

Equilíbrio Químico

Gabriel Braun



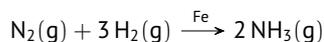
3F.1 O equilíbrio químico	1
3F.1a A reversibilidade das reações	1
3F.1b O equilíbrio e a lei da ação das massas	1
3F.1c A descrição termodinâmica do equilíbrio	3
3F.1d As formas alternativas da constante de equilíbrio	4
3F.2 Os cálculos de equilíbrio	6
3F.2a O progresso da reação	6
3F.2b A direção da reação	6
3F.2c Os cálculos com as constantes de equilíbrio	7
3F.3 A resposta dos equilíbrios às mudanças das condições	8
3F.3a A adição e remoção de reagentes	8
3F.3b A compressão de uma mistura de reação	10
3F.3c O equilíbrio e a temperatura	11

3F.1 O equilíbrio químico

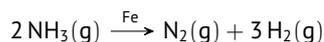
Como os equilíbrios físicos, todos os equilíbrios químicos são dinâmicos. Dizer que o equilíbrio químico é *dinâmico* significa dizer que, quando uma reação atingiu o equilíbrio, as reações direta e inversa continuam a ocorrer, mas os reagentes e os produtos estão sendo consumidos e recuperados com a mesma velocidade. O resultado é que a composição da mistura de reação permanece constante. Do ponto de vista termodinâmico, no equilíbrio não existe a tendência de formar mais reagentes ou mais produtos.

3F.1a A reversibilidade das reações

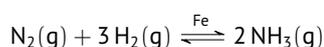
Algumas reações, como a reação explosiva entre o hidrogênio e o oxigênio, parecem se completar, mas outras aparentemente param em um estágio inicial. Por exemplo, considere a reação que ocorre quando nitrogênio e hidrogênio são aquecidos sob pressão na presença de uma pequena quantidade de ferro:



No início, a reação produz amônia rapidamente, mas depois parece parar (Fig. 3F.1). Como o gráfico mostra, mesmo que você espere um longo tempo, não mais ocorrerá formação de produto. O que realmente acontece quando a formação da amônia parece parar é que a velocidade da reação inversa,



aumenta à medida que mais amônia se forma. A reação atinge o equilíbrio quando a amônia se decompõe na mesma velocidade em que é formada. O estado de equilíbrio dinâmico é expresso, como na discussão sobre equilíbrios físicos, substituindo a seta da equação pelos *arpões* que indicam o equilíbrio:



Os equilíbrios dinâmicos são equilíbrios ativos, no sentido de reagirem a mudanças de temperatura e pressão e à adição ou remoção de uma quantidade de reagente, por menor que seja.

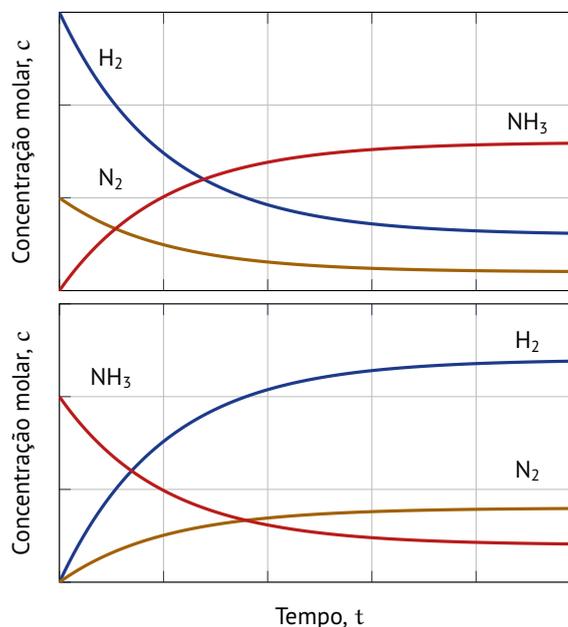


FIG. 3F.1 (a) Na síntese da amônia, as concentrações de N_2 e de H_2 decrescem e a de NH_3 aumenta com o tempo, até que finalmente elas atingem valores correspondentes a uma mistura na qual os três estão presentes e não ocorrem outras mudanças aparentes. (b) Se o experimento for repetido com NH_3 pura, ela se decompõe até atingir a composição de uma mistura de N_2 , H_2 e NH_3 . (Os dois gráficos correspondem a experimentos feitos em duas temperaturas diferentes; logo, eles correspondem a duas composições diferentes no equilíbrio.)

PONTO PARA PENSAR

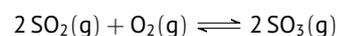
Você pode pensar em um experimento que mostre que um equilíbrio químico é dinâmico? Pense em usar isótopos radioativos.

Uma reação que não está ocorrendo (como a mistura de hidrogênio e oxigênio na temperatura e pressão normais) tem uma composição que não responde a pequenas mudanças das condições e, portanto, não está em equilíbrio.

As reações químicas atingem um estado de equilíbrio dinâmico no qual a velocidade das reações direta e inversa é a mesma e não há mudança de composição.

3F.1b O equilíbrio e a lei da ação das massas

Em 1864, os noruegueses Cato Guldberg e Peter Waage descobriram a relação matemática que sumaria a composição de uma mistura de reação em equilíbrio. Como um exemplo do trabalho deles, considere a reação entre SO_2 e O_2 :



Diversas misturas dos três gases com composições iniciais diferentes foram preparadas e atingiram o equilíbrio em 1000 K.

A composição das misturas no equilíbrio e a pressão total, P , foram determinadas. Guldberg e Waage notaram uma relação extraordinária. Eles descobriram que o valor da quantidade:

$$K = \frac{\left(\frac{P_{\text{SO}_3}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{P^\circ}\right)^2 \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}\right)}$$

era a mesma em todos os experimentos, independentemente das composições iniciais. Aqui, P_X é a pressão parcial do gás X no equilíbrio e $P^\circ = 1 \text{ bar}$ é a pressão padrão.

ATENÇÃO

Observe que K **não tem unidades**, porque as unidades de P_X são canceladas pelas unidades de P° em todos os termos.

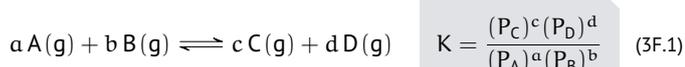
Deste ponto em diante, essa expressão será escrita de forma mais simples, como:

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

em que P_X é tomado como o valor numérico da pressão parcial de X em bar. Guldberg e Waage obtiveram o mesmo valor de K no equilíbrio para todas as composições iniciais da mistura de reação. Esse importante resultado mostra que K é característico da composição da mistura de reação no equilíbrio, em uma dada temperatura. K é a **constante de equilíbrio da reação**.

Os equilíbrios em fase gasosa

A **lei de ação das massas** resume esse resultado. Para uma reação entre gases ideais, a constante K é característica da reação em uma dada temperatura:

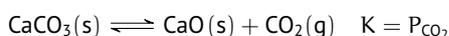


em que P_X representa os valores numéricos das pressões parciais (em bar) no equilíbrio. Observe que:

- Os produtos aparecem no numerador e os reagentes, no denominador.
- Cada valor de pressão parcial é elevado a uma potência igual ao coeficiente estequiométrico da equação química.

Os equilíbrios com líquidos e sólidos

Os equilíbrios químicos em que todos os reagentes e produtos estão na mesma fase são chamados de **equilíbrios homogêneos**. Os equilíbrios em sistemas com mais de uma fase são chamados de **equilíbrios heterogêneos**. Um exemplo é a reação de decomposição do carbonato de cálcio:



Esse equilíbrio é heterogêneo, já que existe uma fase gás e uma fase sólida. Ainda que $\text{CaCO}_3(\text{s})$ e $\text{CaO}(\text{s})$ participem do equilíbrio eles não aparecem na expressão da constante de equilíbrio.

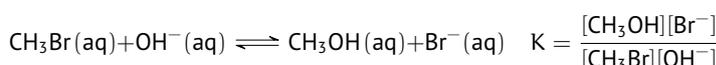
- Os líquidos puros ou os sólidos não devem aparecer em K .

TAB. 3F.1 Atividades químicas

Substância	Atividade	Simplificado
gás ideal	$a_X = P_X/P^\circ$	$a_X = P_X$
soluto diluído	$a_X = [X]/c^\circ$	$a_X = [X]$
solvente	$a_X = 1$	$a_X = 1$
sólido ou líquido	$a_X = 1$	$a_X = 1$

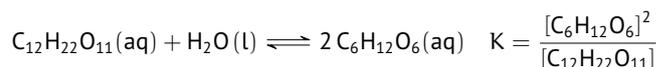
Os equilíbrios em solução

Uma medida diferente de concentração é usada para escrever as expressões das constantes de equilíbrio de reações que envolvem espécies em solução. Assim, para uma substância X que forma uma solução ideal, a pressão parcial na expressão de K é substituída pela molaridade $[X]$ relativa à molaridade-padrão $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$.



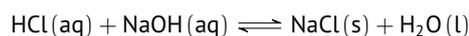
Embora K devesse ser escrito em termos da razão sem dimensões $[X]/c^\circ$, é comum escrever K em termos somente de $[X]$ e interpretar cada $[X]$ como a concentração sem as unidades mol L^{-1} .

Algumas reações em solução envolvem o solvente como reagente ou produto. Quando a solução é muito diluída, a variação de concentração do solvente em virtude da reação é insignificante:

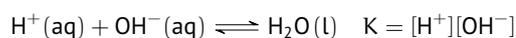


- O solvente é tratado como um líquido puro e ignorado ao escrever K .

Um último ponto a considerar é que, quando uma reação envolve compostos iônicos completamente dissociados em solução. As concentrações dos íons espectadores se cancelam e não aparecem na expressão do equilíbrio. Por exemplo, para a reação:



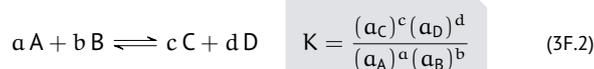
A constante de equilíbrio deve ser escrita para a reação iônica simplificada como:



- A constante de equilíbrio deve ser escrita para a equação iônica simplificada, usando a atividade de cada tipo de íon.

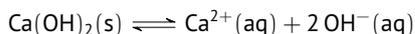
A atividade química

Essas regras empíricas podem ser resumidas pela introdução do conceito de **atividade**, a_X , de uma substância X (Tab. 3F.1). O uso de atividades facilita escrever uma expressão geral para a constante de equilíbrio de qualquer reação. Para uma reação generalizada, sem identificar as fases:



Note que todas as atividades são números puros e, portanto, não têm unidades. Quando usamos a forma simplificada da constante de equilíbrio, a atividade é o valor numérico da pressão em bars ou o valor numérico da concentração molar em mols por litro. Como as atividades são adimensionais, K também é.

As constantes de equilíbrio das reações heterogêneas também são dadas pela expressão geral da Eq. 3F.2. Porém, lembre que a atividade dos sólidos ou dos líquidos puros é 1. Por exemplo, para a reação:



A constante de equilíbrio é:

$$K = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} (a_{\text{OH}^{-}})^2}{\underbrace{a_{\text{CaO}(\text{OH})_2}}_{1 \text{ para um sólido puro}}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2$$

É importante observar que o hidróxido de cálcio tem de estar presente para que o equilíbrio se estabeleça, mas ele não aparece na expressão da constante de equilíbrio.

EX. 3F.1 Expressão da constante de equilíbrio

Escreva a expressão da constante de equilíbrio das reações:

- $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$
- $\text{Ni}(\text{s}) + 4 \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$
- $\text{NaF}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HF}(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq})$
- $\text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

Etapa 1. (a) Escreva a constante de equilíbrio em fase gasosa.

$$K = \frac{(a_{\text{NH}_3})^2}{a_{\text{N}_2} (a_{\text{H}_2})^3} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} (P_{\text{H}_2})^3}$$

Etapa 2. (b) Escreva a constante de equilíbrio heterogêneo.

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

Etapa 3. (c) Escreva a constante de equilíbrio para a reação iônica simplificada.

$$K = \frac{a_{\text{HF}} a_{\text{OH}^{-}}}{a_{\text{F}^{-}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^{-}]}{[\text{F}^{-}]}$$

Etapa 4. (d) Escreva a constante de equilíbrio heterogêneo para a reação iônica simplificada.

