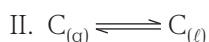
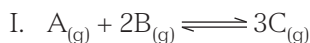


Equilíbrio Químico

1. (ITA) Uma mistura gasosa é colocada a reagir dentro de um cilindro provido de um pistão móvel, sem atrito e sem massa, o qual é mantido à temperatura constante. As reações que ocorrem dentro do cilindro podem ser genericamente representadas pelas seguintes equações químicas:



O que ocorre com o valor das grandezas abaixo (Aumenta? Diminui? Não altera?), quando o volume do cilindro é duplicado? Justifique suas respostas.

- Quantidade, em mols, da espécie B.
- Quantidade, em mols da espécie C líquida.
- Constante de equilíbrio da equação I.
- Razão $[C]^3/[B]^2$

Resolução:

$$A_{(g)} + 2B_{(g)} \rightleftharpoons 3C_{(g)} \rightleftharpoons 3C_{(l)}$$

início	x	2x	0	0
antes de dobrar o volume e liquefazer o $C_{(g)}$	x - y	2x - 2y	3y	0
antes de dobrar o volume e depois de liquefazer o $C_{(g)}$	x - y - r	2x - 2y - 2r	3y - 3t + 3r	3t
depois de dobrar o volume	x - y - r + m	2x - 2y - 2r + 2m	3y - 3t + 3r + 3n - 3m	3t - 3n

x, y, z, r, t, m, n, representam as concentrações em mol/L dos participantes dos equilíbrios mencionados no enunciado da questão.

Para facilitar a resolução vamos considerar um exemplo numérico.

$$A_{(g)} + 2B_{(g)} \rightleftharpoons 3C_{(g)} \rightleftharpoons 3C_{(l)}$$

antes de dobrar o volume	10	20	0	0
	5	10	15	0
	5	10	10	5
depois de dobrar o volume	5	10	12	3(*)
	6	12	9	3

(*) Ao dobrar o volume diminui a pressão de vapor. Para manter a pressão, $C_{(l)}$ vaporiza ($C_{(l)} \rightarrow C_{(g)}$)

- Quantidade em mols de B
 Antes de dobrar o volume \rightarrow 10 mol
 Depois de dobrar o volume \rightarrow 12 mol
 Depois de dobrar o volume *aumenta* a quantidade de B (Resposta a)

- b) Quantidade de C líquido
 Antes de dobrar o volume = 5 mol
 Depois de dobrar o volume = 3 mol
 Depois de dobrar o volume *diminui* a quantidade de $C_{(l)}$ (Resposta b)

- c) Constante do equilíbrio (I) *antes* de dobrar o volume. (Resposta c)

$$k_1 = \frac{[C_g]^3}{[A][B]^2} = \frac{10^3}{5 \times 10^2}$$

Constante de equilíbrio (I) *depois* de dobrar o volume.)

$$k_2 = \frac{[C_g]^3}{[A][B]^2} = \frac{9^3}{6 \times 12^2} \quad \therefore k_1 > k_2$$

Conclusão: o valor da constante de equilíbrio *diminui*. (Resposta c)

- d) Antes de dobrar o volume.

$$k_1 = \frac{[C]^3}{[B]^2} = \frac{10^3}{10^2}$$

Depois de dobrar o volume.

$$k_1 = \frac{[C]^3}{[B]^2} = \frac{9^3}{12^2}$$

Conclusão: depois de dobrar o volume *diminui* a razão $\frac{[C]^3}{[B]^2}$. (Resposta d)

Resposta: a) aumenta; b) diminui; c) diminui; d) diminui.

2. (ITA) Em um balão fechado e sob temperatura de 27°C, $N_2O_4(g)$, está em equilíbrio com $NO_2(g)$. A pressão total exercida pelos gases dentro do balão é igual a 1,0 atm e, nestas condições, $N_2O_4(g)$ encontra-se 20% dissociado.

