

CURSO INTENSIVO 2022

ITA - 2022

Química

Prof. Thiago





Sumário

APRESENTAÇÃO DA AULA	3
EQUILÍBRIO QUÍMICO NAS PROVAS DO ITA	3
1. FUNDAMENTOS DO EQUILÍBRIO QUÍMICO	3
1.1. O Equilíbrio Químico do Ponto de Vista Cinético	3
1.2. O Equilíbrio Químico do Ponto de Vista Termodinâmico	7
2. CONSTANTE DE EQUILÍBRIO	7
2.1. Como Escrever a Constante de Equilíbrio	9
2.2. Constante de Equilíbrio de Pressão (K_p)	9
2.2.1. Constante de Equilíbrio em Termos das Frações Parciais	10
2.3. Unidades da Constante de Equilíbrio	10
2.4. Propriedades da Constante de Equilíbrio	10
2.5. Uso da Tabela Estequiométrica	11
2.6. Solubilidade de Gases	13
2.6.1. Toda dissolução de gases é exotérmica	13
2.6.2. Lei de Henry	13
3. PRINCÍPIO DE LE CHATELIER	15
3.1. Adição de Reagentes e/ou Produtos	15
3.1.1. Adição ou Remoção de Sólidos e Líquidos	16
3.2. Mudança de Pressão	16
3.3. Mudança de Temperatura	18
3.4. Catalisadores	18
3.5. Resumo	18
4. LISTA DE QUESTÕES PROPOSTAS	21
4.1. Gabarito	30
5. LISTA DE QUESTÕES COMENTADAS	31

Apresentação da Aula

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

Equilíbrio Químico nas Provas do ITA

O ITA é bastante abrangente e vemos muitas questões com bastante profundidade teórica, mas não são raras também as questões de contas. Você precisa ter muito domínio sobre os gráficos e sobre os efeitos dos catalisadores em um sistema em equilíbrio.

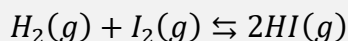
1. Fundamentos do Equilíbrio Químico

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

Toda reação em sistema fechado tende ao equilíbrio.

1.1. O Equilíbrio Químico do Ponto de Vista Cinético

Podemos entender melhor esse fenômeno com base em uma reação mais simples. Considere a seguinte reação envolvendo gases em um sistema fechado:



Por estar em sistema fechado, a reação é reversível, isto é, pode acontecer tanto no sentido dos produtos como no sentido dos reagentes. As velocidades das reações direta e inversa são dadas pelas suas respectivas constantes de velocidade (k_d e k_i) e pelas concentrações das espécies reagentes.

$$v_d = k_d[A][B]$$

$$v_i = k_i[C]^2$$

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

Suponha que as constantes de velocidade das reações direta e inversa sejam: $k_d = 1$ e $k_i = 0,3$. A simulação em computador correspondente a essa reação química é mostrada na Figura 1.

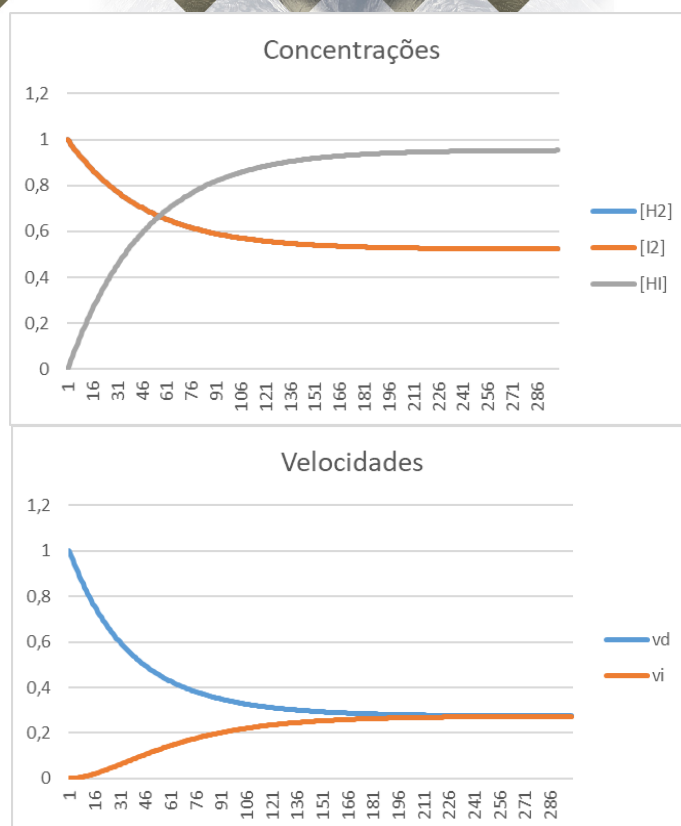


Figura 1: Gráficos de Concentração das Espécies Químicas no Equilíbrio $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ e das velocidades de Reação no sentido direto e inverso

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

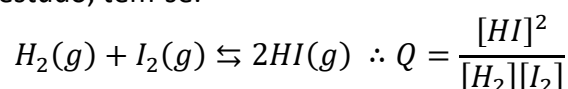
Perceba que, no equilíbrio químico, não se pode dizer que a reação parou de acontecer. O que aconteceu é que **a velocidade da reação direta é igual à velocidade da reação inversa**. E, por isso, sempre que um par de moléculas H_2 e I_2 reagem para formar duas moléculas de HI , um par de moléculas HI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

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

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

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

No caso da reação em estudo, tem-se:



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

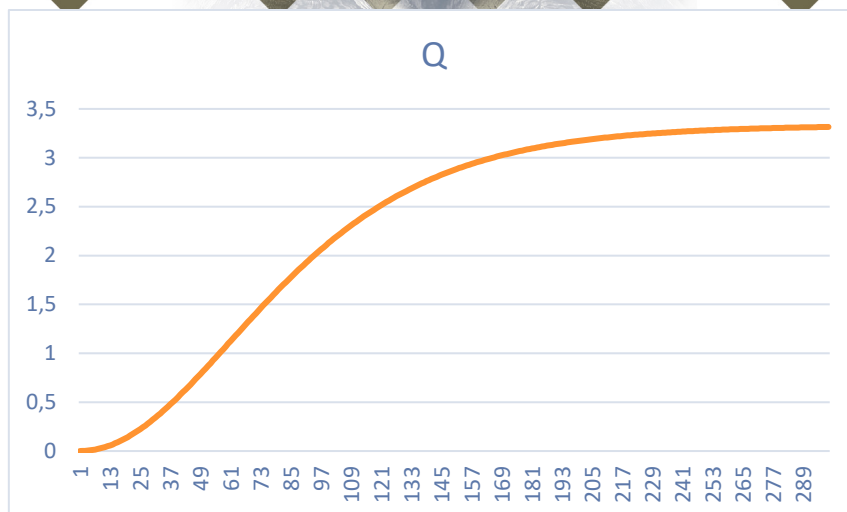


Figura 2: Comportamento do Coeficiente de Ação de Massas

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

$$v_d = v_i$$

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

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

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

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

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

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

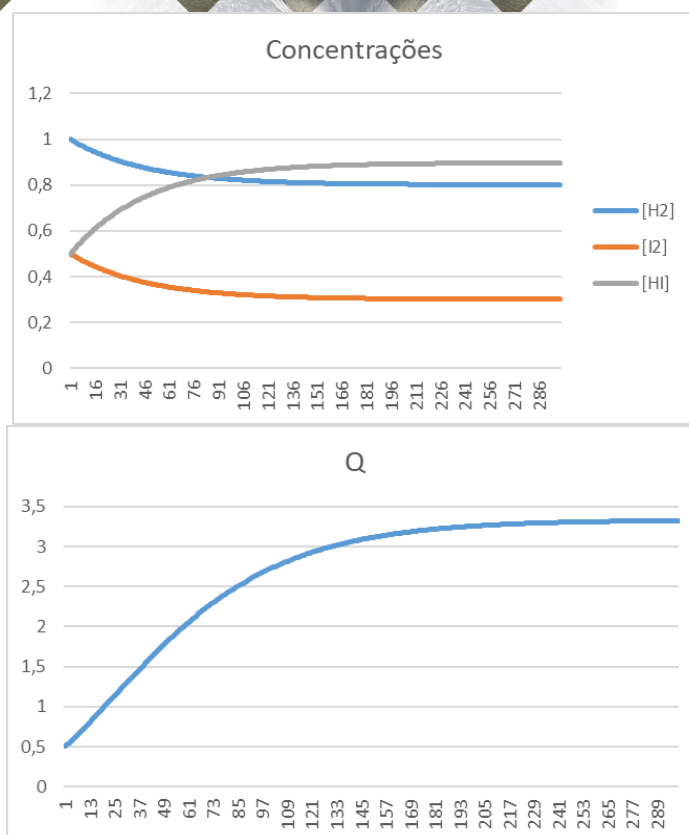


Figura 3: Comportamento das Concentrações e do Coeficiente de Ação de Massas ($K_c=3,33$)