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

Cada reação tem sua constante de equilíbrio característica, com um valor que só pode ser alterado pela variação da temperatura. O resultado empírico extraordinário, que será explicado nas próximas duas seções, é que, *independentemente da composição inicial de uma mistura de reação, a composição tende a se ajustar até que as atividades levem ao valor característico de K daquela reação, naquela temperatura.*

A composição de uma mistura de reação no equilíbrio é descrita pela constante de equilíbrio.

3F.1c A descrição termodinâmica do equilíbrio

A explicação termodinâmica da forma das constantes de equilíbrio é uma aplicação muito importante da termodinâmica. A explicação é baseada na energia livre de Gibbs e no critério de equilíbrio, que diz que, com temperatura e pressão constantes, $\Delta G = 0$ (Fig. 3F.2).

O valor de ΔG_r em um determinado ponto da reação é a diferença entre a energia livre de Gibbs molar dos produtos e dos reagentes nas pressões parciais ou concentrações que eles têm naquele ponto:

$$\Delta G_r = \sum_{\text{produtos}} n_r G_m - \sum_{\text{reagentes}} n_r G_m \quad (3F.3)$$

As energias livres de Gibbs molares G_m dos reagentes e produtos mudam durante o curso da reação porque, quando somente os reagentes estão presentes, cada molécula é cercada por moléculas de reagentes, mas, quando os produtos se formam, o ambiente de cada molécula também é alterado. Como todos os valores de G_m mudam, ΔG_r varia com o andamento da reação.

Vimos no Tópico 2D que a energia livre de Gibbs molar de um gás ideal, X, está relacionada à pressão parcial, P_X , por:

$$G_{m,X} = G_{m,X}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P_X}{P^{\circ}} \right) \quad (3F.4)$$

Argumentos termodinâmicos (que não serão reproduzidos aqui) mostram que uma expressão semelhante se aplica a solutos e substâncias puras. Em cada caso, podemos escrever a energia livre de Gibbs molar de uma substância X em função de sua atividade como:

$$G_{m,X} = G_{m,X}^{\circ} + RT \ln a_X \quad (3F.5)$$

A energia livre de Gibbs da reação varia com as atividades (pressões parciais de gases ou molaridades de solutos) dos reagentes e produtos. O valor de ΔG_r em qualquer ponto da reação pode ser expresso a partir da composição da mistura de reação naquele ponto.

DEM. 3F.1 Relação entre energia livre de reação e composição

Para encontrar a expressão de ΔG_r° da reação



Insira a Eq. 3F.3 para cada substância na Eq. 3F.5:

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \left\{ \overbrace{c G_{m,C} + d G_{m,D}}^{\text{produtos}} \right\} - \left\{ \overbrace{a G_{m,A} + b G_{m,B}}^{\text{reagentes}} \right\} \\ &= \left\{ c [G_{m,C}^{\circ} + RT \ln a_C] + d [G_{m,D}^{\circ} + RT \ln a_D] \right\} \\ &\quad + \left\{ a [G_{m,A}^{\circ} + RT \ln a_A] - b [G_{m,B}^{\circ} + RT \ln a_B] \right\} \end{aligned}$$

A combinação dos termos de energia livre leva à energia livre de Gibbs padrão da reação, ΔG_r° :

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \left\{ \overbrace{c G_{m,C}^{\circ} + d G_{m,D}^{\circ} - a G_{m,A}^{\circ} - b G_{m,B}^{\circ}}^{\Delta G_r^{\circ}} \right\} \\ &\quad + RT \{ (c \ln a_C + d \ln a_D) - (a \ln a_A + b \ln a_B) \} \end{aligned}$$

Logo, arrumando os quatro termos logarítmicos:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^{\circ} + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

A expressão demonstrada acima pode ser escrita em função do **quociente de reação**, Q

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \quad \text{em que} \quad Q = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad (3F.6)$$

A expressão de Q tem a mesma forma da expressão de K , mas as atividades referem-se a *qualquer* estágio da reação.

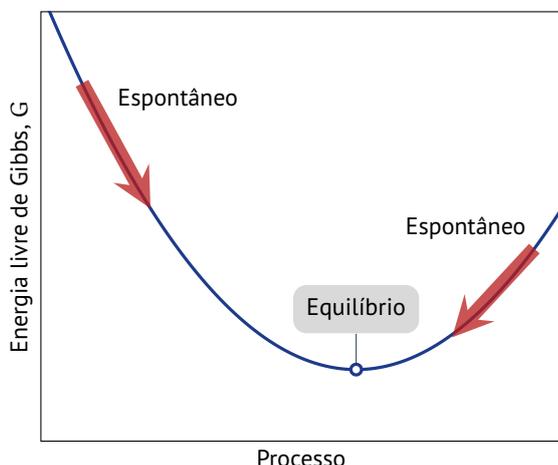


FIG. 3F.2 Variação da energia livre de Gibbs de uma mistura de reação com a composição. A mistura de reação tem a tendência espontânea de mudar na direção da menor energia livre de Gibbs.

No equilíbrio, as atividades de todas as substâncias que participam da reação estão em seu valor de equilíbrio. Neste ponto, a expressão de Q (em que as atividades estão em seu valor de equilíbrio) torna-se igual à constante de equilíbrio, K , da reação. No equilíbrio, $Q = K$. A forma de K é uma consequência direta da Eq. 3F.5, que mostra como a energia livre de Gibbs de uma substância depende de sua composição e é simplesmente o valor de Q quando todas as espécies estão em seus valores de equilíbrio.

Segue, da Eq. 3F.6, que, no equilíbrio, $\Delta G_r = 0$, logo:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K \quad (3F.7)$$

Essa equação fundamentalmente importante liga as quantidades termodinâmicas e a composição de um sistema em equilíbrio.

O QUE ESTA EQUAÇÃO REVELA?

- Se ΔG_r° é negativo, $\ln K$ deve ser positivo e, portanto, $K > 1$. Os produtos são favorecidos no equilíbrio.
- Se ΔG_r° é positivo, $\ln K$ deve ser negativo e, portanto, $K < 1$. Os reagentes são favorecidos no equilíbrio.

Agora você tem os elementos necessários para perceber por que algumas reações têm constantes de equilíbrio muito altas e, outras, muito baixas:

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

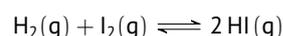
- Uma reação endotérmica provavelmente terá $K < 1$ e não formará uma grande quantidade de produto. Somente se ΔS_r° for grande e positivo, de forma que o fator seja grande, podemos esperar $K > 1$ para uma reação endotérmica.
- Inversamente, se uma reação é fortemente exotérmica, ΔH_r° é grande e negativo. Portanto, você pode esperar que $K > 1$ e que os produtos sejam favorecidos.

ATENÇÃO

Um catalisador dá um percurso de energia reduzida entre reagentes e produtos. Como a adição do catalisador não altera o ΔG_r° , a constante de equilíbrio permanece inalterada.

EX. 3F.2 Cálculo de K a partir da energia livre de Gibbs padrão de reação

Em 25 °C, a reação



tem energia livre de Gibbs padrão $\Delta G_r^\circ = +3,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Calcule a constante de equilíbrio da reação.

Etapa 1. Calcule a constante de equilíbrio.

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

$$\ln K = -\frac{3,4 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{(8,3 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}) \times (298 \text{ K})} = -1,4$$

Logo,

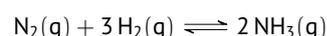
$$K = e^{-1,4} = 0,25$$

Como esperado, a constante de equilíbrio é inferior a 1.

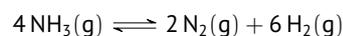
A quociente de reação, Q , tem a mesma forma de K , a constante de equilíbrio, exceto que Q usa as atividades obtidas em um ponto arbitrário da reação. A constante de equilíbrio está relacionada com a energia livre de Gibbs padrão de reação por $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$.

3F.1d As formas alternativas da constante de equilíbrio

O equilíbrio dinâmico atingido na síntese da amônia pode ser expresso de diversas maneiras:



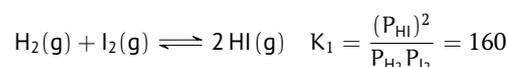
ou



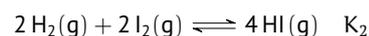
Cada versão gera um valor diferente de K . Talvez exista uma boa razão para escolher uma versão e não a outra e, então, é necessário converter um valor tabulado para uma versão em um valor para a versão necessária.

Os múltiplos da equação química

As potências a que são elevadas as atividades na expressão das constantes de equilíbrio devem ser iguais aos coeficientes estequiométricos da equação química, normalmente escritos com os menores coeficientes estequiométricos inteiros. Portanto, se os coeficientes estequiométricos de uma equação química forem multiplicados por um fator, então a constante de equilíbrio deve refletir essa mudança. Por exemplo, em 500 K,



Suponha que a equação original da reação seja multiplicada por dois:

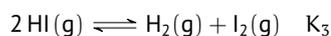


Nesse caso, a expressão da constante de equilíbrio torna-se:

$$K_2 = \frac{(P_{\text{HI}})^4}{(P_{\text{H}_2})^2(P_{\text{I}_2})^2} = K_1^2 = 160^2$$

- Se uma equação química é multiplicada por um fator N, K é elevado à N-ésima potência.

A equação original da reação pode ser invertida:



Essa equação ainda descreve o mesmo equilíbrio, mas escrevemos sua constante de equilíbrio como:

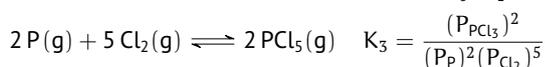
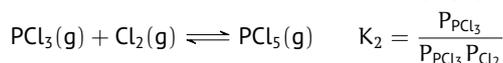
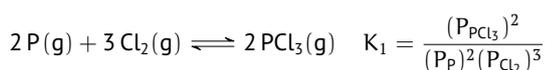
$$K_3 = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}{(P_{\text{HI}})^2} = \frac{1}{K_1} = \frac{1}{160}$$

- A constante de um equilíbrio para uma direção é o inverso da constante do equilíbrio da equação escrita na direção oposta.

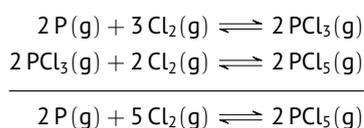
Como esses exemplos mostram, é importante especificar a equação química a que a constante de equilíbrio se refere.

As equações compostas

Em alguns casos, uma equação química pode ser expressa como a soma de duas ou mais equações químicas. Por exemplo, considere as três reações em fase gás:



A terceira reação é a soma das duas primeiras reações (a segunda foi multiplicada pelo fator 2):



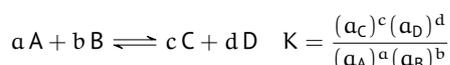
e a constante de equilíbrio, K_3 , da reação global pode ser escrita como o produto das constantes de equilíbrio das duas reações que, somadas, dão a reação global.

$$K_3 = \frac{(P_{\text{PCl}_5})^2}{(P_{\text{P}})^2(P_{\text{Cl}_2})^5} = \frac{\overbrace{(P_{\text{PCl}_3})^2}^{K_1}}{(P_{\text{P}})^2(P_{\text{Cl}_2})^3} \times \frac{\overbrace{(P_{\text{PCl}_5})^2}^{K_2}}{(P_{\text{P}})^2(P_{\text{Cl}_2})^2} = K_1 K_2^2$$

- A constante de equilíbrio para uma reação total é o produto das constantes de equilíbrio das reações parciais.

As concentrações molares dos gases

A constante de equilíbrio é definida em termos das atividades, e estas são interpretadas em termos das pressões parciais dos gases ou das concentrações molares dos solutos.



Os gases sempre aparecem em K como os valores numéricos de suas pressões parciais em bar, e os solutos em uma fase condensada sempre aparecem como os valores numéricos de suas concentrações molares em litros.

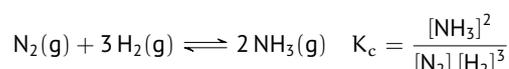
NOTA DE BOA PRÁTICA

Em alguns casos, você encontrará uma constante de equilíbrio escrita como K_p para lembrá-lo de que ela está expressa em termos de pressões parciais. O subscrito P, entretanto, é desnecessário porque, por definição, as constantes de equilíbrio de reações em fase gás são expressas em termos de pressões parciais.

