot 300}{0,82} = 30n_2$$

Agora, podemos utilizar a Lei de Henry, que diz que a concentração de nitrogênio dissolvida é proporcional à pressão parcial do gás.

$$[N_2(aq)] = K_H \cdot P_{N_2}$$

$$5n_1 = \frac{1}{15} \cdot 30n_2 = 2n_2 \therefore \frac{n_1}{2} = \frac{n_2}{5}$$

Por fim, sabemos que a soma dos números de mols dissolvido e em fase gasosa é igual a:

$$n_1 + n_2 = n = 1$$

Agora, podemos utilizar as regras de razão e proporção.

$$\frac{n_1}{2} = \frac{n_2}{5} = \frac{n_1 + n_2}{2 + 5}$$

Utilizando o que sabemos que $n_1 + n_2 = 1$, temos:

$$\frac{n_1}{2} = \frac{n_2}{5} = \frac{1}{7}$$

Podemos, agora calcular o número de mols dissolvidos.

$$\frac{n_1}{2} = \frac{1}{7} \therefore n_1 = \frac{2}{7} = 0,28 \text{ mol}$$

Sendo assim, a solubilidade do nitrogênio é:

$$[N_2(aq)] = \frac{n_1}{V_{liq}} = \frac{0,28}{0,2} = 1,4 \text{ mol/L}$$

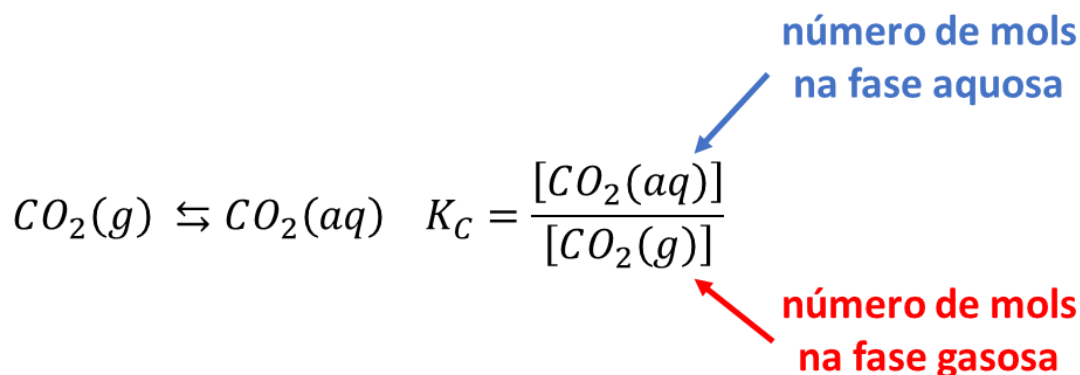
Podemos também calcular em grama por litro multiplicando pela massa molar.

$$S = 1,4 \cdot 28 = 39,2 \text{ g/L}$$

Gabarito: 39,2 g/L

Assim como vimos na Lei de Henry, É uma situação bem comum na Química que alguns reagentes estejam em fases diferentes dos demais.

A situação que traz mais confusão entre os alunos é quando o mesmo reagente está presente em duas fases diferentes. Por exemplo, considere a equação da dissolução do gás carbônico em água.



Nesse caso, o dióxido de carbono (CO_2) participa do equilíbrio em duas fases: na fase gasosa e na fase aquosa. Portanto, é preciso diferenciar o número de mols que participa em cada uma das duas fases.

3. Princípio de Le Chatelier

O Princípio de Le Chatelier estabelece que, todas as vezes que um sistema em equilíbrio é perturbado, ou seja, sofre uma alteração em relação à sua composição química, de temperatura ou de pressão, ele tende a reagir de modo a contraria a alteração a que foi sujeito, atingindo um **novo estado de equilíbrio**.

Lembre-se que o novo estado de equilíbrio é caracterizado pela igualdade entre o coeficiente de ação de massas e a constante de equilíbrio da reação $Q = K_C$.

Um fato importantíssimo que devemos ter em mente é que a constante de Equilíbrio é dada por:

$$K_C = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$$

Sendo assim, **o único fator que altera o valor da Constante de Equilíbrio é a Temperatura** em que a reação acontece.

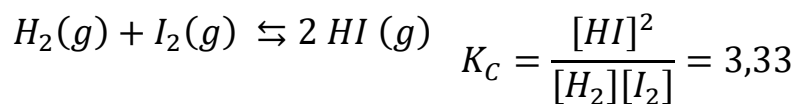
Essa observação é bastante importante, porque falaremos muito de deslocamento de equilíbrio, provocado por alguns fatores, como a concentração dos reagentes e produtos. Na maioria dos casos, o estado de equilíbrio fica alterado, porém, a Constante de Equilíbrio não se altera.

3.1. Adição de Reagentes e/ou Produtos

Se for adicionado um reagente ou produto a um sistema em equilíbrio, o sistema tende a consumir o determinado reagente ou produto adicionado.

Por exemplo, considere o equilíbrio do início desse material.





Suponha que ele está em equilíbrio com:

[H ₂]	0,523
[I ₂]	0,523
[HI]	0,953

Suponha, então, que se adiciona mais reagente H₂, de modo que sua nova concentração passa a ser 1,0 mol/L. Então, pelo Princípio de Le Chatelier, a reação tende a consumi-lo e se deslocar no sentido dos produtos.

Podemos fazer uma simulação computacional dessa alteração a fim de verificarmos.

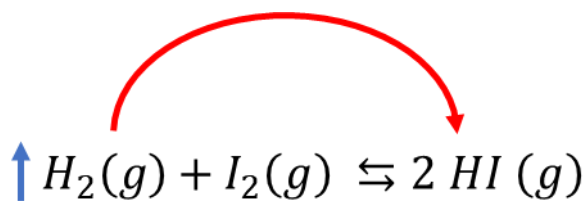


Figura 11: Deslocamento da Reação pela Adição de Reagente

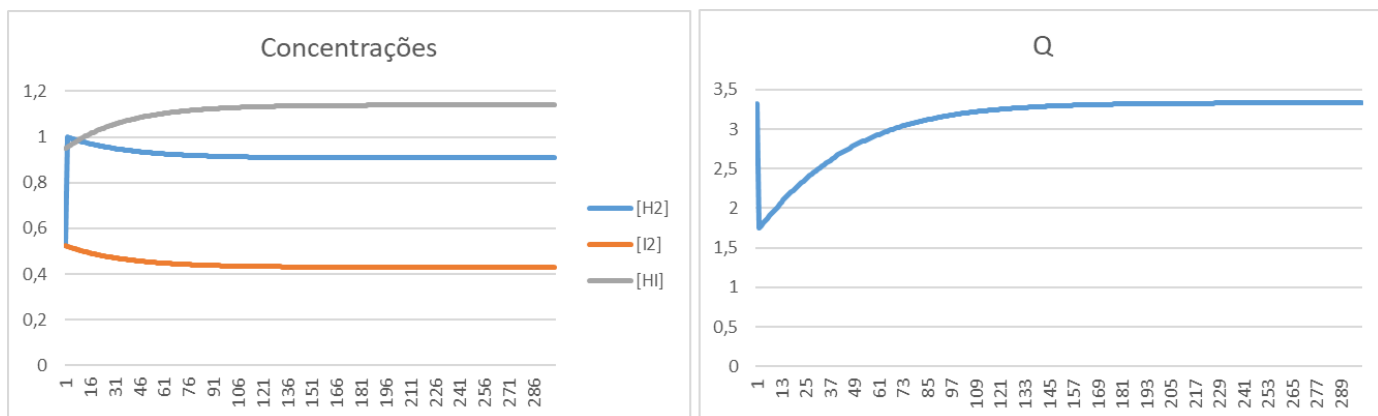


Figura 12: Experimento sobre a Adição de um Reagente a um Sistema em Equilíbrio

Pode-se dizer que o equilíbrio foi deslocado para a direita ou deslocado no sentido dos produtos. Os reagentes foram consumidos, de modo a formar os produtos da reação. É importante observar que, embora somente se tenha manipulado a concentração de hidrogênio (H₂), não é possível consumi-lo sem consumir também o iodo (I₂).

Portanto, a reação atingiu um novo equilíbrio, caracterizado pelas seguintes concentrações dos participantes.

[H ₂]	0,907
[I ₂]	0,429
[HI]	1,140
Q	3,33

Da mesma forma, se desse novo sistema em equilíbrio, for retirado o reagente B. O sistema tende a reagir de modo a produzir B, isto é, o sistema se desloca no sentido dos reagentes.

A análise computacional mostra que, se retirado o reagente B, de modo que sua concentração passe a 0,2 mol/L, o sistema entra novamente em equilíbrio.

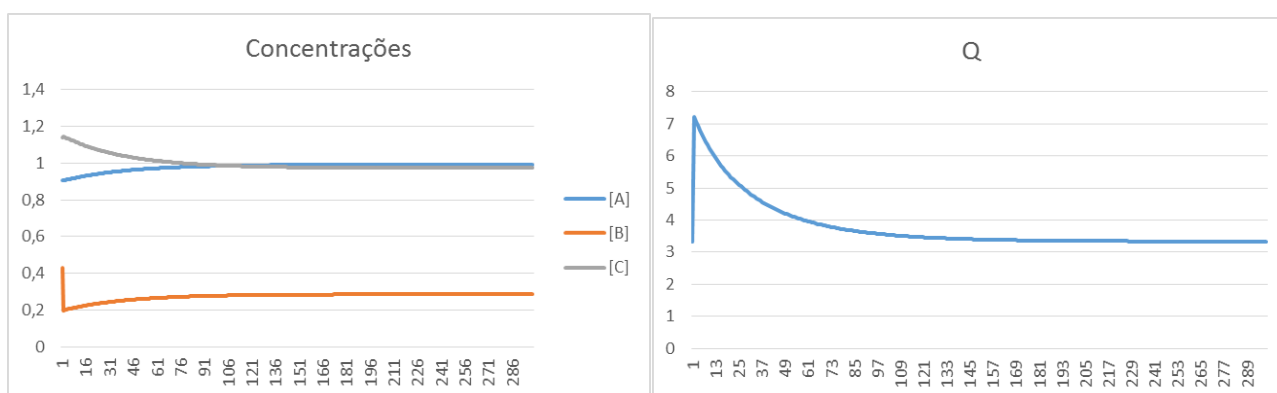


Figura 13: Experimento sobre a Retirada de um Reagente a um Sistema em Equilíbrio

Conclusão: Quando alterada a concentração de um dos reagentes ou de um dos produtos, a reação é deslocada no sentido de produzir o participante que foi removido ou consumir o participante que foi acrescentado.

Tabela 7: Princípio de Le Chatelier aplicado a Concentrações de Produtos e Reagentes

Perturbação	Deslocamento do Equilíbrio
Adiciona-se reagente	Desloca-se no sentido dos produtos
Adiciona-se produto	Desloca-se no sentido dos reagentes
Retira-se reagente	Desloca-se no sentido dos reagentes

Perturbação	Deslocamento do Equilíbrio
Retira-se produto	Desloca-se no sentido dos produtos

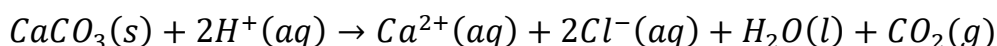
Um ponto importante a citar que podemos ver na Figura 12 e Figura 13 é que o estado final de equilíbrio é caracterizado pela igualdade.

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 3,33$$

Sendo assim, o simples fato de alterar ou adicionar um determinado reagente não altera o valor da constante de equilíbrio da reação.

3.1.1. Adição ou Remoção de Sólidos e Líquidos

Considere uma reação que possui participantes nos estados sólido e líquido. Por exemplo, a dissolução do calcário por ácidos.



O coeficiente de ação de massas para essa reação é dado por:

$$Q = \frac{[Ca^{2+}][Cl^-]^2[CO_2]}{[H^+]^2}$$

Sendo assim, quando retiramos ou adicionamos carbonato de cálcio ou água do sistema, isso não afeta o coeficiente de ação de massas. Portanto, se a reação já está em equilíbrio, caracterizado por $Q = K_C$, o equilíbrio não será afetado.

Portanto, é preciso ter bastante cuidado. Retirar ou adicionar um determinado reagente ou produto de um sistema em equilíbrio somente afetará esse estado de equilíbrio, se a espécie química aparecer no coeficiente de ação de massas. Ou seja, se a espécie química estiver no estado gasoso ou dissolvida em solução aquosa.

Esse é o entendimento que eu gostaria que você levasse para a sua prova.



Porém, podemos ir um pouco mais além e destacar uma situação bem interessante. Suponha que tenhamos uma amostra de calcário sendo consumida por ácidos em um sistema fechado. Sabemos que o valor da constante de equilíbrio dessa reação é dada pela relação entre as constantes de velocidade da reação direta e da reação inversa.

$$K_C = \frac{k_d}{k_i}$$

A constante de velocidade da reação direta depende, entre outras coisas, da área de contato entre o reagente sólido e a solução.

Sendo assim, se pulverizarmos o calcário, a reação direta terá maior constante de equilíbrio. Por isso, a forma que o reagente sólido se apresenta influencia sim no k_d , e, portanto, influenciará o valor da constante de equilíbrio.

Portanto, se adicionarmos ou retirarmos calcário do meio reacional, de modo a modificar a superfície de contato entre esse reagente e o ácido, isso provocará alteração no valor da constante de equilíbrio.

Se uma questão mais avançada, em especial, uma discursiva, perguntar sobre a área de contato entre os reagentes, você poderá adotar essa linha de argumentação para defender que os participantes sólidos e líquidos podem influenciar sim no estado de equilíbrio.

Porém, se não houver nenhuma menção à área de contato entre os reagentes na questão, eu recomendo vivamente que você não leve em conta esse efeito e considere que a retirada ou inserção de participantes sólidos ou líquidos na reação não influencia o coeficiente de ação de massas, portanto, não influenciará o estado de equilíbrio.

E, agora vamos comentar sobre mais um tema que merece atenção.



Em geral, dizemos que a concentração de sólidos e líquidos é constante e que, por isso, eles não devem ser incluídos na Constante de Equilíbrio.

A razão para isso é que a concentração de um sólido ou líquido se relaciona com a sua densidade. Vejamos, por exemplo, a concentração molar da água, que é dada pela razão entre o número de mols e o volume.

$$[H_2O] = \frac{n_{H_2O}}{V_{H_2O}}$$

O número de mols pode ser obtido como a razão entre a massa de água e a sua massa molar.

$$[H_2O] = \frac{n_{H_2O}}{V_{H_2O}} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O} \cdot V_{H_2O}} = \frac{d_{H_2O}}{M_{H_2O}}$$

Como a densidade de um líquido é constante e sua massa molar também, de maneira geral, a sua concentração molar é também constante.

Porém, quando a água está em uma mistura muito concentrada, os solutos influenciam o volume da água. E, por isso, nessa situação, não podemos assumir que a concentração da água é constante. E, nesse caso, a água deve ser incluída na expressão da constante de equilíbrio.

3.2. Mudança de Pressão

Esse tipo de perturbação do equilíbrio só é importante para reações envolvendo gases.

É importante ressaltar que a pressão total do sistema por si só não faz qualquer efeito sobre um sistema em equilíbrio. Isso pode ser entendido simplesmente olhando a expressão da Coeficiente de Ação de Massas, que envolve apenas as concentrações molares dos gases.

$$Q_P = \frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]}$$

As concentrações molares dos gases estão diretamente relacionadas à sua pressão parcial, e não à pressão total do sistema.



Sendo assim, considere um sistema de equilíbrio, ao qual foi adicionado um gás inerte para aumentar a pressão total do sistema. Normalmente, são utilizados para esse fim os gases nobres.

A adição do gás inerte, no entanto, **não altera nem as concentrações nem as pressões parciais** das espécies envolvidas no equilíbrio. Por isso, o coeficiente de ação de massas permanece inalterado, e o sistema continuou no equilíbrio.

Portanto, **a adição de gás inerte não provoca nenhum deslocamento do equilíbrio.**

Sendo assim, nas reações envolvendo gases, as únicas mudanças de pressão no sistema são aquelas que afetam as pressões parciais dos gases, o que normalmente acontece com a **variação de volume** do sistema.

Quando o volume do sistema é alterado, todas as pressões parciais e concentrações molares são alteradas, porque elas são inversamente proporcionais ao volume total do sistema.

$$[X] = \frac{n_X}{V}$$

A mudança de pressão só exerce efeito sobre o equilíbrio quando existe diferença de número de mols de gás entre os produtos e os reagentes. Para isso, deve-se calcular o $\Delta n_{gás}$, que corresponde à diferença entre número de mols de gás nos produtos e nos reagentes. Vejamos exemplos:

$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$	$\Delta n_{gás} = 2 - 2 = 0$
$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$	$\Delta n_{gás} = 2 - 4 = -2$
$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$	$\Delta n_{gás} = 2 - 1 = 1$

Quando um sistema em equilíbrio sofre **aumento de pressão**, ele tenderá a reagir, de modo a deslocar o equilíbrio no sentido da reação que tenha o **menor** número de mols de gás. Com isso, a pressão total será reduzida.



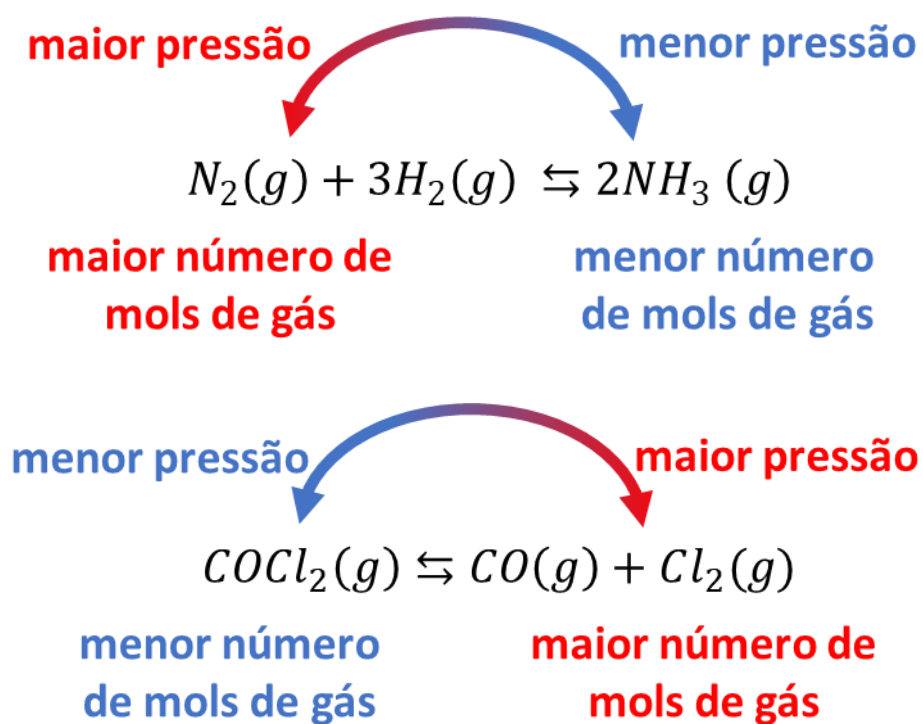


Figura 14: Efeito da Pressão sobre Sistemas em Equilíbrio

Isso acontece, porque, quando se aumenta a pressão sobre o sistema, o sistema tende a diminuir a pressão recebida. E, quando se reduz o número de mols de gás, diminui-se a pressão.

Observe que, quando o número mols de gás nos reagentes for igual ao número de mols nos produtos, ou seja, $\Delta n_{gás} = 0$, a pressão externa também não exercerá nenhum efeito sobre o equilíbrio.

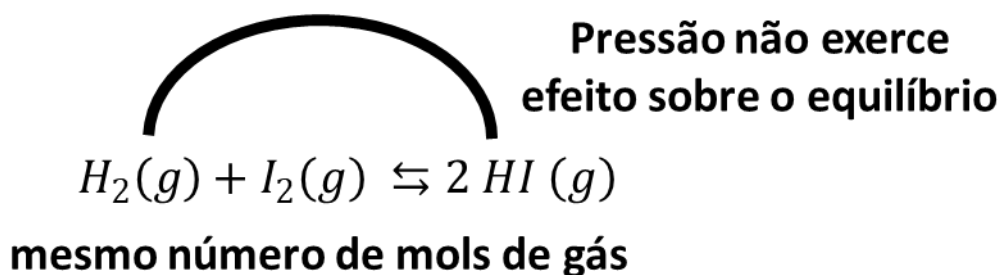
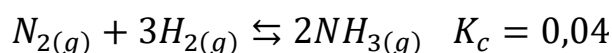


Figura 15: Efeito da Pressão sobre Sistemas em Equilíbrio

Por outro lado, considere o sistema em equilíbrio $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$. Nesse caso, espera-se que:

- O aumento de pressão desloca o equilíbrio no sentido do menor número de mols de gás (produtos);
- A redução de pressão desloca o equilíbrio no sentido do maior número de mols de gás (reagentes).

A análise computacional também pode mostrar esse raciocínio. Imagine que a 1000K seja estabelecido o equilíbrio:



A teoria preconiza que o aumento de pressão deslocará o equilíbrio para o sentido com o menor número de mols de gás, no caso, o sentido dos produtos.