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

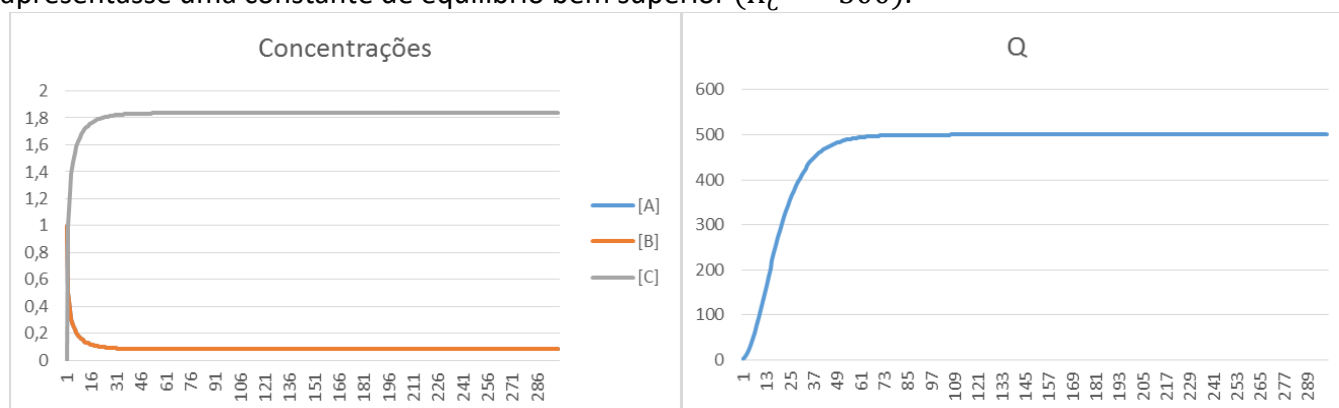


Figura 4: Comportamento das Concentrações e do Coeficiente de Ação de Massas ($K_c = 500$)

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

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

K	$[H_2]$	$[I_2]$	$[HI]$
3,33	0,523	0,523	0,953
500	0,083	0,083	1,834

1.2. O Equilíbrio Químico do Ponto de Vista Termodinâmico

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

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

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

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

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

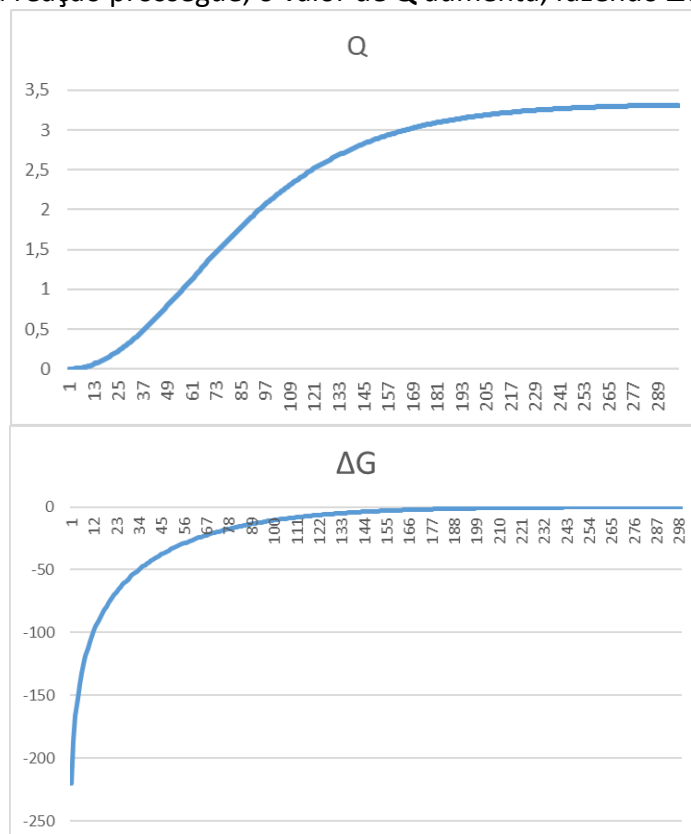


Figura 5: Comportamento da Variação de Energia Livre de Gibbs ao longo da reação

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

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

No equilíbrio, podemos escrever:

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

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

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

2. Constante de Equilíbrio

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

Vejamos alguns exemplos para ilustrar esse fato.

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

Tabela 2: Condições Iniciais do Experimento 1

Béquer	$[H_2]$	$[I_2]$	$[HI]$
I	1	1	0
II	0,7	0,3	0,5
III	0,1	0,2	1

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

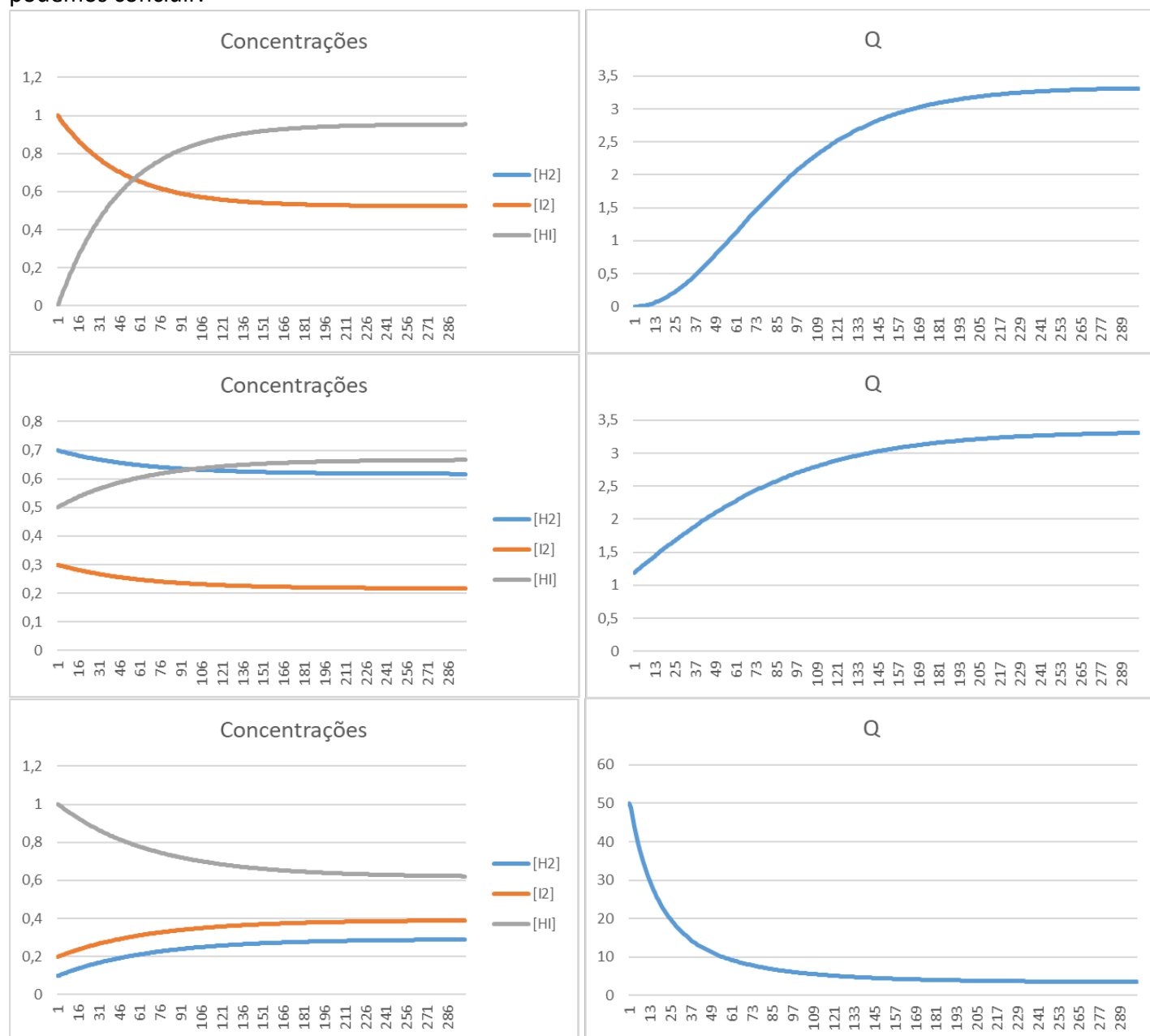
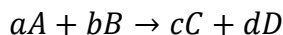


Figura 6: Evolução do Experimento 1

Vamos registrar as concentrações finais nesse experimento.

2.1. Como Escrever a Constante de Equilíbrio

Considere uma reação genérica.