No entanto, muitas vezes os equilíbrios em fase gasosa precisam ser discutidos em termos de concentrações molares, não pressões parciais, especialmente em áreas da química como a cinética e a química atmosférica. Portanto, a constante de equilíbrio K_c é expressa como:

$$K_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (3\text{F.8})$$

com cada concentração molar elevada a uma potência igual ao coeficiente estequiométrico da espécie correspondente na equação química. Por exemplo para o equilíbrio na síntese da amônia,



ATENÇÃO

Você pode escolher K ou K_c para expressar a constante de equilíbrio de uma reação. Contudo, é importante lembrar que os cálculos de uma constante de equilíbrio a partir de dados termodinâmicos dão K, não K_c .

Em alguns casos, você precisa conhecer K_c após ter calculado K a partir de dados termodinâmicos e, por isso, precisa também saber converter as duas constantes uma na outra.

DEM. 3F.2 Relação entre K e K_c

O ponto de partida é a forma completa da Eq. 3F.1:

$$K = \frac{(P_{\text{A}}/P^\circ)^a (P_{\text{B}}/P^\circ)^b}{(P_{\text{C}}/P^\circ)^c (P_{\text{D}}/P^\circ)^d}$$

A concentração molar de cada gás é $[X] = n_X/V$. Para um gás ideal, a lei dos gases ideais, $P_X V = n_X RT$, pode ser rearranjada para mostrar as concentrações de forma explícita:

$$P_X = \frac{n_X RT}{V} = RT \times \left(\frac{n_X}{V} \right) = RT[X]$$

Quando essa expressão é substituída para cada gás na expressão de K, ela se torna

$$K = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \left(\frac{RT}{P^\circ} \right)^{(c+d)-(a+b)}$$

Neste ponto, observe que K_c , Eq. 3F.8, na forma completa pode ser escrita como (com c° mostrado):

$$K_c = \frac{([\text{C}/c^\circ]^c ([\text{D}/c^\circ]^d)}{([\text{A}/c^\circ]^a ([\text{B}/c^\circ]^b)}$$

Quando essa expressão é inserida na expressão de K,

$$K = K_c \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ} \right)^{(c+d)-(a+b)}$$

Uma boa maneira de lembrar a forma geral da expressão que acabamos de derivar e outras semelhantes é escrevê-la como

$$K = K_c \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ} \right)^{\Delta n_{r, \text{gás}}} \quad (3F.9)$$

em que $\Delta n_{r, \text{gás}}$ é a variação (adimensional) dos coeficientes estequiométricos para as espécies na fase gás na reação química. Se nenhum gás participa da reação ou os números de moléculas de gás são idênticos nos dois lados da equação química, então $\Delta n_{r, \text{gás}} = 0$ e $K = K_c$. A mesma relação acontece entre Q e Q_c , o quociente da reação em termos de concentrações.

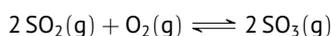
Como a pressão padrão é $P^\circ = 1 \text{ atm}$ e a concentração padrão é $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$, a Eq. 3F.9 pode ser expressa de forma mais simples como:

$$K = K_c (0,082 \times T)^{\Delta n_{r, \text{gás}}} \quad (3F.10)$$

em que T é o valor da temperatura em Kelvin.

EX. 3F.3 Conversão entre K e K_c

Em 400°C , a reação:



tem constante de equilíbrio $K = 3 \times 10^4$.

Calcule o valor de K_c para essa reação em 400°C .

Etapa 1. Calcule a variação dos coeficientes estequiométricos para as espécies na fase gás na reação.

$$\Delta n_{r, \text{gás}} = 2 - (2 + 1) = -1$$

Etapa 2. Calcule a constante de equilíbrio K_c .

$$\text{De } K = K_c (RT)^{\Delta n_{r, \text{gás}}}$$

$$K_c = (3 \times 10^4) \times (0,082 \times 673)^{-(-1)} = 1,7 \times 10^6$$

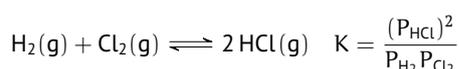
No caso de cálculos termodinâmicos, os equilíbrios em fase gás são expressos em termos de K . No caso de cálculos práticos, porém, eles podem ser expressos em termos de concentrações molares.

3F.2 Os cálculos de equilíbrio

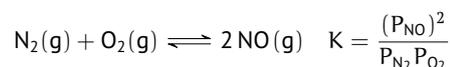
A constante de equilíbrio sumaria a composição de uma mistura de reação que atingiu o equilíbrio. Ela pode ser usada para prever as pressões parciais de cada espécie no equilíbrio ou avaliar as concentrações de reagentes e produtos, conhecendo-se as condições iniciais.

3F.2a O progresso da reação

Quando K é grande, a reação quase se completa antes de atingir o equilíbrio, e a mistura de reação no equilíbrio é formada quase exclusivamente pelos produtos. Quando K é pequena, o equilíbrio é atingido logo após o início da reação. Por exemplo, considere a reação:



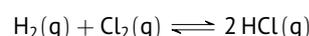
Experimentos mostraram que $K = 4 \times 10^{18}$ em 500 K . Tamanho valor de K indica que, quando o sistema atinge o equilíbrio, a maior parte dos reagentes foi convertida em HCl . Na verdade, a reação praticamente se completa. Agora, imagine o equilíbrio:



Experiências mostram que $K = 3 \times 10^{-21}$ em 800 K . O valor muito pequeno de K nos diz que o sistema atinge o equilíbrio quando uma quantidade muito pequena do produto se formou. Os reagentes N_2 e O_2 permanecem como as espécies dominantes no sistema, mesmo no equilíbrio.

EX. 3F.4 Cálculo da composição de equilíbrio

Em uma mistura em equilíbrio em 500 K contendo HCl , Cl_2 e H_2 , a pressão parcial de H_2 é 4 mPa e a de Cl_2 é 9 mPa . Nessa temperatura, a reação



tem constante de equilíbrio $K = 4 \times 10^{18}$.

Calcule a pressão parcial de HCl no equilíbrio.

Etapa 1. Calcule a pressão parcial do gás no equilíbrio.

$$\text{De } K = (P_{\text{HCl}})^2 / P_{\text{H}_2} P_{\text{Cl}_2}$$

$$P_{\text{HCl}} = ((4 \times 10^{18}) \times (4 \times 10^{-8}) \times (9 \times 10^{-8}))^{1/2} = 120 \text{ bar}$$

Se K é grande, os produtos são favorecidos no equilíbrio; se K é pequeno, os reagentes são favorecidos.

3F.2b A direção da reação

Agora, suponha que o sistema estudado não esteja em equilíbrio. Por exemplo, você tem as concentrações de reagentes e produtos em algum estágio arbitrário de uma reação, mas precisa saber se ela gerará mais produtos ou mais reagentes enquanto avança para o equilíbrio:

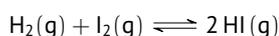
- Se $Q < K$, as concentrações ou pressões parciais dos produtos estão muito baixas em relação às dos reagentes para a reação estar no equilíbrio. Assim, a reação tem a tendência de se processar na direção dos produtos.
- Se $Q = K$, a reação está na composição de equilíbrio e não tem tendência de mudar em nenhuma direção.
- Se $Q > K$, a reação inversa é espontânea, e os produtos tendem a se decompor nos reagentes.

ATENÇÃO

- Observe que o critério de espontaneidade é ΔG , não ΔG° . Se uma reação é espontânea ou não, depende do estágio que ela atinge. Por essa razão, é melhor dizer que $K > 1$ para uma reação com ΔG_r° negativa, não que ela é espontânea.
- Entretanto, no caso de reações com constantes de equilíbrio muito grandes, é pouco provável que a mistura de reagentes preparada no laboratório corresponda a $Q > K$, e é habitual referir-se a essas reações como *espontâneas*.

EX. 3F.5 Predição da direção quando a temperatura é a reação

Uma mistura de hidrogênio e iodo, ambos em 55 kPa, e iodeto de hidrogênio, em 78 kPa foi introduzida em um recipiente aquecido até 783 K. Nessa temperatura, a reação



tem constante de equilíbrio $K = 46$.

Avalie se o HI tem tendência a se formar ou a se decompor em H_2 e I_2 .

Etapa 1. Calcule o quociente de reação.

$$\text{De } Q = (\text{P}_{\text{HI}})^2 / \text{P}_{\text{H}_2} \text{P}_{\text{I}_2}$$

$$Q = \frac{(0,78)^2}{(0,55) \times (0,55)} = 2$$

Como $Q < K$, conclui-se que a reação tenderá a formar mais produtos e consumir os reagentes.

Uma reação apresenta tendência a formar produtos se $Q < K$ e a formar reagentes se $Q > K$.

3F.2c Os cálculos com as constantes de equilíbrio

A constante de equilíbrio de uma reação contém informações sobre a composição de equilíbrio em uma determinada temperatura. Entretanto, em muitos casos, só a composição inicial da mistura de reação é conhecida, e você precisa prever a composição em equilíbrio. Se você conhece o valor de K , é possível prever a composição no equilíbrio com base na estequiometria de reação. O procedimento mais fácil é elaborar uma tabela de equilíbrio, isto é, uma tabela que mostra a composição inicial, as mudanças necessárias para atingir o equilíbrio em termos de uma quantidade desconhecida x e a composição final do equilíbrio.

EX. 3F.6 Cálculo da composição no equilíbrio com o uso de uma equação do segundo grau

Em um reator de 500 mL foram colocados 3,12 g de PCl_5 . A amostra atingiu o equilíbrio com os produtos de decomposição PCl_3 e Cl_2 em 250 °C. A reação



tem constante de equilíbrio $K = 80$ em 250 °C.

Calcule a pressão parcial de PCl_5 no equilíbrio.

Etapa 1. Calcule a quantidade inicial de PCl_5 .

$$\text{De } n = m/M$$

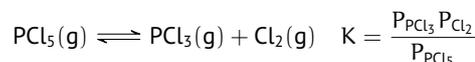
$$n_{\text{PCl}_5, \text{início}} = \frac{3,12 \text{ g}}{208 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,015 \text{ mol}$$

Etapa 2. Calcule a pressão parcial inicial de PCl_5 .

$$\text{De } PV = nRT$$

$$\text{P}_{\text{PCl}_5, \text{início}} = \frac{(0,015 \text{ mol}) \times (0,083 \frac{\text{barL}}{\text{molK}}) \times (523 \text{ K})}{0,5 \text{ L}} = 1,3 \text{ bar}$$

Etapa 3. Escreva a expressão da constante de equilíbrio



Etapa 4. Elabore uma tabela de equilíbrio.

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
início	1,3	0	0
reação	-x	+x	+x
equilíbrio	1,3 - x	x	x

Etapa 5. Insira os valores da tabela na expressão da constante de equilíbrio.

$$K = 80 = \frac{x^2}{1,3 - x}$$

Resolvendo a equação do segundo grau para x obtemos

$$x = 1,28 \text{ ou } x = -81$$

Como as pressões parciais têm de ser positivas e como x é a pressão parcial de PCl_3 , selecione $x = 1,28$ como a solução.

Etapa 6. Calcule a pressão parcial de PCl_5 no equilíbrio.

$$\text{De } \text{P}_{\text{PCl}_5} = 1,3 \text{ bar} - x$$

$$\text{P}_{\text{PCl}_5} = 0,02 \text{ bar}$$

Uma técnica de aproximação pode simplificar muito os cálculos quando a mudança de composição, x , for menor do que cerca de 5% do valor inicial. Para usá-la, suponha que x é desprezível quando adicionado/composição ou subtraído de um número. Assim, todas as expressões da forma $A + x$ ou $A - 2x$, por exemplo, podem ser substituídas por A . Quando x aparece sozinho (quando não é adicionado ou subtraído de outro número), ele não se altera. Por exemplo:

$$(0,1 - 2x)^2 x \approx (0,1)^2 x$$

desde que $2x \ll 0,1$ (especificamente, se $2x < 0,005$).

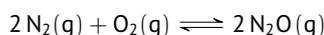
É importante verificar, no final dos cálculos, se o valor calculado de x é realmente inferior a cerca de 5% dos valores iniciais. Se isso não ocorrer, então a equação deve ser resolvida sem a aproximação.