No equilíbrio, temos as seguintes concentrações:

$[N_2]$	0,480	50%
$[H_2]$	0,440	45,8%
$[NH_3]$	0,04	4,2%
Q	0,04	

Ao se reduzir a pressão à metade, também se reduz o volume à metade. Sendo assim, todas as concentrações serão reduzidas duplicadas:

$[N_2]$	0,960
$[H_2]$	0,880
$[NH_3]$	0,080

O novo coeficiente da ação de massas é:

$$Q = \frac{(0,08)^2}{(0,96)(0,88)^3} \cong 0,01 < K_c$$

Isso comprova que a reação deve andar no sentido dos produtos. A simulação computacional da reação mostra que, de fato, o equilíbrio se desloca para a direita, produzindo amônia.



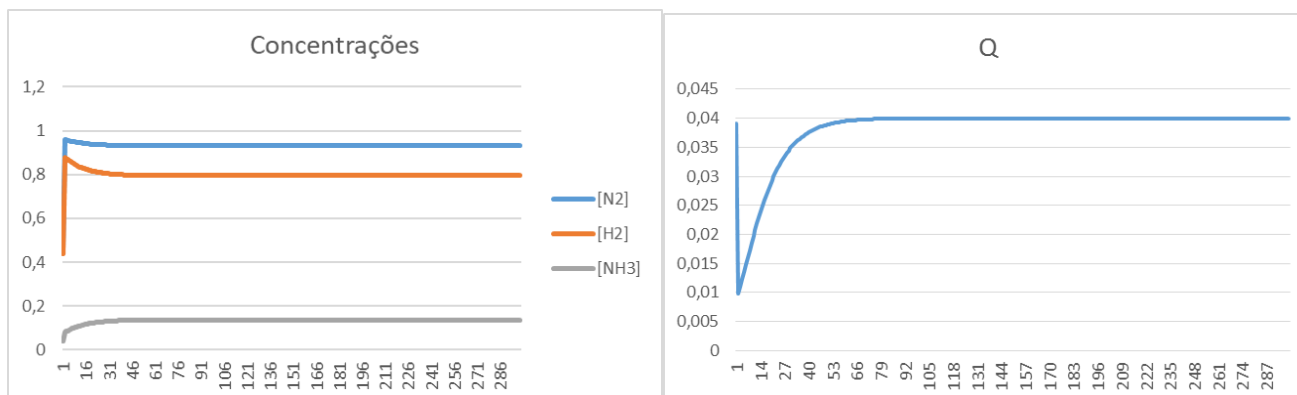


Figura 16: Efeito da Alteração de Pressão na Reação de Formação da Amônia

Conclusão: Um sistema em equilíbrio tende a corrigir a mudança de pressão. O aumento da pressão desloca o equilíbrio no sentido do menor número de mols de gás; já a redução da pressão desloca o equilíbrio no sentido do maior número de mols de gás.

Tabela 8: Resumo sobre o Efeito da Pressão em um Sistema em Equilíbrio

Perturbação	Efeito
Aumento de pressão	O equilíbrio se desloca no sentido de menor número de mols de gás
Diminuição de pressão	O equilíbrio se desloca no sentido de maior número de mols de gás

Como podemos ver na Figura 16, a compressão do sistema também não exerce nenhum impacto no valor numérico da Constante de Equilíbrio. Podemos ver que o equilíbrio continua sendo atingido para $K_c = 0,04$. Exatamente o mesmo valor inicial.

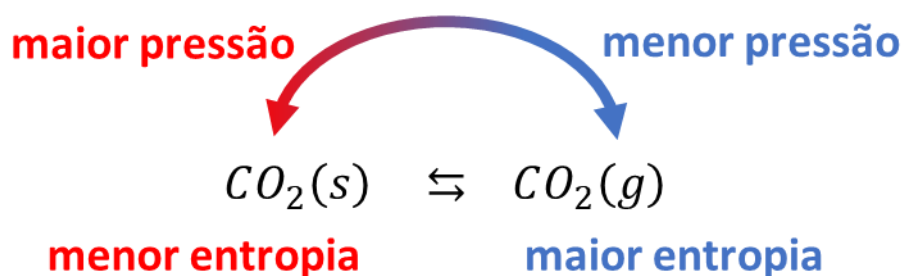


A compressão de um sistema sempre favorece o sentido que tem menor entropia. Como vimos no Capítulo sobre Estados Físicos da Matéria, a pressão favorece a organização da matéria.

Em geral, a entropia de um sistema pode ser avaliada diretamente pela quantidade de mols de gás. Normalmente, quando:

- $\Delta n_{gás} > 0$: a reação direta acontece com aumento de entropia. Portanto, o aumento da pressão favorecerá o sentido da reação inversa.
- $\Delta n_{gás} < 0$: a reação acontece com redução de entropia. Portanto, o aumento da pressão favorecerá o sentido da reação direta.

Porém, sempre que for possível avaliar a variação de entropia de uma reação química, podemos concluir que a compressão favorecerá o sentido de menor entropia. É o caso da sublimação.



3.3. Mudança de Temperatura

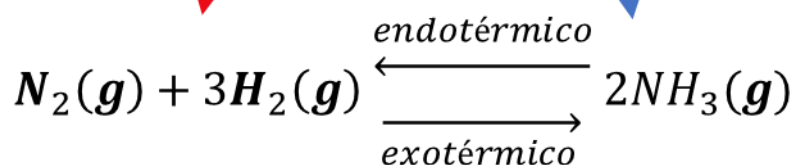
Nesse caso, o aluno pode pensar no calor como um reagente. Os processos endotérmicos acontecem com consumo de calor, enquanto os exotérmicos acontecem com produção de calor.

exotérmico	$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + calor$
endotérmico	$6CO_2(g) + 6H_2O(l) + calor \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6 + 6O_2(g)$

O aumento de temperatura favorece o sentido endotérmico da reação, pois é o sentido que consome o calor. Por exemplo, considere a Síntese de Haber-Bosch para a amônia, que é exotérmica.

maior temperatura

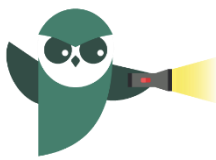
menor temperatura



O aumento de temperatura favorece o sentido endotérmico, portanto, favorece o sentido dos reagentes. Com isso, o aumento de temperatura diminui o rendimento da produção de amônia.

A despeito disso, industrialmente, a Síntese de Haber-Bosch é realizada a altas temperaturas e pressões.

ESCLARECENDO!



Por que a Síntese de Haber-Bosch é realizada em altas temperaturas?

De fato, o aumento de temperatura desfavorece a produção de amônia, porém, na Indústria Química, é muito comum lidar com a questão de prazos.

A amônia é um dos produtos industriais mais utilizados no mundo, não só como reagente inorgânico, mas também como fertilizante. Por isso, as indústrias precisam de velocidade.

E, como vimos em Cinética Química, a maior temperatura acelera a velocidade de reação. Portanto, faz sentido abrir mão de um pouco do rendimento para ter uma reação mais rápida.

Além disso, é possível também deslocar o equilíbrio para a direita, retirando a amônia do meio reacional. É relativamente fácil extrair a amônia, porque ela é bastante polar, enquanto os gases nitrogênio e hidrogênio são apolares. Portanto, ao passar a mistura por um solvente polar, a amônia ficará retida.

Demonstração Experimental



Como vimos no Capítulo sobre Cinética Química, a Equação de Arrhenius estuda o comportamento de uma reação qualquer com a temperatura. Arrhenius propôs que a constante de velocidade cresce com a temperatura de acordo com a seguinte equação.

$$k = A. \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Optamos pela notação **exp ()** para a exponencial a fim de facilitar.

Podemos utilizar essa expressão para relacionar a constante de equilíbrio com a temperatura.

$k_d = A. \exp\left(-\frac{E_{ad}}{RT}\right)$	$k_i = A. \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right)$
--	--

Portanto, a constante de equilíbrio da reação (K_c) é dada por:

$$K_c = \frac{k_d}{k_i} = \frac{A. \exp\left(-\frac{E_{ad}}{RT}\right)}{A. \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right)} = \exp\left(-\frac{E_{ad}}{RT} + \frac{E_{ai}}{RT}\right)$$

$$\therefore \ln K = \frac{E_{ai} - E_{ad}}{RT}$$

Agora, vamos estudar a diferença entre as energias de ativação. Graficamente, podemos verificar que $\Delta H = E_{ad} - E_{ai}$.

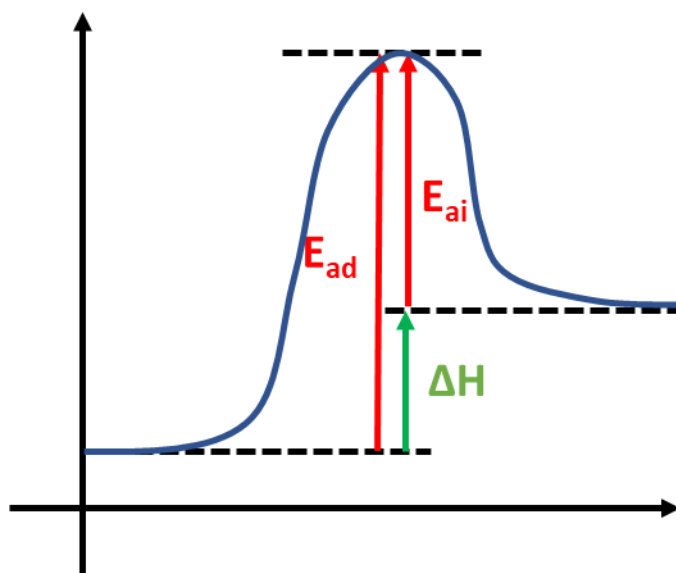


Figura 17: Relação entre a Variação de Entalpia e as Energias de Ativação da Reação Direta e da Reação Inversa

É importante prestar atenção ao sinal mostrado na Figura 17. Note que a reação ilustrada é endotérmica, portanto, $\Delta H > 0$. Por ser endotérmica, de fato, tem-se $E_{ad} > E_{ai}$, logo, os sinais da expressão $\Delta H = E_{ad} - E_{ai}$ estão coerentes. É importante fazer essa verificação quando tentamos deduzir algo a partir de gráficos, porque frequentemente erramos sinais nesse tipo de dedução.

Essa relação também pode ser obtida matematicamente pela definição das energias de ativação e da variação de entalpia da reação.

$$E_{ai} = H_{complexo} - H_{produtos}$$

$$E_{ad} = H_{complexo} - H_{reagentes}$$

Portanto, tomando a diferença entre as energias de ativação da reação direta e inversa.

$$E_{ai} - E_{ad} = H_{reagentes} - H_{produtos} = -\Delta H$$

Sendo assim, quando a reação for endotérmica ($\Delta H > 0$), isso significa que a reação direta tem maior energia de ativação – reveja a Figura 17. Portanto, sua constante de velocidade cresce mais com o aumento de temperatura. Portanto, nas reações endotérmicas, o aumento da temperatura provoca aumento na constante de equilíbrio. Lembre-se que:

$$K_C = \frac{k_d}{k_i}$$

Por outro lado, se a reação for exotérmica ($\Delta H < 0$), isso significa que a reação inversa é que possui maior energia de ativação, como mostrado na Figura 18. Isso significa que a constante de velocidade da reação inversa



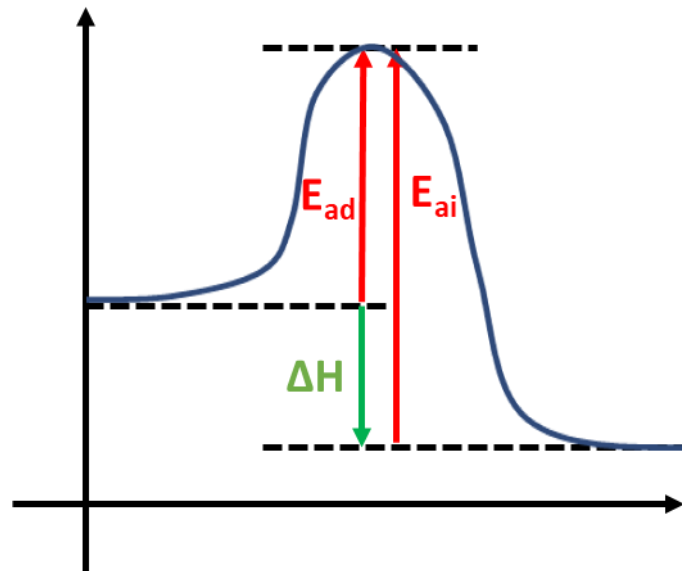


Figura 18: Energias de Ativação em uma Reação Exotérmica

Portanto, se o processo for endotérmico ($\Delta H > 0$), a constante de equilíbrio cresce com a temperatura. Se for exotérmico ($\Delta H < 0$), a constante de equilíbrio cresce com a temperatura.

Sendo assim, podemos simular um aquecimento do Sistema Reacional contendo Amônia de 1000 K para 2000 K.

Temperatura	k_d	k_i	$K_C = k_d/k_i$
1000 K	0,4	10	0,04
400 K	1	40	0,025

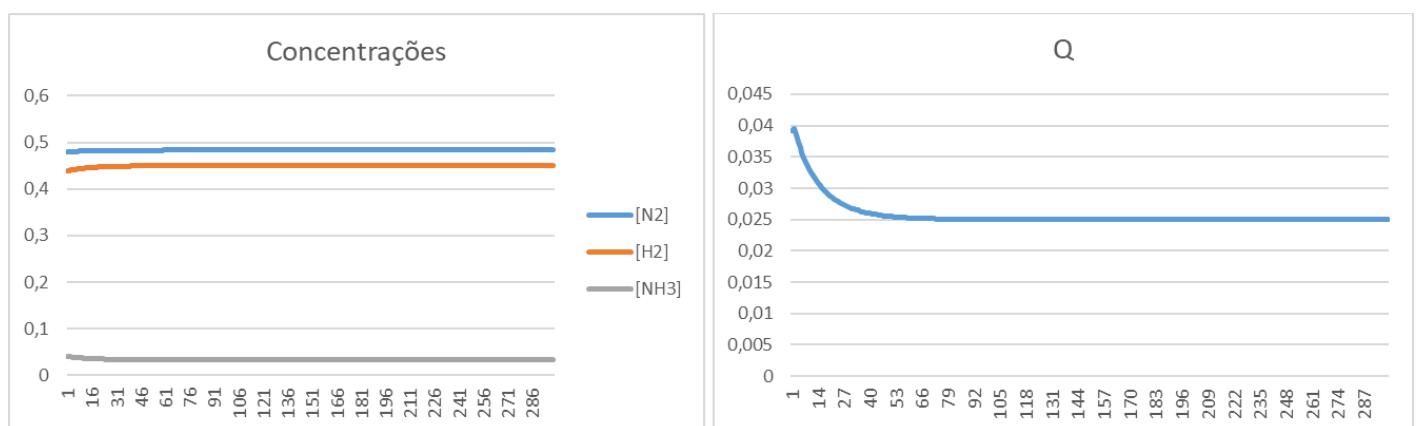


Figura 19: Efeito da Temperatura sobre o Equilíbrio da Formação de Amônia

Perceba, na Figura 19, que o aumento na temperatura provocou redução na quantidade de amônia no equilíbrio, já que o sentido endotérmico é o sentido de produção dos reagentes.

	Inicial	Final
$[N_2]$	0,480	0,483
$[H_2]$	0,440	0,450
$[NH_3]$	0,04	0,033
Q	0,04	0,025

Observe que a temperatura é o único fator que modifica o valor da Constante de Equilíbrio. Nesse caso, vimos que o aquecimento provocou uma redução de $K_c = 0,04$ para $K_c = 0,025$, já que a reação é exotérmica.

3.4. Catalisadores

O catalisador não tem qualquer efeito sobre um sistema em equilíbrio, porque ele acelera a velocidade tanto da reação direta como da inversa.

O único efeito do catalisador é diminuir o tempo necessário para atingir o equilíbrio.

Demonstração Experimental

O catalisador acelera tanto a reação direta como a inversa.

Sem Catalisador	Com Catalisador
$k_d = 0,4$	$k_d = 4$
$k_i = 10$	$k_i = 100$
$K = 0,04$	$K = 0,04$



O sistema não catalisado entra em equilíbrio em cerca de 70 unidades de tempo.

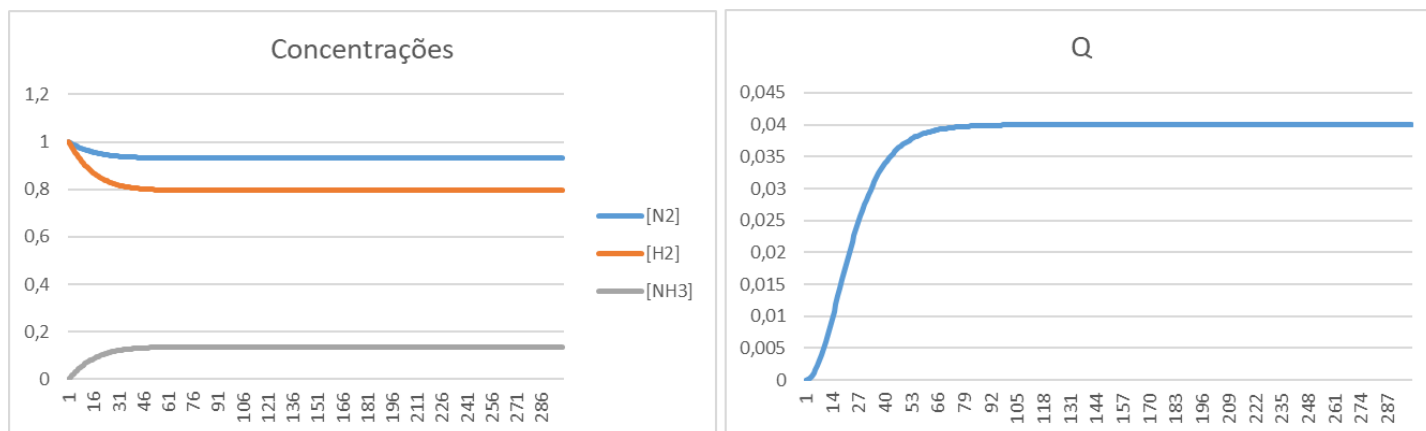


Figura 20: Evolução da Síntese de Haber-Bosch não catalisada

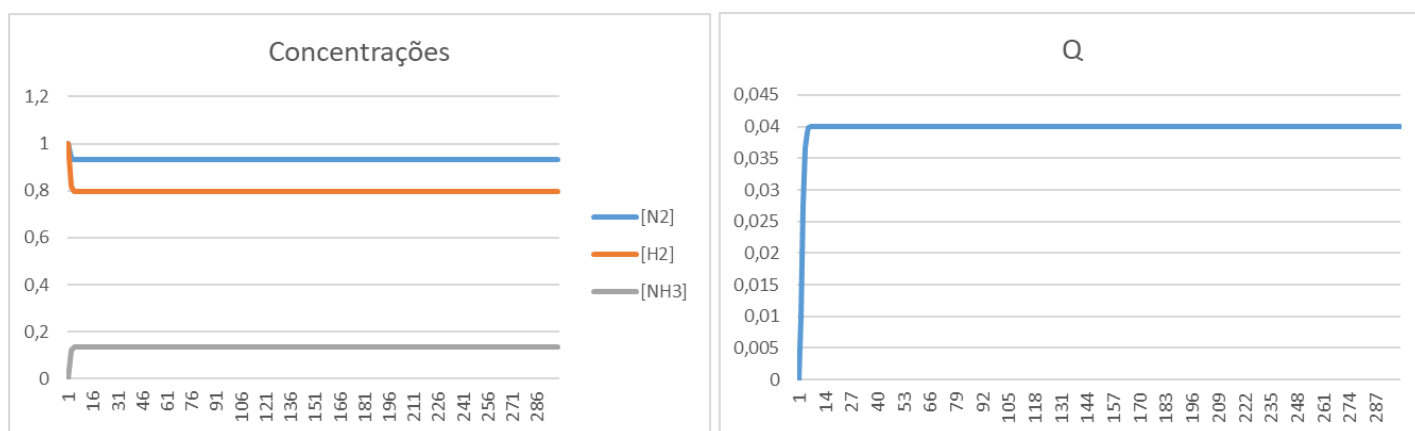


Figura 21: Evolução da Síntese de Haber-Bosch catalisada

Por outro lado, o sistema com catalisador, mostrado na Figura 21, entra em equilíbrio muito mais rápido, em menos de 10 unidades de tempo.



É importante observar que o catalisador não afeta o estado de equilíbrio. Em ambos os casos mostrados na Figura 20 e na Figura 21, podemos ver que o equilíbrio é atingido exatamente com a mesma composição.

Sendo assim, o único efeito do catalisador é acelerar a velocidade de reação, fazendo que o equilíbrio seja atingido mais rapidamente.

Como na Indústria Química, em geral, tempo é dinheiro, esse é um papel extremamente importante.

3.5. Resumo

O Princípio de Le Chatelier pode ser dito simplificadaamente como:

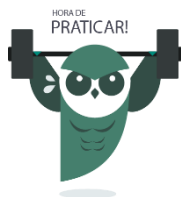
“Um sistema em equilíbrio, quando perturbado, tende a reagir, de modo a se contrapor à perturbação inicial.”