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

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

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

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

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

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

2.2. Constante de Equilíbrio de Pressão (K_p)

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

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

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

$$PV = nRT$$

Podemos provar que:

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

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

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

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

Solução: Para a primeira reação:

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

Para a segunda reação:

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

2.2.1. Constante de Equilíbrio em Termos das Frações Parciais

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

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

2.3. Unidades da Constante de Equilíbrio

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

2.4. Propriedades da Constante de Equilíbrio

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

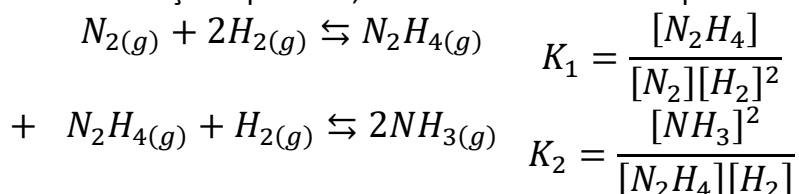
Quando multiplicamos uma reação química por **n**, a sua Constante de Equilíbrio fica elevada a **n**. Vejamos um exemplo.

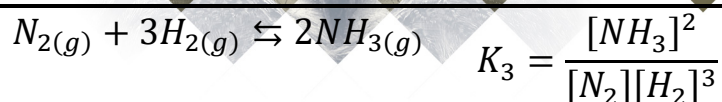
$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$	$K = \frac{[NO_2]}{[N_2]^{1/2}[O_2]}$
$N_2(g) + 2O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$	$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2][O_2]^2}$

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

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

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





Observe que:

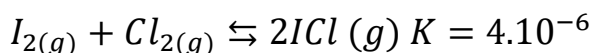
$$K_3 = K_1 \cdot K_2$$

2.5. Uso da Tabela Estequiométrica

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

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

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



Solução:

Montemos a tabela estequiométrica

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

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

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

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

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

$$K = \frac{4x^2}{(0,5 - x)(0,5 - x)} \approx \frac{4x^2}{0,5 \cdot 0,5} = 4 \cdot 10^{-6}$$
$$4x^2 = 0,5 \cdot 0,5 \cdot 4 \cdot 10^{-6} = 1 \cdot 10^{-6}$$

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

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

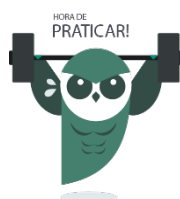
Sendo assim, a concentração do produto $[ICl]$ é dada por:

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



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

E, agora, vamos fazer algumas questões para treinar.



1. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

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



Comentários

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

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

$$\begin{aligned} \text{NH}_4\text{COONH}_2 (\text{s}) &\rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{g}) + 2\text{NH}_3 (\text{g}) \therefore K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{NH}_3]^2}{1} \\ \text{COCl}_2 (\text{g}) &\rightleftharpoons \text{CO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \therefore K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} \\ \text{C} (\text{graf}) + \text{O}_2 (\text{g}) &\rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{g}) \therefore K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{O}_2]} \\ \text{CO}_2 (\text{g}) &\rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{aq}) \therefore K_c = \frac{[\text{CO}_2 (\text{aq})]}{[\text{CO}_2 (\text{g})]} \\ \text{Na} (\text{s}) + \text{NH}_3 (\ell) &\rightleftharpoons \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{NH}_2^- (\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{g}) \therefore K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{O}_2]} \end{aligned}$$

2.6. Solubilidade de Gases

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

- **Quebra da Energia Reticular:** nessa primeira etapa, as interações originais presentes no soluto e no solvente são quebradas. Toda etapa que envolve quebra de ligações é **endotérmica**.
- **Formação de Novas Interações:** nessa etapa, são formadas novas interações soluto-solvente em substituição às interações anteriores. Essa etapa é sempre **exotérmica**.

2.6.1. Toda dissolução de gases é exotérmica

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

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

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

2.6.2. Lei de Henry

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

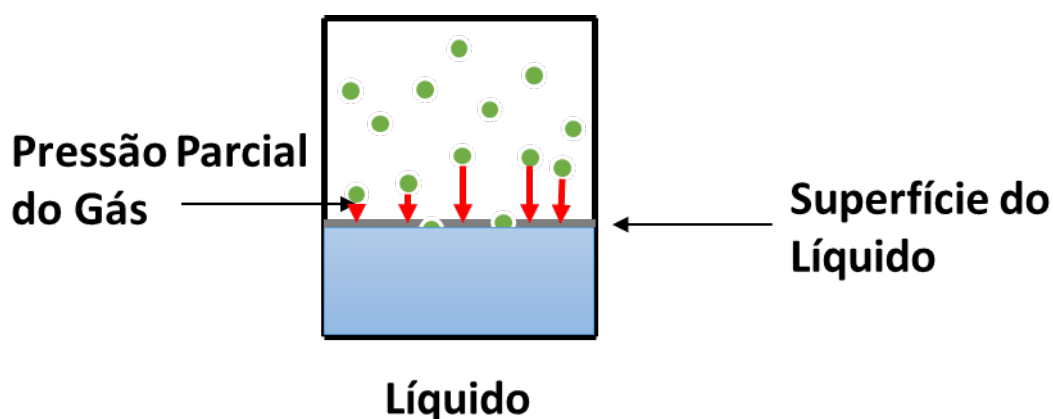


Figura 7: Dissolução de um Gás em Líquido

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

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



2. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

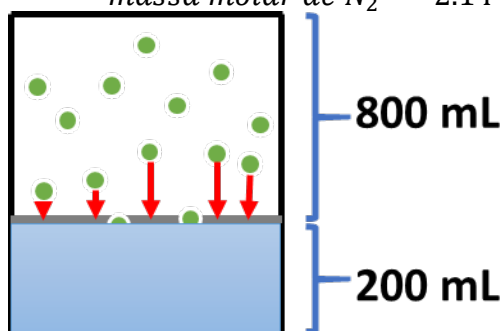
Em um recipiente fechado de 1020 mL, foram colocadas duas amostras: uma de 200 mL de água destilada e 28 g de nitrogênio gasoso. Determine a solubilidade do nitrogênio na água.

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

Comentários

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

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



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

$$\begin{aligned} n_1 + n_2 &= n \\ \therefore n_1 + n_2 &= 1 \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} [N_2(aq)] &= K_H \cdot P_{N_2} \\ 5n_1 &= \frac{1}{15} \cdot 30n_2 = 2n_2 \therefore \frac{n_1}{2} = \frac{n_2}{5} \end{aligned}$$

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

$$n_1 + n_2 = n = 1$$

Agora, podemos utilizar as regras de razão e proporção.

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

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

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

Podemos, agora calcular o número de mols dissolvidos.

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

Sendo assim, a solubilidade do nitrogênio é:

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

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

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

Gabarito: 39,2 g/L

3. Princípio de Le Chatelier

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

Embora o Princípio de Le Chatelier fale sobre deslocamentos de equilíbrio, é importante ter cuidado, pois isso não necessariamente afeta a constante de equilíbrio. Tenha em mente que **o único fator que altera o valor da Constante de Equilíbrio é a Temperatura** em que a reação acontece.

3.1. Adição de Reagentes e/ou Produtos

Suponha, então, que se adiciona mais reagente H_2 , de modo que sua nova concentração passa a ser 1,0 mol/L. Então, pelo Princípio de Le Chatelier, a reação tende a consumi-lo e se deslocar no sentido dos produtos.

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

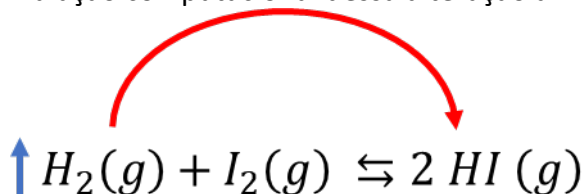


Figura 8: Deslocamento da Reação pela Adição de Reagente

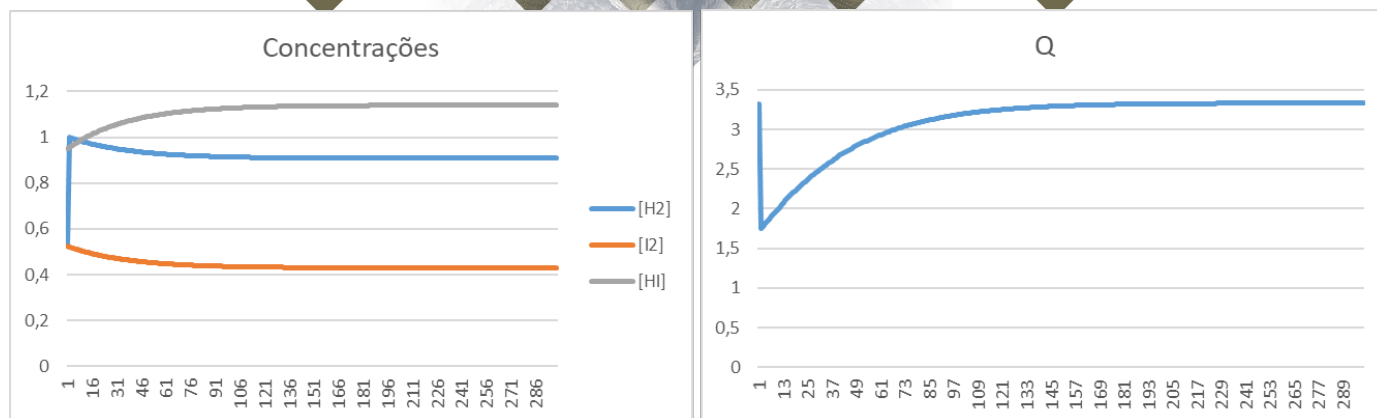


Figura 9: Experimento sobre a Adição de um Reagente a um Sistema em Equilíbrio

Pode-se dizer que **o equilíbrio foi deslocado para a direita** ou **deslocado no sentido dos produtos**. Os reagentes foram consumidos, de modo a formar os produtos da reação. É importante observar que, embora somente se tenha manipulado a concentração de hidrogênio (H_2), não é possível consumi-lo sem consumir também o iodo (I_2).