NOTA DE BOA PRÁTICA

Um bom hábito é verificar a resposta, por meio da substituição da composição de equilíbrio na expressão de K .

EX. 3F.7 Cálculo da composição de equilíbrio por aproximação

Uma mistura de 0,5 mol de N_2 e 1,0 mol de O_2 foi transferida para um balão de reação de volume 10 L com formação de N_2O em 800 K. A reação



tem constante de equilíbrio $K = 3 \times 10^{-28}$ em 800 K.

Calcule a pressão parcial de N_2O no equilíbrio.

Etapa 1. Calcule as pressões parciais dos reagentes.

De $PV = nRT$

$$P_{N_2} = \frac{(0,5 \text{ mol}) \times (0,083 \frac{\text{bar L}}{\text{mol K}}) \times (800 \text{ K})}{10 \text{ L}} = 3,3 \text{ bar}$$

$$P_{O_2} = \frac{(1,0 \text{ mol}) \times (0,083 \frac{\text{bar L}}{\text{mol K}}) \times (800 \text{ K})}{10 \text{ L}} = 6,6 \text{ bar}$$

Etapa 2. Escreva a expressão da constante de equilíbrio.

$$2 N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 N_2O(g) \quad K = \frac{(P_{N_2O})^2}{(P_{N_2})^2 P_{O_2}}$$

Etapa 3. Elabore uma tabela de equilíbrio.

	N_2	O_2	N_2O
início	3,3	6,6	0
reação	$-2x$	$-x$	$+2x$
equilíbrio	$3,3 - 2x$	$6,6 - x$	$2x$

Etapa 4. Insira os valores da tabela na expressão da constante de equilíbrio.

$$K = \frac{(2x)^2}{(3,3 - 2x)^2 (6,6 - x)}$$

Etapa 5. Hipótese. $3,3 - 2x \approx 3,3$ e $6,6 - x \approx 6,6$.

Substituindo as hipóteses na expressão da constante de equilíbrio:

$$K = 3 \times 10^{-28} = \frac{(2x)^2}{(3,3)^2 (6,6)}$$

Resolvendo a equação para x obtemos

$$x = 7,5 \times 10^{-14}$$

O valor de $2x$ é muito pequeno quando comparado com 3,3 (muito menor do que 5%), e nossa aproximação é válida.

Etapa 6. Calcule a pressão parcial de PCl_5 no equilíbrio.

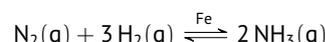
De $P_{N_2O} = 2x$

$$P_{N_2O} = 1,5 \times 10^{-13} \text{ bar}$$

Para calcular a composição de uma reação em equilíbrio, organize uma tabela de equilíbrio em termos de mudanças nas pressões parciais ou nas concentrações de reagentes e produtos, expresse a constante de equilíbrio conforme essas mudanças e resolva a equação resultante.

3F.3 A resposta dos equilíbrios às mudanças das condições

No início do século XX, a expectativa da eclosão da Primeira Guerra Mundial gerou uma desesperada busca por compostos de nitrogênio. Eventualmente, o químico alemão Fritz Haber, em colaboração com o engenheiro químico de mesma nacionalidade Carl Bosch, encontrou uma forma econômica de utilizar o nitrogênio do ar. Haber aqueceu nitrogênio e hidrogênio sob pressão na presença de ferro:



O metal atua como um catalisador, uma substância que ajuda a reação a ocorrer mais rapidamente.

A reação avança até o equilíbrio, normalmente com uma concentração muito baixa de amônia. Haber buscava maneiras de aumentar a quantidade de produto formada valendo-se do fato de que, como os equilíbrios químicos são dinâmicos, eles respondem a mudanças nas condições da reação.

3F.3a A adição e remoção de reagentes

É possível prever como a composição de uma reação em equilíbrio tende a mudar quando as condições se alteram usando o princípio identificado pelo químico francês Henri Le Chatelier:

- **Princípio de Le Chatelier:** Quando uma perturbação é aplicada em um sistema em equilíbrio dinâmico, ele tende a se ajustar para reduzir ao mínimo o efeito da perturbação.

Esse princípio empírico (baseado em observações), no entanto, não é mais do que uma regra prática. Ele não dá uma explicação formal nem permite previsões quantitativas. Entretanto, com o desenvolvimento do tópico, você entenderá as explicações cinéticas e termodinâmicas subjacentes e as conclusões quantitativas poderosas que podem ser deduzidas.

Imaginemos que a reação de síntese da amônia, reação A, atingiu o equilíbrio. Agora suponha que uma quantidade adicional de gás hidrogênio é bombeada para o sistema. De acordo com o princípio de Le Chatelier, a reação tenderá a reduzir ao mínimo o efeito do aumento no número de moléculas de hidrogênio através da reação do hidrogênio com o nitrogênio. Como resultado, formase mais amônia. Se, em vez de hidrogênio, tivéssemos adicionado amônia, a reação tenderia a formar reagentes devido à amônia adicionada (Fig. 3F.3).

A resposta de um sistema em equilíbrio após a adição ou remoção de uma substância pode ser explicada considerando-se as magnitudes relativas de Q e K . Quando são adicionados reagentes ou produtos, apenas Q varia, enquanto K , uma característica da reação, mantém-se constante. No equilíbrio, $Q = K$ e, portanto, o valor de Q é afetado. Ele sempre tenderá a ser igual a K porque esta direção da mudança corresponde a uma redução na energia livre de Gibbs.

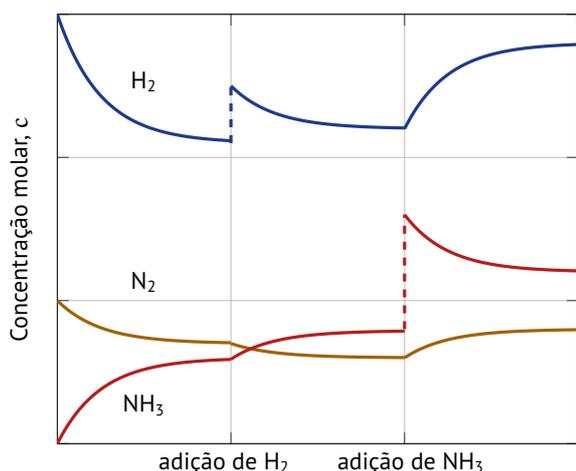
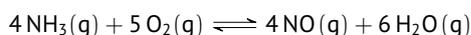


FIG. 3F.3 Estes gráficos mostram as variações de composição que podem ser esperadas quando excesso de hidrogênio e, depois, amônia, são adicionados a uma mistura de nitrogênio, hidrogênio e amônia em equilíbrio. Observe que a adição de hidrogênio resulta na formação de amônia, enquanto a adição de amônia leva à decomposição de um pouco da amônia adicionada.

- Quando reagentes são adicionados à mistura no equilíbrio, as concentrações dos reagentes no denominador de Q aumentam e, por isso, Q fica menor do que K , temporariamente. Como $Q < K$, a mistura de reação responde formando produtos e consumindo reagentes até $Q = K$ outra vez. Isto é, quando reagentes são adicionados a um sistema em equilíbrio, ele reage convertendo reagentes em produtos.
- Quando produtos são adicionados à mistura em equilíbrio, Q fica temporariamente maior do que K , porque os produtos aparecem no numerador. Agora, como $Q > K$, a mistura de reação responde formando reagentes à custa dos produtos, até $Q = K$ outra vez. Isto é, quando produtos são adicionados ao sistema no equilíbrio, ele reage convertendo produtos em reagentes.

EX. 3F.8 Predição do efeito da adição ou remoção de reagentes e produtos

Considere a reação de produção de óxido nítrico



Avalie o efeito sobre a composição do equilíbrio das ações.

- Remoção de NO .
- Adição de NH_3 .
- Adição de H_2O .

Etapa 1. Considere como cada alteração afetará o valor de Q e que mudança é necessária para restabelecer o equilíbrio.

- A remoção de NO da mistura em equilíbrio reduz Q abaixo de K , logo a reação se ajusta enquanto uma quantidade adicional de produtos é formada à custa dos reagentes.
- Quando NH_3 é adicionado ao sistema em equilíbrio, Q cai abaixo de K , e, novamente, o equilíbrio se ajusta e produtos são formados à custa dos reagentes.
- A adição de H_2O eleva Q acima de K , com formação de reagentes à custa dos produtos.

O princípio de Le Chatelier sugere um bom caminho para assegurar que a reação continue gerando uma dada substância: basta remover os produtos assim que eles se formam. Na procura do equilíbrio, a reação avança na direção que gera mais produtos. Por essa razão, os processos industriais raramente atingem o equilíbrio. Na síntese comercial da amônia, por exemplo, a amônia é removida continuamente fazendo-se circular a mistura em equilíbrio por uma unidade de refrigeração na qual somente a amônia condensa. Portanto, o nitrogênio e o hidrogênio continuam a reagir para formar uma quantidade adicional de produto.

EX. 3F.9 Cálculo da composição no equilíbrio após a adição de um reagente

Em um balão de 500 mL, reação



atingiu o equilíbrio em 250°C . As pressões parciais dos componentes no equilíbrio são $P_{\text{PCl}_5} = 0,02$ bar, $P_{\text{PCl}_3} = 1,28$ bar e $P_{\text{Cl}_2} = 1,28$ bar. Foram adicionados $0,01$ mol de Cl_2 à mistura no equilíbrio, então, o sistema entra em equilíbrio novamente.

Calcule a pressão parcial de PCl_5 no equilíbrio.

Etapa 1. Calcule o aumento de pressão parcial de cloro.

De $PV = nRT$

$$\Delta P_{\text{Cl}_2} = \frac{(0,01 \text{ mol}) \times (0,083 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}) \times (523 \text{ K})}{(0,5 \text{ L})} = 0,87 \text{ bar}$$

A pressão parcial total de cloro imediatamente após a adição do gás cloro é, portanto,

$$P_{\text{Cl}_2, \text{início}} = 1,28 \text{ bar} + 0,870 \text{ bar} = 2,15 \text{ bar}$$

Etapa 2. Escreva a expressão da constante de equilíbrio

$$\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g}) \quad K = \frac{P_{\text{PCl}_5}}{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}$$

Etapa 3. Calcule a constante de equilíbrio

De $K = P_{\text{PCl}_5} / P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}$

$$K = \frac{(0,02)}{(1,28) \times (1,28)} = 0,012$$

Etapa 4. Elabore uma tabela de equilíbrio.

	PCl_3	Cl_2	PCl_5
início	1,28	2,15	0,02
reação	$-x$	$-x$	$+x$
equilíbrio	$1,28 - x$	$2,15 - x$	$0,02 + x$

Etapa 5. Insira os valores da tabela na expressão da constante de equilíbrio.

$$K = 0,012 = \frac{(0,02 + x)}{(1,28 - x) \times (2,15 - x)}$$

Resolvendo a equação do segundo grau para x obtemos

$$x = 0,014 \text{ ou } x = 81$$

Como as pressões parciais têm de ser positivas, selecione $x = 0,014$ como a solução.

Etapla 6. Calcule a pressão parcial de PCl_5 no equilíbrio.

De $P_{\text{PCl}_5} = 0,02 + x$

$$P_{\text{PCl}_5} = 0,034 \text{ bar}$$

PONTO PARA PENSAR

Suponha que um dos produtos de uma reação que está em equilíbrio seja um sólido puro. Como o equilíbrio será afetado se um pouco do sólido for removido? E se todo o sólido for removido?

Quando a composição de equilíbrio é perturbada pela adição ou remoção de um reagente ou produto, a reação tende a ocorrer na direção que faz com que o valor de Q torne-se novamente igual a K .