Tabela 9: Princípio de Le Chatelier

Perturbação	Efeito	
Adiciona-se reagente	Desloca-se no sentido dos produtos	Para consumir o reagente adicionado.
Adiciona-se produto	Desloca-se no sentido dos reagentes	Para consumir o produto adicionado.
Retira-se reagente	Desloca-se no sentido dos reagentes	Para regenerar o reagente retirado.
Retira-se produto	Desloca-se no sentido dos produtos	Para regenerar o reagente retirado.
Aumenta a pressão	Desloca-se no sentido do menor número de mols de gás.	Para diminuir a pressão.
Diminui a pressão	Desloca-se no sentido do maior número de mols de gás	Para aumentar a pressão
Aumenta a temperatura	Desloca-se no sentido endotérmico	Para diminuir a temperatura

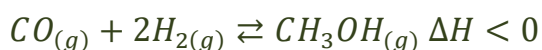


Perturbação	Efeito	
Diminui a temperatura	Desloca-se no sentido exotérmico	Para aumentar a temperatura
Catalisador	Nenhum efeito sobre o equilíbrio.	–



5. (UFPB-2009)

A síntese do metanol envolve o seguinte equilíbrio:



A respeito dos fatores que alteram o equilíbrio da reação, o procedimento correto, para aumentar o rendimento da produção de metanol é:

- Adicionar um catalisador de adsorção, como a platina.
- Aumentar a pressão total sobre o sistema.
- Aquecer o sistema.
- Adicionar metanol ao sistema.
- Não é possível alterar o rendimento de metanol, pois a reação sempre tenderá ao equilíbrio.

Comentários

Vamos analisar cada um dos itens.

- A adição de um catalisador não exerce nenhum efeito sobre o equilíbrio, já que ele acelera tanto a reação direta como a inversa, na mesma taxa. Afirmação errada.
- O aumento da pressão favorece o sentido com o menor número de mols, no caso, exatamente o sentido dos produtos. Portanto, haverá maior teor de metanol com o aumento da pressão sobre o sistema. Afirmação correta.
- Como a reação é exotérmica, o aumento da temperatura a desloca no sentido dos reagentes, portanto, haverá redução da quantidade de metanol no equilíbrio. Afirmação errada.
- Ao adicionar um produto, no caso, o metanol, o equilíbrio se desloca no sentido dos reagentes, portanto, haverá redução na quantidade de metanol. Afirmação errada.



- e) É verdade que a reação sempre tende ao equilíbrio. Porém, o equilíbrio químico é dinâmico, de modo que é possível sim influenciar nele. Algumas formas de aumentar a quantidade de metanol no sistema são: adicionar algum dos reagentes, aumentar a pressão total sobre o sistema, reduzir a temperatura.

Gabarito: B

6. (TFC – Inédita)

São fatores que alteram o equilíbrio de uma reação envolvendo gases em que o número de mols de gás no produto é diferente do número de mols de gás no reagente:

I – A adição de um gás inerte para elevar a pressão;

II – A variação de temperatura;

III – A adição de um catalisador que altera a ordem de velocidade da reação direta.

- a) Apenas I.
- b) Apenas I e II.
- c) Apenas II.
- d) Apenas II e III.
- e) Apenas III.

Comentários

Vamos analisar cada um dos itens.

I – A adição de gás inerte não exerce nenhum efeito sobre o equilíbrio, haja vista que não altera as pressões parciais das substâncias componentes do equilíbrio. Afirmação errada.

II – A variação de temperatura deslocará o equilíbrio no sentido endotérmico. Afirmação correta.

III – O catalisador não exerce nenhum impacto sobre o equilíbrio. Afirmação errada.

Gabarito: C

7. (TFC – Inédita)

Considere o Processo Haber-Bosch de síntese para a amônia:



São fatores que alteram a constante de equilíbrio dessa reação:

- I – A temperatura
 - II – O volume do recipiente
 - III – A adição de um reagente
- a) Apenas I.
 - b) Apenas I e II.
 - c) Apenas II.
 - d) Apenas II e III.
 - e) Apenas III.

Comentários

O único fator que altera a constante de equilíbrio de uma reação é a temperatura. Não podemos nos esquecer desse fato.

A variação de volume no recipiente e a adição de um reagente, de fato, provocam o deslocamento do equilíbrio, porém, não alteram o valor da constante de equilíbrio.

Gabarito: A

8. (TFC – Inédita)

No processo de Haber Bosch para a síntese da amônia, costuma-se utilizar elevadas pressões, elevadas temperaturas e platina como catalisador. A respeito desse processo, são feitas as afirmativas:

- I – Utiliza-se maior pressão porque o aumento de pressão favorece o sentido com o menor número de mols de gás;
- II – Utiliza-se maior temperatura porque a constante de equilíbrio de reações endotérmicas cresce com a temperatura.
- III – Utiliza-se o catalisador para que o equilíbrio seja atingido mais rapidamente, sem que isso altere a fração molar de amônia no equilíbrio.

São CORRETAS as explicações:

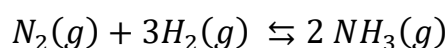
- a) Apenas I e II.
- b) Apenas I e III.
- c) Apenas II e III.



- d) Nenhuma das afirmações.
- e) Todas as afirmações.

Comentários

Vamos analisar as afirmações, tendo em vista que a reação citada é:



I – De fato, o aumento de pressão favorece o sentido com menor número de mols de gás, que, no caso, é o sentido dos produtos. Portanto, nessa reação, o aumento de pressão favorece a produção de amônia. Afirmação correta.

II – O aumento de temperatura favorece o sentido endotérmico. Como a formação de amônia é exotérmica, concluímos que o aumento de temperatura diminui o rendimento da reação. Afirmação incorreta.

III – De fato, o catalisador aumenta a velocidade de reação, mas não afeta o estado de equilíbrio. Afirmação correta.

Gabarito: B

9. (TFC – Inédita)

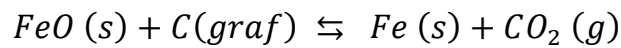
Um béquer contém um sistema em equilíbrio. Desse béquer, retira-se certa quantidade de um dos reagentes. No entanto, verificou-se que as concentrações de todas as espécies no equilíbrio não se modificou. Assinale a alternativa que contém uma reação que pode ter ocorrido no béquer:

- a) $FeO(s) + C(\text{graf}) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$
- b) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$
- c) $H_2(g) + CO(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$
- d) $2H_2O_2(aq) \rightleftharpoons 2H_2O(l) + O_2(g)$

Comentários



Quando retiramos um reagente sólido ou líquido, ele não aparece na expressão da constante de equilíbrio, haja vista que sua concentração é constante. Por exemplo, no caso da seguinte reação.



A constante de equilíbrio a ela associada é expressa por:

$$K_c = [CO_2]$$

Sendo assim, retirar tanto o óxido de ferro, FeO (s), como o carbono grafite, C (graf), do sistema em equilíbrio não o afetará.

Gabarito: A



4. Lista de Questões Propostas

CONSTANTES

Constante de Avogadro (N_A) = $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Faraday (F) = $9,65 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A s mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Volume molar de gás ideal = 22,4 L (CNTP)

Carga elementar = $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante dos gases (R) = $8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Constante gravitacional (g) = $9,81 \text{ m s}^{-2}$

Constante de Planck (h) = $6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$

Velocidade da luz no vácuo = $3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Número de Euler (e) = 2,72

DEFINIÇÕES

Pressão: 1 atm = 760 mmHg = $1,01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} = 760 \text{ Torr} = 1,01325 \text{ bar}$

Energia: 1 J = 1 N m = $1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0°C e 760 mmHg

Condições ambientes: 25 °C e 1 atm

Condições padrão: 1 bar; concentração das soluções = 1 mol L^{-1} (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão

(s) = sólido. (l) = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso. (CM) = circuito metálico. (conc) = concentrado.

(ua) = unidades arbitrárias. [X] = concentração da espécie química em mol L^{-1}

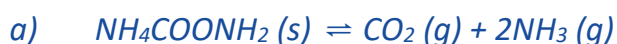


MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)
H	1	1,01	Mn	25	54,94
Li	3	6,94	Fe	26	55,85
C	6	12,01	Co	27	58,93
N	7	14,01	Cu	29	63,55
O	8	16,00	Zn	30	65,39
F	9	19,00	As	33	74,92
Ne	10	20,18	Br	35	79,90
Na	11	22,99	Mo	42	95,94
Mg	12	24,30	Sb	51	121,76
Al	13	26,98	I	53	126,90
Si	14	28,08	Ba	56	137,33
S	16	32,07	Pt	78	195,08
Cl	17	35,45	Au	79	196,97
Ca	20	40,08	Hg	80	200,59

1. (TFC – Inédita)

Escreva as expressões das Constantes de Equilíbrio para os seguintes processos químicos:



- b) $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)}$
- c) $\text{C (graf)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (g)}$
- d) $\text{CO}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (aq)}$
- e) $\text{Na (s)} + \text{NH}_3 \text{ (l)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ \text{ (aq)} + \text{NH}_2^- + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{ (g)}$

2. (Russell – 2006)

Complete a tabela seguir:

Reação	K_C	K_P	T
$2\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(g)}$	7.10^{12}		1207°C
$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$		4,40	2000K
$\text{NH}_4\text{HS}_{(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(g)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$		0,11	27°C

Sugestão: Utilize calculadora, pois os números não foram tratados para facilitar contas.

3. (Russell-2006)

Sabendo que K_C para o equilíbrio $\text{I}_2 \text{ (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ICl (g)}$ é $2,0 \cdot 10^5$ a 300K e que, para esta reação, $\Delta H^0 = -26,9 \text{ kJ}$, calcule o logaritmo natural do valor de K_C a 700 K.

Dados: $\ln(2) = 0,7$ e $\ln(10) = 2,3$

Sugestão: Utilize calculadora.

4. (TFC – Inédita)

Em um recipiente fechado de 1020 mL, foram colocadas duas amostras: uma de 200 mL de água destilada e 28 g de nitrogênio gasoso. Determine a solubilidade do nitrogênio na água.

Dados: $K_H = 1/15 \text{ mol}/(\text{L.atm})$; $R = 0,082 \text{ atm}$; $N = 14 \text{ g/mol}$

5. (UFPB-2009)

A síntese do metanol envolve o seguinte equilíbrio:



A respeito dos fatores que alteram o equilíbrio da reação, o procedimento correto, para aumentar o rendimento da produção de metanol é:



- a) Adicionar um catalisador de adsorção, como a platina.
- b) Aumentar a pressão total sobre o sistema.
- c) Aquecer o sistema.
- d) Adicionar metanol ao sistema.
- e) Não é possível alterar o rendimento de metanol, pois a reação sempre tenderá ao equilíbrio.

6. (TFC – Inédita)

São fatores que alteram o equilíbrio de uma reação envolvendo gases em que o número de mols de gás no produto é diferente do número de mols de gás no reagente:

I – A adição de um gás inerte para elevar a pressão;

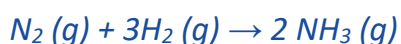
II – A variação de temperatura;

III – A adição de um catalisador que altera a ordem de velocidade da reação direta.

- a) Apenas *I*.
- b) Apenas *I* e *II*.
- c) Apenas *II*.
- d) Apenas *II* e *III*.
- e) Apenas *III*.

7. (TFC – Inédita)

Considere o Processo Haber-Bosch de síntese para a amônia:



São fatores que alteram a constante de equilíbrio dessa reação:

I – A temperatura

II – O volume do recipiente

III – A adição de um reagente

- a) Apenas *I*.
- b) Apenas *I* e *II*.
- c) Apenas *II*.
- d) Apenas *II* e *III*.



e) Apenas III.

8. (TFC – Inédita)

No processo de Haber Bosch para a síntese da amônia, costuma-se utilizar elevadas pressões, elevadas temperaturas e platina como catalisador. A respeito desse processo, são feitas as afirmativas:

I – Utiliza-se maior pressão porque o aumento de pressão favorece o sentido com o menor número de mols de gás;

II – Utiliza-se maior temperatura porque a constante de equilíbrio de reações endotérmicas cresce com a temperatura.

III – Utiliza-se o catalisador para que o equilíbrio seja atingido mais rapidamente, sem que isso altere a fração molar de amônia no equilíbrio.

São CORRETAS as explicações:

a) Apenas I e II.

b) Apenas I e III.

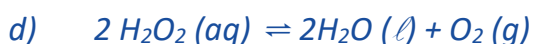
c) Apenas II e III.

d) Nenhuma das afirmações.

e) Todas as afirmações.

9. (TFC – Inédita)

Um béquer contém um sistema em equilíbrio. Desse béquer, retira-se certa quantidade de um dos reagentes. No entanto, verificou-se que as concentrações de todas as espécies no equilíbrio não se modificou. Assinale a alternativa que contém uma reação que pode ter ocorrido no béquer:



10. (ITA – 2020 – 1ª Fase)



A amônia, uma das principais matérias-primas da indústria de fertilizantes, é produzida em escala industrial pelo processo conhecido como Haber-Bosch. Neste, uma reação entre $H_2(g)$ e $N_2(g)$ é catalisada com ferro em um reator mantido a 200 atm e 450 °C. Sobre essa reação exotérmica, sejam feitas as seguintes proposições:

- I. O aumento da pressão no reator, mediante adição de um gás inerte, aumenta o rendimento do processo.
- II. O uso de um catalisador mais efetivo aumenta o rendimento do processo.
- III. Uma vez atingido o equilíbrio, não ocorrem mais colisões efetivas entre moléculas de $H_2(g)$ e $N_2(g)$.
- IV. Considerando que ainda exista superação da energia de ativação, a redução da temperatura no reator diminui a velocidade da reação, mas favorece a formação de amônia.

A () apenas I.

B () apenas I e II.

C () apenas II e III.

D () apenas III e IV.

E () apenas IV.

11. (ITA – 2019 – 2ª fase)

Considere a reação genérica $2A(g) \rightleftharpoons B(g)$. No instante inicial apenas o reagente A está presente. Sabendo que a reação direta é exotérmica, construa os gráficos de concentração de cada substância em função do tempo para as seguintes condições.

- a) desde o instante inicial até o equilíbrio na presença e na ausência de catalisador.
- b) a partir do equilíbrio inicial, com um rápido aumento da temperatura, até um novo equilíbrio.
- c) a partir do equilíbrio inicial, com um rápido aumento da pressão, até um novo equilíbrio.
- d) a partir do equilíbrio inicial com a remoção rápida de 50 do produto B, até um novo equilíbrio.

12. (IME – 2019 – Discursivas)



Considere a equação de dissociação do composto A, que ocorre a uma determinada temperatura:



Desenvolva a expressão para o cálculo da pressão total dos gases, que se comportam idealmente, em função do grau de dissociação (α) nas condições de equilíbrio.

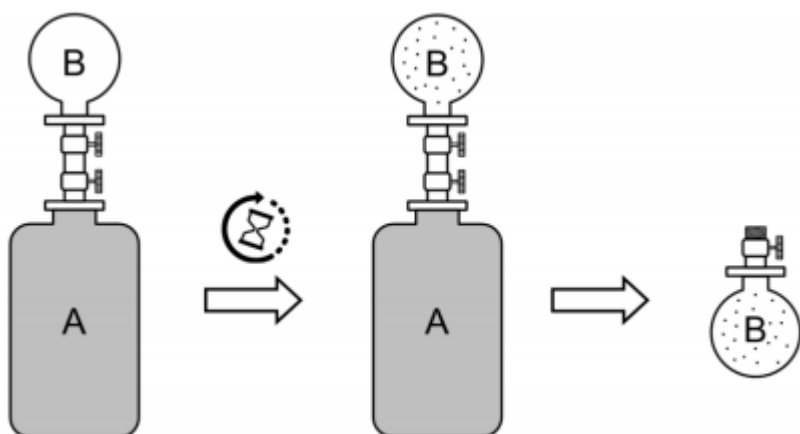
13. (IME – 2019 – Discursivas)

Identifique os compostos numerados de 1 a 4 no esquema a seguir.

Um recipiente A, dotado de uma válvula na parte superior, está totalmente preenchido por uma solução de n mols de CO_2 em 1800 g de água. O recipiente A foi, então, conectado ao recipiente B previamente evacuado, fechado por válvula e com volume de 1,64 L. Em um dado momento, as válvulas foram abertas deixando o sistema nesta condição durante tempo suficiente para atingir o equilíbrio. Após o equilíbrio, as válvulas foram fechadas e os recipientes foram desconectados. Sabendo-se que:

- todo o processo ocorreu à temperatura constante de 300 K;
- a constante de Henry para a solubilidade do CO_2 na água, K_H , expressa em fração molar vale $1/30 \text{ atm}^{-1}$;
- a variação de volume da fase líquida pode ser desprezada;
- o gás tem comportamento ideal.

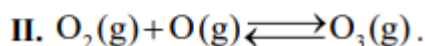
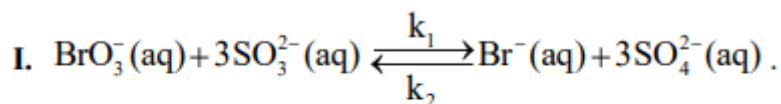
Calcule o número de mols de CO_2 que migraram para o recipiente B em função de n .



14. (ITA – 2017)

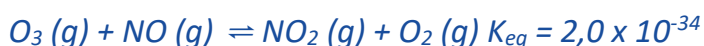


Considere as reações químicas reversíveis I e II:



A respeito das reações I e II responda às solicitações dos itens a e b, respectivamente:

- a) Sabendo que a reação I ocorre em meio ácido e que a sua reação direta é sujeita à lei de velocidade dada por $v = k_1[\text{BrO}_3^-] \cdot [\text{SO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]$, expresse a lei de velocidade para reação reversa.
- b) Calcule a constante de equilíbrio da reação II dadas as seguintes reações e suas respectivas constantes de equilíbrio



15. (IME– 2017)

Para o grafite, $\rho = 2250 \text{ kg/m}^3$, $H_0 = 0$ e $S_0 = 5,7 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol.K})$. Para o diamante, $\rho = 3500 \text{ kg/m}^3$, $H_0 \neq 0$ e $S_0 = 2,4 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol.K})$. Na conversão do grafite em diamante, $\Delta G^0 = 2900 \text{ kJ/mol}$. Com base nestas informações, é correto afirmar que:

- a) grafite e diamante são exemplos de carbono puro, mas não são formas alotrópicas de um mesmo elemento.
- b) em altas pressões, o diamante é menos estável que o grafite.
- c) o diamante pode se transformar, de forma espontânea, em grafite.
- d) a conversão do grafite em diamante é exotérmica.
- e) altas pressões favorecem a formação de grafite.

16. (IME – 2017)

Considere a reação, em equilíbrio, de produção do alvejante gasoso dióxido de cloro, que ocorre em um sistema reacional:



Nessa situação, assinale a alternativa correta.



- a) a adição de mais clorito de sódio ao sistema desloca o equilíbrio da reação, de forma a produzir mais alvejante gasoso.
- b) A razão entre as constantes de equilíbrio K_P/K_C é igual a $0,0820568 \cdot T$, em que T é a temperatura do sistema reacional, medida em kelvin.
- c) A retirada parcial de cloreto de sódio do sistema desloca o equilíbrio da reação, de forma a produzir menos alvejante gasoso.
- d) A constante de equilíbrio K_P é igual à constante de equilíbrio K_C .
- e) Para duas diferentes temperaturas do sistema reacional, desde que elevadas e compatíveis com a manutenção do equilíbrio, o valor numérico da constante de equilíbrio K_P é o mesmo, mantendo inalterada a produção de alvejante gasoso.

17. (ITA – 2016)

Quantidades iguais de $H_2(g)$ e $I_2(g)$ foram colocadas em um frasco, com todo o sistema à temperatura T , resultando na pressão total de 1 bar. Verificou-se que houve a produção de $HI(g)$, cuja pressão parcial foi de 22,8 kPa. Assinale a alternativa que apresenta o valor que mais se aproxima do valor CORRETO da constante de equilíbrio desta reação.

- a) 0,295
- b) 0,350
- c) 0,490
- d) 0,590
- e) 0,700

18. (IME-2012)

Dada a reação química abaixo, que ocorre na ausência de catalisadores, pode-se afirmar que:



- a) O denominador da expressão da constante de equilíbrio é $[H_2O][C]$.
- b) Se for adicionado mais monóxido de carbono ao meio reacional, o equilíbrio se desloca para a direita.
- c) O aumento da temperatura da reação favorece a formação dos produtos.



- d) Se fossem adicionados catalisadores, o equilíbrio iria se alterar tendo em vista uma maior formação de produtos.
- e) O valor da constante de equilíbrio é independente da temperatura.

