

# EQUILÍBRIO QUÍMICO: O SISTEMA $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ REVISITADO, NUMA PERSPECTIVA PRÁTICA DE SALA DE AULA

MÁRIO VALENTE\*, HELENA MOREIRA\*

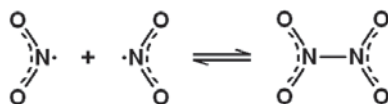
Neste artigo é descrita a construção de ampolas contendo uma mistura de dióxido de azoto e tetróxido de diazoto, e a sua utilização numa actividade prática de sala de aula com vista ao estudo qualitativo da variação da constante de equilíbrio em função da temperatura. Nesta actividade abordam-se conceitos básicos de energética da ligação química e equilíbrio químico, fazendo-se uso do princípio de Le Châtelier como instrumento de previsão.

## INTRODUÇÃO

O programa da disciplina de Física e Química A (nível 2) para o 11º ano (ou 12º ano) [1] de escolaridade refere na sua componente de Química (ponto 1.3 - Síntese do amoníaco e balanço energético) que os alunos devem ser capazes de “Interpretar a formação de ligações químicas como um processo exoenergético e a ruptura como um processo endoenergético”, e (ponto 1.5 - Controlo da produção industrial), que os alunos devem ser capazes de “Prever a evolução do sistema reaccional, através de valores de  $K_c$ , quando se aumenta ou diminui a temperatura da mistura reaccional para reacções exoenergéticas e endoenergéticas”, bem como “Identificar a lei de Le Châtelier [...] como a lei que prevê o sentido da progressão de uma reacção por variação da temperatura, da concentração ou da pressão da mistura reaccional”.

Um dos sistemas mais usados em livros de texto como exemplo de um processo de equilíbrio químico é, sem dúvida, a interconversão de dióxido de azoto em tetróxido de diazoto, já que envolve uma espécie corada ( $\text{NO}_2$ ) e uma incolor ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), o que permite a visualização directa da variação da composição da mistura reaccional, e apresenta uma variação de composição muito significativa a temperaturas próximas da ambiente (16% de  $\text{NO}_2$  a 21,5°C e 99% de  $\text{NO}_2$  a 135°C) [2], o que também permite observar variações da composição da mistura reaccional sem alterações demasiado drásticas das condições experimentais.

O processo de equilíbrio acima referido pode ser visualizado como uma reacção em que a dimerização do dióxido de azoto (molécula paramagnética, com um electrão desemparelhado, formalmente associado ao azoto) ocorre por formação de uma ligação simples entre os átomos de azoto (com um comprimento de ligação de 175 pm) [2], segundo o esquema:



traduzido pela equação química:  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ , para a qual se tem a constante de equilíbrio definida por

$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_{eq}}{[\text{NO}_2]_{eq}^2}$$

Este processo ocorre no sentido directo com a **formação de uma ligação** e com a concomitante estabilização electrónica e libertação de energia ( $\Delta H = -57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [2] - **sentido exoenergético**. O sentido inverso envolve a **quebra de uma ligação**, para o que é necessário fornecer energia ( $\Delta H = +57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) - **sentido endoenergético**.

## PREPARAÇÃO DAS AMPOLAS COM $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$

A preparação de dióxido de azoto é facilmente conseguida por reacção de cobre metálico com ácido nítrico concentrado. Assim, num matrás de 150 ml, contendo 15-20 ml de ácido nítrico, colocam-se cerca de 5 g de aparas de cobre metálico e tapa-se com uma rolha de borracha perfura-

da, atravessada por um tubo de vidro curto. Este tubo de vidro comunica a um outro tubo de vidro comprido, por um curto tubo flexível de borracha (ou semelhante). O tubo comprido acima referido é destinado a ser convertido nas ampolas e deverá, de início ser afilado na extremidade livre, por forma a permitir que o ar inicial e, depois, o excesso de  $\text{NO}_2$  escape (para uma hotte), sem aumentar a pressão do sistema, mas também sem deixar que se escape uma grande quantidade de  $\text{NO}_2$  do tubo, ou reentre muito ar nele. O tubo é então selado em vários pontos, partindo da extremidade mais próxima ao matraz (para evitar, nesta altura, um aumento de pressão no matraz, este deve ser desligado do tubo comprido, depois de selado), com o auxílio de um bico de Bunsen (ver Nota), de modo a formar ampolas com cerca de 10 cm de comprimento. As ampolas devem conter uma quantidade de dióxido de azoto suficiente para se notar nitidamente a sua cor castanha à temperatura ambiente.

Alternativamente, podem encher-se tubos de ensaio com o  $\text{NO}_2$  gerado como acima se descreve. Depois de cheios devem ser rapidamente fechados com rolhas de borracha (que acaba por ser lentamente atacada pelo  $\text{NO}_2$ ).

## A TEMPERATURA INFLUENCIA!

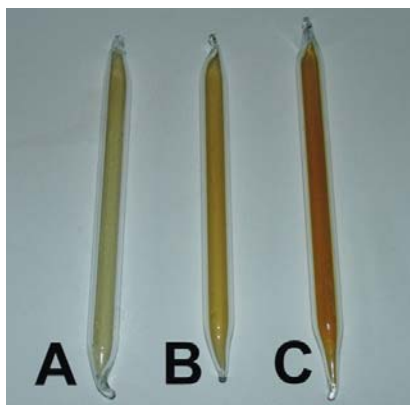
Depois de se apresentar e explicar o esquema de reacção acima descrito, é pedido aos alunos que usem o princípio de Le Châtelier para prever qual o processo (exotérmico ou endotérmico) favorecido por arrefecimento e que

\* Colégio D. Duarte, Rua Visconde de Setúbal, 86, Porto, 4200-497, Portugal - madmage1@yahoo.com

indiquem se esse processo corresponde ao sentido directo ou inverso, tal como a equação está escrita, e se é de esperar que a mistura se torne mais escura ou mais clara.