3F.3b A compressão de uma mistura de reação

Um equilíbrio em fase gás responde à compressão a redução de volume — do recipiente da reação. De acordo com o princípio de Le Chatelier, a composição tende a mudar para reduzir ao mínimo o efeito do aumento da pressão. Por exemplo, na dissociação de I_2 para formar átomos de I ,

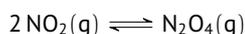


1 mol de moléculas do reagente na fase gás produz 2 mols de produto na fase gás. A reação direta aumenta o número de partículas do recipiente e também a pressão total do sistema, e a reação inversa diminui a pressão. Logo, quando a mistura é comprimida, a composição de equilíbrio tende a se deslocar na direção do reagente, I_2 , porque isso reduz ao mínimo o efeito do aumento da pressão. A expansão provoca a resposta contrária, isto é, favorece a dissociação de I_2 em átomos livres. Na formação da amônia, reação A, 2 mols de moléculas de gás são produzidos a partir de 4 mols de moléculas de gás. Haber compreendeu que, para aumentar o rendimento da amônia, seria preciso conduzir a síntese com gases fortemente comprimidos. O processo industrial utiliza pressões de 250 atm ou mais.

O efeito da compressão sobre uma mistura em equilíbrio pode ser explicado mostrando que a compressão de um sistema altera os valores de pressão parcial na expressão de K , ainda que K não se altere.

DEM. 3F.3 Como isso é feito?

Suponha que você queira descobrir o efeito da compressão sobre o equilíbrio



Escreva a constante de equilíbrio na forma completa (para

termos cuidado com as unidades) como:

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

A seguir, como o foco deve ser o volume do sistema, considere que a compressão expressa K em termos do volume escrevendo $P_j = n_j RT/V$ para cada substância.

$$K = \frac{(n_{\text{N}_2\text{O}_4} RT/VP^\circ)}{(n_{\text{NO}_2} RT/VP^\circ)^2} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(n_{\text{NO}_2})^2} \times \frac{P^\circ}{RT} \times V$$

Como P°/RT é constante, para que essa expressão permaneça constante quando o volume, V , do sistema diminui, a razão $n_{\text{N}_2\text{O}_4}/(n_{\text{NO}_2})^2$ deve aumentar. Isto é, a quantidade de NO_2 deve diminuir e a quantidade de N_2O_4 deve aumentar. Portanto, quando o volume do sistema diminui, o equilíbrio muda na direção do menor número total de moléculas na fase gás. Quando o sistema se expande, uma quantidade adicional de NO_2 seria produzida, e o equilíbrio se deslocaria na direção de um número total maior de moléculas do gás.

EX. 3F.10 Predição do efeito da compressão sobre o equilíbrio

Avalie o efeito da compressão na composição do equilíbrio para as reações.

- $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
- $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$
- $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$
- $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$

Etapla 1. Identifique o sentido em que há diminuição na quantidade de gás.

- Os produtos são favorecidos.
- Não há efeito.
- Os reagentes são favorecidos.
- Os produtos são favorecidos.

ATENÇÃO

Suponha que a pressão interna total no vaso de reação fosse aumentada bombeando argônio ou outro gás inerte, em volume constante. Como os gases que reagem continuariam ocupando o mesmo volume, suas concentrações molares e suas pressões parciais permaneceriam inalteradas, apesar da presença de um gás inerte. Nesse caso, portanto, ainda que os gases possam ser considerados ideais, a composição de equilíbrio não é afetada, embora a pressão total tenha aumentado.

A compressão de uma mistura de reação em equilíbrio tende a deslocar a reação na direção que reduz o número de moléculas em fase gás. O aumento da pressão pela introdução de um gás inerte não afeta a composição em equilíbrio.

3F.3c O equilíbrio e a temperatura

A constante de equilíbrio de uma reação depende da temperatura. Duas observações experimentais resumem esta dependência. Sabe-se que, para reações exotérmicas (que liberam calor), quando a temperatura é aumentada a composição da mistura em equilíbrio é deslocada em favor dos reagentes (K diminui) e que o oposto ocorre em reações endotérmicas (que absorvem calor, K aumenta).

O princípio de Le Chatelier está de acordo com essas observações. Como a composição favorece os reagentes em uma reação exotérmica, a quantidade de calor liberada é menor, o que pode ser visto como fator que contrabalança o aumento da temperatura. Da mesma forma, como a composição se desloca para os produtos em uma reação endotérmica, a quantidade de calor absorvido é maior, o que ajuda a compensar o aumento da temperatura.

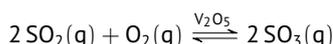
Um exemplo é a decomposição dos carbonatos. Uma reação como



é fortemente endotérmica, e a pressão parcial de dióxido de carbono só é apreciável no equilíbrio se a temperatura for alta. Por exemplo, em 800 °C, a pressão parcial é 0,22 atm no equilíbrio. Se o aquecimento ocorre em um recipiente aberto, essa pressão parcial nunca é atingida, porque o equilíbrio nunca é atingido. O gás se dispersa e o carbonato de cálcio decompõe-se completamente, deixando um resíduo sólido de CaO. Entretanto, se o ambiente já for rico em dióxido de carbono, com a pressão parcial acima de 0,22 atm, então não ocorre decomposição: para cada molécula de CO_2 que se forma, outra é reconvertida a carbonato. Esse processo dinâmico é, provavelmente, o que acontece na superfície de Vênus, onde a pressão parcial do dióxido de carbono fica em torno de 87 atm. Essa alta pressão levou à especulação de que a superfície do planeta é rica em carbonatos, apesar da alta temperatura (em torno de 500 °C).

EX. 3F.11 Predição do efeito da temperatura sobre o equilíbrio

Avalie como se comporta a composição de equilíbrio na síntese do trióxido de enxofre



quando a temperatura aumenta.

- $\Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) = -297 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_f^\circ(\text{SO}_3) = -296 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Etapa 1. Calcule a entalpia padrão de reação.

$$\text{De } \Delta H_r^\circ = \sum_{\text{produtos}} n\Delta H_f^\circ - \sum_{\text{reagentes}} n\Delta H_f^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = 2\Delta H_{f,\text{SO}_3(\text{g})}^\circ - 2\Delta H_{f,\text{SO}_2(\text{g})}^\circ$$

logo,

$$\Delta H_r^\circ = \left\{ 2(-396) - 2(-297) \right\} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -198 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como a formação de SO_3 é exotérmica, o aumento da temperatura da mistura no equilíbrio favorece a decomposição de SO_3 em SO_2 e O_2 . Em consequência, as pressões do SO_2 e do O_2 vão aumentar e a do SO_3 vai diminuir.

O efeito da temperatura na composição de equilíbrio é uma consequência da dependência da constante de equilíbrio com a temperatura.

DEM. 3F.4 Como isso é feito?

As relações entre a constante de equilíbrio e a energia livre de Gibbs é

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

Introduzimos a definição de ΔG_r° em termos de ΔH_r° e ΔS_r° :

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

para dar

$$\ln K = \frac{\Delta S_r^\circ}{R} - \frac{\Delta H_r^\circ}{RT}$$

As constantes de equilíbrio K_1 e K_2 em duas temperaturas T_1 e T_2 são

$$\text{Em } T_1: \quad \ln K_1 = \frac{\Delta S_r^\circ}{R} - \frac{\Delta H_r^\circ}{RT_1}$$

$$\text{Em } T_2: \quad \ln K_2 = \frac{\Delta S_r^\circ}{R} - \frac{\Delta H_r^\circ}{RT_2}$$

É razoável considerar ΔH_r° e ΔS_r° aproximadamente independentes da temperatura na faixa de interesse. Quando essa aproximação é feita, podemos eliminar $\Delta S_r^\circ/R$ subtraindo a primeira equação da segunda:

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

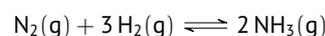
A expressão que acabamos de demonstrar é uma versão quantitativa do princípio de Le Chatelier para o efeito da temperatura. Normalmente ela é rearranjada na equação de van't Hoff:

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3F.11)$$

Nesta expressão, K_1 é a constante de equilíbrio na temperatura T_1 , e K_2 é a constante de equilíbrio em T_2 .

EX. 3F.12 Cálculo da constante de equilíbrio em diferentes temperaturas

Em 298 K, a reação



tem entalpia -90 kJ mol^{-1} e constante de equilíbrio 7×10^5 .

Calcule o valor da constante de equilíbrio em 400 K.

Etapa 1. Use a equação de van't Hoff.

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

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) &= -\frac{(-90 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}})}{8,3 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{400 \text{ K}} \right) \\ &= -9,5 \end{aligned}$$

logo,

$$K_2 = (7 \times 10^5) \times e^{-9,5} = 50$$

ATENÇÃO

Quando se usa a equação de van't Hoff para reações na fase gás, a constante de equilíbrio deve ser K , não K_c . Se você precisa de um novo valor de K_c para uma reação em fase gás, você precisa converter K_c em K na temperatura inicial. Depois, use a equação de van't Hoff para calcular o valor de K na nova temperatura e, finalmente, converta K em K_c usando o novo valor de K_c , na nova temperatura.

O aumento da temperatura de uma reação exotérmica reduz o valor de K . O aumento da temperatura de uma reação endotérmica eleva o valor de K . A equação de van't Hoff expressa esse efeito de forma quantitativa.

Nível Ia

3F.01 Considere as proposições para uma reação reversível.

- Uma reação para quando atinge o equilíbrio.
- Uma reação em equilíbrio não é afetada pelo aumento da concentração de produtos.
- Se a reação começa com maior pressão dos reagentes, a constante de equilíbrio será maior.
- Se a reação começa com concentrações maiores de reagentes, as concentrações de equilíbrio dos produtos serão maiores.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 3 **B** 4 **C** 1 e 4 **D** 2 e 4 **E** 3 e 4

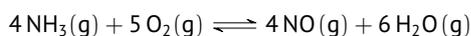
3F.02 Considere as proposições para uma reação reversível.

- Em uma reação de equilíbrio, a reação inversa só ocorre quando todos os reagentes tiverem sido convertidos em produtos.
- As concentrações de equilíbrio serão as mesmas se começarmos uma reação com os reagentes puros ou com os produtos puros.
- As velocidades das reações direta e inversa são iguais no equilíbrio.
- Se a energia livre de Gibbs é maior do que a energia livre padrão de reação, a reação avança até o equilíbrio.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 2 **B** 3 **C** 2 e 3
D 1, 2 e 3 **E** 2, 3 e 4

3F.03 Considere a reação:



Assinale a alternativa com a constante de equilíbrio da reação.

- A** $\frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NH}_3} P_{\text{O}_2}}$ **B** $\frac{P_{\text{NO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{NH}_3} P_{\text{O}_2}}$ **C** $\frac{(P_{\text{NO}})^4}{(P_{\text{NH}_3})^4 (P_{\text{O}_2})^5}$
D $\frac{(P_{\text{NO}})^4 (P_{\text{H}_2\text{O}})^6}{(P_{\text{NH}_3})^4 (P_{\text{O}_2})^5}$ **E** $\frac{(P_{\text{NH}_3})^4 (P_{\text{O}_2})^5}{(P_{\text{NO}})^4 (P_{\text{H}_2\text{O}})^6}$

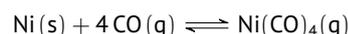
3F.04 Considere a reação:



Assinale a alternativa com a constante de equilíbrio da reação.

- A** $\frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{O}_2}}$ **B** $\frac{P_{\text{SO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{O}_2}}$ **C** $\frac{(P_{\text{SO}_2})^2}{(P_{\text{H}_2\text{S}})^2 (P_{\text{O}_2})^3}$
D $\frac{(P_{\text{SO}_2})^2 (P_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(P_{\text{H}_2\text{S}})^2 (P_{\text{O}_2})^3}$ **E** $\frac{(P_{\text{H}_2\text{S}})^2 (P_{\text{O}_2})^3}{(P_{\text{SO}_2})^2 (P_{\text{H}_2\text{O}})^2}$

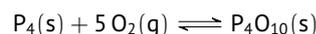
3F.05 Considere a reação:



Assinale a alternativa com a constante de equilíbrio da reação.

- A** $\frac{P_{\text{Ni}(\text{CO})_4}}{P_{\text{CO}}}$ **B** $\frac{P_{\text{Ni}(\text{CO})_4}}{(P_{\text{CO}})^4}$ **C** $\frac{P_{\text{Ni}(\text{CO})_4}}{P_{\text{Ni}} (P_{\text{CO}})^4}$
D $\frac{P_{\text{Ni}(\text{CO})_4}}{d_{\text{Ni}} (P_{\text{CO}})^4}$ **E** $\frac{P_{\text{Ni}(\text{CO})_4}}{[\text{Ni}] (P_{\text{CO}})^4}$

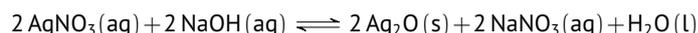
3F.06 Considere a reação:



Assinale a alternativa com a constante de equilíbrio da reação.