19. (ITA-2015)

Considere as seguintes reações químicas e respectivas constantes de equilíbrio:

$N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$	K_1
$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$	K_2
$NO_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_{2(g)} + O_{2(g)}$	K_3

Então, K_3 é igual a:

- a) $\frac{1}{K_1 K_2}$
- b) $\frac{1}{2K_1 K_2}$
- c) $\frac{1}{4K_1 K_2}$
- d) $\left(\frac{1}{K_1 K_2}\right)^{\frac{1}{2}}$
- e) $\left(\frac{1}{K_1 K_2}\right)^2$

20. (ITA-2015)

Considere uma reação genérica reversível $A + B \rightleftharpoons 2C$ e os dados cinéticos para a reação direta (D) e inversa (I):

Sentido da Reação	Constante de velocidade	Energia de ativação
$A + B \rightarrow 2C$	k_D	E_{aD}
$2C \rightarrow A + B$	$k_I = \frac{3}{2}k_D$	$E_{aI} = \frac{1}{2}E_{aD}$

- a) Desenhe o gráfico da energia potencial versus coordenada da reação direta.
- b) Determine o valor numérico da constante de equilíbrio da reação.



c) Qual sentido da reação é endotérmico?

21. (ITA-2013)

Os diagramas seguintes, traçados numa mesma escala, referem-se, respectivamente, aos equilíbrios, em fase gasosa e numa mesma temperatura, representados pelas seguintes equações químicas:



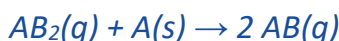
- a) Qual das constantes de equilíbrio, K_1 ou K_2 terá valor maior? Justifique sua resposta.
b) Para as seguintes misturas com concentrações dadas em mol/L numa mesma temperatura:

Mistura 1		Mistura 2	
$[AB]_0 = 0,10$	$[AD]_0 = 0$	$[AX]_0 = 0,10$	$[CY]_0 = 0,20$
$[CD]_0 = 0,20$	$[CB]_0 = 0$	$[AY]_0 = 0$	$[CX]_0 = 0$

Qual das reações químicas, expressa pela equação I ou II, atinge o equilíbrio mais rapidamente? Justifique sua resposta.

22. (IME – 2012)

Considere a reação:



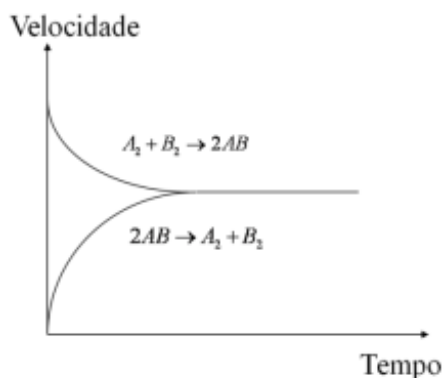
Atingido o equilíbrio nas CNTP, a fase gasosa apresenta fração molar de AB_2 igual a 0,1. Em que pressão, à mesma temperatura, a fração molar de AB na fase gasosa, no equilíbrio, seria igual a 0,8?

23. (ITA-2012)

A figura apresenta a variação de velocidade em função do tempo para a reação química hipotética não catalisada representada pela equação $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$.

Reproduza esta figura no caderno de soluções, incluindo no mesmo gráfico, além das curvas da reação catalisada, as da reação não catalisada, explicitando ambas as condições.





24. (ITA-2011)

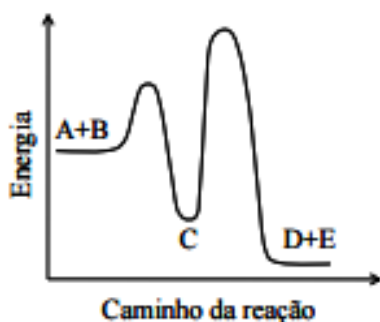
O dióxido de carbono representa, em média 0,037% da composição volumétrica do ar seco atmosférico, nas condições ambientes. Esse gás, dissolvido em água, sofre um processo de hidratação para formar um ácido diprótico, que se ioniza parcialmente no líquido.

Admitindo-se que água pura seja exposta a CO_2 (g) atmosférico, nas condições ambientes, e sabendo que o equilíbrio entre as fases gasosa e líquida desse gás é descrito pela lei de Henry, calcule:

- A solubilidade do CO_2 (aq), expressa em mg/L, nas condições especificadas acima, sabendo que a constante da lei de Henry para CO_2 (g) dissolvido em água a 25°C é $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{atm})$.
- A concentração molar do ânion bicarbonato, expressa em mol/L, sabendo que a constante de dissociação ácida para o primeiro equilíbrio de ionização do ácido diprótico a 25°C é $4,4 \cdot 10^{-7}$.

25. (ITA-2010)

Considere a curva de variação da energia potencial das espécies A, B, C, D e E, envolvidas em uma reação química genérica, em função do caminho da reação, apresentada na figura ao lado. Suponha que a reação tenha sido acompanhada experimentalmente, medindo-se as concentrações de A, B e C em função do tempo.



- c) *Proponha um mecanismo de reação para o processo descrito na figura, indicando a reação global.*
- d) *Indique a etapa lenta do processo e escreva a lei de velocidade da reação.*
- e) *Baseado na sua resposta ao item b) e conhecendo as concentrações de A, B e C em função do tempo, explique como determinar a constante de velocidade desta reação.*

26. (IME – 2012)

A determinada profundidade, o organismo de um mergulhador absorve N_2 a uma pressão parcial de 5,0 atm. Considere que a solubilidade do N_2 no sangue, a uma pressão parcial de 0,78 atm, seja $5,85 \times 10^{-4}$ mol/L. Admita, ainda, que o volume total de sangue no corpo do mergulhador possa ser estimado em 6,0 L. Nessas condições, estima-se que a quantidade de N_2 , em mol, que o mergulhador elimina em seu retorno à superfície, onde a pressão parcial desse gás é 0,78 atm, seja:

- a) $3,50 \times 10^{-3}$
- b) $7,30 \times 10^{-3}$
- c) $1,90 \times 10^{-2}$
- d) $1,21 \times 10^{-2}$
- e) $2,25 \times 10^{-2}$

27. (ITA-2009)

Considere a reação de dissociação do N_2O_4 (g) representada pela seguinte equação:



Assinale a opção com a equação CORRETA que relaciona a fração percentual (α) de N_2O_4 (g) dissociado com a pressão total do sistema (P) e com a constante de equilíbrio em termos de pressão (K_P).

Dica: A pressão inicial de N_2O_4 (g) é diferente da pressão de equilíbrio, que é P. Calcule essa pressão inicial em função de P e α .

28. (ITA-2008)

Carbamato de amônio sólido (NH_2COONH_4) decompõe-se em amônia e dióxido de carbono, ambos gasosos. Considere que uma amostra de carbamato de amônio sólido esteja em equilíbrio químico com CO_2 (g) e NH_3 (g) na temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$, em recipiente fechado e volume constante. Assinale a opção CORRETA que apresenta a constante de equilíbrio em função da pressão total P, no interior do sistema.

29. (IME-2015)

Tomou-se uma amostra de 130g de zinco metálico para reagir com uma solução aquosa diluída de ácido clorídrico em quantidade estequiométrica. Dessa reação, observou-se a formação de gás, que foi aquecido a $227\text{ }^\circ\text{C}$ e transportado para um balão fechado de 50 L. Esse balão continha, inicialmente, iodo em fase gasoso a $227\text{ }^\circ\text{C}$ e 3,28 atm. Após o equilíbrio, verificou-se que a constante de equilíbrio K_C a $227\text{ }^\circ\text{C}$ é igual a 160. Considerando que a temperatura permaneceu constante durante o processo, determine a pressão final total no balão.

Dado: massa atômica: $Zn = 65\text{ u}$

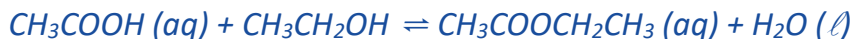
Comentário: Esse método mostra como se procede em laboratório para descobrir muitos produtos secundários de reações químicas.

30. (IME-2014)

1,0 mol de ácido acético é adicionado a uma solução de 1,0 mol de álcool etílico e 36 g de água. Aguarda-se que o meio formado atinja o equilíbrio à temperatura T_{eq} , quando se verifica que a sua composição contém 0,5 mol de éster e o restante de ácido acético, etanol e água. Calcule quantos mols de éster poderiam ser formados no equilíbrio, à mesma temperatura T_{eq} , se 2,0 mols de etanol puro fossem misturados a 1,0 mol de ácido acético num recipiente seco.

Comentário: Considere o seguinte equilíbrio:





31. (IME-2008)

A um reator isotérmico com capacidade de 100 L são adicionados 10 mols do gás X e 15 mols do gás Y, ocorrendo formação do gás Z segundo a reação elementar:

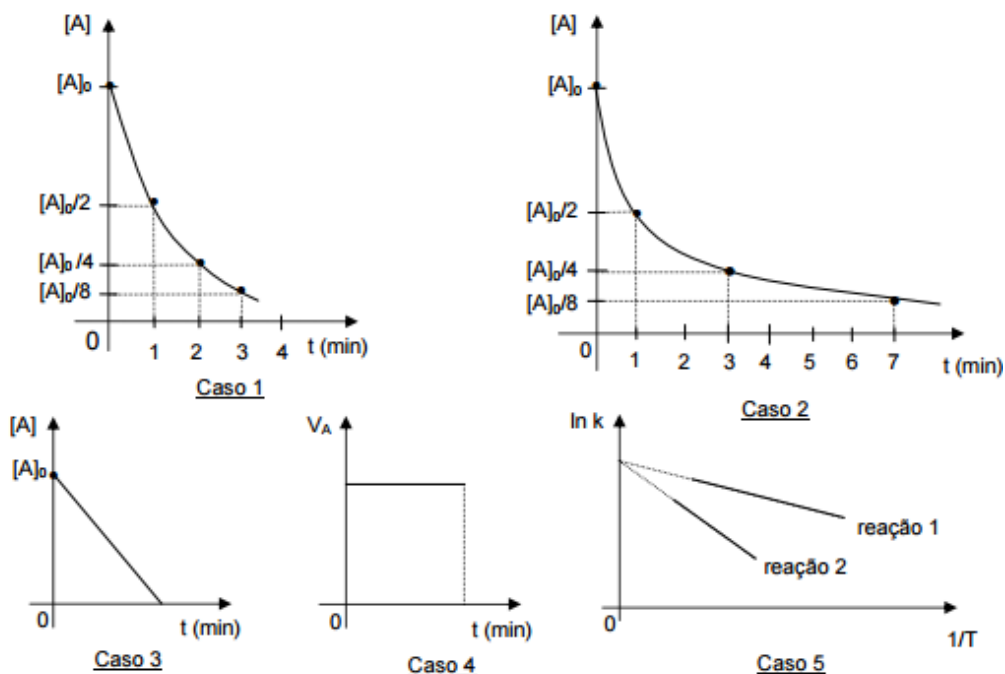


A tabela abaixo apresenta dados cinéticos da reação, onde ω representa a diferença entre as velocidades das reações direta e inversa. Determine a concentração máxima de Z que pode ser obtida.

Tempo (min)	X (mol)	$\omega (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
0	10	0,450
10	8	0,212

32. (IME-2007)

Para a reação genérica $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C}$, analise os cinco casos abaixo.



Considere que $[A]_0$ = concentração molar inicial de A; V_a = velocidade de reação; k_i = constante de velocidade no i -ésimo caso; E_a = energia de ativação; e T = temperatura absoluta.

A partir das informações contidas nos gráficos, escreva as leis de velocidades para os casos 1,2,3 e 4 e compare as energias de ativação das reações 1 e 2 no caso 5.

33. (IME-2007)

Um vaso fechado de volume V contém inicialmente dois moles do gás A . Após um determinado tempo, observa-se o equilíbrio químico:



Cuja constante de equilíbrio é $K_p = P_B^2/P_A$ (onde P_A e P_B representam as pressões parciais dos componentes A e B). No equilíbrio, o número de moles de A é n_1 .

Em seguida, aumenta-se a pressão do vaso admitindo-se dois moles de um gás inerte I . Após novo equilíbrio, o número de moles de A é n_2 . Quanto vale n_2/n_1 se, durante todo o processo, a temperatura fica constante e igual a T (em K)?

34. (IME-2007)

Dois experimentos foram realizados a volume constante e à temperatura T . No primeiro, destinado a estudar a formação do gás fosgênio, as pressões parciais encontradas no equilíbrio foram $0,130$ atm para o cloro, $0,120$ atm para o monóxido de carbono e $0,312$ atm para o fosgênio. No segundo, estudou-se a dissociação de n moles de fosgênio de acordo com a reação:



Sendo a pressão total P , no equilíbrio, igual a 1 atm. Calcule o grau de dissociação α do fosgênio após o equilíbrio ser alcançado.

35. (OBQ – 2019 – Fase III – Modalidade A)

Em um recipiente de $1,0$ L foram colocados $4,0$ mol de H_2 e $4,0$ mol de Cl_2 , ambos gasosos. Em seguida, o recipiente foi aquecido a uma temperatura T , e logo se estabeleceu o equilíbrio químico $\text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{HCl}(g)$, com uma constante de equilíbrio de $0,25$. A partir destas informações, responda o que se pede:

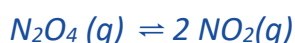
- Determine as concentrações de todas as espécies químicas no equilíbrio;
- Calcule o valor de K_c da equação inversa;
- Calcule o valor de K_p da equação direta;



- d) Mantendo a temperatura constante, descreva o que se observa no valor do K_C , com o aumento da concentração de $Cl_2(g)$;
- e) Após o equilíbrio ser alcançado, foram inseridos 0,75 mol de gás hidrogênio no sistema. De acordo com o Princípio de Le Chatelier, o que deve ocorrer com o sistema?

36. (OBQ – 2012 – III Fase – Mod. A – discursiva)

A decomposição do N_2O_4 é dada pela seguinte reação:



Coloca-se n mols de N_2O_4 em um recipiente de pressão p e temperatura T e espera-se o equilíbrio ser atingido. Sabendo que o grau de decomposição α , a constante de equilíbrio K_C pode ser expressa como:

37. (OBQ – 2010 – III Fase – Mod.A)

Em um recipiente fechado, tem-se o seguinte equilíbrio:



A concentração de $NO_2(g)$, no equilíbrio, aumentará se:

- A temperatura do recipiente for aumentada
- O volume do recipiente for diminuído
- Se a pressão do sistema for aumentada
- Se um gás inerte for adicionado
- A temperatura do recipiente for diminuída.

38.

39. (USNCO – 2019 – Part I)

Considere a dissociação do pentacloreto de fósforo em cloro e tricloreto de fósforo, cujo $K_P = 0,015$ a 450 K.



Um recipiente fechado a 450 K inicialmente contém apenas $PCl_5(g)$ e $PCl_3(g)$, cada um com uma pressão parcial de 2,7 bar. Depois que o sistema alcança o equilíbrio, qual é a pressão parcial de $Cl_2(g)$?



- a) 0,015 bar
- b) 0,12 bar
- c) 0,20 bar
- d) 2,7 bar



5. Gabarito

- discursiva
- discursiva
- discursiva
- 39,2 g/L
- B
- C
- A
- A
- A
- E
- discursiva
- discursiva
- $n/51$
- a) $v = k[\text{Br}^-][\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]$; b) $1,25 \cdot 10^{82}$
- C
- B
- B
- C
- D
- discursiva
- a) reação I; b) reação II
- 2,53 atm
- discursiva
- discursiva
- discursiva
- C
- discursiva
- $4P^3/27$
- 4,92 atm
- 0,8675 mol
- 0,04 mol/L
- Caso 1 – 1º Ordem; Caso 2 – 2º Ordem; Casos 3 e 4 – Ordem Zero; Caso 5 – $E_2 > E_1$
- 1
- 0,22
- discursiva
- $K_c = 4\alpha^2P/[RT(1 - \alpha^2)]$
- A
- A



6. Lista de Questões Comentadas

10. (ITA – 2020 – 1ª Fase)

A amônia, uma das principais matérias-primas da indústria de fertilizantes, é produzida em escala industrial pelo processo conhecido como Haber-Bosch. Neste, uma reação entre $H_2(g)$ e $N_2(g)$ é catalisada com ferro em um reator mantido a 200 atm e 450 °C. Sobre essa reação exotérmica, sejam feitas as seguintes proposições:

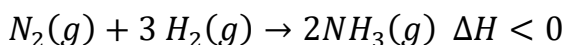
- I. O aumento da pressão no reator, mediante adição de um gás inerte, aumenta o rendimento do processo.
- II. O uso de um catalisador mais efetivo aumenta o rendimento do processo.
- III. Uma vez atingido o equilíbrio, não ocorrem mais colisões efetivas entre moléculas de $H_2(g)$ e $N_2(g)$.
- IV. Considerando que ainda exista superação da energia de ativação, a redução da temperatura no reator diminui a velocidade da reação, mas favorece a formação de amônia.

Assinale a opção que apresenta a(s) afirmação(ões) CORRETA(S) sobre a reação de formação da amônia.

- A () apenas I.
B () apenas I e II.
C () apenas II e III.
D () apenas III e IV.
E () apenas IV.

Comentários:

Primeiramente, vamos escrever a reação balanceada entre nitrogênio e hidrogênio que produz a amônia.



I – O aumento de pressão, mediante adição de gás inerte, não influencia o equilíbrio, porque não afeta as pressões parciais dos gases envolvidos.

Vejamos a expressão do coeficiente de ação de massas para essa reação.

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



Observe que o coeficiente de ação de massas depende somente das pressões parciais dos gases participantes da reação. Não é influenciado, portanto, pela mera adição de gás inerte. Afirmação errada.

II – O catalisador acelera a reação tanto no sentido direto como no sentido inverso, portanto, não afeta o equilíbrio. Afirmação errada.

III – O equilíbrio químico é dinâmico. Isso significa que tanto a reação direta como a reação inversa continuam acontecendo, porém, em velocidades iguais. Portanto, as colisões efetivas entre as moléculas de reagentes continuam a acontecer após atingido o equilíbrio. Afirmação errada.

IV – A redução de temperatura torna qualquer reação química mais lenta. Em relação ao equilíbrio, a menor temperatura favorece sempre o sentido exotérmico, que, no caso, é a produção de amônia. Portanto, afirmação correta.

Gabarito: E

11. (ITA – 2019 – 2ª fase)

Considere a reação genérica $2A(g) \rightleftharpoons B(g)$. No instante inicial apenas o reagente A está presente. Sabendo que a reação direta é exotérmica, construa os gráficos de concentração de cada substância em função do tempo para as seguintes condições.

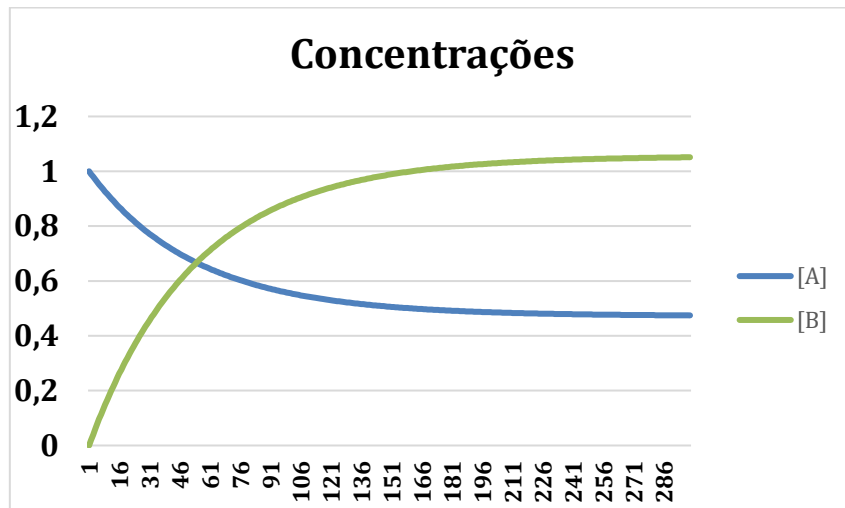
- desde o instante inicial até o equilíbrio na presença e na ausência de catalisador.
- a partir do equilíbrio inicial, com um rápido aumento da temperatura, até um novo equilíbrio.
- a partir do equilíbrio inicial, com um rápido aumento da pressão, até um novo equilíbrio.
- a partir do equilíbrio inicial com a remoção rápida de 50 do produto B, até um novo equilíbrio.

Comentários

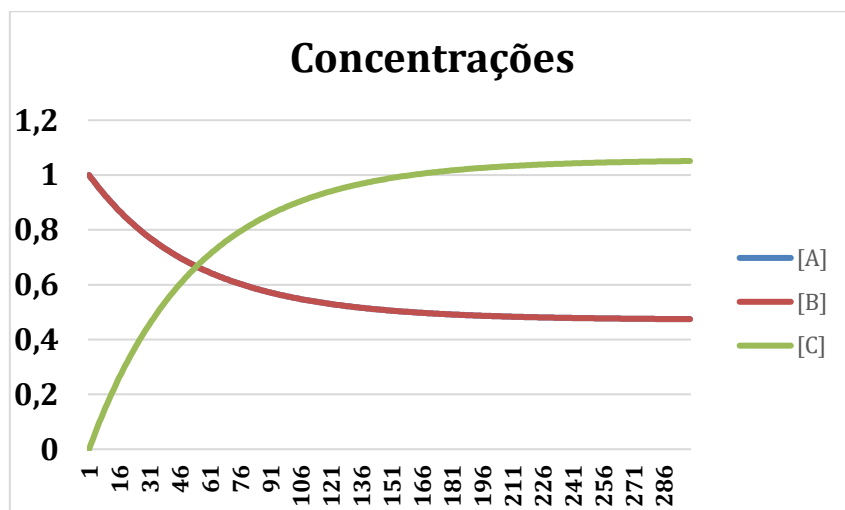
- No início da reação, apenas o reagente A estava presente. No decorrer da reação, sua concentração vai diminuindo enquanto a de B vai aumentando até atingirem um equilíbrio.