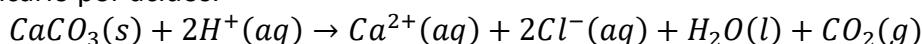
Portanto, a reação atingiu um novo equilíbrio.

Tabela 3: Princípio de Le Chatelier aplicado a Concentrações de Produtos e Reagentes

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

3.1.1. Adição ou Remoção de Sólidos e Líquidos

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



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

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

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

3.2. Mudança de Pressão

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

O aumento de pressão por si só não exerce efeito no equilíbrio. Por exemplo, a adição de gás inerte **não altera nem as concentrações nem as pressões parciais** das espécies envolvidas no equilíbrio. Por isso, o coeficiente de ação de massas permanece inalterado, e o sistema continuou no equilíbrio.

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

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

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

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

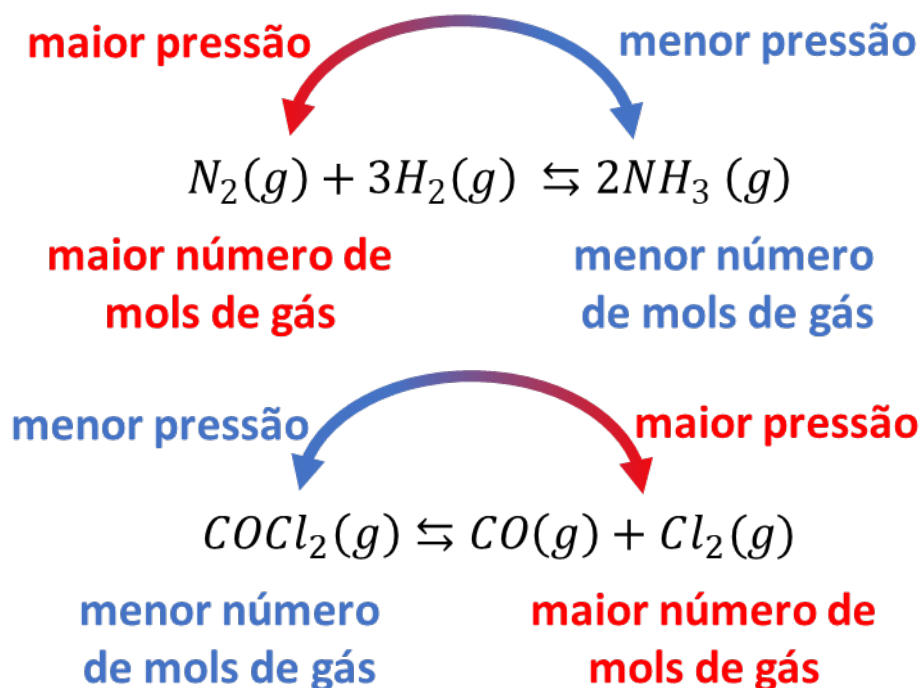


Figura 10: Efeito da Pressão sobre Sistemas em Equilíbrio

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

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

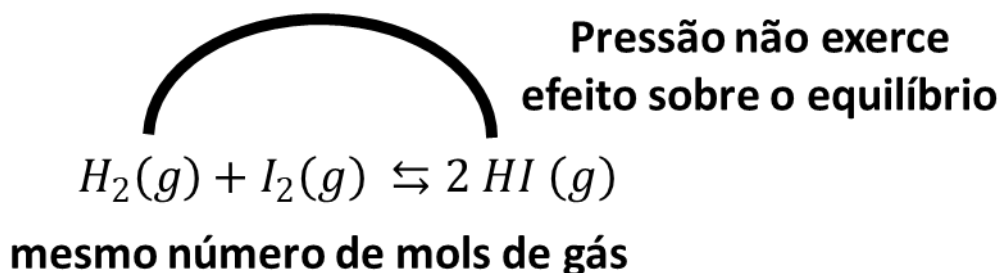


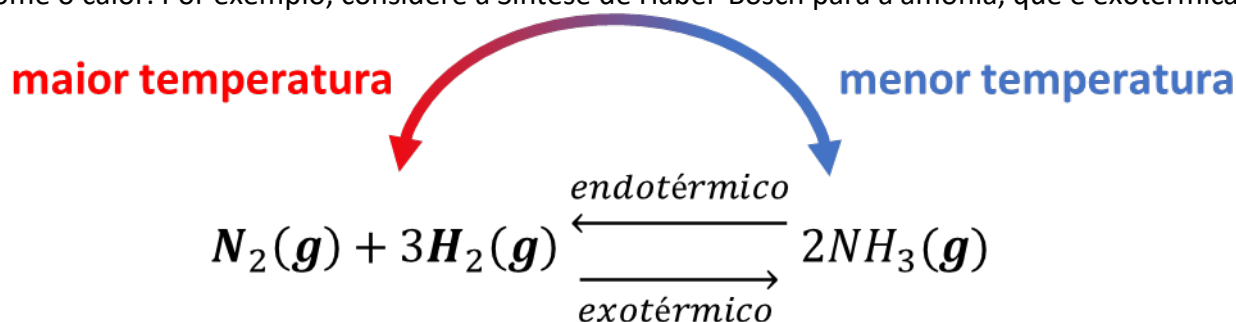
Figura 11: Efeito da Pressão sobre Sistemas em Equilíbrio

3.3. Mudança de Temperatura

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

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

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



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

3.4. Catalisadores

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

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

3.5. Resumo

O Princípio de Le Chatelier pode ser dito simplificadaamente como:

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

Tabela 4: Princípio de Le Chatelier

Perturbação	Efeito	
Adiciona-se reagente	Desloca-se no sentido dos produtos	Para consumir o reagente adicionado.
Adiciona-se produto	Desloca-se no sentido dos reagentes	Para consumir o produto adicionado.
Retira-se reagente	Desloca-se no sentido dos reagentes	Para regenerar o reagente retirado.

Perturbação	Efeito	
Retira-se produto	Desloca-se no sentido dos produtos	Para regenerar o reagente retirado.
Aumenta a pressão	Desloca-se no sentido do menor número de mols de gás.	Para diminuir a pressão.
Diminui a pressão	Desloca-se no sentido do maior número de mols de gás	Para aumentar a pressão
Aumenta a temperatura	Desloca-se no sentido endotérmico	Para diminuir a temperatura
Diminui a temperatura	Desloca-se no sentido exotérmico	Para aumentar a temperatura
Catalisador	Nenhum efeito sobre o equilíbrio.	—

3. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

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

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

II – A variação de temperatura;

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

a) Apenas I.

b) Apenas I e II.

c) Apenas II.

d) Apenas II e III.

e) Apenas III.

Comentários

Vamos analisar cada um dos itens.

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

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

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

Gabarito: C

**4. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)**

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



São fatores que alteram a constante de equilíbrio dessa reação:

I – A temperatura

II – O volume do recipiente

III – A adição de um reagente

a) Apenas I.

b) Apenas I e II.

c) Apenas II.

d) Apenas II e III.

e) Apenas III.

Comentários

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

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

Gabarito: A

5. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

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

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

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

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

São CORRETAS as explicações:

a) Apenas I e II.

b) Apenas I e III.



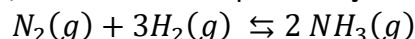
c) Apenas II e III.

d) Nenhuma das afirmações.

e) Todas as afirmações.

Comentários

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



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

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

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

Gabarito: B

4. Lista de Questões Propostas

CONSTANTES

Constante de Avogadro (N_A)	$= 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday (F)	$= 9,65 \times 10^4 \text{ } ^\circ\text{C mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A s mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Volume molar de gás ideal	$= 22,4 \text{ L (CNTP)}$
Carga elementar	$= 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante dos gases (R)	$= 8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante gravitacional (g)	$= 9,81 \text{ m s}^{-2}$
Constante de Planck (h)	$= 6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$
Velocidade da luz no vácuo	$= 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Número de Euler (e)	$= 2,72$

DEFINIÇÕES

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

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

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

Condições ambientes: 25°C e 1 atm

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

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

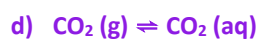
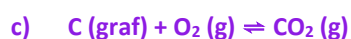
(ua) = unidades arbitrárias. [X] = concentração da espécie química em mol L⁻¹

MASSAS MOLARES

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

1. (TFC – INÉDITA)

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





2. (TFC – INÉDITA)

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

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

3. (TFC – INÉDITA)

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

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

II – A variação de temperatura;

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

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

4. (TFC – INÉDITA)

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



São fatores que alteram a constante de equilíbrio dessa reação:

I – A temperatura

II – O volume do recipiente

III – A adição de um reagente

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

5. (TFC – INÉDITA)

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

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

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

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

São CORRETAS as explicações:

- a) Apenas I e II.
- b) Apenas I e III.
- c) Apenas II e III.
- d) Nenhuma das afirmações.
- e) Todas as afirmações.