- A** $\frac{1}{P_{\text{O}_2}}$ **B** $\frac{1}{(P_{\text{O}_2})^5}$ **C** $\frac{P_{\text{P}_4\text{O}_{10}}}{P_{\text{P}_4} (P_{\text{O}_2})^5}$
D $\frac{d_{\text{P}_4\text{O}_{10}}}{d_{\text{P}_4} (P_{\text{O}_2})^5}$ **E** $\frac{[\text{P}_4\text{O}_{10}]}{[\text{P}_4] (P_{\text{O}_2})^5}$

3F.07 Considere a reação:



Assinale a alternativa com a constante de equilíbrio da reação.

- A** $\frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{OH}^-]}$ **B** $\frac{1}{[\text{Ag}^+]^2[\text{OH}^-]^2}$
C $\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Ag}^+]^2[\text{OH}^-]^2}$ **D** $\frac{[\text{Ag}_2\text{O}]^2[\text{NaNO}_3]^2}{[\text{AgNO}_3]^2[\text{NaOH}]^2}$
E $\frac{[\text{Ag}_2\text{O}]^2[\text{NaNO}_3]^2[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AgNO}_3]^2[\text{NaOH}]^2}$

3F.08 Considere a reação:



Assinale a alternativa com a constante de equilíbrio da reação.

- A** $\frac{[\text{ZnCl}_2] P_{\text{H}_2}}{[\text{HCl}]^2}$ **B** $\frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{H}_2]}{[\text{H}^+]^2}$ **C** $\frac{[\text{Zn}^{2+}] P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$
D $\frac{[\text{ZnCl}_2] P_{\text{H}_2}}{[\text{Zn}][\text{HCl}]^2}$ **E** $\frac{[\text{Zn}^{2+}] P_{\text{H}_2}}{[\text{Zn}][\text{H}^+]^2}$

3F.09 Coloca-se uma amostra de 0,1 mol de ozônio puro, O_3 , em um recipiente fechado de 1 L de deixa-se que a reação atinja o equilíbrio:



Em seguida, uma amostra de 0,5 mol de O_3 puro é colocado em um segundo recipiente de 1 L, na mesma temperatura e deixa-se que atinja o equilíbrio.

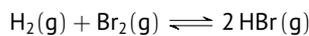
Considere as quantidades:

1. Quantidade de O_2 .
2. Pressão parcial de O_2 .
3. Razão P_{O_2}/P_{O_3} .
4. Razão $(P_{O_2})^3/(P_{O_3})^2$.

Assinale a alternativa que relaciona as quantidades que serão iguais nos dois recipientes no equilíbrio.

- A** 3 **B** 4 **C** 1 e 4 **D** 2 e 4 **E** 3 e 4

3F.10 Coloca-se uma amostra de 0,1 mol de H_2 e 0,1 mol de Br_2 em um recipiente fechado de 2 L de deixa-se que a reação atinja o equilíbrio:



Em seguida, uma amostra de 0,2 mol de HBr é colocado em um segundo recipiente de 2 L, na mesma temperatura e deixa-se que atinja o equilíbrio.

Considere as quantidades:

1. Quantidade de Br_2 .
2. Pressão parcial de H_2 .
3. Razão P_{HBr}/P_{Br_2} .
4. Pressão total no recipiente.

Assinale a alternativa que relaciona as quantidades que serão iguais nos dois recipientes no equilíbrio.

- A** 1, 2 e 3 **B** 1, 2 e 4 **C** 1, 3 e 4
D 2, 3 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

3F.11 Considere a reação:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da constante de equilíbrio para a reação em 25 °C.

- A** $7,1 \times 10^{-15}$ **B** $2,5 \times 10^{-12}$ **C** $8,8 \times 10^{-12}$
D $3,1 \times 10^{-11}$ **E** $1,1 \times 10^{-10}$

Dados

- $\Delta G_f^\circ(NO, g) = 86,5 \frac{kJ}{mol}$
- $\Delta G_f^\circ(NO_2, g) = 51,3 \frac{kJ}{mol}$

3F.12 Considere a reação:



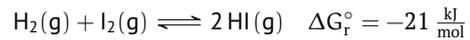
Assinale a alternativa que mais se aproxima da constante de equilíbrio para a reação em 25 °C.

- A** 0,1 **B** 0,14 **C** 0,19 **D** 0,26 **E** 0,36

Dados

- $\Delta H_f^\circ(N_2O_4, g) = 9,16 \frac{kJ}{mol}$
- $\Delta H_f^\circ(NO_2, g) = 33,2 \frac{kJ}{mol}$
- $S_m^\circ(N_2O_4, g) = 304 \frac{J}{Kmol}$
- $S_m^\circ(NO_2, g) = 240 \frac{J}{Kmol}$

3F.13 Considere a reação em 500 K:

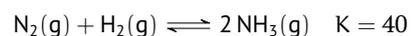


Em um experimento as pressões parciais dos gases são $P_{H_2} = 1,5$ bar, $P_{I_2} = 0,88$ bar e $P_{HI} = 0,065$ bar.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia livre de reação.

- A** -13 kJ mol^{-1} **B** -19 kJ mol^{-1} **C** -29 kJ mol^{-1}
D -45 kJ mol^{-1} **E** -69 kJ mol^{-1}

3F.14 Considere a reação em 400 K:

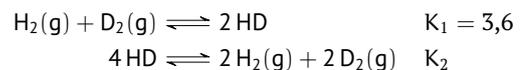


Em um experimento as pressões parciais dos gases são $P_{N_2} = 4,2$ bar, $P_{H_2} = 1,8$ bar e $P_{NH_3} = 20$ bar.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia livre de reação.

- A** $-1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ **B** $-1,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ **C** $-1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
D $-2,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ **E** -3 kJ mol^{-1}

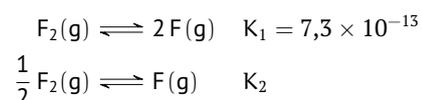
3F.15 Considere as reações em 500 K:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da constante de equilíbrio K_2 .

- A** 0,019 **B** 0,027 **C** 0,038 **D** 0,054 **E** 0,077

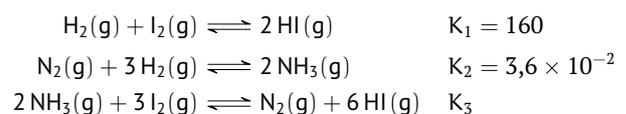
3F.16 Considere as reações em 500 K:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da constante de equilíbrio K_2 .

- A** $3,5 \times 10^{-7}$ **B** $8,5 \times 10^{-7}$ **C** $2,1 \times 10^{-6}$
D $5,0 \times 10^{-6}$ **E** $1,2 \times 10^{-5}$

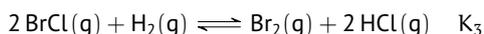
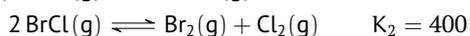
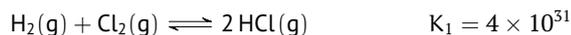
3F.17 Considere as reações em 500 K:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da constante de equilíbrio K_3 .

- A** $1,4 \times 10^7$ **B** $3,9 \times 10^7$ **C** $1,1 \times 10^8$
D $3,1 \times 10^8$ **E** $8,7 \times 10^8$

3F.18 Considere as reações em 300 K:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da constante de equilíbrio K_3 .

- A** $2,5 \times 10^{32}$ **B** $2,0 \times 10^{33}$ **C** $1,6 \times 10^{54}$
D $1,3 \times 10^{35}$ **E** $1,0 \times 10^{36}$

3F.19 Considere a reação em 127 °C:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da constante de equilíbrio K_c .

- A** 9910 **B** $2,1 \times 10^4$ **C** $4,5 \times 10^4$
D $9,6 \times 10^4$ **E** $2,0 \times 10^5$

3F.20 Considere a reação em 127 °C:

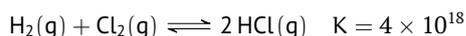


Assinale a alternativa que mais se aproxima da constante de equilíbrio K_c .

- A** 1,1 **B** 1,4 **C** 1,7 **D** 2,1 **E** 2,6

Nível Ib

3F.21 Considere a reação em 500 K:



Em um experimento, a pressão parcial de H_2 e Cl_2 no equilíbrio é 1 uPa.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão parcial de HCl.

- A** 14 mbar **B** 20 mbar **C** 29 mbar
D 43 mbar **E** 62 mbar

3F.22 Considere a reação em 800 K:

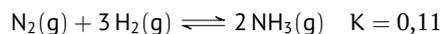


Em um experimento, a pressão parcial de N_2 e O_2 no equilíbrio é 52 kPa.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão parcial de NO.

- A** 1,4 uPa **B** 1,8 uPa **C** 2,3 uPa
D 3 uPa **E** 3,9 uPa

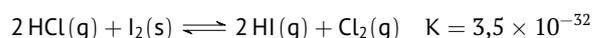
3F.23 Um vaso rígido selado foi carregado com 0,02 bar de H_2 e 0,01 bar de N_2 . A mistura é aquecida até uma temperatura em que ocorre a reação:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão parcial de NH_3 no equilíbrio.

- A** $5,8 \times 10^{-6}$ bar **B** $1,2 \times 10^{-5}$ bar **C** $2,3 \times 10^{-5}$ bar
D $4,7 \times 10^{-5}$ bar **E** $9,4 \times 10^{-5}$ bar

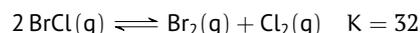
3F.24 O gás cloreto de hidrogênio foi introduzido em um balão que continha iodo sólido até que a pressão parcial atingisse 0,012 bar. A mistura é aquecida até uma temperatura em que ocorre a reação:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão parcial de HI no equilíbrio.

- A** $1,4 \times 10^{-14}$ bar **B** $5,0 \times 10^{-14}$ bar
C $1,8 \times 10^{-13}$ bar **D** $6,2 \times 10^{-13}$ bar
E $2,2 \times 10^{-12}$ bar

3F.25 Um balão é carregado com 3,3 mbar de monoclreto de bromo, BrCl, e aquecido até 500 K, em que ocorre a reação:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão parcial de BrCl no equilíbrio.

- A** 0,23 mbar **B** 0,3 mbar **C** 0,39 mbar
D 0,51 mbar **E** 0,67 mbar

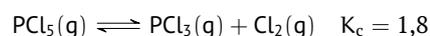
3F.26 Uma mistura de gases inicialmente com $P_{\text{Cl}_2} = 0,2$ bar, $P_{\text{F}_2} = 0,1$ bar e $P_{\text{ClF}} = 0,1$ bar entra em equilíbrio em 2500 K, em que ocorre a reação:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão parcial de ClF no equilíbrio.

- A** 0,14 bar **B** 0,19 bar **C** 0,25 bar
D 0,33 bar **E** 0,44 bar

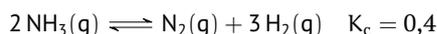
3F.27 Um balão de 0,5 L é carregado com 750 mmol de PCl_5 e aquecido a 250 °C, em que ocorre a reação:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração de PCl_5 no equilíbrio.

- A** $0,31 \text{ mol L}^{-1}$ **B** $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ **C** $0,5 \text{ mol L}^{-1}$
D $0,63 \text{ mol L}^{-1}$ **E** $0,79 \text{ mol L}^{-1}$

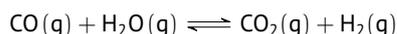
3F.28 Uma amostra de 25,6 g de NH_3 é colocada em um reator de 5 L e aquecida até 350 °C, em que ocorre a reação:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração de H_2 no equilíbrio.

- A** 0,19 mol L⁻¹ **B** 0,25 mol L⁻¹ **C** 0,32 mol L⁻¹
D 0,42 mol L⁻¹ **E** 0,54 mol L⁻¹

3F.29 Em um reator, a reação está em equilíbrio:



Considere as proposições.

