

Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica
Universidade Federal Fluminense
Volta Redonda - RJ

QUÍMICA GERAL

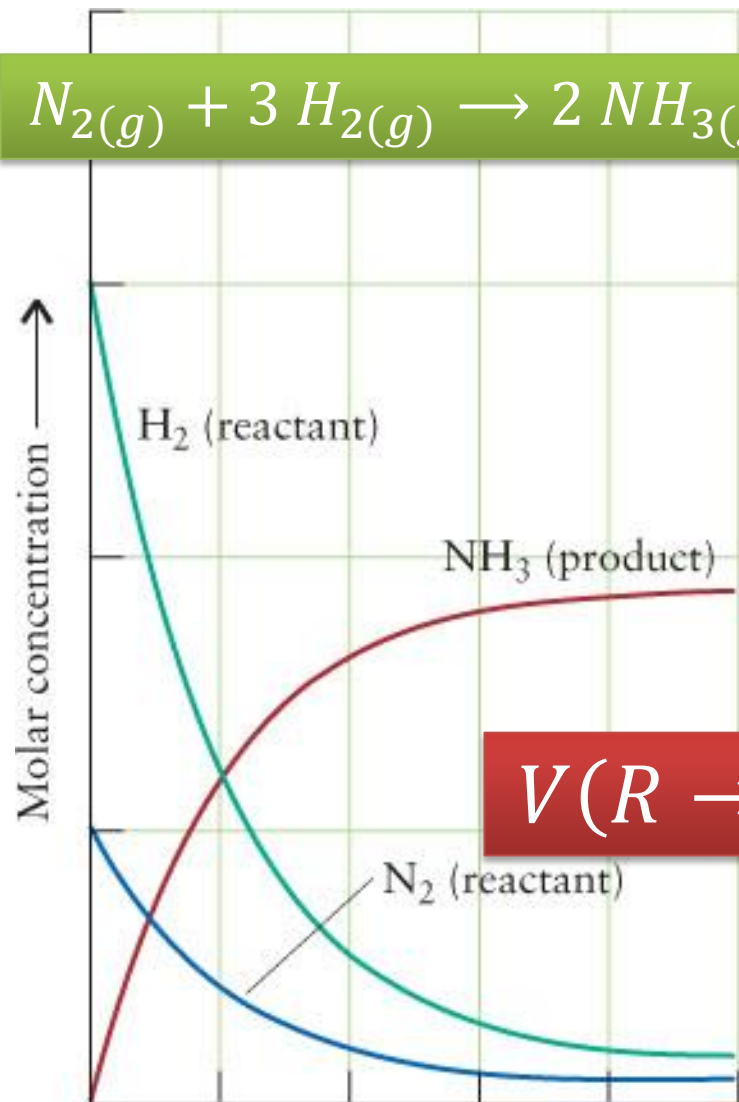
Prof. Dr. Ednilsom Orestes
25/04/2016 – 06/08/2016

AULA 17

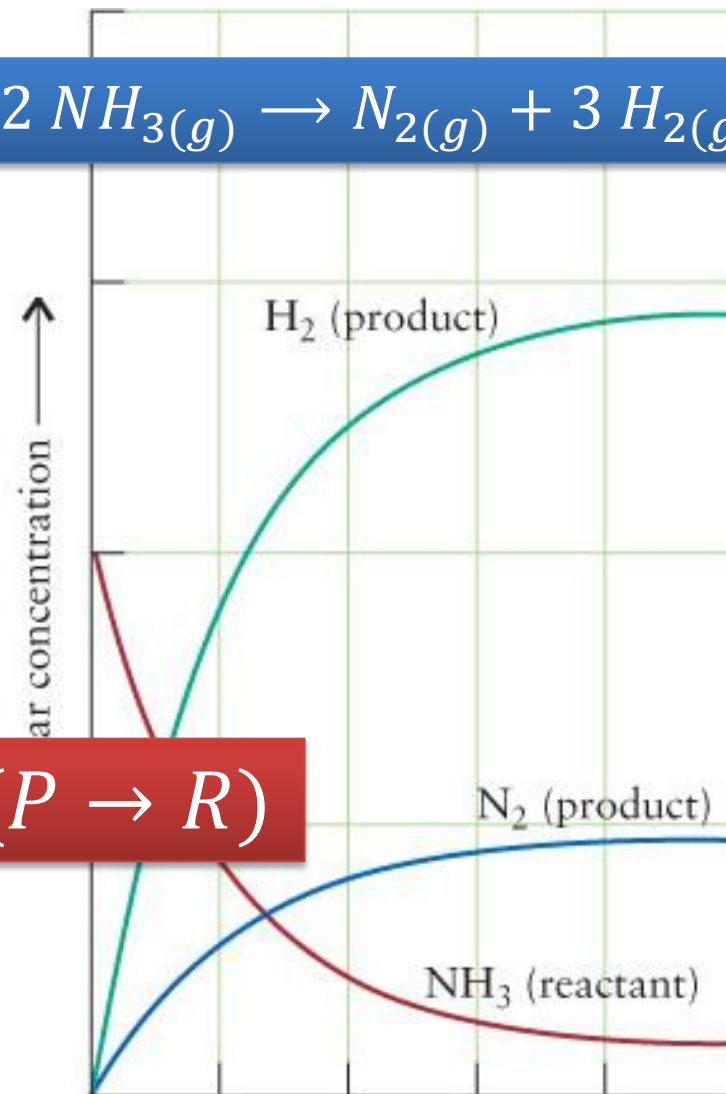


EQUILÍBRIO QUÍMICO

REVERSIBILIDADE DAS REAÇÕES



(a)



(b)

$$V(R \rightarrow P) \equiv V(P \rightarrow R)$$



QUEIMA DO METANO



SOLUÇÃO DE GLICOSE



$2 NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$

$$\Delta G \rightarrow 0$$

Composição específica.

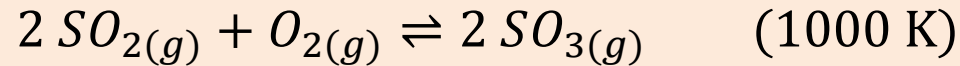
Pressão ou concentração.

CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO:

Reação direta e inversa ocorrendo e à mesma velocidade.

Lei da Ação das Massas

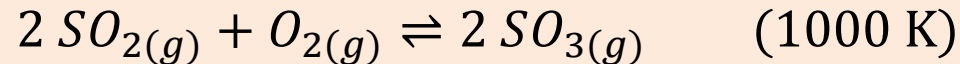
Gulberg & Waage, 1864



P(SO ₂)	P(O ₂)	P(SO ₃)	P _T
0,660	0,390	0,084	1,134
0,038	0,220	0,0036	0,2616
0,110	0,110	0,0075	0,2275
0,950	0,880	0,180	2,010
1,44	1,98	0,410	3,830

Lei da Ação das Massas

Gulberg & Waage, 1864

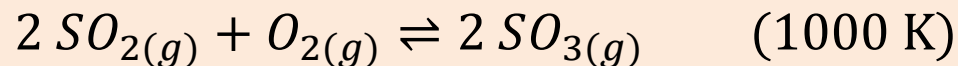


$$K = \frac{(P_{SO_3}/P^0)^2}{(P_{SO_2}/P^0)^2 (P_{O_2}/P^0)} = \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 P_{O_2}}$$

P(SO ₂)	P(O ₂)	P(SO ₃)	P _T
0,660	0,390	0,084	1,134
0,038	0,220	0,0036	0,2616
0,110	0,110	0,0075	0,2275
0,950	0,880	0,180	2,010
1,44	1,98	0,410	3,830

Lei da Ação das Massas

Gulberg & Waage, 1864

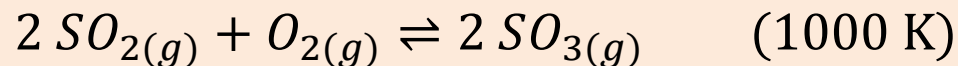


$$K = \frac{(P_{\text{SO}_3}/P^0)^2}{(P_{\text{SO}_2}/P^0)^2 (P_{\text{O}_2}/P^0)} = \frac{(P_{\text{SO}_3})^2}{(P_{\text{SO}_2})^2 P_{\text{O}_2}}$$

P(SO ₂)	P(O ₂)	P(SO ₃)	P _T	K
0,660	0,390	0,084	1,134	0,0415
0,038	0,220	0,0036	0,2616	0,0409
0,110	0,110	0,0075	0,2275	0,0423
0,950	0,880	0,180	2,010	0,0408
1,44	1,98	0,410	3,830	0,0409

Lei da Ação das Massas

Gulberg & Waage, 1864



$$K = \frac{(P_{\text{SO}_3}/P^0)^2}{(P_{\text{SO}_2}/P^0)^2 (P_{\text{O}_2}/P^0)} = \frac{(P_{\text{SO}_3})^2}{(P_{\text{SO}_2})^2 P_{\text{O}_2}}$$

K é adimensional !