- a) Determine o valor da constante de equilíbrio para a reação de dissociação do $N_2O_4(g)$. Mostre os cálculos realizados.
 b) Para a temperatura de 27°C e pressão total dos gases dentro do balão igual a 0,10 atm, determine o grau de dissociação do $N_2O_4(g)$. Mostre os cálculos realizados.

Resolução:

a)

$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_2$	
início n	início 0
reage(m) $0,2n$	forma(m) $0,4n$
equilíbrio $0,8n$	equilíbrio $0,4n$

Representando por n o número de mols, por x a fração molar e por P a pressão do gás, temos:

$$\Sigma_n = 0,8n + 0,4n = 1,2n$$

$$p_{N_2O_4} = x_{N_2O_4} P = \frac{0,8n}{1,2n} \times 1 = \frac{2}{3} \text{ atm}$$

$$p_{NO_2} = x_{NO_2} P = \frac{0,4n}{1,2n} \times 1 = \frac{1}{3} \text{ atm}$$

$$k_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{\left(\frac{1}{3}\right)^2}{\frac{2}{3}} = \frac{1}{6} \quad (\text{Resposta a})$$

b)

$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$	
início n	início 0
reage(m) αn	forma(m) $2\alpha n$
equilíbrio $n - \alpha n$	equilíbrio $2\alpha n$

$$\Sigma_n = n - \alpha n + 2\alpha n = n + \alpha n = n(1 + \alpha)$$

$$p_{N_2O_4} = \frac{n - \alpha n}{n(1 + \alpha)} \times 0,1 = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \times 0,1 \text{ atm}$$

$$p_{NO_2} = \frac{2\alpha n}{n(1 + \alpha)} \times 0,1 = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \times 0,1 \text{ atm}$$

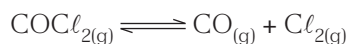
$$K_p = \frac{1}{6} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha} \times 0,1\right)^2}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \times 0,1} = \frac{4\alpha^2 \times 0,01}{(1 + \alpha)^2} \cdot \frac{1 + \alpha}{(1 - \alpha) \times 0,1}$$

$$\frac{1}{6} = \frac{4\alpha^2 \times 0,01}{(1 + \alpha)(1 - \alpha)0,1} = \frac{0,4\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

$$6(0,4\alpha^2) = 1 - \alpha^2 \quad \therefore 3,4\alpha^2 = 1 \quad \therefore \alpha^2 = \frac{1}{3,4} = 0,294$$

$$\alpha = \sqrt{0,294} = 0,54 = 54\% \text{ (Resposta b)}$$

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



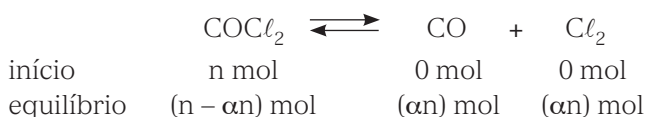
sendo a pressão total P , no equilíbrio, igual a 1 atm. Calcule o grau de dissociação α do fosgênio após o equilíbrio ser alcançado.

Resolução:

Cálculo de K_p no 1º experimento

$$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{Cl_2}}{P_{COCl_2}} = \frac{0,120 \times 0,130}{0,312} = 0,05$$

2º experimento: mesma T , portanto, mesmo K_p e grau de dissociação α .



$$n_{\text{total}} = (n - \alpha n) + \alpha n + \alpha n = (n + \alpha n) \text{ mol}$$

$$P_{COCl_2} = \frac{n - \alpha n}{n + \alpha n} \quad P = \frac{n - \alpha n}{n + \alpha n} \cdot 1 = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \text{ atm}$$

$$P_{CO} = P_{Cl_2} = \frac{\alpha n}{n + \alpha n} \cdot 1 = \frac{\alpha}{1 + \alpha}$$

$$K_p = 0,05 = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} = \frac{\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = 0,05$$

$$\alpha^2 = 0,05 - 0,05 \alpha^2$$

$$1,05 \alpha^2 = 0,05$$

$$\alpha^2 = 0,05/1,05 = 0,0476$$

$$\alpha = \sqrt{0,0476} = 0,218 = 21,8\% \quad (\text{Resposta})$$

4. (IME) Num reator selado de 1,5 litros, sob vácuo, um certo volume de um composto orgânico, tóxico e volátil, de peso molecular 126, foi aquecido até 600 K. Nesta temperatura, metade do composto original se decompôs, formando monóxido de carbono e cloro. Se a pressão final no recipiente foi de 32,8 atm, determine:
- a fórmula estrutural plana do composto orgânico original; e
 - o número inicial de moléculas do composto orgânico.