Depois de essa previsão feita é colocada uma ampola num banho de água gelada, mantendo outra à temperatura ambiente. Em poucos segundos já se podem notar alterações significativas na coloração do conteúdo das ampolas (Figuras 1 A e 1 B), confirmando a previsão de que por arrefecimento se forma mais tetróxido de diazoto (incolor) às custas do gasto de dióxido de azoto (castanho) - a constante de equilíbrio tal como acima definida aumenta.

De seguida, coloca-se a ampola anteriormente arrefecida, num banho de água em ebulição, mantendo outra à temperatura ambiente. Mais uma vez, em poucos segundos se podem notar significativas alterações na coloração do conteúdo das ampolas (Figuras 1B e 1C), verifica-se que por aquecimento se forma dióxido de diazoto (castanho) às custas do gasto de tetróxido de diazoto (incolor) - a constante de equilíbrio acima definida diminui.



**Figura 1** Ampolas contendo a mistura de  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  em equilíbrio, a várias temperaturas: A ~ 0°C, B ~ 25°C e C ~ 100°C

## A PRESSÃO INFLUENCIA?

Nunca é de mais salientar que o único factor que altera o valor de uma constante de equilíbrio é a temperatura mas a um aluno mais observador poderá surgir a dúvida seguinte: por aquecimento da mistura gasosa a pressão interna da ampola aumenta já que os gases dilatam por aumento

de temperatura, pelo que, de acordo com o princípio de Le Châtelier, também seria favorecido o sentido que envolvesse a formação do menor número de partículas.

Este raciocínio resulta de um mau (mas muito comum) entendimento do princípio de Le Châtelier, já que a variação de pressão apenas influencia a composição de um sistema em equilíbrio químico quando resulta numa variação de volume e, portanto, de concentrações. Isto depende fundamentalmente da construção recipiente onde se dá a reacção, isto é, se este é de paredes rígidas (volume constante) ou se apresenta paredes deformáveis (volume variável). No presente caso a variação do volume da mistura reaccional, resultante da dilatação da própria ampola por aquecimento, é sem dúvida negligenciável já que as suas paredes são quase indeformáveis dentro do intervalo de temperaturas usado na experiência (0°C - 100°C).

A adição de um gás inerte (questão clássica!), por exemplo, apenas faria aumentar a pressão total na ampola (de paredes indeformáveis), mas não alteraria o seu volume, logo não alteraria a concentração das espécies intervenientes, não influenciando a composição do sistema em equilíbrio.

## QUESTÕES / DESAFIOS

É muito importante proporcionar aos alunos desafios intelectuais. De seguida sugerem-se algumas questões pertinentes onde se podem testar parâmetros como o poder de observação, a capacidade de ligação entre a teoria e a observação experimental e a facilidade em relacionar e operacionalizar conceitos:

- De que forma se pode concluir que o equilíbrio químico é um processo dinâmico, a partir do que se observou nesta actividade?
- Será possível ter um frasco com dióxido de azoto puro (ou, de igual forma, um de tetróxido de diazoto), à temperatura ambiente? Em que condições seria isso, eventualmente, possível?

- A que se deve a cor que o dióxido de azoto apresenta? Qual das componentes da luz branca (azul, verde ou vermelha) será mais absorvida por esse composto (castanho ≈ vermelho + verde)?

## CONCLUSÃO

A utilização acima descrita das ampolas contendo a mistura em equilíbrio de dióxido de azoto e de tetróxido de diazoto permite aos alunos fazer a confirmação experimental do princípio de Le Châtelier, usando-o como uma ferramenta para a previsão da variação da constante de equilíbrio de um sistema, por variação da temperatura do meio reaccional. Revela-se igualmente útil a associação das noções básicas de energética da ligação química (quebra e formação de ligações covalentes).

Uma considerável vantagem de ordem prática resulta na reutilização das ampolas que uma vez preparadas podem ser usadas por várias turmas, durante vários anos, com economia de tempo e de reagentes, e portanto, com diminuição da poluição gerada pelo laboratório - um exemplo de didática química preocupada com o ambiente.

## NOTA

A selagem dos tubos para formar ampolas deve ser feita de forma relativamente lenta, com o tubo de vidro em fusão, bem maleável, por forma a que não haja grande diferença de pressão entre o interior e o exterior, caso contrário ou se formam bolhas de vidro na ponta selada, que a fragilizam, ou a ponta colapsa e, por arrefecimento, estala. Com alguma prática rapidamente se conseguem bons resultados.

## REFERÊNCIAS

- [1] Programa da disciplina de Física e Química A (nível 2) 11º ou 12º anos: [http://www.dgicd.min-edu.pt/programs/prog\\_eg.asp](http://www.dgicd.min-edu.pt/programs/prog_eg.asp)
- [2] N.N. Greenwood e A.Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2ª edição, Elsevier, Oxónia, 2005