P(SO ₂)	P(O ₂)	P(SO ₃)	P _T	K
0,660	0,390	0,084	1,134	0,0415
0,038	0,220	0,0036	0,2616	0,0409
0,110	0,110	0,0075	0,2275	0,0423
0,950	0,880	0,180	2,010	0,0408
1,44	1,98	0,410	3,830	0,0409

LEI DA AÇÃO DAS MASSAS

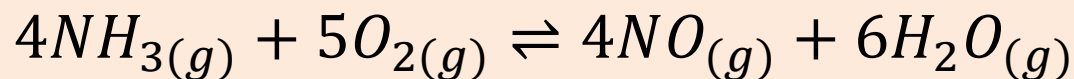
No equilíbrio, a composição da mistura de reação pode ser expressa em termos de uma constante (K).

$$K = \left\{ \frac{\text{pressão parcial de produtos}}{\text{pressão parcial de reagentes}} \right\}_{\text{equilíbrio}}$$

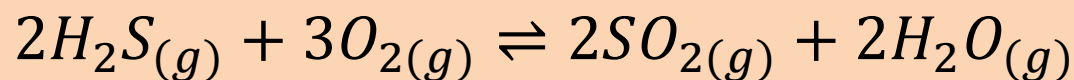


$$K = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

CONSTANTE DE EQUILÍBRIO



$$K_P = \frac{(P_{NO})^4 (P_{H_2O})^6}{(P_{O_2})^5 (P_{NH_3})^4}$$



$$K_P = \frac{(P_{SO_2})^2 (P_{H_2O})^2}{(P_{H_2S})^2 (P_{O_2})^3}$$

CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Se não forem gases...



$$K_P = P_{\text{CO}_2}$$

Atividade de uma substância J (a_J) pode ser P_J ou $[J]$.

Sólidos e líquidos (solvente) puros: $a_J = 1$.

$$K_P = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad \text{e} \quad P_J = \frac{n_J RT}{V_J} = [J] RT \quad \text{então:}$$

$$K_P = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b}$$

$$K_P = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} RT^{[c+d-(a+b)]} = K_C (RT)^{\Delta n}$$

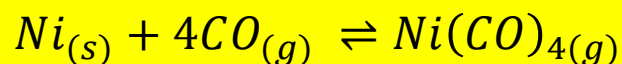
$$\Delta n = n_{\text{produtos}} - n_{\text{reagentes}}$$

CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Se não forem gases...



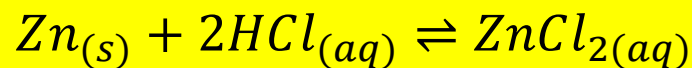
$$K = [Ca^{2+}][OH^{-}]^2$$



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



$$K = \frac{[O_2]}{P_{O_2}}$$



$$K = \frac{[ZnCl_2]}{[HCl]^2}$$

CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Substance	Activity	Simplified form
Ideal gas	$a_J = P_J/P^\circ$	$a_J = P_J$
Solute in a dilute solution	$a_J = [J]/c^\circ$	$a_J = [J]$
Pure solid or liquid	$a_J = 1$	$a_J = 1$

Atividades, a_J são números puros.

Valores numéricos da pressão (bars) ou da molaridade (m/L).

Válido para gases em baixas pressões e soluções diluídas.

Ignorar as interações intermoleculares em ambos os casos.

$$K = \left\{ \frac{\text{atividade dos produtos}}{\text{atividades dos reagentes}} \right\}_{eq} = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

Solvente quase puro: $a_{\text{solvente}} = 1$

Em 400°C, a constante de equilíbrio K de $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$ é $3,1 \times 10^4$. Qual é o valor de K_c nessa temperatura?

$$P^o = 1 \text{ bar e } c^o = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{3,1 \times 10^4}{[(8,3145 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}) \times (673 \text{ K})]^{-1}} = 1,7 \times 10^6$$

A constante de equilíbrio, K , da síntese de amônia é 41 em 127°C. Qual o valor de K_c nessa temperatura

$$[\text{Resposta: } \Delta n = -2; \text{ logo, } K_c = 4,5 \times 10^4]$$

Em 127,0 °C, a constante de equilíbrio K de $N_2O_{4(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$ é 47,9. Qual é o valor de K_c nessa temperatura?

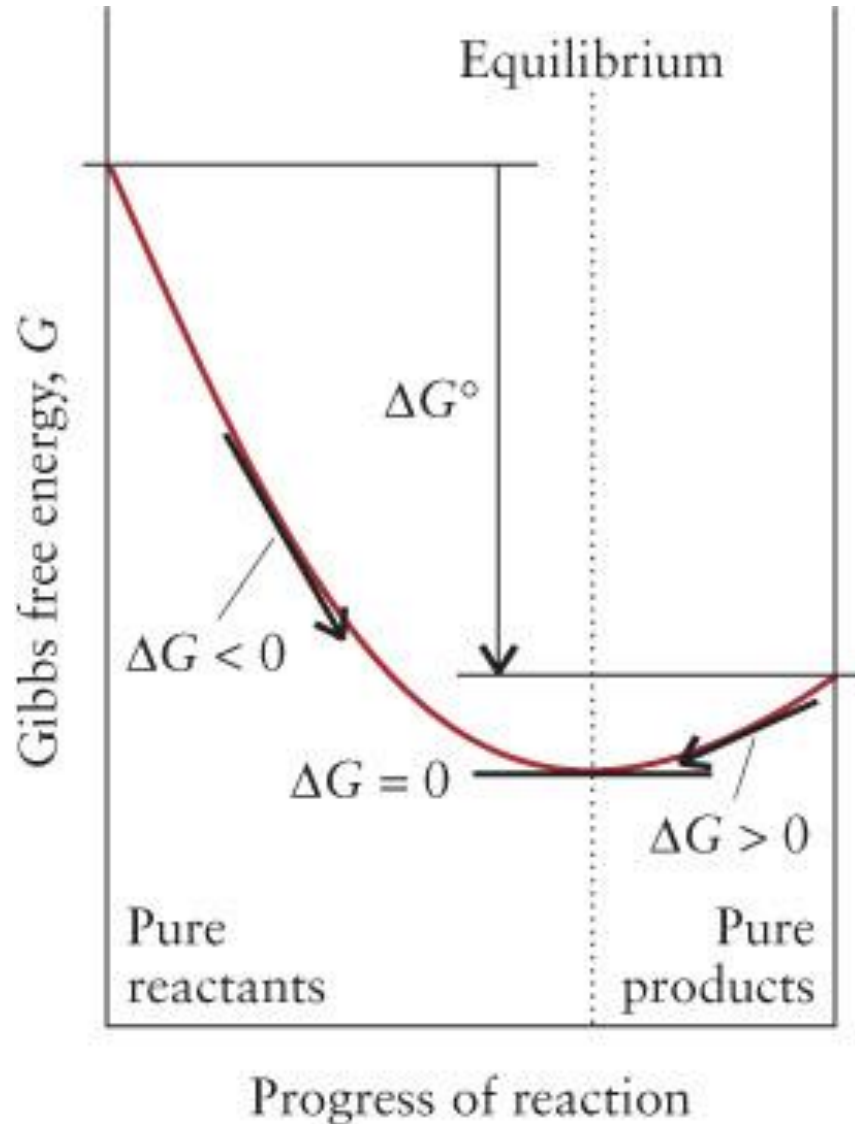
TABLE 10.2 Equilibrium Constants for Various Reactions