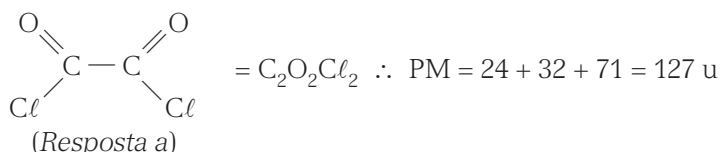
Dados – Pesos atômicos em u : C = 12 Cl = 35,5

Constante de Avogrado = $6,02 \times 10^{23}$ moléculas

R = 0,082 L · atm · mol⁻¹ · K⁻¹

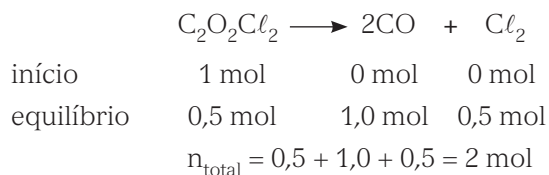
Resolução:

- a) Não existe composto orgânico que por decomposição total fornece *somente* CO e Cl₂ e que tem PM = 126 u. Existe um e somente um composto orgânico que por decomposição total fornece *somente* CO e Cl₂, mas, tem PM = 127 u



Vamos resolver o item (b) considerando PM = 127 u

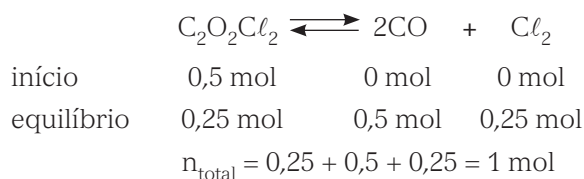
- b) Partindo de 1 mol de C₂O₂Cl₂ temos



No equilíbrio temos:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{32,8 \text{ atm} \times 1,5 \text{ L}}{0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 600\text{K}} = 1 \text{ mol}$$

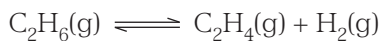
Para termos 1 mol no equilíbrio temos que partir de 0,5 mol de C₂O₂Cl₂.



n_{inicial} de C₂O₂Cl₂ = 0,5 mol ∴ $3,01 \times 10^{23}$ moléculas. (Resposta b)

5. (IME) A reação de desidrogenação do etano a eteno, conduzida a 1060K, tem constante de equilíbrio K_p , igual a 1,0. Sabendo-se que a pressão da mistura reacional no equilíbrio é igual a 1,0 atm, determine:
- a pressão parcial, em atmosferas, do eteno no equilíbrio;
 - a fração de etano convertido a eteno.

Resolução:



$$\begin{array}{ccc} n & 0 & 0 \\ n - \alpha n & \alpha n & \alpha n \end{array}$$

$$\Sigma_n = n - \alpha n + 2\alpha n = n + \alpha n = n(1 + \alpha)$$

$$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = x_{\text{C}_2\text{H}_4} P = \frac{\alpha n}{n(1 + \alpha)} \times 1 = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \text{ atm}$$

$$p_{\text{C}_2\text{H}_6} = x_{\text{C}_2\text{H}_6} P = \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} \times 1 = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \text{ atm}$$