6. (ITA – 2020 – 1ª FASE)

A amônia, uma das principais matérias-primas da indústria de fertilizantes, é produzida em escala industrial pelo processo conhecido como Haber-Bosch. Neste, uma reação entre $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{N}_2(\text{g})$ é catalisada com ferro em um reator mantido a 200 atm e 450 °C. Sobre essa reação exotérmica, sejam feitas as seguintes proposições:

- I. O aumento da pressão no reator, mediante adição de um gás inerte, aumenta o rendimento do processo.
- II. O uso de um catalisador mais efetivo aumenta o rendimento do processo.
- III. Uma vez atingido o equilíbrio, não ocorrem mais colisões efetivas entre moléculas de $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{N}_2(\text{g})$.

IV. Considerando que ainda exista superação da energia de ativação, a redução da temperatura no reator diminui a velocidade da reação, mas favorece a formação de amônia.

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

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

7. (ITA – 2019 – 2ª FASE)

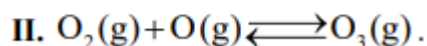
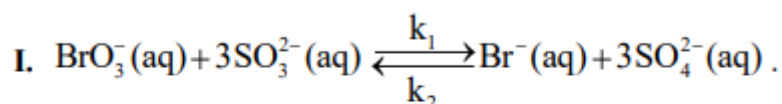
Considere a reação genérica $2\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{g})$. No instante inicial apenas o reagente A está presente. Sabendo que a reação direta é exotérmica, construa os gráficos de concentração de cada substância em função do tempo para as seguintes condições.

- a) desde o instante inicial até o equilíbrio na presença e na ausência de catalisador.

- b) a partir do equilíbrio inicial, com um rápido aumento da temperatura, até um novo equilíbrio.
- c) a partir do equilíbrio inicial, com um rápido aumento da pressão, até um novo equilíbrio.
- d) a partir do equilíbrio inicial com a remoção rápida de 50 do produto B, até um novo equilíbrio.

8. (ITA – 2017)

Considere as reações químicas reversíveis I e II:



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

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



9. (ITA – 2016)

Quantidades iguais de $\text{H}_2 (\text{g})$ e $\text{I}_2 (\text{g})$ foram colocadas em um frasco, com todo o sistema à temperatura T, resultando na pressão total de 1 bar. Verificou-se que houve a produção de $\text{HI} (\text{g})$, cuja pressão parcial foi de 22,8 kPa. Assinale a alternativa que apresenta o valor que mais se aproxima do valor CORRETO da constante de equilíbrio desta reação.

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

10. (ITA-2015)

Considere as seguintes reações químicas e respectivas constantes de equilíbrio:

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

Então, K_3 é igual a:

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

11. (ITA-2015)

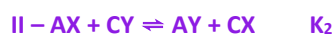
Considere uma reação genérica reversível $A + B \rightleftharpoons 2C$ e os dados cinéticos para a reação direta (D) e inversa (I):

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

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

12. (ITA-2013)

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



- a) Qual das constantes de equilíbrio, K_1 ou K_2 terá valor maior? Justifique sua resposta.

b) Para as seguintes misturas com concentrações dadas em mol/L numa mesma temperatura:

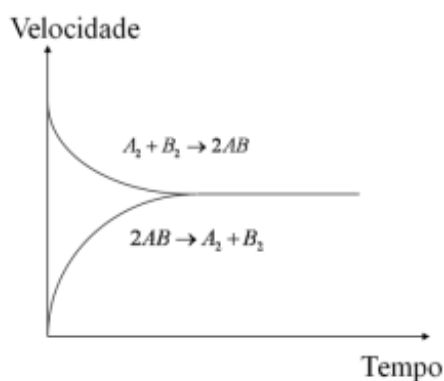
Mistura 1		Mistura 2	
$[AB]_0 = 0,10$	$[AD]_0 = 0$	$[AX]_0 = 0,10$	$[CY]_0 = 0,20$
$[CD]_0 = 0,20$	$[CB]_0 = 0$	$[AY]_0 = 0$	$[CX]_0 = 0$

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

13. (ITA-2012)

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

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



14. (ITA-2011)

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

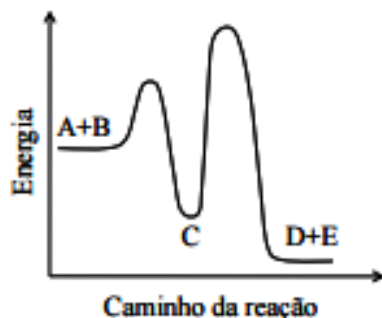
Admitindo-se que água pura seja exposta a CO_2 (g) atmosférico, nas condições ambientes, e sabendo que o equilíbrio entre as fases gasosa e líquida desse gás é descrito pela lei de Henry, calcule:

a) A solubilidade do CO_2 (aq), expressa em mg/L, nas condições especificadas acima, sabendo que a constante da lei de Henry para CO_2 (g) dissolvido em água a $25^\circ C$ é $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/(L.atm)}$.

b) A concentração molar do ânion bicarbonato, expressa em mol/L, sabendo que a constante de dissociação ácida para o primeiro equilíbrio de ionização do ácido diprótico a $25^\circ C$ é $4,4 \cdot 10^{-7}$.

15. (ITA-2010)

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



c) Proponha um mecanismo de reação para o processo descrito na figura, indicando a reação global.

d) Indique a etapa lenta do processo e escreva a lei de velocidade da reação.

e) Baseado na sua resposta ao item b) e conhecendo as concentrações de A, B e C em função do tempo, explique como determinar a constante de velocidade desta reação.

16. (ITA-2009)

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



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

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

17. (ITA-2008)

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

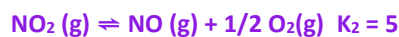
18. (TFC – INÉDITA)

O bicarbonato de sódio (NaHCO_3) é um composto utilizado como antiácido estomacal, no combate a azia. A explicação para o seu princípio ativo se deve a:

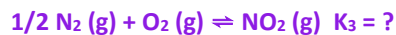
- a) O bicarbonato de sódio é um sal alcalino, portanto, tem hidrólise alcalina.
- b) Embora seja um sal ácido, ele sofre hidrólise alcalina produzindo íons carbonato.
- c) Embora seja um sal ácido, ele sofre hidrólise alcalina produzindo dióxido de carbono.
- d) Embora seja um sal normal, ele sofre hidrólise alcalina produzindo íons carbonato.
- e) Embora seja um sal normal, ele sofre hidrólise alcalina produzindo íons carbonato.

19. (TFC – INÉDITA)

Considere as seguintes reações químicas e respectivas constantes de equilíbrio:



Assinale a alternativa que indica a constante de equilíbrio da seguinte reação:

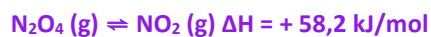


Então, K_3 é igual a:

- a) 0,05
- b) 0,10
- c) 0,80
- d) 1,25
- e) 20

20. (TFC – INÉDITA)

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



Sabendo que o NO_2 é um gás com intensa coloração laranja, o fator que provocaria um aumento na intensidade de cor laranja no recipiente fechado seria:

- a) O aumento da temperatura do recipiente
- b) A redução do volume do recipiente.
- c) O aumento da pressão interna.
- d) A adição de neônio para aumentar a pressão interna.
- e) O esfriamento do recipiente.



4.1. Gabarito

- | | |
|---|-------------------------------|
| 1. discursiva | 11. discursiva |
| 2. 39,2 g/L | 12. a) reação I; b) reação II |
| 3. C | 13. discursiva |
| 4. A | 14. discursiva |
| 5. B | 15. discursiva |
| 6. E | 16. discursiva |
| 7. discursiva | 17. $4P^3/27$ |
| 8. a) $v = k[Br^-][SO_3^{2-}][H^+]$; b) $1,25 \cdot 10^{82}$ | 18. C |
| 9. B | 19. B |
| 10. D | 20. A |

5. Lista de Questões Comentadas

6. (ITA – 2020 – 1ª Fase)

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

I. O aumento da pressão no reator, mediante adição de um gás inerte, aumenta o rendimento do processo.

II. O uso de um catalisador mais efetivo aumenta o rendimento do processo.

III. Uma vez atingido o equilíbrio, não ocorrem mais colisões efetivas entre moléculas de $H_2(g)$ e $N_2(g)$.

IV. Considerando que ainda exista superação da energia de ativação, a redução da temperatura no reator diminui a velocidade da reação, mas favorece a formação de amônia.

