

Capítulo 14

EQUILÍBRIO QUÍMICO

PROBLEMAS

Abordagem do Equilíbrio

14.1 Pretende-se estabelecer o seguinte equilíbrio: $\text{FeO}(s) + \text{CO}(g) \rightleftharpoons \text{Fe}(l) + \text{CO}_2(g)$. Quais das seguintes combinações não reagiriam quando colocadas num recipiente, a uma temperatura elevada?

- (a) FeO e CO (b) FeO, CO e Fe (c) FeO, Fe e CO (d) CO e Fe
(e) FeO e CO₂.

14.2 As substâncias A, B e C são colocadas num recipiente e misturadas, e a seguir este é fechado. Depois de algumas semanas o recipiente é aberto e seu conteúdo, analisado. Verificou-se que as quantidades de A, B e C não variaram. Dar três explicações possíveis.

14.3 Considere a reação: $\text{A}(g) + 2\text{B}(g) \rightarrow \text{C}(g) + 2\text{D}(g)$. Dê as curvas mostrando a variação das concentrações com o tempo (semelhantes às da Figura 14.1), supondo inicialmente:

- (a) $[\text{A}] = [\text{B}]$, (b) $[\text{A}] = \frac{1}{2}[\text{B}]$.

14.4 Para o equilíbrio: $\text{A}(g) \rightleftharpoons \text{B}(g) + \text{C}(g)$ $K_c = 2$. Explique o que ocorrerá com a concentração de A num recipiente de 1 litro, em cada caso, independentemente, se forem adicionados:

- (a) 1 mol de cada A, B e C
(b) 2 mol de cada A, B e C
(c) 3 mol de cada A, B e C

14.5 Todas as reações tendem a atingir o equilíbrio. Cite algumas razões pelas quais isso nem sempre ocorre.

Alterações no Equilíbrio

14.6 Considere a reação: $2\text{Cl}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons 4\text{HCl}(g) + \text{O}_2(g)$, $\Delta H^\circ = 113 \text{ kJ}$. Admita que o sistema esteja em equilíbrio. O que ocorrerá ao número de mols de H₂O no recipiente se:

- (a) For adicionado O₂
(b) For retirado HCl
(c) O volume do recipiente for diminuído
(d) A temperatura for diminuída
(e) For adicionado hélio.

14.7 Estabeleceu-se o seguinte equilíbrio: $2\text{C}(s) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g)$, $\Delta H^\circ = -221 \text{ kJ}$. Explique qual será o efeito sobre a concentração de O₂ no equilíbrio se:

- (a) for adicionado CO
(b) for adicionado O₂
(c) for aumentado o volume do recipiente
(d) for elevada a temperatura.

14.8 Quando o volume de um sistema em equilíbrio é diminuído, o número de mols de cada componente permanece inalterado. O que você pode dizer sobre essa reação?

14.9 Quando a temperatura de certo sistema em equilíbrio é aumentada, o número de mols de cada componente permanece inalterado. O que você diria a respeito da reação?

14.10 Discuta a lei de Henry como uma ilustração do princípio de Le Châtelier.

14.11 Considere o seguinte sistema em equilíbrio: $2\text{NOBr}(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g) + \text{Br}_2(g)$. Proponha uma maneira de aumentar a pressão do sistema a fim de:

- (a) provocar uma diminuição do número de mols de Br_2 no equilíbrio
- (b) provocar um aumento do número de mols de Br_2 no equilíbrio
- (c) deixar inalterado o número de mols de Br_2 no equilíbrio

A Condição de Equilíbrio

14.12 Diferencie claramente: *expressão da lei da ação das massas, constante de equilíbrio e condição de equilíbrio.*

14.13 Escreva as condições de equilíbrio usando concentrações:

- (a) $2\text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g)$
- (b) $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$
- (c) $\text{O}_2(g) + 2\text{SO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(g)$
- (d) $4\text{HCl}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(g) + 2\text{Cl}_2(g)$
- (e) $\text{NOCl}(g) \rightleftharpoons \text{NO}(g) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g)$

14.14 Escreva as condições de equilíbrio usando concentrações:

- (a) $\text{NH}_4\text{NO}_2(s) \rightleftharpoons \text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$
- (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons 3\text{FeO}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$
- (c) $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$
- (d) $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$
- (e) $\text{CO}_2(g) + 2\text{NH}_3(g) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(s)$

14.15 A constante de equilíbrio K_c para: $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(g)$ é 249 a uma dada temperatura. Uma análise do conteúdo do recipiente que contém estes três componentes, nesta temperatura, dá os seguintes resultados: $[\text{SO}_3] = 0,262 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_2] = 0,0149 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{O}_2] = 0,0449 \text{ mol L}^{-1}$. O sistema está em equilíbrio?