A reação catalisa apresenta comportamento muito semelhante, porém, é mais rápida. É importante destacar que a presença do catalisador não afeta o estado de equilíbrio final.

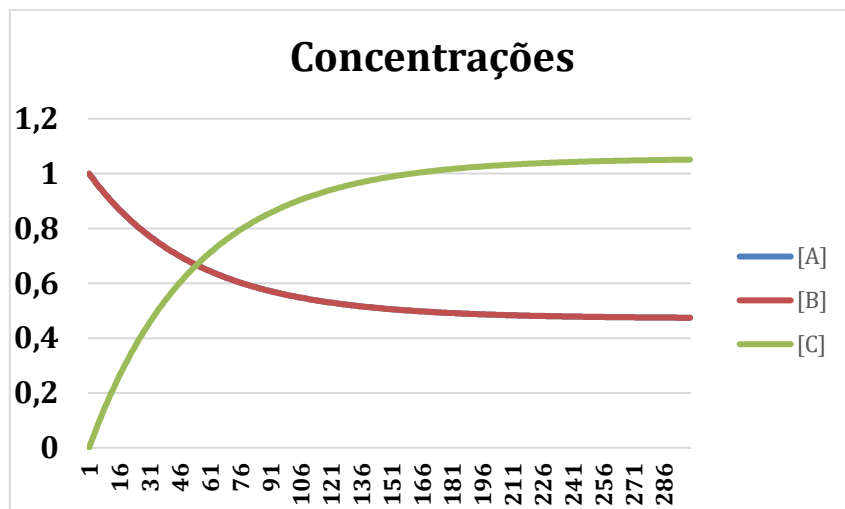


- b) O aumento de temperatura deslocará a reação no sentido endotérmico. Nesse caso, é o sentido dos reagentes.

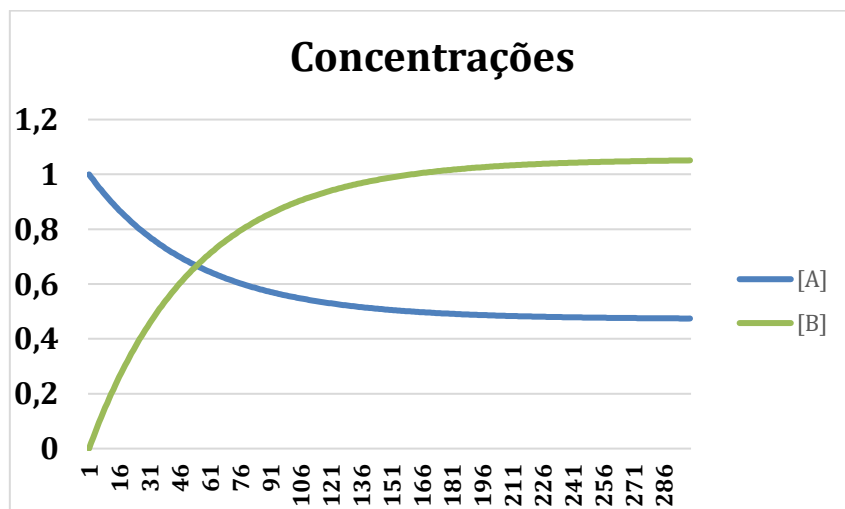


- c) O aumento de pressão desloca o sentido da reação para o lado de menor número de mols de gás. Nesse caso, é o sentido dos produtos. No entanto, é importante destacar que o aumento inicial da pressão provoca um aumento nas concentrações de ambas as espécies. Isso acontece porque a concentração dos gases é diretamente proporcional à sua pressão parcial pela Equação de Clapeyron.

$$PV = nRT \therefore [Gás] = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$



d) A remoção do produto, pelo Princípio de Le Chatelier, desloca o equilíbrio no sentido dos produtos.



Gabarito: discursiva

12. (IME – 2019 – Discursivas)

Considere a equação de dissociação do composto A, que ocorre a uma determinada temperatura:



Desenvolva a expressão para o cálculo da pressão total dos gases, que se comportam idealmente, em função do grau de dissociação (α) nas condições de equilíbrio.

Comentários

Considere que o gás A (g) tenha sido colocado com uma pressão inicial P_0 .



	$2A(g)$	\rightleftharpoons	$2B(g)$	+	$C(g)$
Início	P_0		0		0
Reage	αP_0		αP_0		$\frac{\alpha P_0}{2}$
Equilíbrio	$(1 - \alpha) \cdot P_0$		αP_0		$\frac{\alpha P_0}{2}$

Sendo assim, a pressão total no equilíbrio pode ser calculada como:

$$P = (1 - \alpha)P_0 + \alpha P_0 + \frac{\alpha}{2}P_0 = \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)P_0$$

$$\therefore P_0 = \frac{P}{1 + \alpha/2} \quad (I)$$

A adição do radical bromo tende a formar um radical secundário, que é mais estável que o primário, portanto:-

$$K_p = \frac{(P_B)^2(P_C)}{(P_A)^2} = \frac{(\alpha P_0)^2 \left(\frac{\alpha}{2}P_0\right)}{(1 - \alpha)^2(P_0)^2} = \frac{\alpha^3}{2 \cdot (1 - \alpha)^2} P_0$$

Portanto, podemos obter a pressão inicial em função do K_p e do grau de dissociação.

$$\therefore P_0 = \frac{2 \cdot (1 - \alpha)^2}{\alpha^3} \cdot K_p \quad (II)$$

Podemos, por fim, comparar as expressões (I) e (II):

$$(I) = (II)$$

$$\frac{P}{1 + \alpha/2} = \frac{2 \cdot (1 - \alpha)^2}{\alpha^3} \cdot K_p$$

$$\therefore P = \frac{2 \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)}{\alpha^3} \cdot K_p$$

$$\therefore P = \frac{(1 - \alpha)^2(\alpha + 2)}{\alpha^3} \cdot K_p$$

Gabarito: discursiva



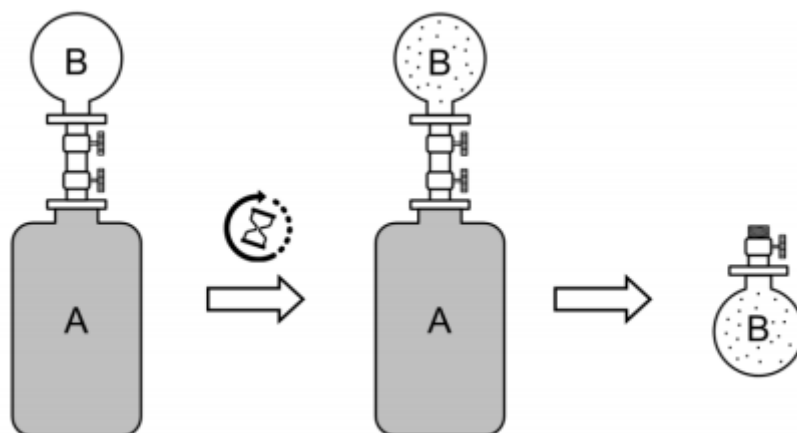
13. (IME – 2019 – Discursivas)

Identifique os compostos numerados de 1 a 4 no esquema a seguir.

Um recipiente A, dotado de uma válvula na parte superior, está totalmente preenchido por uma solução de n mols de CO_2 em 1800 g de água. O recipiente A foi, então, conectado ao recipiente B previamente evacuado, fechado por válvula e com volume de 1,64 L. Em um dado momento, as válvulas foram abertas deixando o sistema nesta condição durante tempo suficiente para atingir o equilíbrio. Após o equilíbrio, as válvulas foram fechadas e os recipientes foram desconectados. Sabendo-se que:

- todo o processo ocorreu à temperatura constante de 300 K;
- a constante de Henry para a solubilidade do CO_2 na água, K_H , expressa em fração molar vale $1/30 \text{ atm}^{-1}$;
- a variação de volume da fase líquida pode ser desprezada;
- o gás tem comportamento ideal.

Calcule o número de mols de CO_2 que migraram para o recipiente B em função de n .



Comentários

A Lei de Henry estabelece que a solubilidade de um gás é diretamente proporcional à sua fração molar.

$$x_{\text{CO}_2}^{\text{solução}} = K_H \cdot P_{\text{CO}_2}^{\text{gás}}$$

Se o número de mols de CO_2 que migraram para o recipiente B é x , temos que esse número de mols é o que exerce pressão parcial sobre a solução. Além disso, permaneceram $n - x$ mols em solução.

$$\frac{n_{CO_2}^{solução}}{n_{CO_2}^{solução} + n_{H_2O}} = K_H \cdot \frac{n_{CO_2}^{gás}}{V} \cdot RT$$
$$\frac{n - x}{n - x + n_{H_2O}} = \frac{1}{30} \cdot \frac{x}{1,64} \cdot 0,082 \cdot (300)$$

Perceba que os números costumam ser fornecidos nos enunciados de modo a facilitar as simplificações. 164 é divisível por 82.

$$\frac{n - x}{n - x + n_{H_2O}} = \frac{1}{30} \cdot \frac{x}{20} \cdot 300$$
$$\frac{n - x}{n - x + n_{H_2O}} = \frac{x}{2}$$

O número de mols de água pode ser obtido pela massa presente na amostra de 1800 g.

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{1800}{2 \cdot 1 + 1 \cdot 16} = \frac{1800}{18} = 100$$

Agora, podemos calcular o valor de **x** em função de **n**.

$$\frac{(n - x)}{n - x + 100} = \frac{x}{2}$$

Considerando que $(n - x) \ll 100$:

$$\frac{(n - x)}{100} = \frac{x}{2} \therefore \frac{n - x}{50} = x$$
$$\therefore n - x = 50x$$
$$n = 51x$$

$$\therefore x = \frac{n}{51}$$

Porém, o aluno poderia resolver a questão literalmente

$$\therefore 2 \cdot (n - x) = x \cdot (n - x + 100)$$
$$2n - 2x = nx - x^2 + 100x$$
$$2n - 2x - nx + x^2 - 100x = 0$$
$$x^2 + (-n - 102)x + 2n = 0$$



Podemos calcular o discriminante da Equação do Segundo Grau.

$$\Delta = b^2 - 4ac = (n + 102)^2 - 4.1.2.n$$

$$\Delta = n^2 + 204n + 10404 - 8n = n^2 - 196n + 10404$$

Sendo assim:

$$x = \frac{n + 102 \pm \sqrt{n^2 - 196n + 10404}}{2.1}$$

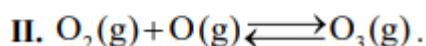
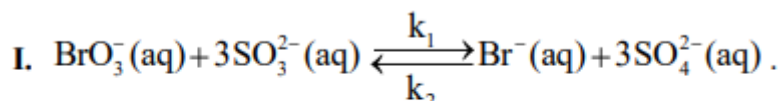
Devemos escolher o coeficiente com sinal negativo, porque o coeficiente com o sinal positivo, teríamos $x > n$.

$$\therefore x = \frac{n + 102 - \sqrt{n^2 - 196n + 10404}}{2}$$

Gabarito: n/51

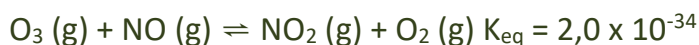
14. (ITA – 2017)

Considere as reações químicas reversíveis I e II:



A respeito das reações I e II responda às solicitações dos itens a e b, respectivamente:

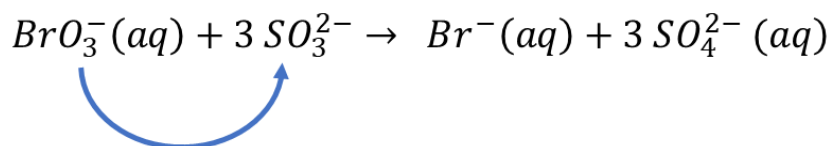
- a) Sabendo que a reação I ocorre em meio ácido e que a sua reação direta é sujeita à lei de velocidade dada por $v = k_1[\text{BrO}_3^-] \cdot [\text{SO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]$, expresse a lei de velocidade para reação reversa.
- b) Calcule a constante de equilíbrio da reação II dadas as seguintes reações e suas respectivas constantes de equilíbrio



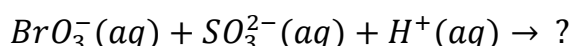
Comentários



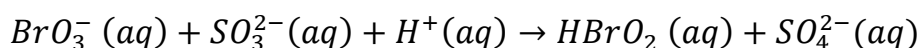
- a) A reação global (I) é uma reação de oxirredução, em que o íon bromato (BrO_3^-) se reduz, enquanto o íon sulfito (SO_3^{2-}) se oxida. De maneira simples, podemos entender que ocorre transferência de átomos de oxigênio do íon bromato para o íon sulfito.



A Lei de Velocidade nos sugere que a etapa lenta tem três participantes.

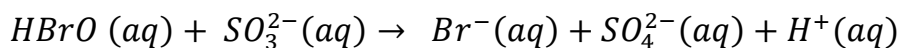
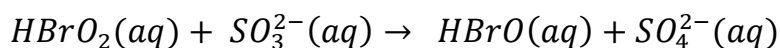


Podemos imaginar a transferência de um oxigênio do bromato para o sulfito nessa etapa.

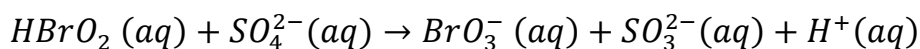
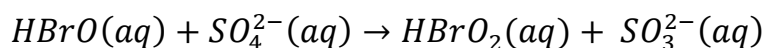
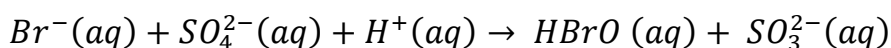


A necessidade de íons H^+ é bastante compreensível, haja vista que o ácido bromoso (HBrO_2) é um ácido fraco, portanto, se apresenta na forma de moléculas.

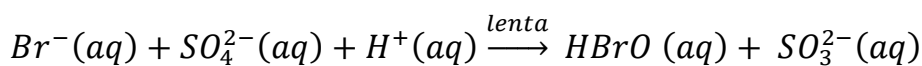
Podemos entender também que as demais etapas da reação seguem o mesmo mecanismo.



Podemos, agora, determinar o mecanismo da reação inversa.



Como a reação reversa envolve uma etapa trimolecular, essa certamente é a etapa mais lenta do mecanismo.

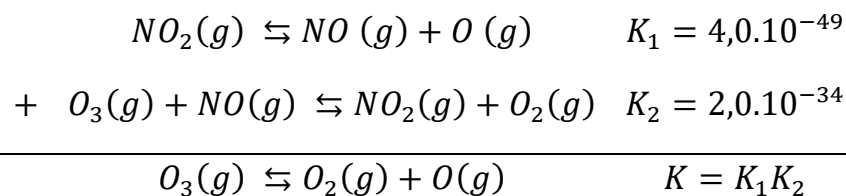


Sendo assim, a lei de velocidade da reação é dada pelo produto das concentrações das espécies reagentes.

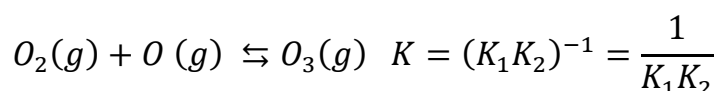
$$v = k[\text{Br}^-][\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]$$

- b) Observe que podemos somar as duas reações.





Precisamos apenas inverter a equação resultante para chegar à reação desejada.



Agora, basta fazer as contas.

$$K = \frac{1}{K_1 K_2} = \frac{1}{4,0 \cdot 10^{-49} \cdot 2,0 \cdot 10^{-34}} = \frac{1}{8,0 \cdot 10^{-83}} = 0,125 \cdot 10^{83} = 1,25 \cdot 10^{82}$$

Obs.: Vale ressaltar que a constante de equilíbrio para a segunda reação do item B é $2,0 \cdot 10^{34}$, e não $2,0 \cdot 10^{-34}$. Porém, devemos sempre resolver a questão pelos dados fornecidos no enunciado.

Gabarito: a) $v = k[\text{Br}^-][\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]$; b) $1,25 \cdot 10^{82}$

15. (IME– 2017)

Para o grafite, $\rho = 2250 \text{ kg/m}^3$, $H_0 = 0$ e $S_0 = 5,7 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. Para o diamante, $\rho = 3500 \text{ kg/m}^3$, $H_0 \neq 0$ e $S_0 = 2,4 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. Na conversão do grafite em diamante, $\Delta G^0 = 2900 \text{ kJ/mol}$. Com base nestas informações, é correto afirmar que:

- grafite e diamante são exemplos de carbono puro, mas não são formas alotrópicas de um mesmo elemento.
- em altas pressões, o diamante é menos estável que o grafite.
- o diamante pode se transformar, de forma espontânea, em grafite.
- a conversão do grafite em diamante é exotérmica.
- altas pressões favorecem a formação de grafite.

Comentários

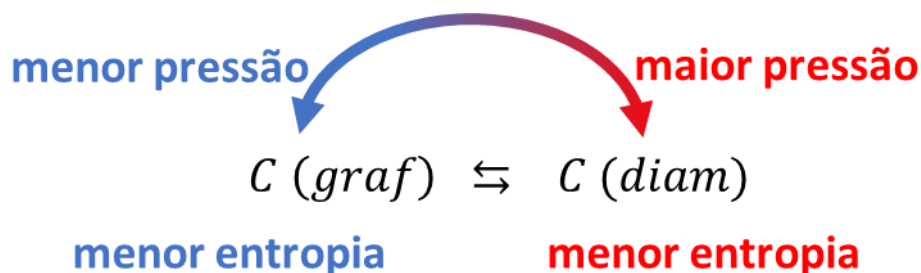
Vamos analisar as afirmações oferecidas pelo enunciado.

- O diamante e a grafite são as duas principais variedades alotrópicas carbono. Portanto, o item A está errado.
- Pelo Princípio de Le Chatelier, o aumento de pressão favorece o lado que apresenta menor entropia. Portanto, precisamos calcular a variação de entropia da reação.

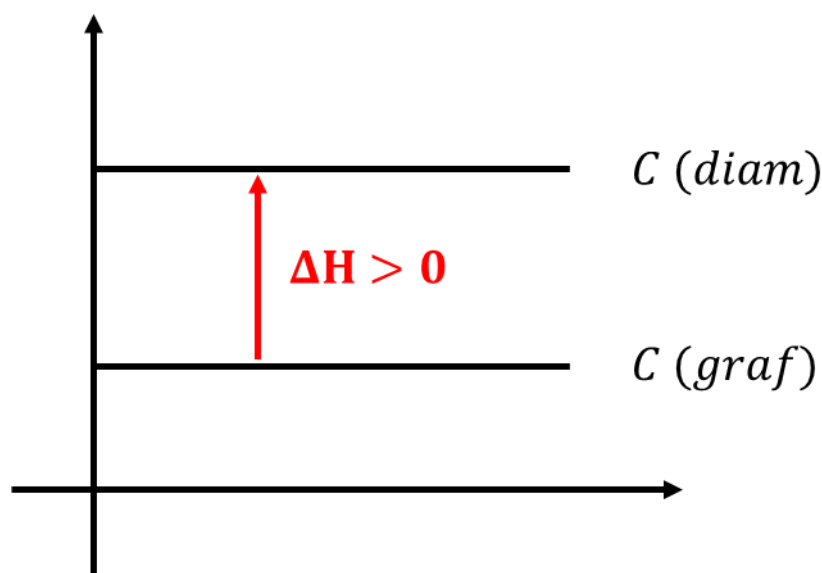


$$\Delta S = S_{diam} - S_{graf} = 2,4 \cdot 10^{-3} - 5,7 \cdot 10^{-3} = -2,3 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

Como a reação acontece com redução de entropia, o aumento de pressão favorece o sentido dos produtos. Portanto, favorece a formação de diamante. Logo, o diamante é mais estável a pressões muito elevadas.



- c) Como $\Delta G^0 > 0$, temos que a reação direta não é espontânea. Portanto, a reação inversa é que é espontânea nas condições normais. Portanto, a conversão de diamante em grafite é espontânea. Afirmação correta.
- d) Como o grafite é a forma alotrópica mais estável, ela deve ter um nível mais baixo de entalpia. Portanto, afirmação errada.



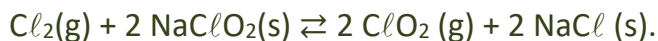
- e) Como visto anteriormente, as altas pressões favorecem a formação do diamante. Afirmação errada.

Gabarito: C



16. (IME – 2017)

Considere a reação, em equilíbrio, de produção do alvejante gasoso dióxido de cloro, que ocorre em um sistema reacional:



Nessa situação, assinale a alternativa correta.