- Se a pressão parcial de CO_2 é aumentada, a pressão parcial de H_2 diminui.
- Se a pressão parcial de CO é reduzida, a pressão parcial de CO_2 diminui.
- Se a concentração de CO é aumentada, a concentração de H_2 diminui.
- Se a concentração de H_2O é reduzida, a constante de equilíbrio aumenta.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1 **B** 2 **C** 1 e 2
D 1, 2 e 3 **E** 1, 2 e 4

3F.30 Em um reator, a reação está em equilíbrio:



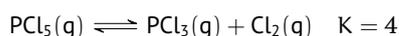
Considere as proposições.

- Se a pressão parcial de CH_4 é aumentada, a pressão parcial de Cl_4 diminui.
- Se a pressão parcial de Cl_4 é reduzida, a massa de I_2 diminui.
- Se a concentração de HI é aumentada, a constante de equilíbrio aumenta.
- Se a massa de I_2 é aumentada, a concentração de Cl_4 aumenta.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1 **B** 2 **C** 1 e 2 **D** 2 e 3 **E** 2 e 4

3F.31 Em um reator mantido em temperatura constante ocorre a reação:



No equilíbrio, a pressão parcial de Cl_2 era 1 atm e a de PCl_3 era 2 atm. A pressão parcial de PCl_5 aumenta em 2 atm e o equilíbrio é reestabelecido.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão parcial de PCl_5 no equilíbrio.

- A** 0,8 atm **B** 0,98 atm **C** 1,2 atm
D 1,5 atm **E** 1,9 atm

3F.32 Em um reator de 10 L a reação ocorre em 1270 K:



No equilíbrio, a pressão parcial de CO era 4,24 bar e a de CO_2 era 1,71 bar. A pressão de CO_2 foi reduzida até 0,43 bar pela reação parcial com hidróxido de sódio, NaOH , e o sistema atingiu novamente o equilíbrio.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão parcial de CO no equilíbrio.

- A** 1,1 bar **B** 1,5 bar **C** 1,9 bar
D 2,5 bar **E** 3,3 bar

3F.33 Considere as reações:

- $2 \text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{O}_2(\text{g})$
- $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
- $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- $2 \text{HD}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g})$

Assinale a alternativa que relaciona as reações em que os *reagentes* são favorecidos por compressão.

- A** 1 e 2 **B** 1 e 3 **C** 2 e 3
D 1, 2 e 3 **E** 1, 2, 3 e 4

3F.34 Considere as reações:

- $2 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons 2 \text{PbO}(\text{s}) + 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- $3 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g})$
- $2 \text{HCl}(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
- $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$

Assinale a alternativa que relaciona as reações em que os *reagentes* são favorecidos por compressão.

- A** 1 **B** 3 **C** 1 e 3
D 1, 2 e 3 **E** 1, 3 e 4

3F.35 Considere as reações:

- $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}), \Delta H^\circ > 0.$
- $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}), \Delta H^\circ < 0.$
- $\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}), \Delta H^\circ < 0.$
- $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}), \Delta H^\circ > 0.$

Assinale a alternativa que relaciona as reações em que os *produtos* são favorecidos por aumento da temperatura.

- A** 1 **B** 4 **C** 1 e 4
D 1, 2 e 4 **E** 1, 3 e 4

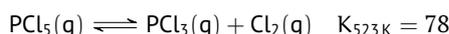
3F.36 Considere as reações:

- $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$
- $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}(\text{g})$
- $\text{Ni}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$
- $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

Assinale a alternativa que relaciona as reações em que os *produtos* são favorecidos por aumento da temperatura.

- A** 1 e 2 **B** 1 e 4 **C** 2 e 4
D 1, 2 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

3F.37 Considere a reação em 523 K:



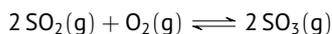
Assinale a alternativa que mais se aproxima da constante de equilíbrio da reação em 800 K.

- A** $1,8 \times 10^4$ **B** $3,9 \times 10^4$ **C** $8,6 \times 10^4$
D $1,9 \times 10^5$ **E** $4,1 \times 10^5$

Dados



3F.38 Considere a reação:



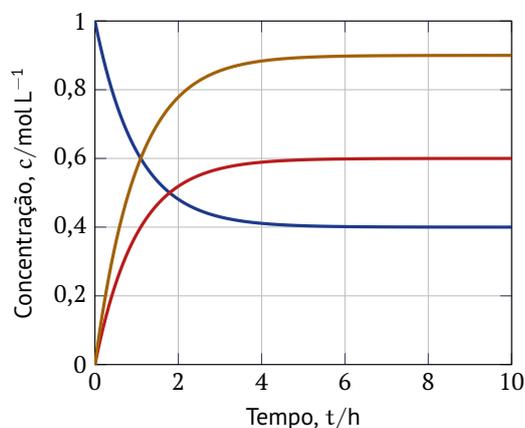
A constante de equilíbrio dessa reação é 4×10^{24} em 27°C e $2,5 \times 10^{10}$ em 227°C .

Assinale a alternativa que mais se aproxima da entalpia padrão de reação.

- A** -200 kJ mol^{-1} **B** -332 kJ mol^{-1}
C -551 kJ mol^{-1} **D** -915 kJ mol^{-1}
E $-1520 \text{ kJ mol}^{-1}$

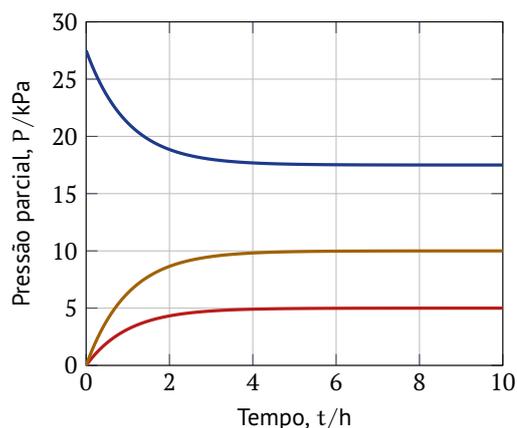
Nível II

3F.39 As concentrações dos reagentes e produtos de uma reação foram monitoradas ao longo do tempo.



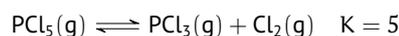
Determine a constante de equilíbrio da reação balanceada com os menores coeficientes inteiros.

3F.40 As pressões parciais dos reagentes e produtos de uma reação foram monitoradas ao longo do tempo.



Determine a constante de equilíbrio da reação balanceada com os menores coeficientes inteiros.

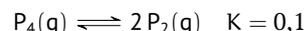
3F.41 Um reator é carregado com PCl_5 e aquecido até 556K , onde ocorre a reação:



No equilíbrio a pressão total é 15 atm.

Determine o grau de decomposição do PCl_5 no equilíbrio.

3F.42 Um reator é carregado com P_4 e aquecido até 1325K , onde ocorre a reação:



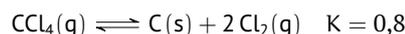
No equilíbrio a pressão total é 1 atm.

Determine o grau de dissociação de P_4 no equilíbrio.

3F.43 A 5000K e 1 atm, 83% das moléculas de oxigênio em uma amostra estão dissociadas em oxigênio atômico.

- Determine** a constante de equilíbrio para a dissociação do oxigênio.
- Determine** a pressão em que 95% das moléculas de oxigênio estarão dissociadas em 5000K .

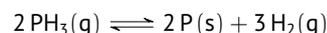
3F.44 Um reator é carregado com CCl_4 e aquecido até 700°C , onde ocorre a reação:



No equilíbrio a pressão total é 1,2 atm.

Determine a pressão inicial de tetracloreto de carbono.

3F.45 Um balão de 1 L é carregado com 0,64 bar de fosfina. O sistema é mantido em 25°C e o equilíbrio é estabelecido:



No equilíbrio a pressão total é 0,93 atm.

- Determine** a massa de fósforo produzida no equilíbrio.
- Determine** a constante de equilíbrio para essa reação.

3F.46 Um cilindro é carregado com N_2O_4 . O sistema é mantido em 25°C e o equilíbrio é estabelecido:

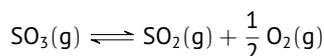


No equilíbrio, 16% do N_2O_4 está dissociado e a pressão total é 1,5 atm.

O volume do cilindro é aumentado até que a pressão total seja 1 atm.

- Determine a constante de equilíbrio da reação.
- Determine a pressão parcial de NO_2 no equilíbrio.
- Determine a fração de N_2O_4 dissociado no equilíbrio.

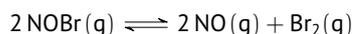
3F.47 Um balão é carregado com 88 g de SO_3 . O sistema é aquecido até 600°C e o equilíbrio é estabelecido:



No equilíbrio a densidade da fase gasosa é $1,6\text{ g L}^{-1}$ e a pressão total é 1,8 atm.

Determine a constante de equilíbrio da reação.

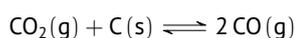
3F.48 Um reator equipado com um pistão que se move livremente é carregado com NOBr . A densidade da gás é $4,4\text{ g L}^{-1}$. O sistema é mantido em 25°C e o equilíbrio é estabelecido:



No equilíbrio a densidade da fase gasosa é $4,0\text{ g L}^{-1}$.

- Determine a constante de equilíbrio dessa reação.
- Explique o efeito da adição de argônio ao reator.

3F.49 Um reservatório de 6 L é carregado com 79,2 g de gelo seco e 30 g de carvão mineral em pó. O sistema é aquecido até 1000 K e o equilíbrio é estabelecido:



No equilíbrio a densidade da fase gasosa é 14 g L^{-1} . Em 1100 K, a constante de equilíbrio da reação é 22.

- Determine a constante de equilíbrio da reação a 1000 K
- Classifique a reação como endotérmica ou exotérmica.

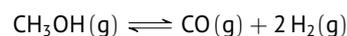
3F.50 Em fase gasosa, o ácido acético sofre dimerização conforme a reação:



Em um recipiente de 20 mL em 160°C foram coletados 40,7 mg de vapor de ácido acético sob 1 atm. Quando o mesmo experimento foi realizado em 200°C , 33,4 mg de gás foram coletados no mesmo recipiente de 20 mL.

- Determine a constante de equilíbrio para a dimerização do ácido acético em 160°C .
- Determine a constante de equilíbrio para a dimerização do ácido acético em 200°C .
- Determine a entalpia de dimerização do ácido acético.

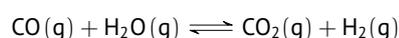
3F.51 Um balão de 1 L foi carregado com 4,8 g de metanol. O sistema é aquecido até 250°C e o equilíbrio é estabelecido:



Um frasco é preenchido por um pequeno orifício na lateral do balão. A quantidade de hidrogênio que efunde para o frasco é 32 vezes maior que a quantidade de metanol.

- Determine a razão entre a quantidade de hidrogênio e metanol na mistura em equilíbrio.
- Determine a constante de equilíbrio para essa reação.

3F.52 Um balão de 250 mL foi carregado com 420 Torr de uma mistura equimolar de monóxido de carbono e vapor d'água. O sistema é aquecido até 700°C e o equilíbrio é estabelecido:



Um frasco é preenchido por um pequeno orifício na lateral do balão. A quantidade de hidrogênio que efunde para o frasco é 2,25 vezes maior que a quantidade de vapor d'água.

- Determine a razão entre a quantidade de hidrogênio e vapor d'água na mistura em equilíbrio.
- Determine a constante de equilíbrio para essa reação.

3F.53 Em solução de tetracloreto de carbono, o tetracloreto de vanádio sofre dimerização formando V_2Cl_8 :



Em um experimento, 6,76 g de VCl_4 foram dissolvidos em 100 g de tetracloreto de carbono em 0°C . Após certo tempo, a mistura alcançou o equilíbrio, sendo a densidade $1,78\text{ g cm}^{-3}$. O ponto de fusão da solução é -29°C

- Determine o grau de dimerização do tetracloreto de vanádio.
- Determine a constante de equilíbrio de dimerização.

Dados

- $k_{\text{cong}}(\text{CCl}_4) = 29,8 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$
- $T_{\text{fus}}(\text{CCl}_4) = -23^\circ\text{C}$

3F.54 O propionato de metila, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, sofre hidrólise em solução aquosa formando ácido propanoico e metanol, conforme a reação:



Em um experimento, 880 mg de propionato de metila foram dissolvidos em 100 mL de água em 25°C . Após certo tempo, a mistura alcançou o equilíbrio. O ponto de fusão da solução é $-0,23^\circ\text{C}$. Desconsidere a ionização do ácido carboxílico formado.