Reaction	T (K)*	K	K_c^\dagger
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HCl}(\text{g})$	300	4.0×10^{31}	4.0×10^{31}
	500	4.0×10^{18}	4.0×10^{18}
	1000	5.1×10^8	5.1×10^8
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HBr}(\text{g})$	300	1.9×10^{17}	1.9×10^{17}
	500	1.3×10^{10}	1.3×10^{10}
	1000	3.8×10^4	3.8×10^4
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$	298	794	794
	500	160	160
	700	54	54
$2 \text{BrCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	300	377	377
	500	32	32
	1000	5	5
$2 \text{HD}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g})$	100	0.52	0.52
	500	0.28	0.28
	1000	0.26	0.26
$\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{F}(\text{g})$	500	3.0×10^{-11}	7.3×10^{-13}
	1000	1.0×10^{-2}	1.2×10^{-4}
	1200	0.27	2.7×10^{-3}
$\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Cl}(\text{g})$	1000	1.0×10^{-5}	1.2×10^{-7}
	1200	1.7×10^{-3}	1.7×10^{-5}
$\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Br}(\text{g})$	1000	3.4×10^{-5}	4.1×10^{-7}
	1200	1.7×10^{-3}	1.7×10^{-5}
$\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{I}(\text{g})$	800	2.1×10^{-3}	3.1×10^{-5}
	1000	0.26	3.1×10^{-3}
	1200	6.8	6.8×10^{-2}
$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$	298	6.8×10^5	4.2×10^8
	400	41	4.5×10^4
	500	3.6×10^{-2}	62
$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$	298	4.0×10^{24}	9.9×10^{25}
	500	2.5×10^{10}	1.0×10^{12}
	700	3.0×10^4	1.7×10^6
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$	298	0.15	6.1×10^{-3}
	400	47.9	1.44
	500	1.7×10^3	41

*Three significant figures

$^\dagger K_c$ is the equilibrium constant in terms of molar concentrations of gases (Section 10.6).

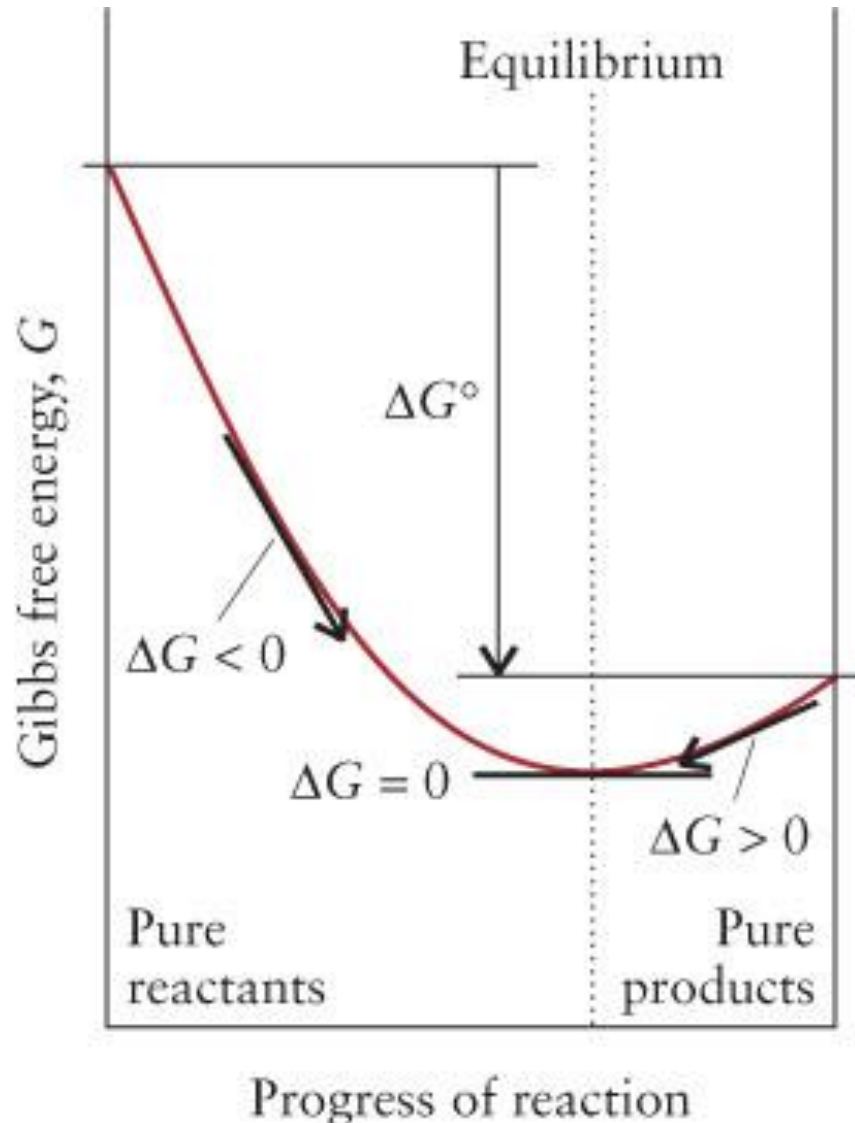
CTE DE EQUILÍBRIO & TERMODINÂMICA



Energia Livre de Gibbs depende das pressões parciais ou concentrações de reagentes e produtos.

Tendência, ou então a espontaneidade, depende da composição da mistura.

CTE DE EQUILÍBRIO & TERMODINÂMICA



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

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

Q = quociente da reação.

$$K = Q_{\text{equilíbrio}}$$

No equilíbrio, $\Delta G_r = 0$:

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

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

Se $\Delta G_r < 0$, $\ln K > 0$ e $K > 1$.

Se $\Delta G_r > 0$, $\ln K < 0$ e $K < 1$.

DEDUÇÃO

$$\Delta G_r = \sum n G_m(prod) - \sum n G_m(reag)$$

$$\Delta G_r = \{c G_m(C) + d G_m(D)\} - \{a G_m(A) + b G_m(B)\}$$

$$\Delta G_r = \{c[G_m^o(C) + RT \ln a_C] + d[G_m^o(D) + RT \ln a_D]\} \\ - \{a[G_m^o(A) + RT \ln a_A] + b[G_m^o(B) + RT \ln a_B]\}$$

$$\Delta G_r = \{c G_m^o(C) + G_m^o(D)\} - \{a G_m^o(A) + b G_m^o(B)\} \\ + RT\{(c \ln a_C + d \ln a_D) - (a \ln a_A + b \ln a_B)\}$$

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

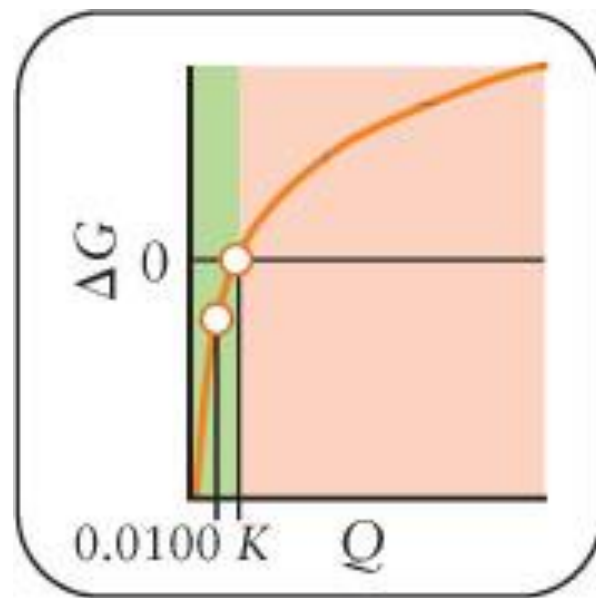
$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

A energia livre de Gibbs padrão da reação $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2SO_{3(g)}$ é $\Delta G_r^0 = -141,74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ em 25°C . (a) Qual é a energia livre de Gibbs de reação quando a pressão parcial de cada gás é $100,0 \text{ bar}$? (b) Qual é a direção espontânea da reação nessas condições?

$$\text{a) } Q = \frac{(100,0)^2}{(100,0)^2 \times (100,0)} = 1,0 \times 10^{-2}$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q = -153,16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(b) Como a energia livre de Gibbs de reação é negativa, a formação dos produtos é espontânea (como indicado pela região verde do diagrama) nesta composição e temperatura.