14.16 $K_c = 1,77$ para $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$ a 250°C . Um recipiente de 4,50 litros contém $5,22 \times 10^{-3}$ mol de PCl_5 , 0,288 mol de PCl_3 e 0,144 mol de Cl_2 a 250°C . O sistema está em equilíbrio?

14.17 $K_c = 0,983$ para $2\text{FeBr}_3(s) \rightleftharpoons 2\text{FeBr}_2(g) + \text{Br}_2(g)$ a uma certa temperatura. Um recipiente de 6,00 L contém 0,412 mol de FeBr_3 , 0,726 mol de FeBr_2 e 0,403 mol de Br_2 nesta temperatura. O sistema está em equilíbrio?

Cinética e Equilíbrio

14.18 Para cada um dos seguintes mecanismos em fase gasosa, escreva a equação e a lei da velocidade para todas as reações:

- (a) Etapa 1: $X + Y \rightarrow Z + I$ (lenta)
Etapa 2: $I + Y \rightarrow A$ (rápida)
- (b) Etapa 1: $A \rightarrow B + C$ (lenta)
Etapa 2: $C + D \rightarrow E$ (rápida)
- (c) Etapa 1: $A \rightarrow B + C$ (rápida)
Etapa 2: $B + D \rightarrow E$ (lenta)
- (d) Etapa 1: $A + B \rightarrow C + D$ (rápida)
Etapa 2: $C + B \rightarrow E$ (lenta)
Etapa 3: $E + A \rightarrow F$ (rápida)

14.19 Qual é o significado do velho provérbio: "As mais simples reações são as que mais precisam de estudo"?

K_c e K_p

* **14.20** A 1205°C , K_c para $2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(g)$ é $7,09 \times 10^{12}$. Calcule K_p a esta temperatura.

14.21 K_p do equilíbrio $\text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$ é 4,40 a $2,00 \times 10^3$ K. Calcule K_c a esta temperatura.

* **14.22** K_p para o equilíbrio $\text{NH}_4\text{HS}(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{H}_2\text{S}(g)$ é 0,11 a 25°C . Calcule K_c a esta temperatura.

Temperatura e K

* **14.23** K_p para o equilíbrio $\text{I}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{ICl}(g)$ é $2,0 \times 10^5$ a 298 K. Se para esta reação ΔH° é $-26,9$ kJ, qual é o valor de K_p a 673 K?

14.24 Para o equilíbrio $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$, $K_p = 1,5 \times 10^{-23}$ a 298 K. Calcule K_p a 1273 K, supondo que permaneça inalterado o $\Delta H^\circ = 178$ kJ desta reação.

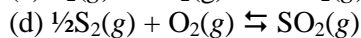
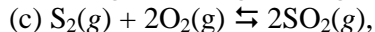
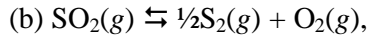
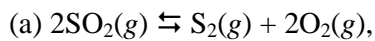
* **14.25** K_p para $\text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(g)$ é 1,08 a 298 K e $1,15 \times 10^{-12}$ a 473 K. Calcule ΔH° para esta reação.

Cálculos de Equilíbrio

* **14.26** O valor de K_c para o equilíbrio $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$ a 600 K é 302. Um recipiente de 1,00 litro contém em equilíbrio 0,100 mol de CO, 0,200 mol de H_2O e 0,300 mol de CO_2 . Calcule $[\text{H}_2]$.

* **14.27** A 600 K o valor de K_c para $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$ é 302. Números iguais de mols de CO e H_2O são adicionados a um recipiente a 600 K. Depois de estabelecido o equilíbrio, CO_2 é $4,60$ mol L^{-1} . Qual é a concentração de CO no equilíbrio?

14.39 Escreva as condições de equilíbrio usando pressões parciais:



14.40 $K_p = 3,29 \times 10^{-4}$ para $2\text{NOCl}(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g)$ a 796°C . Nesta temperatura, estes componentes num certo recipiente têm as pressões parciais: $P_{\text{NOCl}} = 3,46$ atm, $P_{\text{NO}} = 0,110$ atm, e $P_{\text{Cl}_2} = 0,430$ atm. O sistema está em equilíbrio?