- a) a adição de mais clorito de sódio ao sistema desloca o equilíbrio da reação, de forma a produzir mais alvejante gasoso.
- b) A razão entre as constantes de equilíbrio K_P/K_C é igual a $0,0820568 \cdot T$, em que T é a temperatura do sistema reacional, medida em kelvin.
- c) A retirada parcial de cloreto de sódio do sistema desloca o equilíbrio da reação, de forma a produzir menos alvejante gasoso.
- d) A constante de equilíbrio K_P é igual à constante de equilíbrio K_C .
- e) Para duas diferentes temperaturas do sistema reacional, desde que elevadas e compatíveis com a manutenção do equilíbrio, o valor numérico da constante de equilíbrio K_P é o mesmo, mantendo inalterada a produção de alvejante gasoso.

Comentários

Vamos analisar cada um dos itens.

a) O clorito de sódio é um reagente no estado sólido, portanto, não aparece no coeficiente de ação de massas. Logo, a sua adição ou retirada não modifica a sua concentração, portanto, não interfere no equilíbrio. Afirmação errada.

b) A razão K_P/K_C é dada por:

$$\frac{K_P}{K_C} = (RT)^{\Delta n_{\text{gás}}} = (RT)^{2-1} = RT = 0,082 \cdot T$$

Afirmação correta.

c) O cloreto de sódio é um produto no estado gasoso, portanto, não aparece na expressão do coeficiente de ação de massas da reação, logo, retirar ou colocar desse reagente não afeta o estado de equilíbrio do sistema. Afirmação errada.

d) Como vimos no item B, K_P difere de K_C .

e) A temperatura é o único fator que altera o valor da constante de equilíbrio, seja o K_P ou o K_C .

Gabarito: B



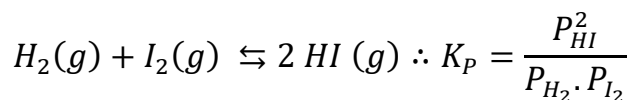
17. (ITA – 2016)

Quantidades iguais de $H_2(g)$ e $I_2(g)$ foram colocadas em um frasco, com todo o sistema à temperatura T , resultando na pressão total de 1 bar. Verificou-se que houve a produção de $HI(g)$, cuja pressão parcial foi de 22,8 kPa. Assinale a alternativa que apresenta o valor que mais se aproxima do valor CORRETO da constante de equilíbrio desta reação.

- a) 0,295
- b) 0,350
- c) 0,490
- d) 0,590
- e) 0,700

Comentários

A reação em estudo não acontece com alteração no número de mols de gás.



Sendo assim, a pressão inicial total também era igual a 1,000 bar. Como a quantidade de H_2 e I_2 eram iguais, temos que cada um dos gases foi colocado a uma pressão inicial de 0,500 bar.

Podemos montar a tabela estequiométrica referente a essa reação. Portanto, a quantidade de H_2 e I_2 que reage corresponde à metade da pressão produzida de $HI(g)$.

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	→	$2HI(g)$
início	0,500 bar		0,500 bar		
reage/forma	0,114 bar		0,114 bar		0,228 bar
final	0,386 bar		0,386 bar		0,228 bar

Agora, basta utilizar a expressão da constante de equilíbrio (K_p).

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}} = \frac{(0,228)^2}{(0,386) \cdot (0,386)} = 0,349$$



Gabarito: B

18. (IME-2012)

Dada a reação química abaixo, que ocorre na ausência de catalisadores, pode-se afirmar que:



- a) O denominador da expressão da constante de equilíbrio é $[\text{H}_2\text{O}][\text{C}]$.
- b) Se for adicionado mais monóxido de carbono ao meio reacional, o equilíbrio se desloca para a direita.
- c) O aumento da temperatura da reação favorece a formação dos produtos.
- d) Se fossem adicionados catalisadores, o equilíbrio iria se alterar tendo em vista uma maior formação de produtos.
- e) O valor da constante de equilíbrio é independente da temperatura.

Comentários

- a) A expressão da constante de equilíbrio não inclui os sólidos e líquidos, haja vista que esses possuem concentração constante.

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Portanto, a letra A está errada.

- b) A adição de um produto provoca o deslocamento do equilíbrio para o sentido dos reagentes. Afirmação errada.
- c) O aumento de temperatura favorece o sentido endotérmico. Como mostrado na reação, é o sentido dos produtos. Portanto, a afirmação está correta.
- d) Os catalisadores não influenciam no equilíbrio, apenas na velocidade em que ele é atingido. Afirmação errada.
- e) A constante de equilíbrio é sim influenciada pela temperatura. Nesse caso, o aumento de temperatura favorece o sentido endotérmico, que é o sentido dos produtos. Portanto, a constante de equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura.

Gabarito: C

19. (ITA-2015)



Considere as seguintes reações químicas e respectivas constantes de equilíbrio:

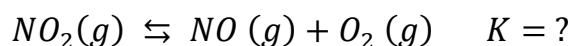
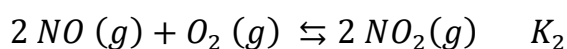
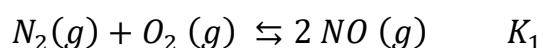
$N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$	K_1
$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$	K_2
$NO_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_{2(g)} + O_{2(g)}$	K_3

Então, K_3 é igual a:

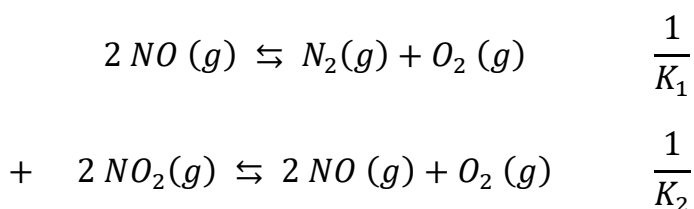
- a) $\frac{1}{K_1 K_2}$
- b) $\frac{1}{2K_1 K_2}$
- c) $\frac{1}{4K_1 K_2}$
- d) $\left(\frac{1}{K_1 K_2}\right)^{\frac{1}{2}}$
- e) $\left(\frac{1}{K_1 K_2}\right)^2$

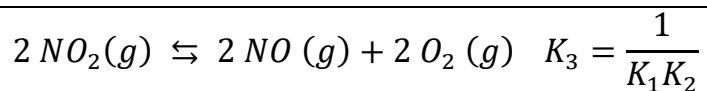
Comentários

Observemos as equações fornecidas.



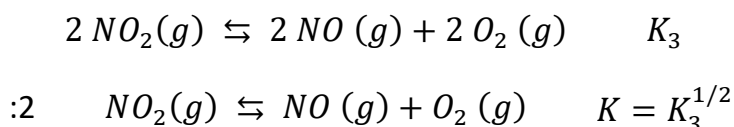
Podemos ver que a terceira reação pode ser obtida a partir das duas primeiras. Para isso, primeiro precisamos inverter as duas primeiras reações. Quando invertemos, reações químicas, a constante de equilíbrio também é invertida.





Sempre que somamos reações químicas, multiplicamos as constantes de equilíbrio.

Após somar as duas primeiras reações, chegamos a uma reação química é o dobro da que desejamos. Por isso, precisamos dividir por 2 a equação química. Quando dividimos por 2, elevamos a constante de equilíbrio a $\frac{1}{2}$.



Portanto, a constante de equilíbrio pedida é:

$$K = K_3^{1/2} = \left(\frac{1}{K_1 K_2} \right)^{1/2}$$

Gabarito: D

20. (ITA-2015)

Considere uma reação genérica reversível $A + B \rightleftharpoons 2C$ e os dados cinéticos para a reação direta (D) e inversa (I):

Sentido da Reação	Constante de velocidade	Energia de ativação
$A + B \rightarrow 2C$	k_D	E_{aD}
$2C \rightarrow A + B$	$k_I = \frac{3}{2} k_D$	$E_{aI} = \frac{1}{2} E_{aD}$

- Desenhe o gráfico da energia potencial versus coordenada da reação direta.
- Determine o valor numérico da constante de equilíbrio da reação.
- Qual sentido da reação é endotérmico?

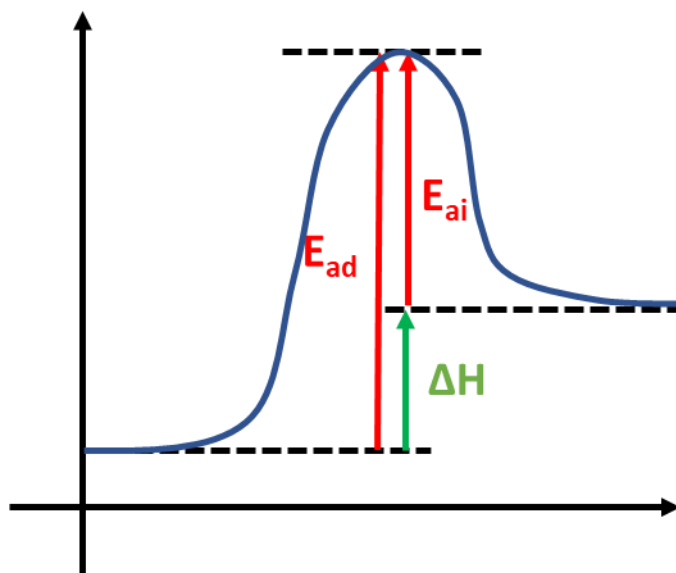
Comentários

O valor numérico da constante de equilíbrio é dado por:



$$K = \frac{k_d}{k_i} = \frac{3}{2}$$

O sentido endotérmico é aquele que tem a maior energia de ativação, portanto, é a reação direta ($A + B \rightarrow C$). Sendo assim, o perfil energético é parecido com o seguinte:



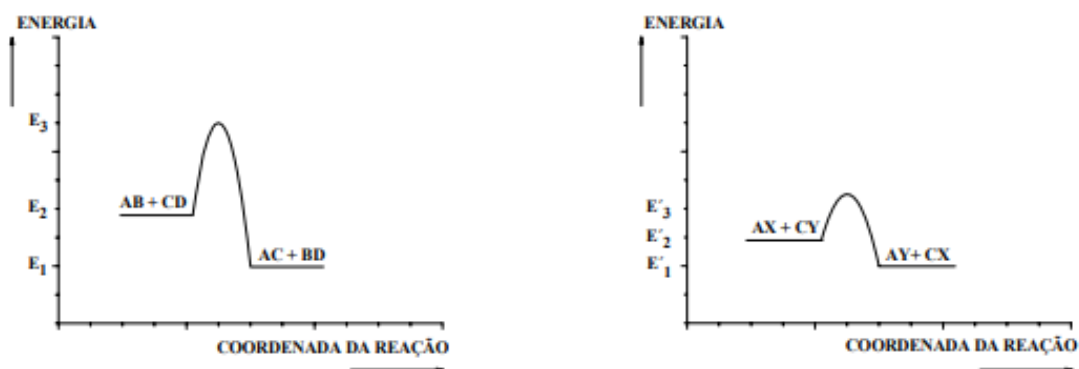
Portanto, a reação direta é endotérmica.

Gabarito: discursiva

21. (ITA-2013)

Os diagramas seguintes, traçados numa mesma escala, referem-se, respectivamente, aos equilíbrios, em fase gasosa e numa mesma temperatura, representados pelas seguintes equações químicas:





- a) Qual das constantes de equilíbrio, K_1 ou K_2 terá valor maior? Justifique sua resposta.
b) Para as seguintes misturas com concentrações dadas em mol/L numa mesma temperatura:

Mistura 1		Mistura 2	
$[AB]_0 = 0,10$	$[AD]_0 = 0$	$[AX]_0 = 0,10$	$[CY]_0 = 0,20$
$[CD]_0 = 0,20$	$[CB]_0 = 0$	$[AY]_0 = 0$	$[CX]_0 = 0$

Qual das reações químicas, expressa pela equação I ou II, atinge o equilíbrio mais rapidamente? Justifique sua resposta.

Comentários

A constante de equilíbrio relaciona-se com a variação de energia livre de Gibbs de acordo com a expressão:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

Como a reação só envolve gases e não ocorre variação do número de mols, podemos considerar $\Delta G \approx \Delta H$, de modo que $\Delta G \approx \Delta H$. Sendo assim, quanto mais exotérmica for uma reação maior sua constante de equilíbrio.

Portanto, a reação I apresenta maior constante de equilíbrio.

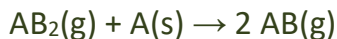
Por outro lado, a reação I apresenta maior energia de ativação, o que torna a reação mais lenta. Portanto, a reação II deve atingir o equilíbrio mais rapidamente.



Gabarito: a) reação I; b) reação II

22. (IME – 2012)

Considere a reação:



Atingido o equilíbrio nas CNTP, a fase gasosa apresenta fração molar de AB_2 igual a 0,1. Em que pressão, à mesma temperatura, a fração molar de AB na fase gasosa, no equilíbrio, seria igual a 0,8?

Comentários

O modo mais simples de resolver essa questão é escrever a constante de equilíbrio em função das frações molares. Como vimos:

$$K_p = K_X \cdot P^{\Delta n} = K_X \cdot P^{2-1} = K_X \cdot P$$

Pela estequiometria da reação, tem-se:

$$K_X = \frac{x_{\text{AB}}^2}{x_{\text{AB}_2}}$$

Na situação inicial, tem-se que a fração molar de AB_2 é igual a 0,1 – consequentemente, a fração molar de AB é igual a 0,9.

$$K_X = \frac{(0,9)^2}{(0,1)} = \frac{0,81}{0,1} = 8,1$$

$$\therefore K_p = K_X \cdot P = 8,1 \cdot 1 = 8,1$$

Na situação final, tem-se que a fração molar de AB é igual a 0,8, portanto, a fração molar de AB_2 é igual a 0,2.

$$K_X = \frac{(0,8)^2}{(0,2)} = \frac{0,64}{0,2} = 3,2$$

$$\therefore K_p = K_X \cdot P_f = 3,2 \cdot P_f$$

Como a temperatura foi constante durante todo o processo, o valor de K_p também permaneceu inalterado.



$$K_p = 3,2P_f = 8,1$$

$$\therefore P_f = \frac{8,1}{3,2} = \frac{81}{32} = 2,53 \text{ atm}$$

No entanto, caso o aluno não se lembrasse do K_x na hora da prova, poderia lançar mão de uma solução um pouco mais sofisticada.

A relação entre as pressões pode ser obtida a partir da Equação de Clapeyron. Como houve uma reação química com variação de volume, tanto o número de mols de gás na amostra como o volume total variam. Na situação inicial, tem-se uma amostra de **n_0 mols de gás em um volume V_0** . Na situação final, tem-se uma amostra de **n mols de gás em um volume V** .

$$P_0V_0 = n_0RT \therefore P_0 = \frac{n_0}{V_0} \cdot RT$$

$$P_fV_f = n_fRT \therefore P_f = \frac{n_f}{V_f} \cdot RT$$

Como a temperatura é constante durante o processo, podemos dividir uma equação pela outra.

$$\therefore \frac{P_f}{P_0} = \frac{n_f/V_f}{n_0/V_0}$$

Sendo assim, precisamos das razões n/V – número de mols sobre volume – no início e no final da reação. Para calculá-las, precisaremos considerar o equilíbrio envolvido.

A constante de equilíbrio da reação envolve somente os participantes no estado gasoso.

$$K_C = \frac{[AB]^2}{[AB_2]}$$

Seja n_0 o número de mols na fase gasosa, como a fração molar de AB_2 nessa fase é igual a 0,1, tem-se que:

$n_{AB_2} = 0,1 n_0$	$n_{AB} = 0,9 n_0$
----------------------	--------------------

Podemos escrever a constante de equilíbrio em função do volume inicial (V_0) do recipiente:



$$K_C = \frac{[AB]^2}{[AB_2]} = \frac{\frac{n_{AB}^2}{V_0^2}}{\frac{n_{AB_2}}{V_0}} = \frac{n_{AB}^2}{n_{AB_2}} \cdot \frac{1}{V_0} = \frac{(0,9n_0)^2}{(0,1n)} \cdot \frac{1}{V_0} = \frac{0,81}{0,1} \cdot \frac{n_0}{V_0} = 8,1 \cdot \frac{n_0}{V_0}$$

A seguir, o sistema é posto a reagir por meio de uma variação da pressão à temperatura constante. Como o sistema sofreu uma transformação isotérmica, necessariamente, o volume do recipiente varia.

Como a fração molar de AB passou de 0,9 para 0,8, conclui-se que, sendo n_f o número mols

$$n_{AB_2} = 0,2 n_f \quad n_{AB} = 0,8 n_f$$

Como o enunciado informou que a fração molar do produto AB ao final da reação era de 0,8.

Podemos escrever novamente a expressão da constante de equilíbrio para essa nova situação em função do volume final do recipiente (V_f).

$$K_C = \frac{[AB]^2}{[AB_2]} = \frac{\frac{n_{AB}^2}{V_f^2}}{\frac{n_{AB_2}}{V_f}} = \frac{n_{AB}^2}{n_{AB_2}} \cdot \frac{1}{V_f} = \frac{0,8^2 \cdot n_f^2}{0,2 \cdot n_f} \cdot \frac{1}{V_f} = \frac{0,64}{0,2} \cdot \frac{n_f}{V_f} = 3,2 \cdot \frac{n_f}{V_f}$$

Podemos igualar os dois valores de constante de equilíbrio obtidos.

$$0,81 \frac{n_0}{V_0} = 3,2 \cdot \frac{n_f}{V_f} \therefore \frac{n_f/V_f}{n_0/V_0} = \frac{8,1}{3,2} = \frac{81}{32}$$

Por fim, podemos aplicar a relação entre as pressões obtidas no início da resolução para calcular a pressão final sobre o recipiente.

$$\frac{P_f}{P_0} = \frac{n_f/V_f}{n_0/V_0} = \frac{81}{32} \cong 2,53$$

Como o sistema originalmente estava nas CNTP, temos

$$\therefore P_f = 2,53 \text{ atm}$$

De fato, o aumento da pressão desloca a reação no sentido do menor número de mols de gás, que é o sentido dos reagentes. Portanto, a resposta encontrada está coerente com o enunciado.

A título de curiosidade, poderíamos também calcular



	$AB_2(g)$	+	$A(s)$	\rightleftharpoons	$2 AB(g)$
início	$0,1n$		–		$0,9n$
reage	x		–		$-2x$
equilíbrio	$0,1n + x$				$0,9n - 2x$

$$x_{AB} = \frac{n_{AB}}{n_{AB} + n_{AB_2}} = \frac{0,9n - 2x}{0,9n - 2x + 0,1n + x} = 0,8$$

$$\frac{0,9n - 2x}{n - x} = 0,8$$

$$0,9n - 2x = 0,8n - 0,8x$$

$$0,9n - 0,8n = 2x - 0,8x$$

$$0,1n = 1,2x \therefore x = \frac{0,1}{1,2}n = \frac{n}{12}$$

Vamos atualizar a tabela estequiométrica correspondente a essa reação.

	$AB_2(g)$	+	$A(s)$	\rightleftharpoons	$2 AB(g)$
início	$0,1n$		–		$0,9n$
reage	$\frac{n}{12}$		–		$-\frac{n}{6}$
equilíbrio	$\frac{11n}{60}$				$\frac{44n}{60}$

O número total de mols na fase gasosa é, portanto:

$$n_f = \frac{11n}{60} + \frac{44n}{60} = \frac{55n}{60} = \frac{11n}{12}$$

Podemos escrever novamente a expressão da constante de equilíbrio para essa nova situação em função do volume final do recipiente (V).

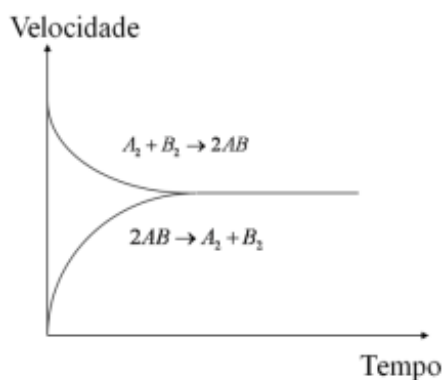


Gabarito: 2,53 atm

23. (ITA-2012)

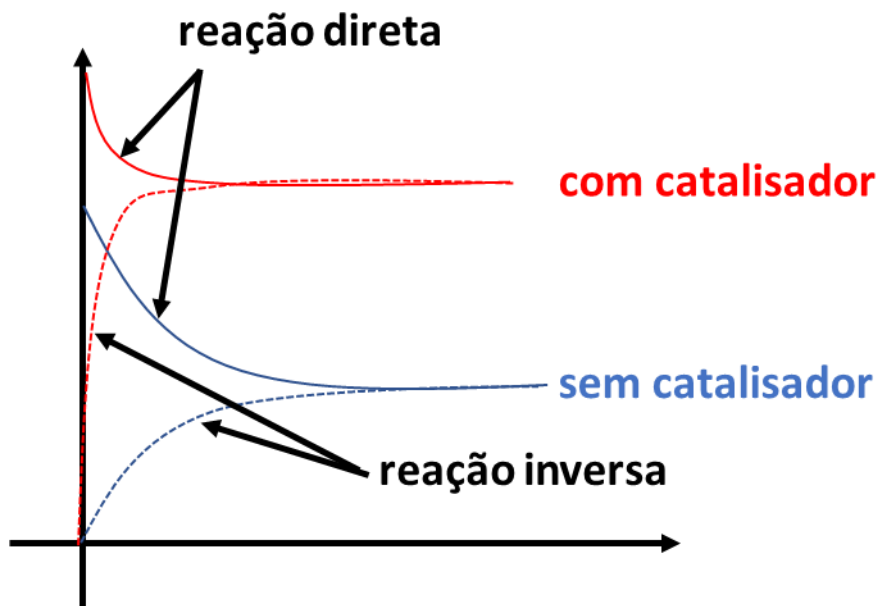
A figura apresenta a variação de velocidade em função do tempo para a reação química hipotética não catalisada representada pela equação $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$.