A energia livre de Gibbs padrão da reação $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2HI_{(g)}$ é $\Delta G_r^o = -21,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ em $500K$, ($RT = 4,16 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Qual é o valor de ΔG_r em $500K$ quando as pressões parciais dos gases são $P_{H_2} = 1,5 \text{ bar}$, $P_{I_2} = 0,88 \text{ bar}$ e $P_{HI} = 0,065 \text{ bar}$? Qual é a direção espontânea da reação?

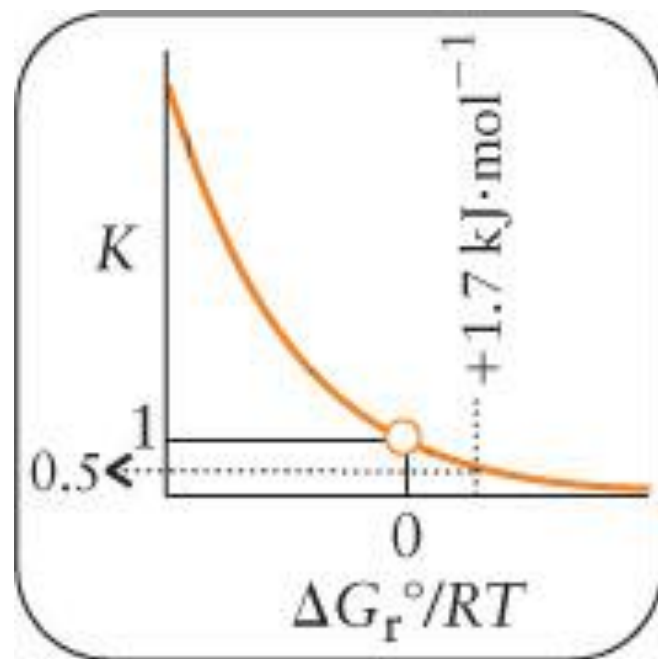
[Resposta: -45 kJ.mol^{-1} , na direção dos produtos]

A energia livre de Gibbs padrão da reação $N_2O_{4(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$ é $\Delta G_r^o = +4,73 \text{ kJ.mol}^{-1}$, em $298 K$. Qual é o valor de ΔG_r quando as pressões parciais dos gases são $P_{N_2O_4} = 0,80 \text{ bar}$ e $P_{NO_2} = 2,10 \text{ bar}$? Qual é a direção espontânea da reação?

A energia livre de Gibbs padrão de $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow HI_{(g)}$ é $+1,70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, em $25,0^\circ\text{C}$. Calcule a constante de equilíbrio dessa reação.

$$\ln K = -\frac{\Delta G_r^\circ}{RT} = \frac{1,7 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{(8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}) \times (298,15 \text{ K})} = -0,685$$

$$e^{\ln x} = x; K = 0,50$$



Sabendo que:

$$\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T\Delta S_r^o \quad \text{e} \quad \Delta G_r^o = -RT \ln K$$

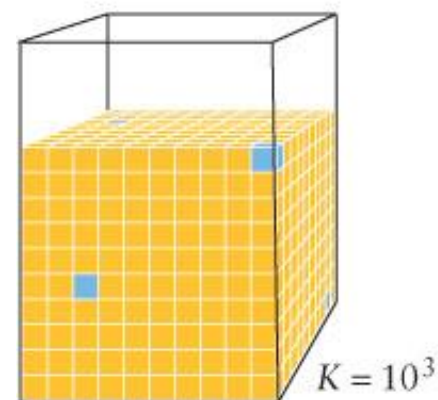
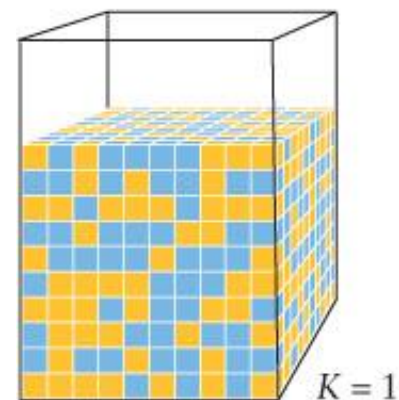
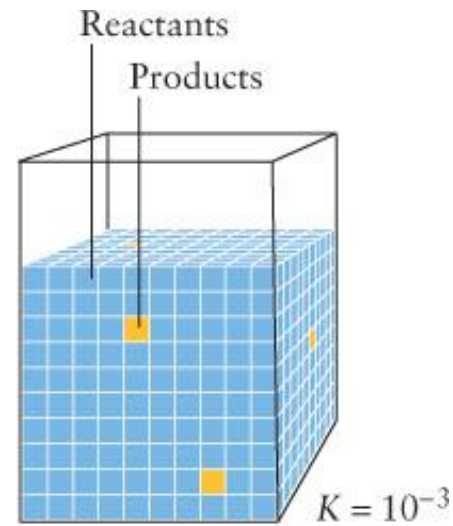
$$\ln K = -\frac{\Delta G_r^o}{RT} = -\frac{\Delta H_r^o}{RT} + \frac{\Delta S_r^o}{R}$$

$$K = e^{-\Delta H_r^o/RT + \Delta S_r^o/R} = e^{-\Delta H_r^o/RT} e^{\Delta S_r^o/R}$$

K é pequeno se $\Delta H > 0$; a menos que $\Delta S \gg 0$.

$K < 10^{-3}$: Favorece reagentes.

$K > 10^3$: Favorece Produtos.



Equação Química	Cte de Equilíbrio
$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	K_1
$cC + dD \rightleftharpoons aA + bB$	$K_2 = 1/K_1 = (K_1)^{-1}$
$naA + nbB \rightleftharpoons ncC + ndD$	$(K_1)^n$

Suponha que, em uma mistura em equilíbrio contendo HCl , Cl_2 e H_2 , a pressão parcial de H_2 é $4,2 \text{ MPa}$ e que a de Cl_2 é $8,3 \text{ MPa}$. Qual é a pressão parcial de HCl em $500,0 \text{ K}$, sabendo que $K = 4,0 \times 10^{18}$ para $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$?

$$K = \frac{(P_{HCl})^2}{P_{H_2}P_{Cl_2}} \Rightarrow P_{HCl} = \sqrt{(KP_{H_2}P_{Cl_2})} = 1,2 \times 10^2$$

Suponha que as pressões parciais de Cl_2 e H_2 no equilíbrio sejam iguais a $1,0 \mu Pa$. Qual é a concentração molar de HCl no equilíbrio em $500,0 \text{ K}$, sabendo que $K = 4,0 \times 10^{18}$?

[Resposta: $P_{HCl} = 20,0 \text{ mbar}$]

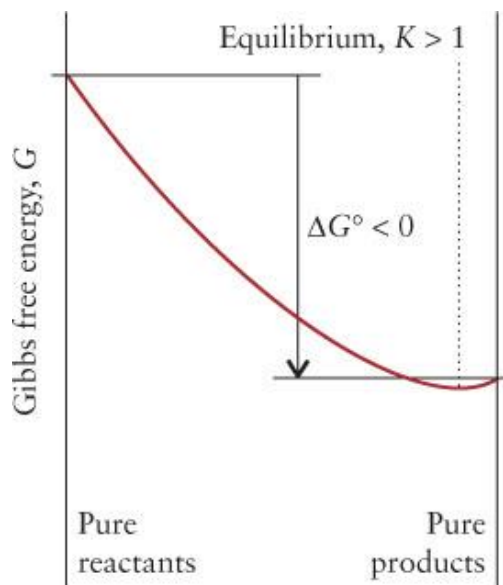
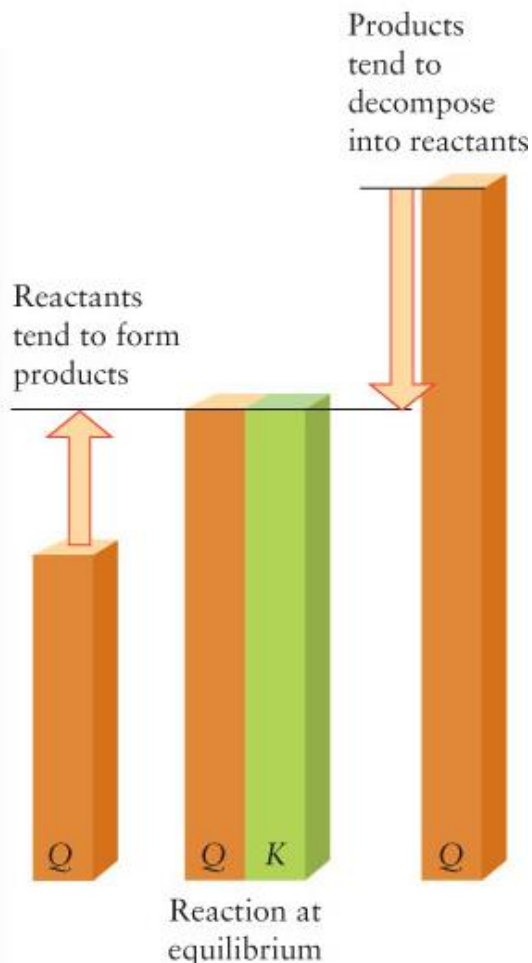
Suponha que as pressões parciais no equilíbrio de N_2 e O_2 na reação $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$, em 800 K , são iguais a 52 kPa . Qual é a pressão parcial no equilíbrio (em Pascals) de NO se $K = 3,4 \times 10^{-21}$ em 800 K ?