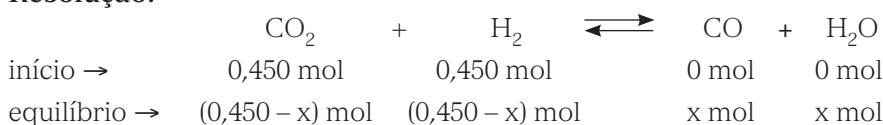
$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}} \therefore 1 = \frac{\left(\frac{\alpha}{1 + \alpha}\right)^2}{\left(\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}\right)} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)(1 + \alpha)}$$

$$1 = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \therefore \alpha^2 = 1 - \alpha^2 = 2\alpha^2 = 1 \therefore \alpha = 0,707 = 70,7\% \quad (\text{Resposta b})$$

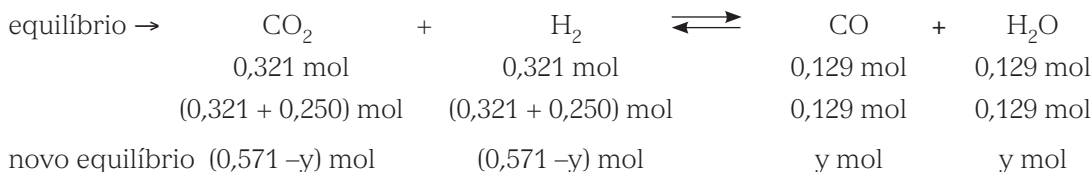
$$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} = \frac{0,707}{1,707} = 0,414 \text{ atm} \quad (\text{Resposta a})$$

6. (IME) Num recipiente fechado, mantido a temperatura constante de 700 K, foram introduzidos 0,450 moles de dióxido de carbono e 0,450 moles de hidrogênio. Após certo tempo, estabeleceu-se o equilíbrio, aparecendo como espécies novas, monóxido de carbono e vapor d'água. Foram, então, adicionadas 0,500 moles de uma mistura equimolecular dos reagentes. Calcule a nova composição de equilíbrio, sabendo-se que nestas condições K_c é 0,160.

Resolução:



$$\frac{x^2}{(0,450 - x)^2} = 0,160 \therefore \frac{x}{0,450 - x} = 0,400 \therefore \boxed{x = 0,129 \text{ mol}}$$



$$\frac{y^2}{(0,571 - y)^2} = 0,160 \therefore \frac{y}{0,571 - y} = 0,400$$

$$y = 0,400(0,571 - y) \therefore y = 0,228 - 0,400y \therefore 1,40y = 0,228 \quad \boxed{y = 0,163 \text{ mol}}$$

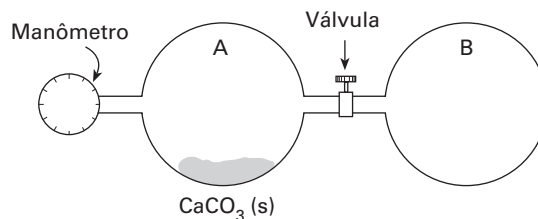
Composição final do novo equilíbrio

$$\left. \begin{aligned} [\text{CO}_2] = [\text{H}_2] &= 0,571 - 0,163 = 0,408 \text{ mol/L} \\ [\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] &= 0,163 \text{ mol/L} \end{aligned} \right\} (\text{Resposta})$$

Confirmação do resultado.

$$K_c = \frac{(0,163) \cdot (0,163)}{(0,408) \cdot (0,408)} = 0,160$$

7. A figura ao lado representa dois recipientes idênticos, A e B, interligados. O recipiente A está acoplado a um manômetro e contém $\text{CaCO}_3(\text{s})$ na temperatura ambiente. Os recipientes A e B são evacuados e a válvula de comunicação é fechada. A seguir os recipientes A e B são aquecidos uniformemente até a temperatura de 800 K e o sistema é então mantido nessa temperatura até o final do experimento. O manômetro indica que a partir de uma dada temperatura, a pressão em A começou a subir e se manteve constante na temperatura de 800 K.