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

A () apenas I.

B () apenas I e II.

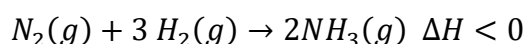
C () apenas II e III.

D () apenas III e IV.

E () apenas IV.

Comentários:

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



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

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

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

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

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

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

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

Gabarito: E

7. (ITA – 2019 – 2ª fase)

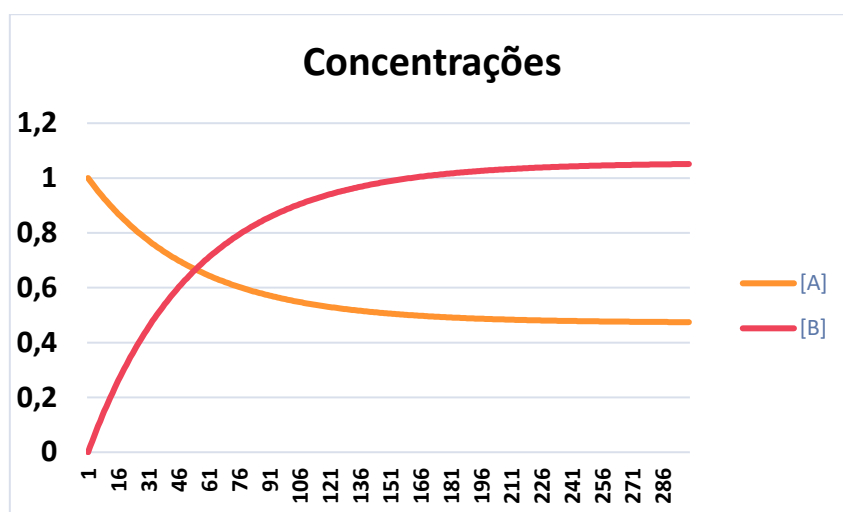
Considere a reação genérica $2A(g) \rightleftharpoons B(g)$. No instante inicial apenas o reagente A está presente. Sabendo que a reação direta é exotérmica, construa os gráficos de concentração de cada substância em função do tempo para as seguintes condições.

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

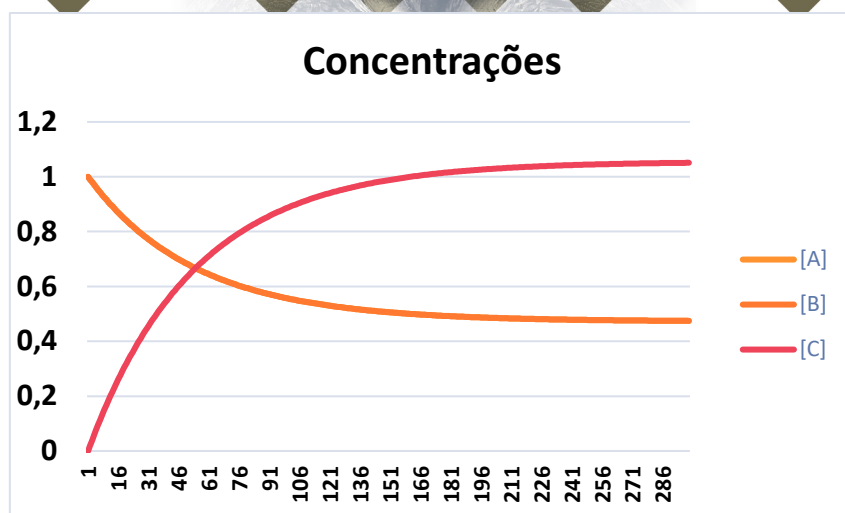
Comentários

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

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

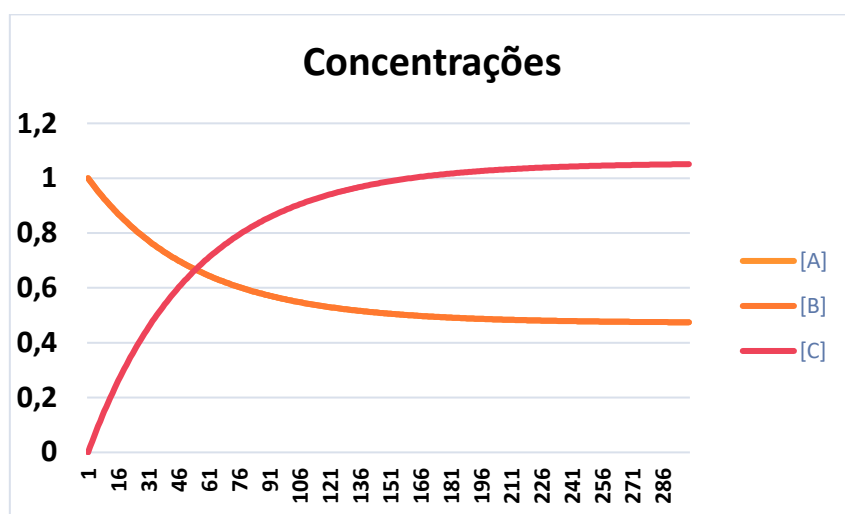


- b) O aumento de temperatura deslocará a reação no sentido endotérmico. Nesse caso, é o sentido dos reagentes.

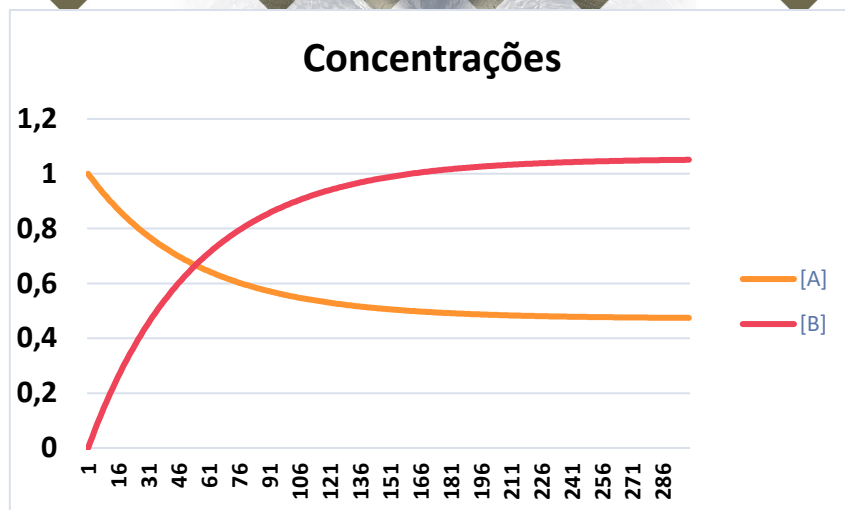


- c) O aumento de pressão desloca o sentido da reação para o lado de menor número de mols de gás. Nesse caso, é o sentido dos produtos. No entanto, é importante destacar que o aumento inicial da pressão provoca um aumento nas concentrações de ambas as espécies. Isso acontece porque a concentração dos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

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



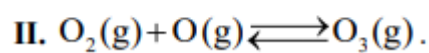
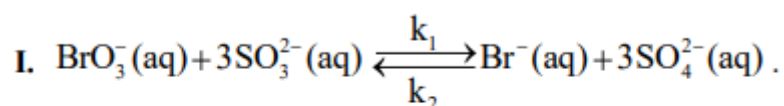
- d) A remoção do produto, pelo Princípio de Le Chatelier, desloca o equilíbrio no sentido dos produtos.



Gabarito: discursiva

8. (ITA – 2017)

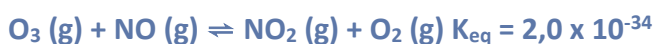
Considere as reações químicas reversíveis I e II:



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

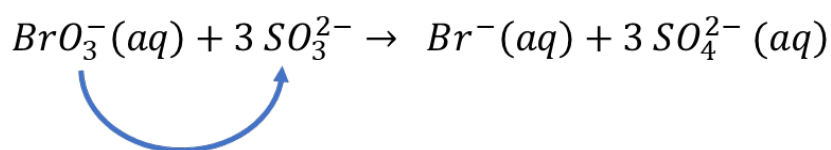
a) Sabendo que a reação I ocorre em meio ácido e que a sua reação direta é sujeita à lei de velocidade dada por $v = k_1[\text{BrO}_3^-] \cdot [\text{SO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]$, expresse a lei de velocidade para reação reversa.

b) Calcule a constante de equilíbrio da reação II dadas as seguintes reações e suas respectivas constantes de equilíbrio

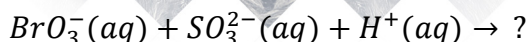


Comentários

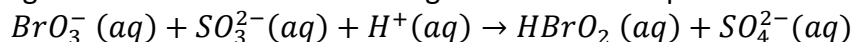
- a) A reação global (I) é uma reação de oxirredução, em que o íon bromato (BrO_3^-) se reduz, enquanto o íon sulfito (SO_3^{2-}) se oxida. De maneira simples, podemos entender que ocorre transferência de átomos de oxigênio do íon bromato para o íon sulfito.