DIREÇÃO DA REAÇÃO

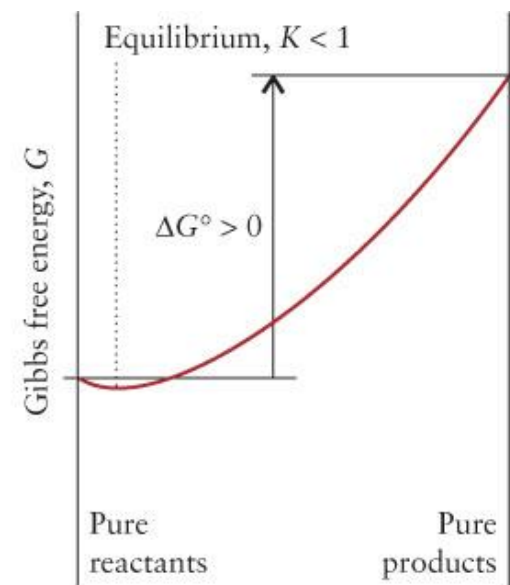
$Q < K; \Delta G < 0$: Favorece produtos.

$Q = K; \Delta G = 0$: Equilíbrio.

$Q > K; \Delta G > 0$: Favorece reagentes.



(a) Progress of reaction



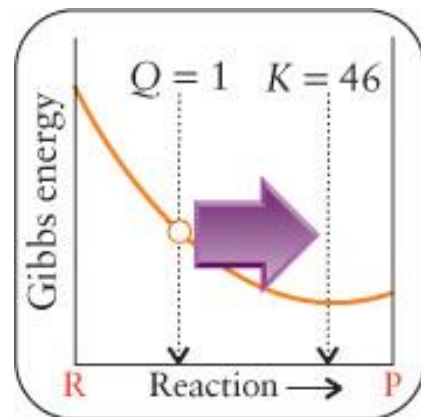
(b) Progress of reaction

"Independente da composição inicial da mistura de reação, a proporção da mistura tende a se ajustar para que as atividades resultem no valor de K ."

Uma mistura de hidrogênio, iodo e iodeto de hidrogênio, todos em 55 kPa , foi introduzida em um recipiente aquecido até 783 K . Nessa temperatura, $K = +46$ para $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$. Diga se HI tem tendência a se formar ou a se decompor em $H_{2(g)}$ e $I_{2(g)}$.

$$Q = \frac{(P_{HI})^2}{P_{H_2}P_{I_2}} = 1,0$$

$Q < K$: tendência na formação de produtos.



Uma mistura de H_2 , N_2 e NH_3 com pressões parciais 22 kPa , 44 kPa e 18 kPa , respectivamente, foi preparada e aquecida até 500 K . Nessa temperatura, $K = 3,6 \times 10^{-2}$ para a reação $N_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$. Verifique se a amônia tende a se formar ou a se decompor.

[Resposta: $Q = 6,9$; tende a se decompor]

Para a reação $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$, em 298 K , $K = 0,15$. Uma mistura de N_2O_4 e NO_2 com pressões parciais iniciais de $2,4$ e $1,2 \text{ bar}$, respectivamente, foi preparada a 298 K . Que compostos terão tendência a aumentar sua pressão parcial?

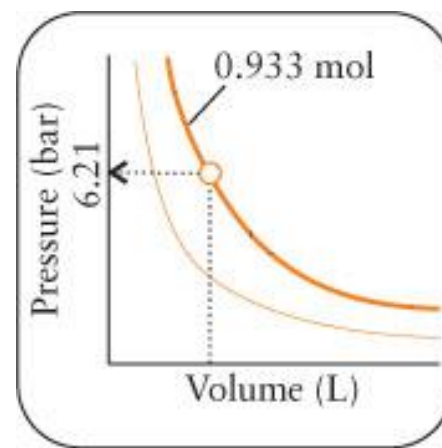
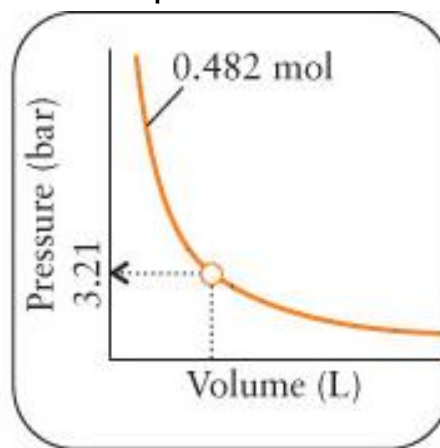
CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO

Sob certas condições, nitrogênio e oxigênio reagem para formar óxido de dinitrogênio, N_2O . Imagine que uma mistura de $0,482 \text{ mol}$ de N_2 e $0,933 \text{ mol}$ de O_2 é colocada em um balão de volume $10,0 \text{ L}$ com formação de N_2O em 800 K , temperatura em que $K = 3,2 \times 10^{-28}$ para a reação $2N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2N_2O_{(g)}$. Calcule as pressões parciais dos gases na mistura no equilíbrio.

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2}RT}{V} = 3,21 \text{ bar} ;$$

$$P_{O_2} = \frac{n_{O_2}RT}{V} = 6,21 \text{ bar};$$

$$P_{N_2O} = 0 \text{ bar}$$



	N_2	O_2	N_2O
Início	3,21	6,21	0
Reage	-2x	-x	+2x
Final	3,21 - 2x	6,21 - x	2x

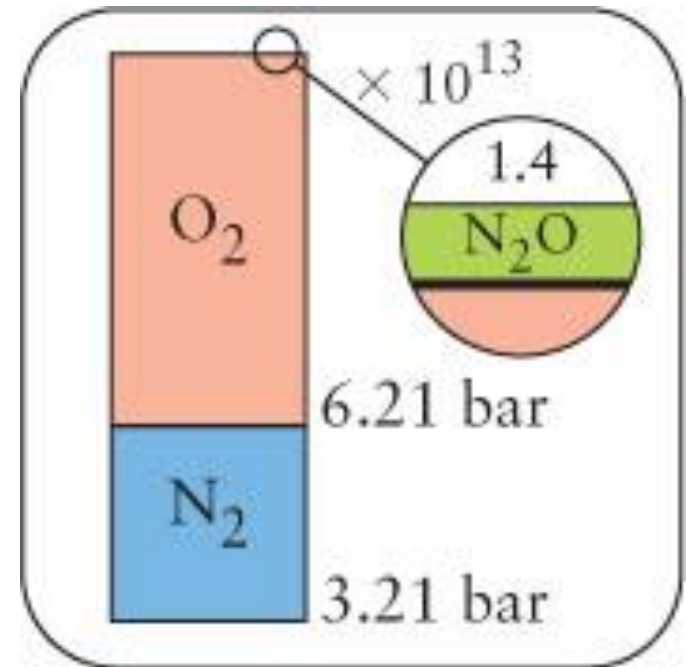
CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO

$$K = \frac{(P_{N_2O})^2}{(P_{N_2})^2 P_{O_2}} = \frac{(2x)^2}{(3,21 - 2x)^2 \times (6,21 - x)}$$

Se K é pequeno, x deve ser pequeno também!

$$K \cong \frac{(2x)^2}{(3,21)^2 \times (6,21)} \Rightarrow x \cong 7,2 \times 10^{-14}$$

- $x < 5\%$, aproximação válida.
- $P_{N_2} = 3,21 \text{ bar}$
- $P_{O_2} = 6,21 \text{ bar}$
- $P_{N_2O} = 2x = 1,4 \times 10^{-13} \text{ bar}$



As pressões parciais iniciais de nitrogênio e hidrogênio em um vaso rígido selado são 0,010 e 0,020 *bar*, respectivamente. A mistura é aquecida até uma temperatura em que $K = 0,11$ para $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$. Quais são as pressões parciais de cada substância na mistura de reação no equilíbrio?