A seguir a válvula é aberta e através do manômetro observa-se o que acontece com o decorrer do tempo com a pressão no interior dos recipientes interligados, até ser restabelecido o equilíbrio no sistema (sempre a 800 K). Restabelecido esse equilíbrio com a válvula aberta ainda restou $\text{CaCO}_3(\text{s})$ no recipiente A.

Pedem-se:

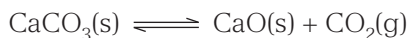
- As pressões em A, depois de estabelecido o equilíbrio, com a torneira aberta e fechada.
- As massas de CaCO_3 decompostas quando for estabelecido o equilíbrio com a torneira aberta e fechada.

Dados: Volume de A = Volume de B = 820 mL

MM do $\text{CaCO}_3 = 100 \text{ g/mol}$

$K_p = 0,3 \text{ atm}$

Resolução:



$$K_p = p_{\text{CO}_2} = 0,3 \text{ atm}$$

A pressão em A com a torneira fechada e o sistema em equilíbrio é 0,3 atm. Abrindo a torneira, diminui a pressão no sistema e o $\text{CaCO}_3(\text{s})$ se decompõe até a pressão atingir novamente 0,3 atm, quando o sistema estará novamente em equilíbrio.

n_{CO_2} em A no equilíbrio com a torneira fechada.

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,3 \text{ atm} \times 0,820 \text{ L}}{0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 800 \text{ K}} = \frac{3}{800} \text{ mol}$$

$$n_{\text{CaCO}_3} \text{ decomposto} = \frac{3}{800} \text{ mol}$$

$$m_{\text{CaCO}_3} \text{ decomposto} = \frac{3}{800} \text{ mol} \times 100 \text{ g/mol} = 0,375 \text{ g}$$

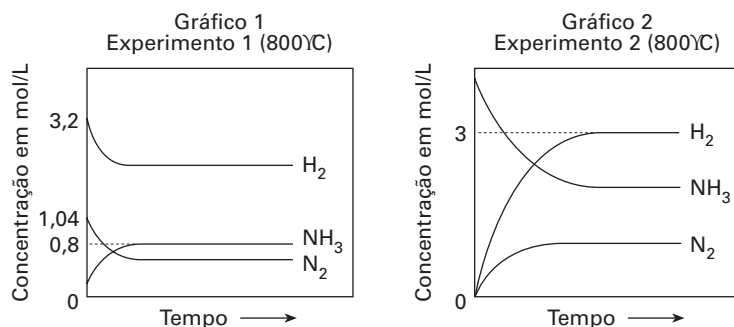
$$n_{\text{CO}_2} \text{ em (A + B) em equilíbrio com a torneira aberta: } n_{\text{CO}_2} = 2 \times \frac{3}{800} \text{ mol}$$

$$n_{\text{CaCO}_3} \text{ decomposto} = \frac{6}{800} \text{ mol} \times 100 \text{ g/mol} = 0,750 \text{ g}$$

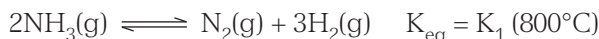
As pressões em A e B depois de estabelecido o equilíbrio são iguais a 0,3 atm, pois $K_p = 0,3$ (Resposta a).

As massas de CaCO_3 decompostas com a torneira fechada e aberta, depois de estabelecido o equilíbrio são 0,375 g e 0,750 g, respectivamente (Resposta b).

8. Os gráficos a seguir apresentam os resultados obtidos em dois experimentos distintos realizados a 800°C.



a) Com base somente nos dados do gráfico 1, calcule a constante de equilíbrio K_1 a 800°C:



b) Calcule a concentração inicial (tempo = 0) do NH_3 no experimento 2.