14.41 $K_c =$ para o equilíbrio $\text{SO}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{SO}_3(g)$ a 727°C é 16,7. Calcule K_p a esta temperatura.

14.42 A 298 K, K_p para o equilíbrio $2\text{NaHSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$ é $2,5 \times 10^{-7}$. Se para a reação $\Delta H^\circ = 82,8$ kJ, qual a pressão de vapor da água no equilíbrio neste sistema a 773 K?

* **14.43** Para o equilíbrio $\text{NO}_2(g) + \text{CO}(g) \rightleftharpoons \text{NO}(g) + \text{CO}_2(g)$, $K_p = 6,4 \times 10^{28}$ a 127°C e $9,4 \times 10^{18}$ a 327°C . Calcule ΔH° para esta reação.

14.44 O valor de K_p para $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$ a 150°C é $8,2 \times 10^{-3}$. Foi adicionado 1,00 mol de PCl_5 a um recipiente de 10,0 litros a 150°C . Calcule a pressão parcial de equilíbrio do Cl_2 .

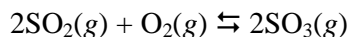
14.45 A 1400 K o valor de K_c para $2\text{HBr}(g) \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + \text{Br}_2(g)$ é $1,5 \times 10^{-5}$. Calcule a concentração de H_2 num recipiente de 0,37 litro, ao qual tenham sido adicionados 0,10 mol de HBr e 0,15 mol de Br_2 , depois de estabelecido o equilíbrio a 1400 K.

14.46 O valor de K_p a 800°C para $\text{NOCl}(g) \rightleftharpoons \text{NO}(g) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g)$ é $1,8 \times 10^{-2}$. NOCl foi adicionado a um recipiente e esperou-se que se estabelecesse o equilíbrio. Se P_{NOCl} chegou a 0,657 atm, qual foi a pressão parcial do NO?

14.47 Descreva dois tipos diferentes de situações nos quais $K_c = K_p$.

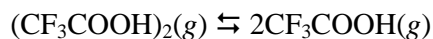
14.48 Óxido nítrico, NO, é produzido na atmosfera como resultado da atividade humana e de fenômenos "naturais" como os relâmpagos. Uma quantidade mínima de NO no ar pode ser determinada por meio do equilíbrio $\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g)$ para o qual $\Delta H^\circ = 1,80 \times 10^2$ kJ e $K_c = 4,5 \times 10^{-31}$ a 25°C . Calcule a pressão parcial de NO no "ar puro" a: (a) 25°C e (b) 1000°C . Presuma que o ar tem 21% de O_2 e 78% de N_2 em volume.

* **14.49** Adiciona-se a um recipiente de 1,0 litro a 600 K, 1,0 mol de SO_2 , O_2 e SO_2 e espera-se o estabelecimento do equilíbrio:



Se K_c é $8,3 \times 10^2$, nesta temperatura, quais são as concentrações de equilíbrio de todas as espécies?

14.50 Dímeros (“moléculas duplas”) de ácido trifluoracético dissociam-se conforme o equilíbrio:



Se a densidade do ácido trifluoracético é de $4,30 \text{ g L}^{-1}$ a $0,908 \text{ atm}$ e 118°C , qual é o valor de K_c para a dissociação acima?

14.51 NH_4HS sólido é colocado num recipiente, onde se decompõe formando NH_3 e H_2S :



A pressão medida total do gás é de $0,659 \text{ atm}$. Se for adicionada quantidade tal de NH_3 que a pressão total no equilíbrio passe a $1,250 \text{ atm}$, qual será a nova pressão parcial de H_2S ? (Admita que a temperatura permaneça constante.)

* **14.52** A constante de equilíbrio, K_p , a 1000 K , da decomposição de CaCO_3 sólido dando CaO sólido e CO_2 gasoso é $4,0 \times 10^{-2}$. Adiciona-se certa quantidade de CaCO_3 a um recipiente de $5,00 \text{ litros}$ a 1000 K . Quantos gramas de CaO estarão presentes depois de estabelecido o equilíbrio?

14.53 Carbamato de amônio sólido, $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$, decompõe-se formando NH_3 e CO_2 gasosos. K_c para esta decomposição, a 37°C , é $4,1$. Um recipiente de $0,40 \text{ litro}$ é mantido a 37°C e a ele é adicionado lentamente o carbamato de amônio. Quantos gramas precisam ser adicionados até que permaneça algum sólido no equilíbrio?