[Resposta: $N_2 = 0,010 \text{ bar}$; $H_2 = 0,020 \text{ bar}$; $NH_3 = 9,4 \times 10^{-5} \text{ bar}$]

O gás cloreto de hidrogênio foi introduzido em um balão que continha iodo sólido até que a pressão parcial atingisse 0,012 *bar*. Na temperatura do experimento, $K = 3,5 \times 10^{-32}$ para $2HCl_{(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)} + Cl_{2(g)}$. Suponha que um pouco de I_2 permanece no equilíbrio. Quais são as pressões parciais de cada gás na mistura de reação no equilíbrio?

Suponha que colocamos $3,12\text{ g}$ de PCl_5 em um recipiente de $500,0\text{ mL}$ e que a amostra atingiu o equilíbrio com os produtos de decomposição tricloreto de fósforo e cloro em $250\text{ }^\circ\text{C}$, com $K = 78,3$, para a reação $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. As três substâncias são gases em $250\text{ }^\circ\text{C}$. Encontre a composição da mistura no equilíbrio em mols por litro.

$$K = \frac{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}}$$

$$pV = nRT$$

$$p_{\text{PCl}_5} = \left(\frac{3,12}{208,4} \text{ mol} \right) \frac{(8,3145 \text{ J/mol.K})(523 \text{ K})}{5 \times 10^{-4} \text{ m}^3}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3,12 \text{ g}}{208,4 \text{ g/mol}}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = 1,3 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,3 \text{ bar}$$

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Início	1,30	0,0	0,0
Variação	- x	+ x	+ x
Equilíbrio	1,30 - x	x	x

$$K = \frac{x \cdot x}{1,3 - x} = 78,3$$

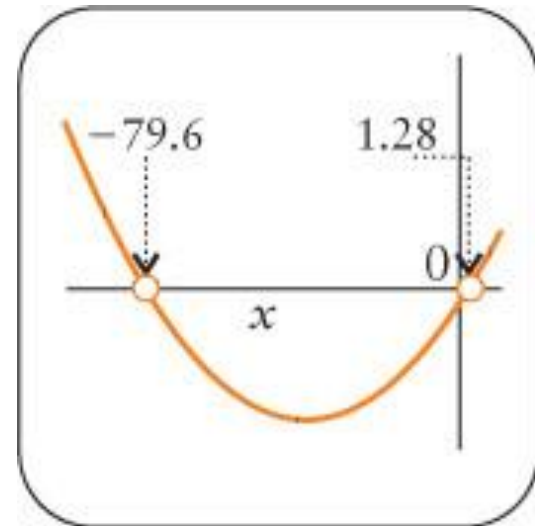
$$x_1 = -79,6$$

$$x_2 = 1,28$$

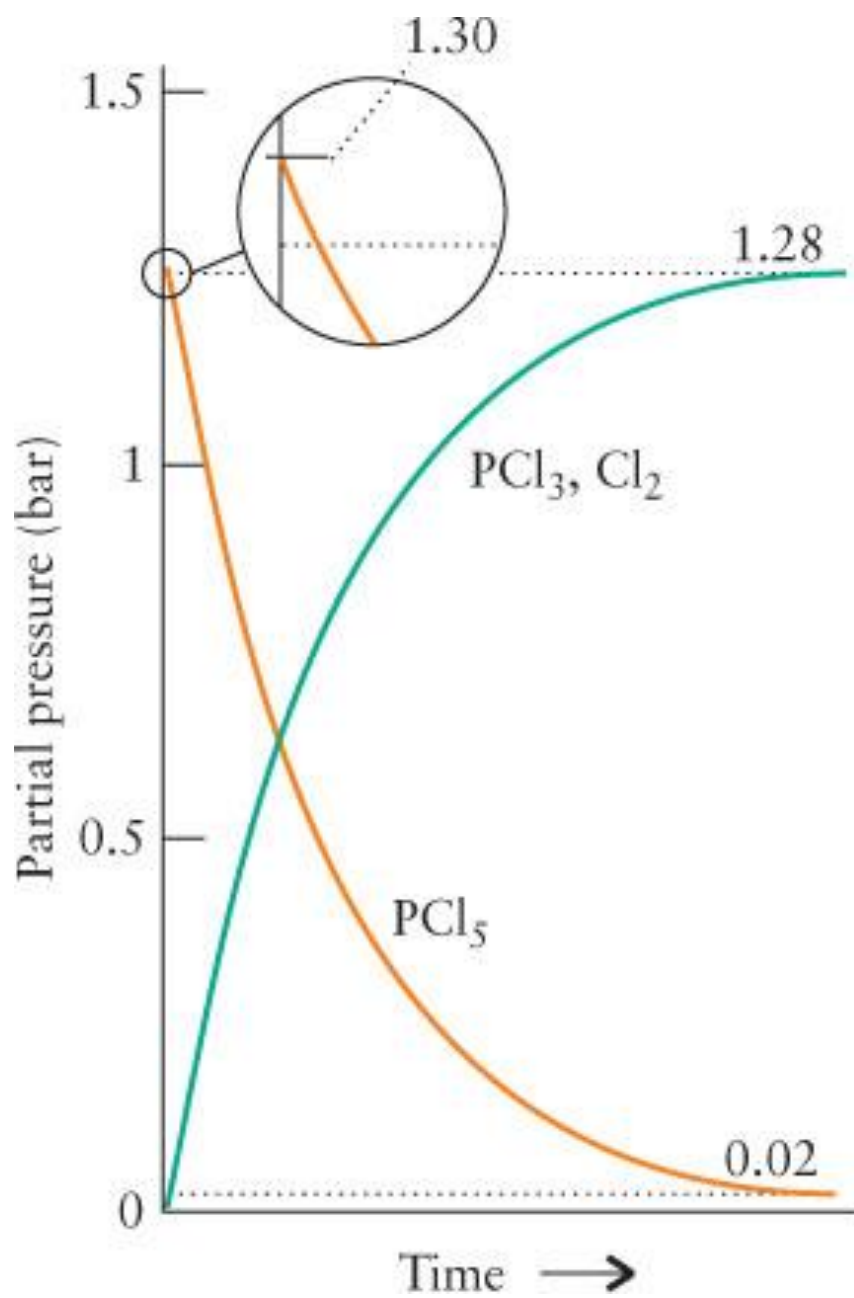
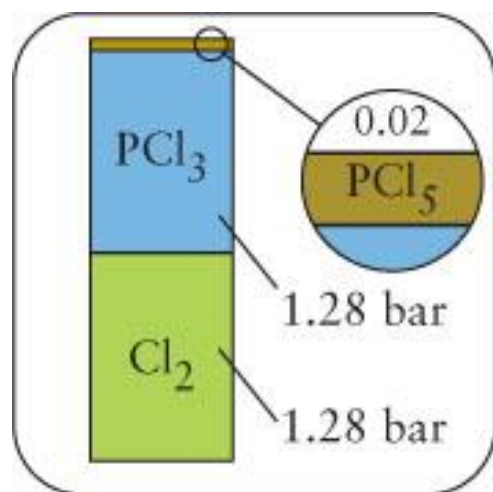
$$p_{\text{PCl}_5} = 1,3 - x = 0,02 \text{ bar}$$

$$p_{\text{PCl}_3} = 1,28 \text{ bar}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = 1,28 \text{ bar}$$



Porcentagem de decomposição = 95,0%



O monocloreto de bromo, $BrCl$, decompõe-se em bromo e cloro e atinge o equilíbrio $2BrCl_{(g)} \rightleftharpoons 2Br_{2(g)} + Cl_{2(g)}$, com $K = 32$ em $500,0\ K$. Se, inicialmente, $BrCl$ puro está presente na concentração $3,30\ mbar$, qual é sua pressão parcial na mistura em equilíbrio?