Resolução:

a)

3H_2	+	N_2	\rightleftharpoons	2NH_3
início 3,2		início 1,04		início 0
reage(m) 1,2		reage(m) 0,4		forma(m) 0,8
equilíbrio 2,0		equilíbrio 0,64		equilíbrio 0,8

$$K_1 = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{0,64 \times 2^3}{0,8^2} = 8 \quad (\text{Resposta a})$$

b)

2NH_3	\rightleftharpoons	N_2	+	3H_2
início x		início 0		início 0
reage(m) 2		forma(m) 1		forma(m) 3
equilíbrio x - 2		equilíbrio 1		equilíbrio 3

$$8 = \frac{1 \times 3^3}{(x-2)^2} \quad \therefore (x-2)^2 = \frac{27}{8} = \frac{54}{16}$$

$$(x-2) = \sqrt{\frac{54}{16}} = \frac{7,35}{4} = 1,8$$

$$x = 1,8 + 2 = 3,8 \text{ mol/L de } \text{NH}_3 \quad (\text{Resposta b})$$

9. (IME) Um mol de ácido acético é adicionado a um mol de álcool etílico. Estabelecido o equilíbrio, 50% do ácido é esterificado. Calcule o número de mols de éster quando um novo equilíbrio for alcançado, após a adição de 44 g de acetato de etila.

Resolução:

a)

Ácido	+	Álcool	\rightleftharpoons	Éster	+	H ₂ O
início 1		início 1		início 0		início 0
reage(m) 0,5		reage(m) 0,5		forma(m) 0,5		forma(m) 0,5
equilíbrio 0,5		equilíbrio 0,5		equilíbrio 0,5		equilíbrio 0,5

$$K = \frac{[\text{Éster}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Ácido}] [\text{Álcool}]} = \frac{0,5 \times 0,5}{0,5 \times 0,5} = 1$$

MM do CH₃ — COO — C₂H₅ = 88 g/mol

$$n_{\text{éster}} = \frac{44}{88} = 0,5 \text{ mol}$$

Ácido	+	Álcool	\rightleftharpoons	Éster	+	H ₂ O
início 0,5		início 0,5		início 1		início 0,5
forma(m) 0,5 + x		forma(m) 0,5 + x		reage(m) x		reage(m) x
equilíbrio 0,5 + x		equilíbrio 0,5 + x		equilíbrio 1 - x		equilíbrio 0,5 - x

$$1 = \frac{(1 - x)(0,5 - x)}{(0,5 + x)^2}$$

$$0,25 + x + x^2 = 0,5 - 1,5x + x^2$$

$$2,5x = 0,25 \quad x = 0,1 \text{ mol de éster}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COO} - \text{C}_2\text{H}_5} = 1 - 0,1 = 0,9 \text{ mol} \quad (\text{Resposta})$$

11. (UEL-PR) Em um laboratório foi montado o equipamento mostrado ao lado para a realização de um experimento em duas etapas.

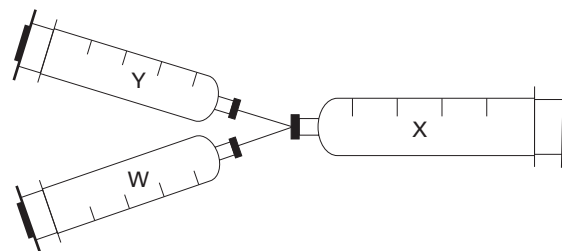
A seringa maior (X) é o recipiente onde ocorrerão as reações e as seringas menores (Y) e (W) contêm os reagentes a serem transferidos para a seringa (X).

O volume da seringa (X) é de 30 mL e os volumes das seringas (Y) e (W) são de 20 mL em cada uma.

Antes da adição dos gases, deve-se manter o pistão da seringa (X) na posição zero.

Na etapa 1, com a seringa (Y), foram introduzidos 20 mL de NO(g) na seringa (X). O volume inicial de NO na seringa (X), à temperatura ambiente (T) e pressão atmosférica (P), está mostrado na tabela a seguir.

Na etapa 2, com auxílio da seringa (W), foi introduzido 9 mL de O₂(g) na seringa (X). O novo volume ocupado pelos gases na seringa (X) está registrado na tabela a seguir.