Reproduza esta figura no caderno de soluções, incluindo no mesmo gráfico, além das curvas da reação catalisada, as da reação não catalisada, explicitando ambas as condições.



Comentários

Na reação catalisada, a reação é mais rápida e o equilíbrio é atingido bem mais cedo.



Gabarito: discursiva

24. (ITA-2011)



O dióxido de carbono representa, em média 0,037% da composição volumétrica do ar seco atmosférico, nas condições ambientes. Esse gás, dissolvido em água, sofre um processo de hidratação para formar um ácido diprótico, que se ioniza parcialmente no líquido.

Admitindo-se que água pura seja exposta a CO_2 (g) atmosférico, nas condições ambientes, e sabendo que o equilíbrio entre as fases gasosa e líquida desse gás é descrito pela lei de Henry, calcule:

- A solubilidade do CO_2 (aq), expressa em mg/L, nas condições especificadas acima, sabendo que a constante da lei de Henry para CO_2 (g) dissolvido em água a 25°C é $3,4 \cdot 10^{-2}$ mol/(L.atm).
- A concentração molar do ânion bicarbonato, expressa em mol/L, sabendo que a constante de dissociação ácida para o primeiro equilíbrio de ionização do ácido diprótico a 25°C é $4,4 \cdot 10^{-7}$.

Comentários

- Primeiramente, vamos fazer o cálculo da pressão parcial de CO_2 na mistura.

$$P_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} P_{\text{atm}} = \frac{0,037}{100} \cdot 1 = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

Agora, vamos escrever a expressão da Lei de Henry, que nada mais é do que uma constante de equilíbrio envolvendo a pressão parcial de CO_2 .

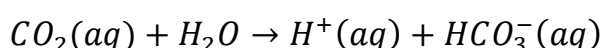
$$K = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{P_{\text{CO}_2}} = 3,4 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = K P_{\text{CO}_2} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Portanto, para obter a solubilidade em mg/L, basta multiplicar pela massa molar:

$$S = \frac{1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{\text{L}} \cdot \frac{44 \cdot 10^3 \text{ mg}}{\text{mol}} = 0,6 \text{ mg/L}$$

Para calcular a concentração de bicarbonato produzida, primeiramente precisamos escrever a reação de dissolução do CO_2 em água.



Podemos, agora, escrever a tabela estequiométrica para essa reação.



	CO_2	+	H_2O	→	H^+	+ HCO_3^-
Início	$1,3 \cdot 10^{-5}$		-		0	0
Reage e forma	x		-		x	x
Equilíbrio	$1,3 \cdot 10^{-5} - x$		-		x	x

Portanto, podemos calcular a constante de equilíbrio para a dissociação do CO_2 em água.

$$K = \frac{x^2}{1,3 \cdot 10^{-5} - x} \approx 4,4 \cdot 10^{-7}$$

Devido ao baixo valor da constante de equilíbrio, é de se esperar que a maior parte do gás carbônico ficou na forma gasosa, sem se ionizar. Portanto:

$$K = \frac{x^2}{1,3 \cdot 10^{-5} - x} \approx \frac{x^2}{1,3 \cdot 10^{-5}} = 4,4 \cdot 10^{-7}$$

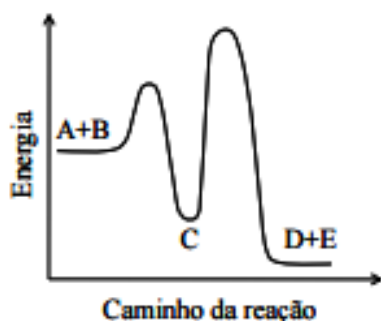
$$x^2 = 5,72 \cdot 10^{-12}$$

$$x = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Gabarito: discursiva

25. (ITA-2010)

Considere a curva de variação da energia potencial das espécies A, B, C, D e E, envolvidas em uma reação química genérica, em função do caminho da reação, apresentada na figura ao lado. Suponha que a reação tenha sido acompanhada experimentalmente, medindo-se as concentrações de A, B e C em função do tempo.



- Proponha um mecanismo de reação para o processo descrito na figura, indicando a reação global.
- Indique a etapa lenta do processo e escreva a lei de velocidade da reação.
- Baseado na sua resposta ao item b) e conhecendo as concentrações de A, B e C em função do tempo, explique como determinar a constante de velocidade desta reação.

Comentários

Dado o caminho reacional, temos que um mecanismo para a reação é o seguinte:

$A + B \rightleftharpoons C$	Rápida
$C \rightarrow D + E$	Lenta

A etapa lenta do processo deve ser a segunda, porque tem maior energia de ativação. Portanto, a lei de velocidade da reação é:

$$v = k[C]$$

No entanto, como C é um intermediário, é inconveniente escrever a velocidade da reação em função de sua concentração. Para isso, podemos obter sua concentração a partir do equilíbrio químico na etapa 1.

$$k_1 = \frac{[C]}{[A][B]} \therefore [C] = k_1[A][B]$$

Em que k_1 é a constante de equilíbrio da etapa 1.

$$v = k k_1[A][B] = k'[A][B]$$

Para determinar a constante de velocidade da reação, pode-se iniciar a reação com quantidades iguais dos reagentes A e B e nada dos produtos e do intermediário. Pela estequiometria do problema, as concentrações dos reagentes A e B ficarão iguais durante toda a reação.

$$v = k'[A]^2$$

Sendo assim, pode-se traçar o gráfico $\frac{1}{[A]} \times t$, que será uma reta, cuja inclinação é a própria constante de velocidade da reação.

Gabarito: discursiva



26. (IME – 2012)

A determinada profundidade, o organismo de um mergulhador absorve N_2 a uma pressão parcial de 5,0 atm. Considere que a solubilidade do N_2 no sangue, a uma pressão parcial de 0,78 atm, seja $5,85 \times 10^{-4}$ mol/L. Admita, ainda, que o volume total de sangue no corpo do mergulhador possa ser estimado em 6,0 L. Nessas condições, estima-se que a quantidade de N_2 , em mol, que o mergulhador elimina em seu retorno à superfície, onde a pressão parcial desse gás é 0,78 atm, seja:

- a) $3,50 \times 10^{-3}$
- b) $7,30 \times 10^{-3}$
- c) $1,90 \times 10^{-2}$
- d) $1,21 \times 10^{-2}$
- e) $2,25 \times 10^{-2}$

Comentários

De acordo com a Lei de Henry, a solubilidade do nitrogênio é proporcional à sua pressão parcial. Diante disso, podemos calcular a solubilidade x do nitrogênio quando submetido à pressão de 5 atm.

$$\frac{x}{5} = \frac{5,85 \cdot 10^{-4}}{0,78} \therefore x = \frac{5,85 \cdot 10^{-4}}{0,78} \cdot 5 = 7,5 \cdot 10^{-4} \cdot 5 = 37,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Dessa maneira, na pressão de 5,0 atm, o sangue tem uma concentração mais elevada de gás nitrogênio, no caso, $37,5 \cdot 10^{-4}$. Na pressão de 0,78 atm, a solubilidade é bem menor: $5,85 \cdot 10^{-4}$. Portanto, o excedente vai ser liberado na forma de gás.

$$\Delta \text{Solubilidade} = (37,5 - 5,85) \cdot 10^{-4} = 31,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Como o mergulhador tem 6 litros de sangue, o número de mols de gás liberado é:

$$n = 31,65 \cdot 10^{-4} \cdot 6 = 189,9 \cdot 10^{-4} \cong 1,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Gabarito: C



27. (ITA-2009)

Considere a reação de dissociação do N_2O_4 (g) representada pela seguinte equação:



Assinale a opção com a equação CORRETA que relaciona a fração percentual (α) de N_2O_4 (g) dissociado com a pressão total do sistema (P) e com a constante de equilíbrio em termos de pressão (K_P).

Dica: A pressão inicial de N_2O_4 (g) é diferente da pressão de equilíbrio, que é P. Calcule essa pressão inicial em função de P e α .

Comentários

Seja P_0 a pressão inicial de N_2O_4 , podemos escrever a tabela estequiométrica para a reação.

	$N_2O_4(g)$	\rightarrow	$2 NO_2(g)$
Início	P_0		0
Reage e forma	αP_0		$2\alpha P_0$
Equilíbrio	$(1 - \alpha) \cdot P_0$		$2\alpha P_0$

Logo, podemos escrever a pressão total final em função da pressão inicial (P_0).

$$P = P_{N_2O_4} + P_{NO_2} = (1 - \alpha) \cdot P_0 + 2\alpha P_0 = (1 + \alpha) \cdot P_0$$

$$\therefore P_0 = \frac{P}{1 + \alpha}$$

Agora, vamos escrever a tabela

$$K_P = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{(2\alpha P_0)^2}{(1 - \alpha) \cdot P_0} = \frac{4\alpha^2 P_0^2}{(1 - \alpha) \cdot P_0} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot P_0 = \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha)} \cdot \frac{P}{(1 + \alpha)}$$

$$\therefore K_P = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot P$$

Podemos, agora, isolar o grau de ionização.

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{K_P}{4P}$$

Utilizando as propriedades da proporção, podemos somar o numerador ao denominador de ambos os lados da equação.



$$+ \left(\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{K_P}{4P} \right) + \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + 1 - \alpha^2} = \frac{K_P}{K_P + 4P}$$
$$\alpha^2 = \frac{K_P}{K_P + 4P} \therefore \alpha = \sqrt{\frac{K_P}{K_P + 4P}}$$

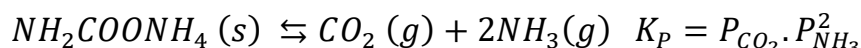
Gabarito: discursiva

28. (ITA-2008)

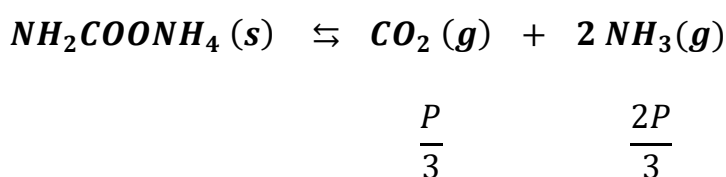
Carbamato de amônio sólido ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$) decompõe-se em amônia e dióxido de carbono, ambos gasosos. Considere que uma amostra de carbamato de amônio sólido esteja em equilíbrio químico com CO_2 (g) e NH_3 (g) na temperatura de 50°C , em recipiente fechado e volume constante. Assinale a opção CORRETA que apresenta a constante de equilíbrio em função da pressão total P , no interior do sistema.

Comentários

Primeiramente, vamos escrever a reação de decomposição do carbamato de amônio.



Levando em consideração que a produção de CO_2 (g) e NH_3 (g) deve seguir a proporção estequiométrica 1:2, temos que as suas pressões parciais são dadas por:



Sendo assim, utilizando essas expressões na constante de equilíbrio, temos:

$$K_P = \left(\frac{P}{3}\right) \cdot \left(\frac{2P}{3}\right)^2 = \frac{4P^3}{27}$$

Gabarito: $4P^3/27$

29. (IME-2015)



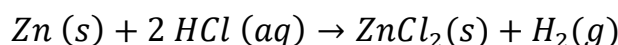
Tomou-se uma amostra de 130g de zinco metálico para reagir com uma solução aquosa diluída de ácido clorídrico em quantidade estequiométrica. Dessa reação, observou-se a formação de gás, que foi aquecido a 227 °C e transportado para um balão fechado de 50 L. Esse balão continha, inicialmente, iodo em fase gasoso a 227 °C e 3,28 atm. Após o equilíbrio, verificou-se que a constante de equilíbrio K_C a 227 °C é igual a 160. Considerando que a temperatura permaneceu constante durante o processo, determine a pressão final total no balão.

Dado: massa atômica: Zn = 65 u

Comentário: Esse método mostra como se procede em laboratório para descobrir muitos produtos secundários de reações químicas.

Comentários

A reação entre o zinco metálico e o ácido clorídrico produz gás hidrogênio. Trata-se de uma reação de deslocamento ou simples troca.



Precisamos calcular primeiramente o número de mols de hidrogênio produzidos por essa reação. Note que, devido à proporção estequiométrica.

$$\frac{n_{\text{Zn}}}{1} = \frac{n_{\text{H}_2}}{1} \therefore n_{\text{H}_2} = n_{\text{Zn}}$$

Da estequiometria, o número de mols de zinco pode ser calculado pela razão entre a massa presente na amostra e a massa molar do metal.

$$n_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} = \frac{130}{65} = 2 \text{ mol}$$

Portanto, podemos calcular o número de mols de hidrogênio obtidos.

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{Zn}} = 2 \text{ mol}$$

Esse hidrogênio foi recolhido para um balão de 50 litros, portanto, podemos calcular a sua pressão parcial inicial no balão.

$$P_{\text{H}_2} \cdot V = nRT \therefore P_{\text{H}_2} = \frac{nRT}{V} = \frac{2,0,082 \cdot (227 + 273)}{50} = \frac{2,0,082 \cdot 500}{50} = 1,64 \text{ atm}$$



Agora, vamos escrever a reação entre hidrogênio e iodo e sua respectiva tabela estequiométrica.

Início	1,64 atm	3,28 atm	0
Reage	x	x	$2x$
Equilíbrio	$1,64 - x$	$3,28 - x$	$2x$

É importante observar que essa reação acontece com manutenção do total de número de mols de gás, ou seja:

$$\Delta n_{\text{gás}} = 2 - 2 = 0$$

Sendo assim, a pressão não se altera com o decorrer da reação, permanecendo igual à pressão inicial.

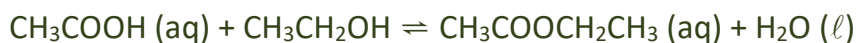
$$P = P_{\text{H}_2}^0 + P_{\text{I}_2}^0 = 1,64 + 3,28 = 4,92 \text{ atm}$$

Gabarito: 4,92 atm

30. (IME-2014)

1,0 mol de ácido acético é adicionado a uma solução de 1,0 mol de álcool etílico e 36 g de água. Aguarda-se que o meio formado atinja o equilíbrio à temperatura T_{eq} , quando se verifica que a sua composição contém 0,5 mol de éster e o restante de ácido acético, etanol e água. Calcule quantos mols de éster poderiam ser formados no equilíbrio, à mesma temperatura T_{eq} , se 2,0 mols de etanol puro fossem misturados a 1,0 mol de ácido acético num recipiente seco.

Comentário: Considere o seguinte equilíbrio:



Comentários

Trata-se de uma reação bastante interessante em que, além de produto, a água é também o solvente do meio reacional. De maneira geral, não consideramos as variações de volume do solvente nas reações químicas, porém, nesse caso, elas serão significativas.



O número de mols de água presentes em 36 g pode ser obtido a partir de sua massa molar.

$$M_{H_2O} = 2.1 + 1.16 = 2 + 16 = 18 \text{ g/mol}$$

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{36}{18} = 2 \text{ mol}$$

Considere a tabela estequiométrica corresponde a reação em estudo.

	ácido	+	álcool	⇌	éster	+	Água
Início	1,0 mol		1,0 mol		0		2 mol
Reage	0,5 mol		0,5 mol		0,5 mol		0,5 mol
Equilíbrio	0,5 mol		0,5 mol		0,5 mol		2,5 mol

Nessa questão, o IME foi bastante criativo em relação à constante de equilíbrio para a reação. Nesse caso, devemos incluir a concentração da água (H₂O) na expressão do K_C. A razão para isso é que, embora a água seja líquida, nessa situação, temos uma solução muito concentrada, de modo que os solutos também contribuem para o volume total da solução.

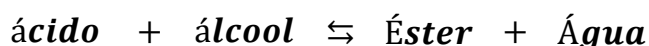
Nessa situação, a concentração da água que pode ser expressa como a razão massa por volume não pode ser relacionada diretamente à sua densidade, pois o volume total ocupado pela água não é igual somente ao volume da água.

$$K_C = \frac{[\text{éster}] \cdot [H_2O]}{[\text{ácido}] \cdot [\text{álcool}]} = \frac{\frac{n_{\text{éster}}}{V} \cdot \frac{n_{H_2O}}{V}}{\frac{n_{\text{ácido}}}{V} \cdot \frac{n_{\text{álcool}}}{V}} = \frac{n_{\text{éster}} \cdot n_{H_2O}}{n_{\text{ácido}} \cdot n_{\text{álcool}}}$$

Com base na Tabela Estequiométrica, vamos calcular o valor de K_C para essa reação:

$$K_C = \frac{0,5 \cdot 2,5}{0,5 \cdot 0,5} = 5$$

Agora, considere a tabela estequiométrica corresponde à segunda situação, em que foram misturados apenas o ácido e o álcool em um recipiente puro.



Início	1,0 mol	2,0 mol	0	0 mol
Reage	x	x	x	X
Equilíbrio	1 – x	2 – x	x	x

Note que, apesar de inicialmente não haver solvente no meio reacional, ele se formou durante a reação. Como a temperatura se manteve constante, a constante de equilíbrio também ficou inalterada.

$$K_C = \frac{n_{\text{éster}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{ácido}} \cdot n_{\text{álcool}}} = 5$$
$$\frac{x \cdot x}{(1 - x) \cdot (2 - x)} = 5$$

O volume pode ser calculado a partir da massa correspondente ao número de mols x. Para isso, basta lembrar que o volume em mL é numericamente igual à massa correspondente em grama.

$$x^2 = 5 \cdot (1 - x) \cdot (2 - x)$$

$$x^2 = 5 \cdot (2 - x - 2x + x^2)$$

$$x^2 = 5 \cdot (2 - 3x + x^2)$$

$$x^2 = 10 - 15x + 5x^2$$

$$\therefore 4x^2 - 15x + 10 = 0$$

Chegamos a uma equação do segundo grau. Tomemos o discriminante da equação.

$$\Delta = b^2 - 4ac = 15^2 - 4 \cdot 4 \cdot 10 = 225 - 160 = 65$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{15 \pm \sqrt{65}}{2 \cdot 4} \cong \frac{15 \pm 8,06}{8}$$

Devemos, agora, escolher qual o sinal apropriado. Note que, se escolhêssemos o sinal positivo, a raiz produziria um número de mols de éster superior à quantidade inicial dos reagentes ácido e álcool. Vejamos

$$x = \frac{15 + 8,06}{8} = \frac{23,06}{8} = 2,88 \text{ mol}$$

Nessa situação, os números de mols finais dos reagentes X e Y seriam negativos.



$$n_{\text{ácido}} = 1 - x = 1 - 2,88 = -1,88 \text{ mol} < 0$$

Como não é possível um número de mols de uma espécie química ser negativo, concluímos que essa solução não interessa. Por isso, devemos tomar a solução com o sinal negativo.

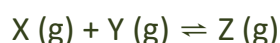
$$x = \frac{15 - 8,06}{8} = \frac{6,94}{8} = 0,8675 \text{ mol}$$

Portanto, foram produzidos 0,8675 mol de éster.

Gabarito: 0,8675 mol

31. (IME-2008)

A um reator isotérmico com capacidade de 100 L são adicionados 10 mols do gás X e 15 mols do gás Y, ocorrendo formação do gás Z segundo a reação elementar:



A tabela abaixo apresenta dados cinéticos da reação, onde ω representa a diferença entre as velocidades das reações direta e inversa. Determine a concentração máxima de Z que pode ser obtida.

Tempo (min)	X (mol)	$\omega(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
0	10	0,450
10	8	0,212

Comentários

Como a reação direta é elementar, temos que a sua lei de velocidade é dada por:

$$v_d = k_d[X][Y]$$

No instante inicial ($t = 0$), a velocidade inicial da reação inversa é nula, portanto, a

$$v_d = \omega = 0,450$$

$$\therefore v_d = k_d[X][Y] = 0,450$$

$$k_d \cdot \left(\frac{10}{100}\right) \cdot \left(\frac{15}{100}\right) = 0,45$$

$$\therefore k_d = 0,45 \cdot \frac{100}{10} \cdot \frac{100}{15} = 30$$



Em $t = 10$ min, houve consumo parcial dos reagentes. Vale lembrar que o que reage está sempre na proporção imposta pelos coeficientes estequiométricos. Portanto, reagiram 2 mols de X com 2 mols de Y para formar 2 mols de Z.