- Determine o grau de hidrólise do éster.
- Determine a constante de equilíbrio de hidrólise do éster.

Dados

- $k_{\text{cong}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$

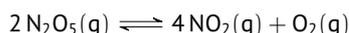
3F.55 Em um reator mantido em temperatura constante ocorre a reação:



No equilíbrio, a pressão parcial de N_2O_4 era 0,34 atm e a de NO_2 era 2 atm. O volume do recipiente é duplicado mantendo a temperatura constante e o equilíbrio é reestabelecido.

- Determine a constante de equilíbrio da reação.
- Determine a pressão parcial de N_2O_4 no equilíbrio.

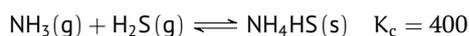
3F.56 Sob 1 atm, 0,5% do pentóxido de nitrogênio em um cilindro está decomposto devido a reação:



O volume do cilindro é aumentado em dez vezes e o equilíbrio é reestabelecido.

- Determine a pressão parcial de O_2 no equilíbrio.
- Determine a fração de N_2O_5 que sofre decomposição devido ao aumento do volume.

3F.57 Um reator de 5 L é carregado com 2 mol de NH_3 , 2 mol de H_2S e 2 mol de NH_4HS . O sistema é mantido em 35 °C e o equilíbrio é estabelecido:



- Determine pressão parcial de H_2S no equilíbrio.
- Determine a massa de NH_4HS no equilíbrio.

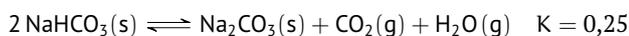
3F.58 Uma amostra de 25 g de carbamato de amônio, $\text{NH}_4(\text{NH}_2\text{CO}_2)$, é adicionada em um recipiente de 250 mL. O sistema é mantido em 25 °C e o equilíbrio é estabelecido:



No equilíbrio, a massa de dióxido de carbono é 17,4 mg.

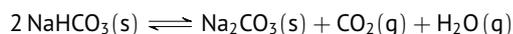
Determine a constante de equilíbrio K_c da reação.

3F.59 Um reator de 1 L é carregado com 10 g de bicarbonato de sódio. O sistema é aquecido até 125 °C e o equilíbrio é estabelecido:



- Determine a pressão parcial de CO_2 no equilíbrio.
- Determine a massa de bicarbonato de sódio no equilíbrio.
- Determine o volume mínimo do reator necessário para a decomposição de todo o bicarbonato.

3F.60 Quando NaHCO_3 sólido é colocado em um recipiente rígido de 2,5 L e aquecido até 160 °C o equilíbrio é estabelecido:

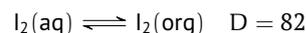


No equilíbrio, a pressão total é 8 bar.

Em um segundo experimento, é adicionada a mesma massa de sólido em um recipiente de mesmo volume com 1 bar de CO_2 .

- Determine a constante de equilíbrio da reação.
- Determine a pressão parcial de CO_2 no equilíbrio no segundo experimento.

3F.61 Uma alíquota de 25 mL de uma solução aquosa contendo 2 mg de iodo é agitada com 5 mL de CCl_4 e, em seguida, as soluções se separam. O equilíbrio de partição do iodo entre água e CCl_4 é:



- Determine a quantidade de iodo remanescente na solução aquosa após a extração.
- Determine o número de etapas de extração para que a concentração de iodo na fase aquosa seja inferior a 1 ppm.

3F.62 A penicilina pode ser purificada por extração. O equilíbrio de partição da penicilina-F entre éter isopropílico e uma solução aquosa de fosfato é:



O equilíbrio de partição correspondente para a penicilina-G é:



Uma amostra de penicilina-G possui 10% de penicilina-F como impureza. Essa amostra é dissolvida na solução aquosa de fosfato e extraída com o mesmo volume de éter isopropílico. O processo de extração é repetido até que a fração de impureza na penicilina seja inferior a 4%.

- Determine a fração de impureza após a primeira extração.
- Determine o número de etapas de extração realizadas.
- Determine a fração da penicilina-G inicial remanescente na solução aquosa após as extrações.

3F.63 A constante de equilíbrio para uma reação é 8,84 em 25 °C e 0,0325 em 75 °C.

- Determine a temperatura em que a constante de equilíbrio da reação é $K = 1$.
- Determine a entropia padrão de reação.

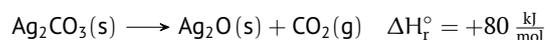
3F.64 Um reator contém uma mistura dos gases metilpropeno, *cis*-but-2-eno e *trans*-but-2-eno em equilíbrio em 25 °C.

Determine a fração de cada composto no equilíbrio.

Dados

- $\Delta G_f^\circ(\text{metilpropeno}) = 58 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta G_f^\circ(\text{cis-buteno}) = 66 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta G_f^\circ(\text{trans-buteno}) = 63 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

3F.65 Quando o carbonato de prata hidratado é seco com uma corrente de ar quente, o ar deve ter uma concentração mínima de CO_2 para evitar a decomposição deste, conforme a reação:



Em 25 °C, a pressão parcial mínima de CO_2 para que não ocorra decomposição é $6,2 \times 10^{-3}$ Torr.

Determine a pressão parcial mínima de CO_2 para que não ocorra decomposição em 110 °C.

3F.66 Quando o carbonato de cálcio é aquecido ocorre a reação:



A constante de equilíbrio dessa reação pode ser calculada entre 850 °C e 950 °C pela relação:

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

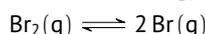
- Determine a temperatura necessária para a decomposição de todo o carbonato de cálcio em uma amostra sob 1 atm.
- Determine a entalpia padrão de reação.
- Determine a entropia padrão de reação.

3F.67 Um reator de 10 L é carregado com 1 atm de gás fosfênio, COCl_2 . O sistema é aquecido até 1000 K e os equilíbrios são estabelecidos:



- Determine a pressão parcial de Cl_2 no reservatório.
- Determine a pressão parcial de Cl no reservatório.

3F.68 Bromo líquido é adicionado a um reservatório. O sistema é mantido em 25 °C e os equilíbrios são estabelecidos:



Deseja-se coletar 0,01 mol de bromo gasoso enchendo um frasco sob vácuo com o vapor de bromo do reservatório.

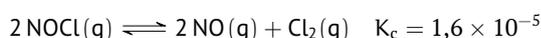
- Determine a pressão parcial do bromo atômico no equilíbrio.
- Determine o volume do frasco necessário para coletar a quantidade de bromo desejada.

Dados

$$\bullet \Delta G_f^\circ(\text{Br}, \text{g}) = 82,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \bullet \Delta G_f^\circ(\text{Br}_2, \text{g}) = 3,11 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

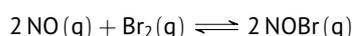
Nível III

3F.69 Um reator de 1 L é carregado com 60 g de NO e 71 g de Cl_2 . O sistema é aquecido até 35 °C e o equilíbrio é estabelecido:



- Determine a concentração de NOCl no equilíbrio.
- Determine a concentração de NO no equilíbrio.

3F.70 Um balão é carregado com 100 Torr de NO e 40 Torr de Br_2 . O sistema é mantido em 300 K e o equilíbrio é estabelecido:

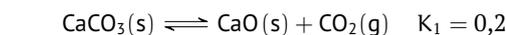


No equilíbrio a pressão total é 110 Torr.

Em outro experimento, 0,6 atm de uma mistura equimolar de NO e Br_2 são carregados em um balão em 300 K.

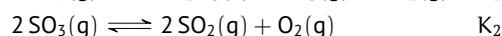
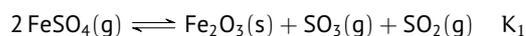
- Determine a constante de equilíbrio da reação.
- Determine a pressão parcial de NOBr em equilíbrio no segundo experimento.

3F.71 Um reator de 22,4 L é carregado com 100 g de carbonato de cálcio e 12 g de carbono. O sistema é aquecido até 820 °C e os equilíbrios são estabelecidos:



- Determine a quantidade de CO_2 no equilíbrio.
- Determine a quantidade de C no equilíbrio.
- Determine o volume mínimo do reator necessário para a decomposição de todo o carbonato.

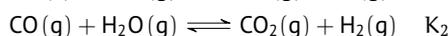
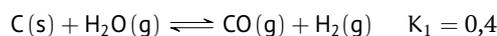
3F.72 Um reator é carregado com sulfato de ferro(II), FeSO_4 . O sistema é aquecido até 920 K e os equilíbrios são estabelecidos:



No equilíbrio, a pressão parcial de oxigênio é 0,0275 atm e a pressão total é 0,836 atm.

- Determine a constante de equilíbrio K_1
- Determine a constante de equilíbrio K_2

3F.73 Um reator de 10 L é carregado com 24 g de carbono e 108 g de água. O sistema é aquecido até 215 °C e os equilíbrios são estabelecidos:



No equilíbrio, a pressão total é 28,8 atm.

- Determine a quantidade de vapor d'água no equilíbrio.
- Determine a constante de equilíbrio K_2 .
- Determine o volume mínimo do reator necessário para a decomposição de todo o carbono.

3F.74 Um ácido dicarboxílico, A, é misturado com etanol. O sistema é mantido em 25 °C e os equilíbrios são estabelecidos:



- Determine o rendimento máximo para a conversão do ácido dicarboxílico no monoéster, M.
- Determine a razão entre as frações molares de etanol e do ácido dicarboxílico na mistura inicial para que a fração molar de monoéster no equilíbrio seja máxima.

Gabarito: Nível Ia

3F.01	B	3F.02	C	3F.03	D	3F.04	D	3F.05	B	3F.06	B
3F.07	B	3F.08	C	3F.09	B	3F.10	E	3F.11	B	3F.12	B
3F.13	D	3F.14	E	3F.15	E	3F.16	B	3F.17	C	3F.18	C
3F.19	C	3F.20	B								

Gabarito: Nível Ib

3F.21	B	3F.22	D	3F.23	E	3F.24	E	3F.25	B	3F.26	C
3F.27	C	3F.28	C	3F.29	C	3F.30	B	3F.31	D	3F.32	E
3F.33	D	3F.34	C	3F.35	C	3F.36	D	3F.37	C	3F.38	A

Gabarito: Nível II

3F.39	1,64
3F.40	0,016
3F.41	50%
3F.42	16%
3F.43	8,9 0,24 atm
3F.44	0,9 atm
3F.45	720 mg 183
3F.46	0,16 0,33 atm 20%
3F.47	0,66
3F.48	$5,47 \times 10^{-3}$ O equilíbrio é deslocado, formando mais produtos.
3F.49	6,25 Endotérmica.
3F.50	0,324 0,095 -52 kJ mol^{-1}
3F.51	8 423,75
3F.52	0,75 0,5625
3F.53	86% 6
3F.54	20% 0,005
3F.55	11,8 0,11 atm
3F.56	$4 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 2%
3F.57	1,3 atm 192 g
3F.58	$1,6 \times 10^{-8}$
3F.59	0,5 atm 7,5 g 3,9 L
3F.60	16 4,5 bar
3F.61	0,11 mg 2 etapas
3F.62	8,1% 5 etapas 22,3%
3F.63	310 K $310 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
3F.64	87% metilpropeno, 3% <i>cis</i> -but-2-eno e 10% <i>trans</i> -but-2-eno.
3F.65	7,5 Torr

3F.66	1160 K 70 kJ mol^{-1} $61 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
3F.67	0,25 atm 0,0025 atm
3F.68	$3,6 \times 10^{-15} \text{ atm}$ 846 mL

Gabarito: Nível III

3F.69	$1,95 \text{ mol L}^{-1}$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$
3F.70	171 0,22 atm
3F.71	0,05 mol 0,92 mol 174 L
3F.72	0,16 0,048
3F.73	$3,7 \text{ mol}$ $\frac{4}{70} \text{ L}$
3F.74	$\frac{1}{1 + 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}}} = \frac{1}{3}$ $1 + \frac{1}{\sqrt{K_1 K_2}} = 1,05$