Volume (mL) à P = 1 atm, temperatura ambiente T							
ETAPA	O ₂ (g) adicionado	Total da seringa (X)	NO(g) que não reagiu	O ₂ (g) que não reagiu	Inicial de NO ₂ (g)	Final de NO ₂ (g)	Final de N ₂ O ₄ (g)
1	0	20,0	20,0	0	0	0	0
2	9	14,3	2	0	18	6,5	5,8

A adição de O₂(g) na seringa (X) que contém NO(g) resulta na formação de NO₂(g), seguido de sua dimerização em N₂O₄(g), de acordo com a equação a seguir:



A dimerização só ocorre quando a reação entre o NO(g) e o O₂(g) se completar. Quando a reação de dimerização atinge o equilíbrio químico, a seringa (X) contém NO₂(g) e N₂O₄(g), e os volumes destes gases são mostrados na tabela anterior.

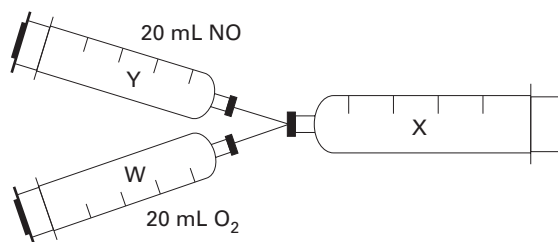
O valor da constante de equilíbrio (K_p) da reação de dimerização é

- a) 0,50 b) 0,75 c) 2,0 d) 3,2 e) 4,0

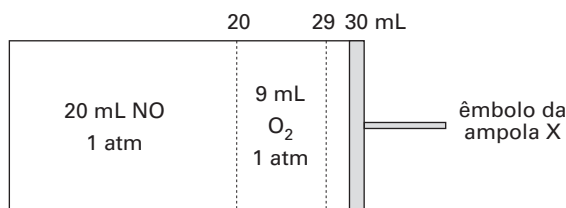
Resolução:

Inicialmente vamos lembrar que todos os volumes gasosos foram medidos a 1 atm de pressão (dado da tabela).

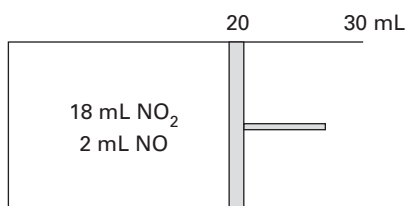
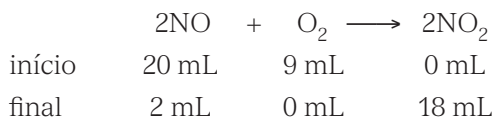
De acordo com o enunciado da questão temos:



De acordo com o enunciado da questão 20 mL de NO e 9 mL de O₂ são transferidos para a ampola X. Vamos imaginar que o NO e o O₂ ficassem separados no interior da ampola X.



Suponhamos agora que ocorre a reação do NO com O₂.

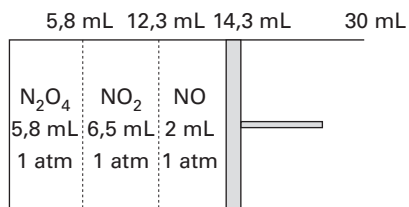


Dimerização do NO_2



início 18 mL 0 mL
 final 6,5 mL 5,8 mL (dados da tabela)(*)

Vamos *imaginar* que o N_2O_4 formado na reação e o NO_2 em excesso estejam separados na ampola X.



Note que durante o experimento
 $P = \text{constante} = 1 \text{ atm}$
 (Dado da questão)

Cálculo das pressões parciais do $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} \Rightarrow 5,8 \text{ mL} \times 1 \text{ atm} = 14,3 \text{ mL} \times x \text{ atm} \therefore x = 0,4 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NO}_2} \Rightarrow 6,5 \text{ mL} \times 1 \text{ atm} = 14,3 \text{ mL} \times y \text{ atm} \therefore y = 0,45 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} = \frac{0,4}{0,45^2} = 2 \quad (\text{Resposta c})$$

(*) Na realidade o volume de NO seria 5,75 mL