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

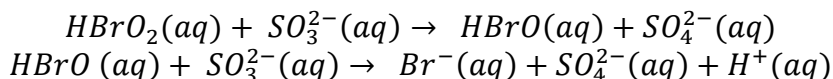


Podemos imaginar a transferência de um oxigênio do bromato para o sulfito nessa etapa.

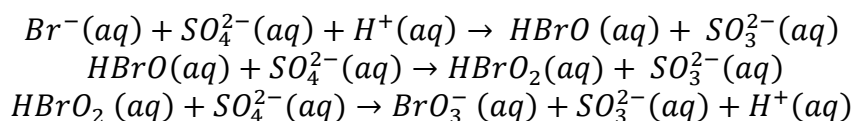


A necessidade de íons H^+ é bastante compreensível, haja vista que o ácido bromoso (HBrO_2) é um ácido fraco, portanto, se apresenta na forma de moléculas.

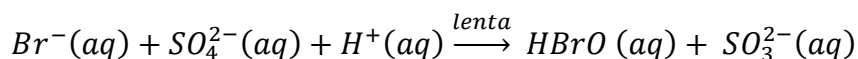
Podemos entender também que as demais etapas da reação seguem o mesmo mecanismo.



Podemos, agora, determinar o mecanismo da reação inversa.



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

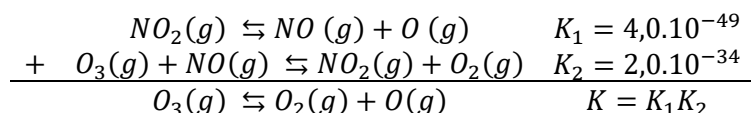


Sendo assim, a lei de velocidade da reação é dada pelo produto das concentrações das espécies reagentes.

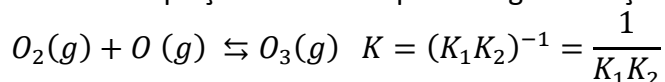
$$v = k[\text{Br}^-][\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]$$

b) Observe que podemos somar as duas reações.

c)



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



Agora, basta fazer as contas.

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

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

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

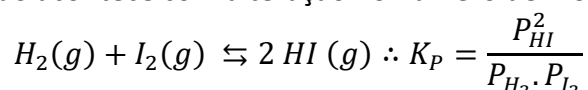
9. (ITA – 2016)

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

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

Comentários

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



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

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

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

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

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

Gabarito: B

10. (ITA-2015)

Considere as seguintes reações químicas e respectivas constantes de equilíbrio:

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

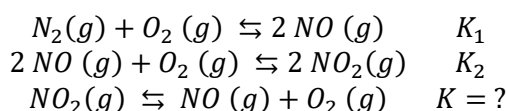


Então, K_3 é igual a:

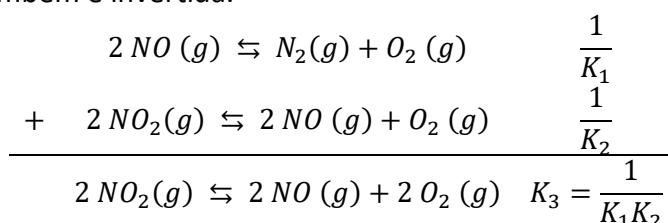
- a) $\frac{1}{K_1 K_2}$
- b) $\frac{1}{2 K_1 K_2}$
- c) $\frac{1}{4 K_1 K_2}$
- d) $\left(\frac{1}{K_1 K_2}\right)^{\frac{1}{2}}$
- e) $\left(\frac{1}{K_1 K_2}\right)^2$

Comentários

Observemos as equações fornecidas.

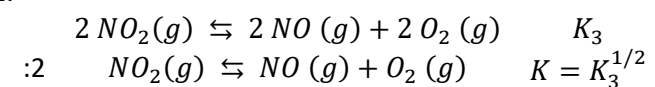


Podemos ver que a terceira reação pode ser obtida a partir das duas primeiras. Para isso, primeiro precisamos inverter as duas primeiras reações. Quando invertemos, reações químicas, a constante de equilíbrio também é invertida.



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

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



Portanto, a constante de equilíbrio pedida é:

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

Gabarito: D

11. (ITA-2015)

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

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

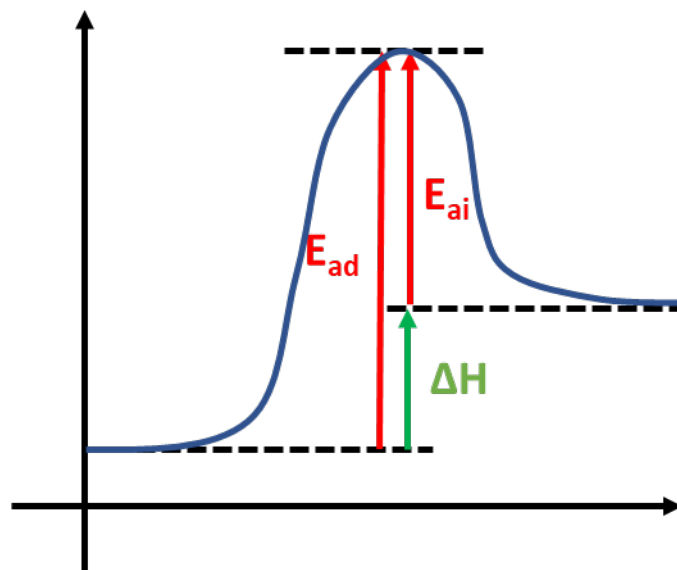
- Desenhe o gráfico da energia potencial versus coordenada da reação direta.
- Determine o valor numérico da constante de equilíbrio da reação.
- Qual sentido da reação é endotérmico?

Comentários

O valor numérico da constante de equilíbrio é dado por:

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

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

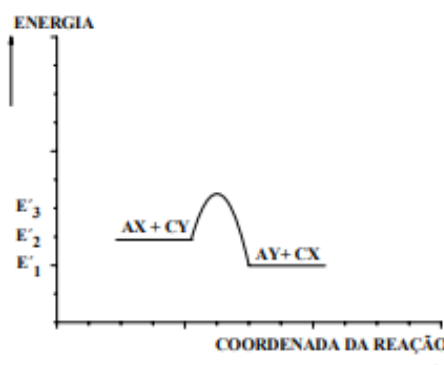
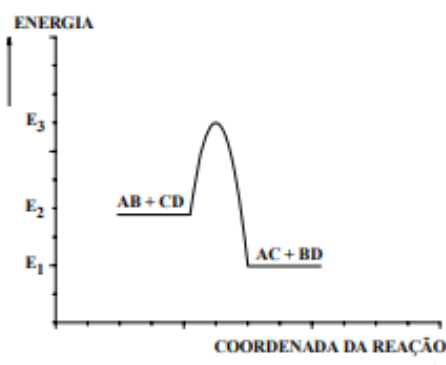


Portanto, a reação direta é endotérmica.

Gabarito: discursiva

12. (ITA-2013)

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



a) Qual das constantes de equilíbrio, K_1 ou K_2 terá valor maior? Justifique sua resposta.

b) Para as seguintes misturas com concentrações dadas em mol/L numa mesma temperatura:

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

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

Comentários

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

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

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

Portanto, a reação I apresenta maior constante de equilíbrio.

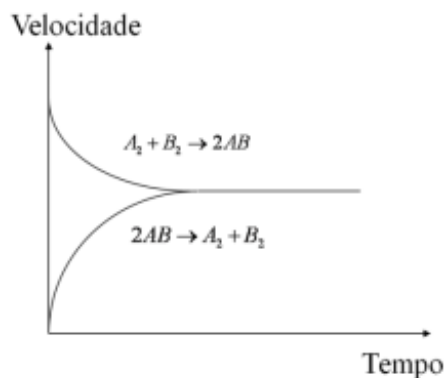
Por outro lado, a reação I apresenta maior energia de ativação, o que torna a reação mais lenta. Portanto, a reação II deve atingir o equilíbrio mais rapidamente.