[Resposta: $0,3\ mbar$]

Cloro e flúor reagem em $2500,0\ K$ para produzir ClF e atingem o equilíbrio $Cl_{2(g)} + F_{2(g)} \rightleftharpoons 2ClF_{(g)}$ com $K = 20,0$. Se uma mistura de gases com $P_{Cl_2} = 0,200\ bar$, $P_{F_2} = 0,100\ bar$ e $P_{ClF} = 0,100\ bar$ entra em equilíbrio em $2500,0\ K$, qual é a pressão parcial do ClF na mistura em equilíbrio?

RESPOSTA DO EQUILÍBRIO

PRINCÍPIO DE LE CHATELIER

“Quando uma perturbação exterior é aplicada a um sistema em equilíbrio dinâmico, ele tende a se ajustar para reduzir ao mínimo o efeito da perturbação.”

Mudança na composição durante a reação.

Compressão da mistura.

Alteração na temperatura.

Presença de catalisadores?

PRODUÇÃO DE AMÔNIA

WWII: Aumento na demanda compostos nitrogenados.

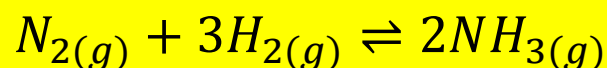
NO_3^{2-} para agricultura e para produção de armas

Extração: Salitre do Chile. NaNO_3 ou K_2NO_3 .

Pouca quantidade e vulnerável ao ataque.

Fixar N do ar! **Como?**

Fritz & Haber:



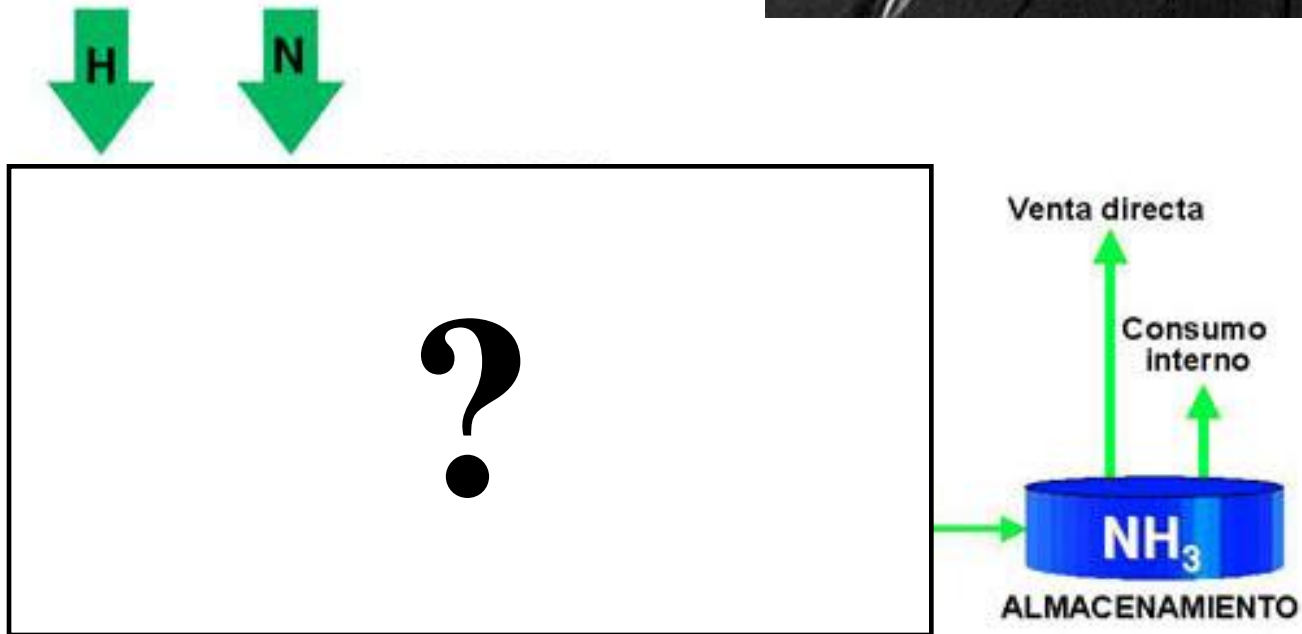
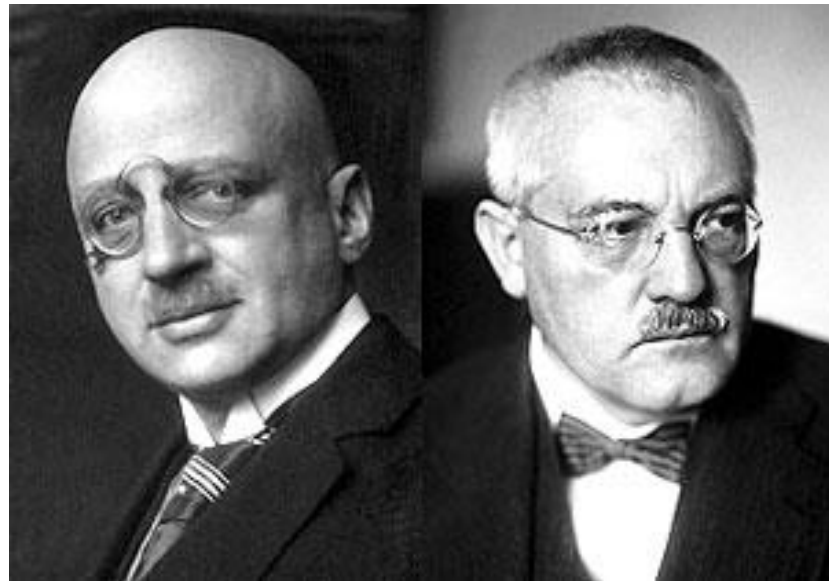
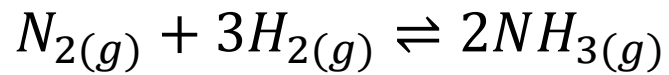
Problema: Reação não vai até o fim!

Reagentes e Produtos coexistem na mistura final.

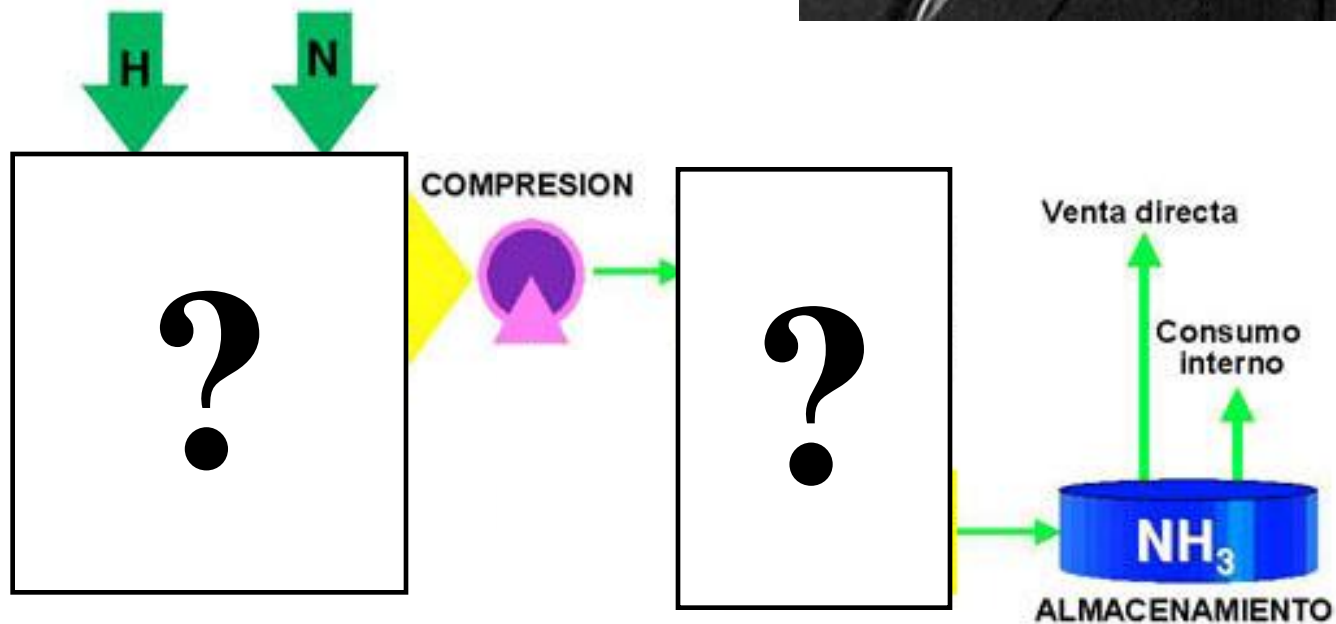
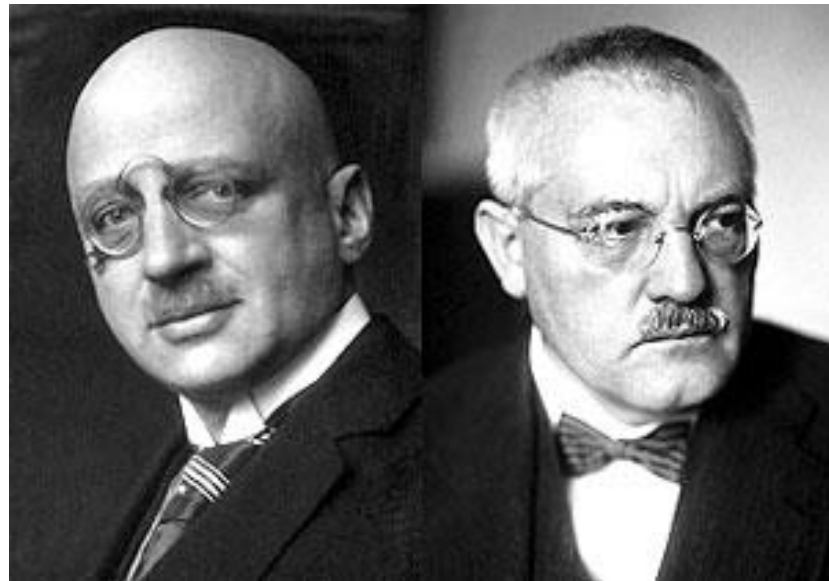
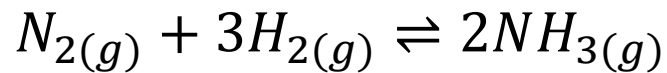
A Reação “pára” e estabelece-se um **equilíbrio** entre N_2 , H_2 e NH_3 .