Início	10 mol	15 mol	0
Reage	2 mol	2 mol	2 mol
Equilíbrio	8 mol	13 mol	2 mol

Com isso, podemos calcular a velocidade da reação direta em $t = 10$.

$$v_d(10) = k_d \cdot [X] \cdot [Y] = 30 \cdot \frac{8}{100} \cdot \frac{13}{100} = 0,312$$

Dessa forma, podemos calcular a velocidade da reação inversa, uma vez que nos

$$\begin{aligned}\omega &= v_d(10) - v_i(10) \\ 0,212 &= 0,312 - v_i(10) \\ \therefore v_i(1) &= 0,312 - 0,212 = 0,100\end{aligned}$$

Podemos utilizar a lei de velocidade da reação inversa para calcular a sua constante de velocidade.

$$\begin{aligned}v_i &= k_i [Z] = 0,100 \\ 0,100 &= k_i \cdot \left(\frac{2}{100}\right) \therefore k_i = \frac{0,100 \cdot 100}{2} = 5\end{aligned}$$

A máxima quantidade produzida de Z será obtida no equilíbrio, ou seja, quando a velocidade da reação direta iguala a velocidade da reação inversa.

$$\begin{aligned}v_d &= k_d \cdot [X] \cdot [Y] = v_i = k_i \cdot [Z] \\ \therefore \frac{[Z]}{[X] \cdot [Y]} &= \frac{k_d}{k_i} = \frac{30}{5} = 6\end{aligned}$$

Para ajudar a calcular a quantidade de Z que será produzida até que o sistema entre no equilíbrio, devemos montar a Tabela Estequiométrica referente a essa reação.



Início	10 mol	15 mol	0
Reage	x mol	x mol	x mol
Equilíbrio	10 - x	15 - x	x

A expressão da constante de equilíbrio da reação é:

$$K_c = \frac{[Z]}{[X] \cdot [Y]} = 6$$
$$K_c = \frac{\left(\frac{x}{100}\right)}{\left(\frac{10-x}{100}\right) \cdot \left(\frac{15-x}{100}\right)} = 6$$
$$\frac{100 \cdot 100}{100} \frac{x}{(10-x) \cdot (15-x)} = 6$$
$$\frac{x}{(10-x) \cdot (15-x)} = \frac{6}{100} = \frac{3}{50}$$

É necessário aplicar o produto cruzado (meio pelos extremos) para chegar a uma equação do segundo grau que sabemos resolver.

$$50x = 3 \cdot (10 - x) \cdot (15 - x)$$
$$50x = 3 \cdot (x^2 - 25x + 150)$$
$$50x = 3x^2 - 75x + 450$$
$$3x^2 - 125x + 450 = 0$$

Tomemos o discriminante referente a essa equação.

$$\therefore \Delta = b^2 - 4ac = (125)^2 - 4 \cdot 3 \cdot 450 = 15625 - 5400 = 10225$$

Vamos utilizar a Equação de Bhaskara.

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{125 \pm \sqrt{10225}}{2 \cdot 3} \cong \frac{125 \pm 101}{6}$$

Observe que a raiz com sinal + não nos serve, pois produziria um número de mols negativo dos reagentes X e Y. Portanto, devemos escolher a raiz com sinal -.



$$x = \frac{125 - 101}{6} = \frac{24}{6} = 4$$

Portanto, a concentração final do produto Z (g) será:

$$[Z] = \frac{n_Z}{V} = \frac{4}{100} = 0,04 \text{ mol/L}$$

A título de esclarecimento, se tivéssemos escolhido a raiz com o sinal +.

$$x = \frac{125 + 101}{6} = \frac{226}{6} \cong 37,66 \text{ mol}$$

Teríamos, nesse caso:

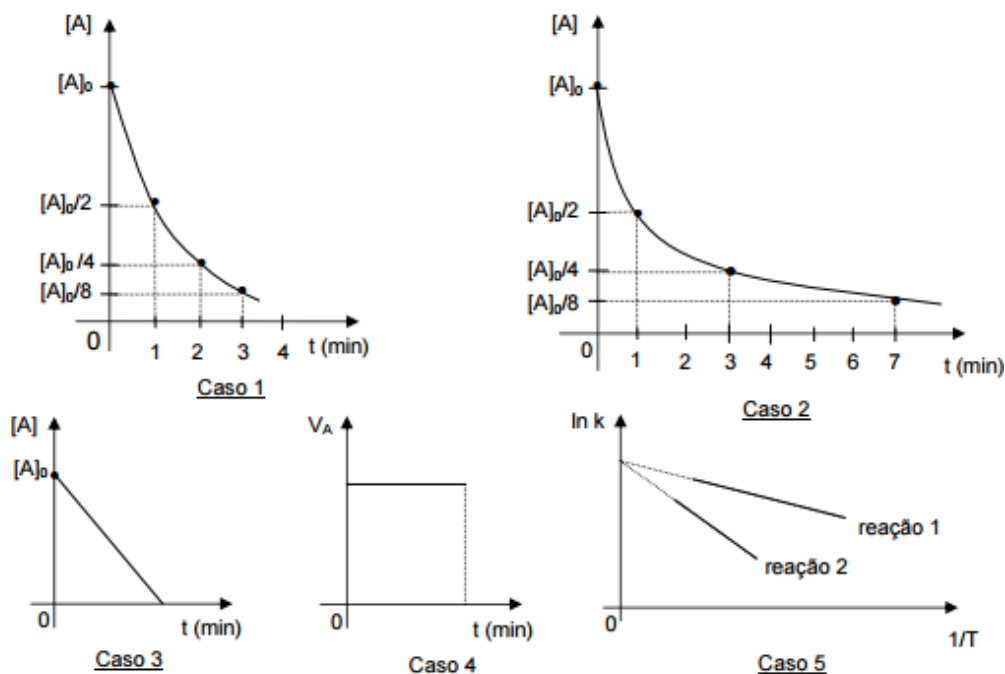
$$n_X = 10 - x = 10 - 37,66 = -17,66 < 0$$

Como não é possível existir uma quantidade negativa de uma espécie química, a solução encontrada não interessa.

Gabarito: 0,04 mol/L

32. (IME-2007)

Para a reação genérica $aA + bB \rightarrow cC$, analise os cinco casos abaixo.



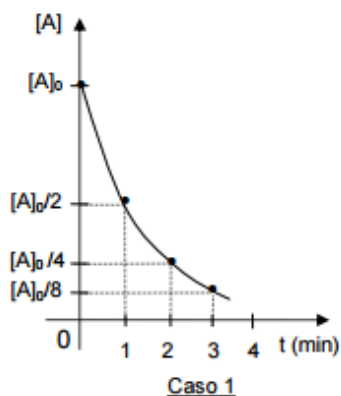
Considere que $[A]_0$ = concentração molar inicial de A; V_a = velocidade de reação; k_i = constante de velocidade no i -ésimo caso; E_a = energia de ativação; e T = temperatura absoluta.

A partir das informações contidas nos gráficos, escreva as leis de velocidades para os casos 1,2,3 e 4 e compare as energias de ativação das reações 1 e 2 no caso 5.

Comentários

Questão bastante completa, cobrando vários tipos de ordens de reação.

O gráfico relacionado ao caso 1 traz um decaimento exponencial, portanto, uma reação de primeira ordem, que é caracterizada por um tempo de meia-vida constante.



O tempo de meia-vida associado à reação é o tempo necessário para reduzir a concentração do reagente à metade da inicial.

$$t_{1/2} = 1$$

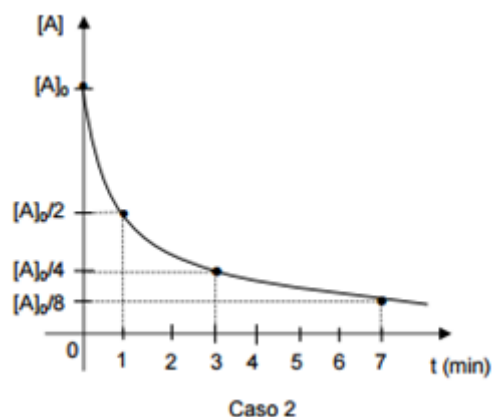
Utilizando a relação entre a constante de velocidade da reação e o seu tempo de meia-vida, temos:

$$\therefore k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{1} = 0,693$$

Agora, basta utilizar a lei de velocidade de primeira ordem, com o valor de constante calculado.

$$v = k[A] = 0,693 \cdot [A]$$

No caso 2, temos uma reação de segunda ordem ($v = k[A]^2$).



Utilizando a lei de velocidade integral para as reações de segunda ordem, temos:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$$

Tomando $t = 1$ min, temos:

$$\frac{1}{[A]_0/2} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot 1$$

$$\therefore \frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + k$$

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = k$$

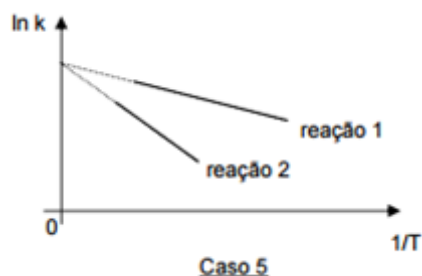
$$\therefore k = \frac{1}{[A]_0}$$

Sendo assim, podemos obter a lei de velocidade em função da concentração inicial do reagente.

$$v = k[A]^2 = \frac{1}{[A]_0} \cdot [A]^2$$

No terceiro caso, a concentração do reagente decresce linearmente com o tempo, possuindo velocidade constante. Da mesma forma, o quarto caso apresenta velocidade constante. Portanto, ambos os casos são reações de ordem zero.

No caso 5, devemos nos lembrar que, quanto maior a energia de ativação, maior é a variação da constante de velocidade em função da temperatura.



Portanto, a reação 2 possui maior energia de ativação.

Gabarito: Caso 1 – 1º Ordem; Caso 2 – 2º Ordem; Casos 3 e 4 – Ordem Zero; Caso 5 – $E_2 > E_1$

33. (IME-2007)

Um vaso fechado de volume V contém inicialmente dois moles do gás A. Após um determinado tempo, observa-se o equilíbrio químico:



Cuja constante de equilíbrio é $K_P = P_B^2/P_A$ (onde P_A e P_B representam as pressões parciais dos componentes A e B). No equilíbrio, o número de moles de A é n_1 .

Em seguida, aumenta-se a pressão do vaso admitindo-se dois moles de um gás inerte I. Após novo equilíbrio, o número de moles de A é n_2 . Quanto vale n_2/n_1 se, durante todo o processo, a temperatura fica constante e igual a T (em K)?

Comentários

A adição de um gás inerte em nada afeta o equilíbrio químico estabelecido. Portanto, $n_2 = n_1$.

Logo, a razão pedida $n_2/n_1 = 1$.

Gabarito: 1

34. (IME-2007)

Dois experimentos foram realizados a volume constante e à temperatura T . No primeiro, destinado a estudar a formação do gás fosgênio, as pressões parciais encontradas no equilíbrio foram 0,130 atm para o cloro, 0,120 atm para o monóxido de carbono e 0,312 atm para o fosgênio. No segundo, estudou-se a dissociação de n moles de fosgênio de acordo com a reação:





Sendo a pressão total P , no equilíbrio, igual a 1 atm. Calcule o grau de dissociação α do fosgênio após o equilíbrio ser alcançado.

Comentários

Primeiramente, vamos escrever a constante de equilíbrio para a reação em estudo.

$$\text{COCl}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g) \therefore K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}}$$

Na primeira situação, temos:

$$K_p = \frac{0,130 \cdot 0,120}{0,312} = \frac{0,0156}{0,312} = 0,05$$

Na segunda situação, vamos considerar que a amostra de n mols de fosgênio exerça uma pressão inicial P_0 .

	$\text{COCl}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g)$		
Início	P_0	0	0
Reage	αP_0	αn	αn
Equilíbrio	$(1 - \alpha)P_0$	αP_0	αP_0

Podemos calcular a pressão P_0 em função da pressão final no equilíbrio.

$$P = P_{\text{COCl}_2} + P_{\text{CO}} + P_{\text{Cl}_2} = (1 - \alpha)P_0 + \alpha P_0 + \alpha P_0 = (1 + \alpha)P_0$$

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

Agora, basta substituir na expressão de K_p .

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} = \frac{\alpha P_0 \cdot \alpha P_0}{(1 - \alpha)P_0} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot P_0 = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot (1 + \alpha)} P = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} P$$

Podemos isolar o grau de ionização.

$$\frac{K_p}{P} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$



Basta utilizar as propriedades da Razão e Proporção e somar o numerador ao denominador.

$$\frac{K_p}{K_p + P} = \frac{\alpha^2}{1}$$
$$\therefore \alpha^2 = \frac{0,05}{0,05 + 1} = \frac{0,05}{1,05} = \frac{1}{21}$$
$$\therefore \alpha = \frac{1}{\sqrt{21}} = \frac{1}{4,58} \cong 0,22$$

Gabarito: 0,22

35. (OBQ – 2019 – Fase III – Modalidade A)

Em um recipiente de 1,0 L foram colocados 4,0 mol de H_2 e 4,0 mol de Cl_2 , ambos gasosos. Em seguida, o recipiente foi aquecido a uma temperatura T , e logo se estabeleceu o equilíbrio químico $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2 HCl(g)$, com uma constante de equilíbrio de 0,25. A partir destas informações, responda o que se pede:

- Determine as concentrações de todas as espécies químicas no equilíbrio;
- Calcule o valor de K_c da equação inversa;
- Calcule o valor de K_p da equação direta;
- Mantendo a temperatura constante, descreva o que se observa no valor do K_c , com o aumento da concentração de $Cl_2(g)$;
- Após o equilíbrio ser alcançado, foram inseridos 0,75 mol de gás hidrogênio no sistema. De acordo com o Princípio de Le Chatelier, o que deve ocorrer com o sistema?

Comentários:

- Vamos escrever a tabela de equilíbrio para a reação, indicando as quantidades em mol que reagem:

	$H_2(g)$	$Cl_2(g)$	$2HCl(g)$
<i>Início</i>	4	4	0
<i>Reage</i>	x	x	$2x$



Forma	$4 - x$	$4 - x$	$2x$
-------	---------	---------	------

Como o volume do recipiente é de 1,0 L, todas as concentrações molares dos reagentes e produtos são iguais aos seus números de moles. Para uma substância X, por exemplo:

$$[X] = \frac{n_X}{V} = \frac{n_X}{1} = n_X$$

Logo, temos:

$$[H_2] = [Cl_2] = 4 - x \text{ e } [HCl] = 2x$$

Pela expressão do K_c , temos:

$$K_c = \frac{[HCl]^2}{[H_2][Cl_2]} = \frac{(2x)^2}{(4-x)^2} = 0,25$$

$$\frac{2x}{4-x} = 0,5$$

$$x = 0,8$$

Logo,

$$[H_2] = [Cl_2] = 4 - 0,8 = 3,2 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ e } [HCl] = 2 \cdot 0,8 = 1,6 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

- b) Dos conhecimentos de equilíbrio químico, sabe-se que a constante de uma reação inversa é igual ao inverso da constante da reação direta:

$$K_{inversa} = \frac{1}{K_{direta}} = \frac{1}{0,25} = 4$$

Vamos calcular o K_p da mistura, inicialmente calculando as pressões parciais de cada um dos gases da mistura.

Seja x_G a fração molar de um gás G numa mistura de gases, sua pressão parcial no recipiente é dada por:

$$P_G = x_G \cdot P_{total}$$

O número total de moles no recipiente do enunciado é:



$$n_{total} = 2 \cdot (3,2) + 1,6 = 8 \text{ moles}$$

Assim, temos as pressões parciais de todos os componentes da mistura:

$$P_{H_2} = x_{H_2} \cdot P_{total} = P_{Cl_2} = x_{Cl_2} \cdot P_{total} = \frac{3,2}{8} P_{total} = 0,4 \cdot P_{total}$$

$$P_{HCl} = x_{HCl} \cdot P_{total} = \frac{1,6}{8} P_{total} = 0,2 \cdot P_{total}$$

Para a expressão do K_p , temos então:

$$K_p = \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2} \cdot P_{Cl_2}} = \frac{0,2^2 \cdot P_{total}^2}{0,4^2 \cdot P_{total}^2} = \left(\frac{0,2}{0,4}\right)^2 = 0,25$$

A constante de equilíbrio depende apenas da temperatura no recipiente. Como a temperatura não muda, o K_c permanece constante. O acréscimo de Cl_2 irá provocar o deslocamento do equilíbrio para a direita.

Segundo o princípio de Le Chatelier, o acréscimo de um dos reagentes ao sistema deve deslocar o equilíbrio para a direita, de modo que as concentrações molares se ajustem para que o equilíbrio se mantenha.

Gabarito: discursiva

36. (OBQ – 2012 – III Fase – Mod. A – discursiva)

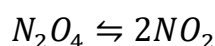
A decomposição do N_2O_4 é dada pela seguinte reação:



Coloca-se n mols de N_2O_4 em um recipiente de pressão p e temperatura T e espera-se o equilíbrio ser atingido. Sabendo que o grau de decomposição α , a constante de equilíbrio K_c pode ser expressa como:

Comentários:

Temos a seguinte reação e suas respectivos números de mol:



<i>Início</i>	<i>n</i>	<i>0</i>
---------------	----------	----------



Reação	αn	$2\alpha n$
Equilíbrio	$n - \alpha n$	$2\alpha n$

O número total de mols é igual a: $n_{total} = n - \alpha n + 2\alpha n = n(1 + \alpha)$

Para calcular o K_c , acharemos primeiro o K_p . Para isso, precisamos das pressões parciais de cada gás no equilíbrio do sistema. Sendo assim, temos:

$$p_{NO_2} = X_{NO_2} \cdot p$$

$$p_{NO_2} = \frac{2\alpha n}{(1 + \alpha)n} \cdot p = \frac{2\alpha p}{1 + \alpha}$$

$$p_{N_2O_4} = X_{N_2O_4} \cdot p$$

$$p_{N_2O_4} = \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} \cdot p = \frac{(1 - \alpha)p}{(1 + \alpha)}$$

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}} \Rightarrow K_p = \frac{4\alpha^2 p}{(1 + \alpha)(1 - \alpha)}$$

A fórmula do K_c é dada pela seguinte expressão: $K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}$, em que, Δn é a variação dos coeficientes estequiométricos da reação, logo, $\Delta n = 1$. Sendo assim, vem:

$$K_c = \frac{K_p}{RT}$$

$$K_c = \frac{4\alpha^2 p}{RT(1 + \alpha)(1 - \alpha)} \Rightarrow K_c = \frac{4\alpha^2 p}{RT(1 - \alpha^2)}$$

Gabarito: $K_c = 4\alpha^2 P / [RT(1 - \alpha^2)]$

37. (OBQ – 2010 – III Fase – Mod.A)

Em um recipiente fechado, tem-se o seguinte equilíbrio:



A concentração de $NO_2(g)$, no equilíbrio, aumentará se:

- A temperatura do recipiente for aumentada
- O volume do recipiente for diminuído
- Se a pressão do sistema for aumentada



- d) Se um gás inerte for adicionado
- e) A temperatura do recipiente for diminuída.

Comentários:

Analisando letra por letra, temos:

- a) **Correta.** O aumento da temperatura desloca o equilíbrio na direção da reação endotérmica, ou seja, formação de NO_2 , aumentando a concentração desta espécie.
- b) **Errada.** Se o volume do recipiente for diminuído, a pressão aumentará e haverá o deslocamento do equilíbrio para o sentido em que há menos quantidade de volume, ou seja, o sentido do N_2O_4 .
- c) **Errada.** Ocorrerá o que já foi explicado na letra b.
- d) **Errada.** A adição de um gás inerte na reação não altera o seu equilíbrio, muito menos a quantidade do produto formado, já que esse gás não reage com as espécies da reação.
- e) **Errada.** Como já explicamos na letra a, a redução da temperatura deslocaria o equilíbrio para o lado contrário do desejado, formando uma quantidade maior de N_2O_4 .

Gabarito: A

38.

39. (USNCO – 2019 – Part I)

Considere a dissociação do pentacloreto de fósforo em cloro e tricloreto de fósforo, cujo $K_P = 0,015$ a 450 K.



Um recipiente fechado a 450 K inicialmente contém apenas $\text{PCl}_5 (\text{g})$ e $\text{PCl}_3 (\text{g})$, cada um com uma pressão parcial de 2,7 bar. Depois que o sistema alcança o equilíbrio, qual é a pressão parcial de $\text{Cl}_2(\text{g})$?

- a) 0,015 bar
- b) 0,12 bar
- c) 0,20 bar
- d) 2,7 bar

Comentários:

Façamos a tabela de equilíbrio para a reação:



Etapa da reação	P_{PCl_5}	P_{PCl_3}	P_{Cl_2}
Início	2,7	2,7	0
Reage	-x	+x	+x
Fim	2,7 - x	2,7 + x	x

$$K_p = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$$

$$K_p = \frac{(2,7 + x) \cdot x}{2,7 - x} = \frac{15}{1000}$$

$$200x^2 + 543x - 8,1 = 0$$

Resolvendo a equação do segundo grau, temos:

$$\Delta = 543^2 - 4 \cdot 200 \cdot (-8,1) = 301,329$$

$$x = \frac{-543 + \sqrt{301,329}}{2 \cdot 200} = 0,015$$

Logo, $P_{Cl_2} = 0,015 \text{ bar}$.

Gabarito: A



7. Considerações Finais

Chegamos ao final de mais uma aula, em que tratamos o importante assunto de Equilíbrio Químico. Apesar de curto, há muitos detalhes que podem ser explorados em questões de prova.

É importante salientar também que é um assunto que pode gerar questões bastante complicadas em termos de contas. Portanto, é importante estar atento.

Não hesite em me contactar para tirar suas dúvidas, porque você está se preparando para um certame em que a matéria é cobrada em um nível muito grande de detalhes.