Gabarito: a) reação I; b) reação II

13. (ITA-2012)

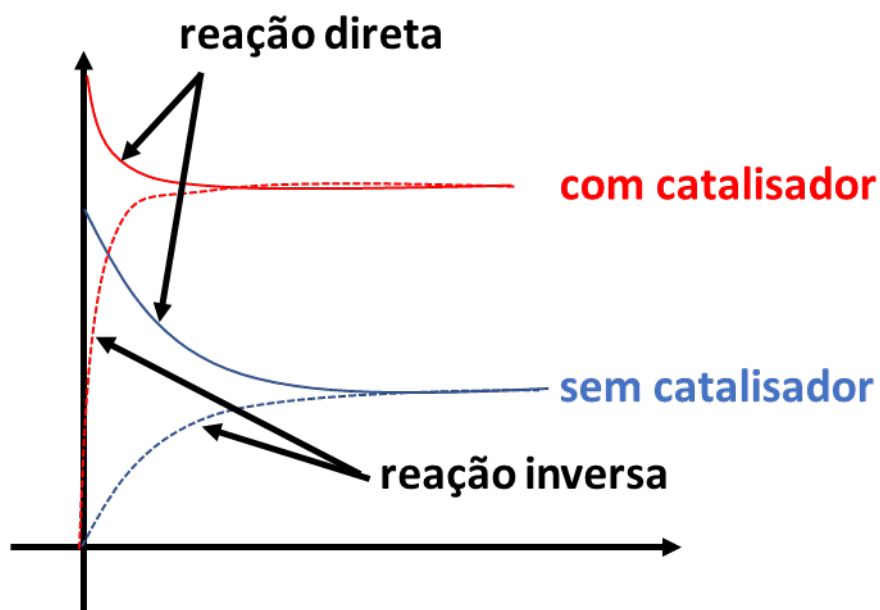
A figura apresenta a variação de velocidade em função do tempo para a reação química hipotética não catalisada representada pela equação $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$.

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



Comentários

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



Gabarito: discursiva

14. (ITA-2011)

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

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

a) A solubilidade do CO_2 (aq), expressa em mg/L, nas condições especificadas acima, sabendo que a constante da lei de Henry para CO_2 (g) dissolvido em água a $25^\circ C$ é $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{atm})$.

b) A concentração molar do ânion bicarbonato, expressa em mol/L, sabendo que a constante de dissociação ácida para o primeiro equilíbrio de ionização do ácido diprótico a $25^\circ C$ é $4,4 \cdot 10^{-7}$.

Comentários

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

$$P_{CO_2} = x_{CO_2} P_{atm} = \frac{0,037}{100} \cdot 1 = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

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

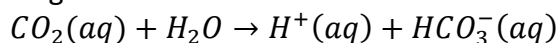
$$K = \frac{[CO_{2(aq)}]}{P_{CO_2}} = 3,4 \cdot 10^{-2}$$

$$[CO_{2(aq)}] = K P_{CO_2} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

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

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

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



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

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

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

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

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

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

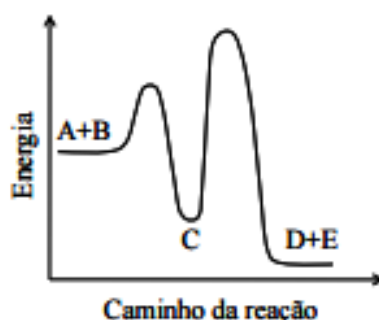
$$x^2 = 5,72 \cdot 10^{-12}$$

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

Gabarito: discursiva

15. (ITA-2010)

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



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

Comentários

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

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

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

$$v = k[C]$$

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

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

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

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

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

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

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

Gabarito: discursiva

16. (ITA-2009)

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



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

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

Comentários

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

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

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

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

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

Agora, vamos escrever a tabela

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

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

Podemos, agora, isolar o grau de ionização.

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

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

$$+ \quad \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{K_p}{4P} \quad + \quad \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + 1 - \alpha^2} = \frac{K_p}{K_p + 4P}$$

$$\alpha^2 = \frac{K_p}{K_p + 4P} \therefore \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4P}}$$

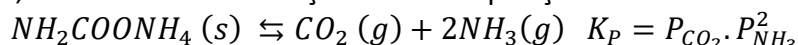
Gabarito: discursiva

17. (ITA-2008)

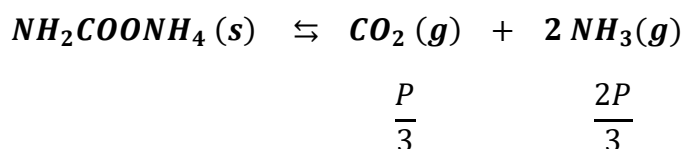
Carbamato de amônio sólido ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$) decompõe-se em amônia e dióxido de carbono, ambos gasosos. Considere que uma amostra de carbamato de amônio sólido esteja em equilíbrio químico com CO_2 (g) e NH_3 (g) na temperatura de 50°C , em recipiente fechado e volume constante. Assinale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

Comentários

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



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



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

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

Gabarito: $4P^3/27$

18. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

O bicarbonato de sódio (NaHCO_3) é um composto utilizado como antiácido estomacal, no combate a azia. A explicação para o seu princípio ativo se deve a:

- a) O bicarbonato de sódio é um sal alcalino, portanto, tem hidrólise alcalina.
- b) Embora seja um sal ácido, ele sofre hidrólise alcalina produzindo íons carbonato.
- c) Embora seja um sal ácido, ele sofre hidrólise alcalina produzindo dióxido de carbono.
- d) Embora seja um sal normal, ele sofre hidrólise alcalina produzindo íons carbonato.
- e) Embora seja um sal normal, ele sofre hidrólise alcalina produzindo íons carbonato.

Comentários:

O bicarbonato de sódio (NaHCO_3) possui íons H^+ na sua estrutura, portanto, é um sal ácido. A despeito disso, é um sal de ácido fraco. Portanto, o íon bicarbonato sofre hidrólise em meio aquoso, produzindo uma solução alcalina.

Para facilitar a escrita da reação de hidrólise, podemos escrever a água como HOH , de modo a destacar a formação de ácido carbônico (H_2CO_3), que se decompõe em água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2).

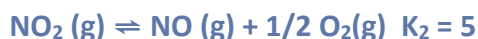


Portanto, o produto da hidrólise é o dióxido de carbono, como afirmado na letra C.

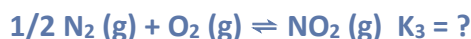
Gabarito: C

19. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Considere as seguintes reações químicas e respectivas constantes de equilíbrio:



Assinale a alternativa que indica a constante de equilíbrio da seguinte reação:

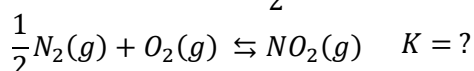
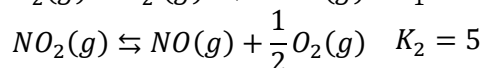
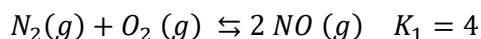


Então, K_3 é igual a:

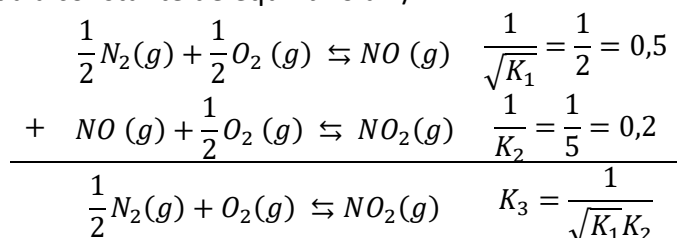
- a) 0,05
- b) 0,10
- c) 0,80
- d) 1,25
- e) 20

Comentários

Observemos as equações fornecidas.



Podemos ver que a terceira reação pode ser obtida a partir das duas primeiras. Para isso, primeiro precisamos inverter as duas primeiras reações. Quando invertemos, reações químicas, a constante de equilíbrio também é invertida. A primeira reação deve ser dividida por 2. Quando isso acontece, devemos elevar a constante de equilíbrio a $1/2$.



Sempre que somamos reações químicas, multiplicamos as constantes de equilíbrio. Portanto, a constante de equilíbrio pedida é:

$$K = 0,5 \cdot 0,2 = 0,1$$

Gabarito: B

20. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

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



Sabendo que o NO_2 é um gás com intensa coloração laranja, o fator que provocaria um aumento na intensidade de cor laranja no recipiente fechado seria:

- a) O aumento da temperatura do recipiente
- b) A redução do volume do recipiente.
- c) O aumento da pressão interna.
- d) A adição de neônio para aumentar a pressão interna.
- e) O esfriamento do recipiente.

Comentários:

Note que o aumento da cor laranja se dará pelo aumento da concentração de NO_2 .

- a) O aumento da temperatura desloca o equilíbrio na direção da reação endotérmica, ou seja, formação de NO_2 , aumentando a concentração desta espécie e reforçando a cor laranja. Afirmação correta.
- b) Se o volume do recipiente for diminuído, a pressão aumentará e haverá o deslocamento do equilíbrio para o sentido em que há menos quantidade de volume, ou seja, o sentido do N_2O_4 . Afirmação incorreta.
- c) Ocorrerá o que já foi explicado na letra B. Afirmação incorreta.
- d) A adição de um gás inerte na reação não altera o seu equilíbrio, muito menos a quantidade do produto formado, já que esse gás não reage com as espécies da reação. Afirmação incorreta.
- e) Como já explicamos na letra A, a redução da temperatura deslocaria o equilíbrio para o lado contrário do desejado, formando uma quantidade maior de N_2O_4 . Afirmação incorreta.

Gabarito: A