Equilíbrio Químico entre Reagentes e Produtos.

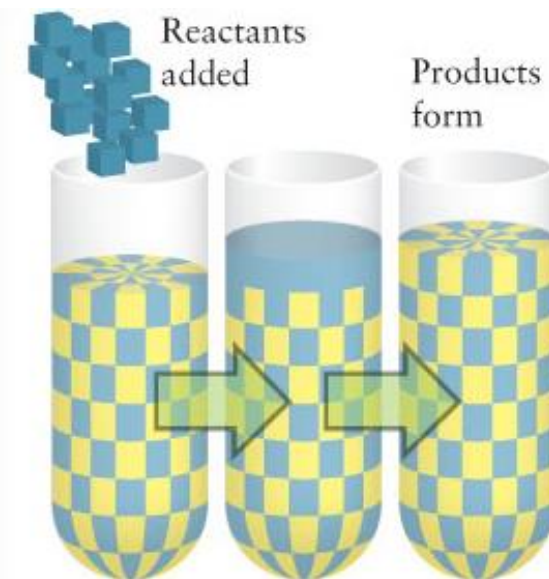
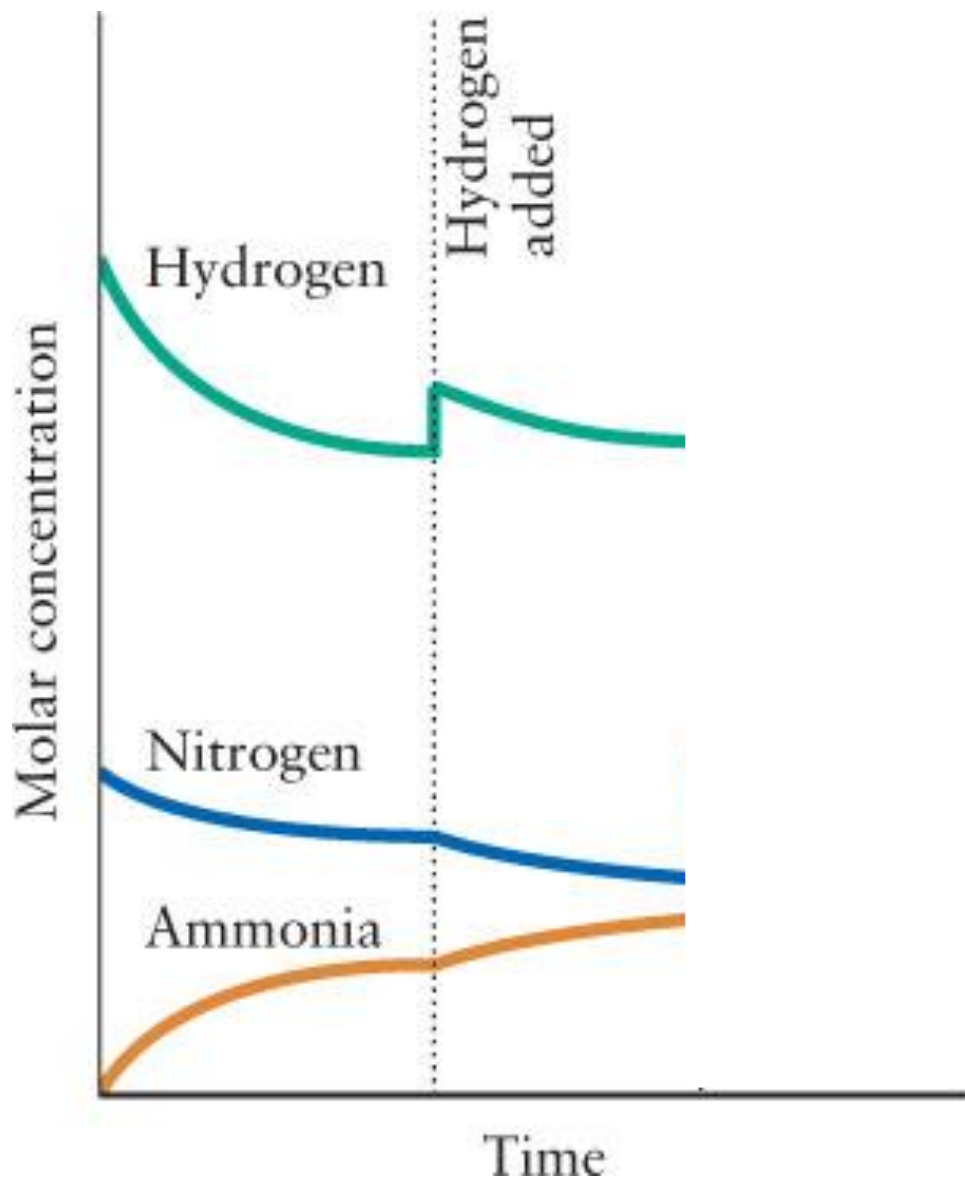
Produção de Amônia



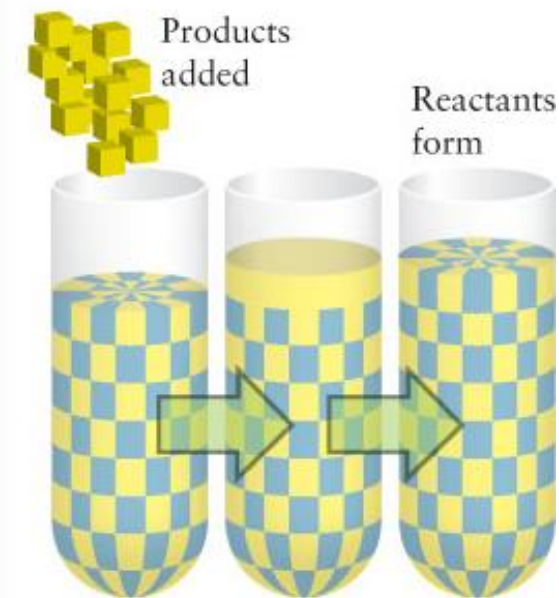
Produção de Amônia



Adição de H_2 ;

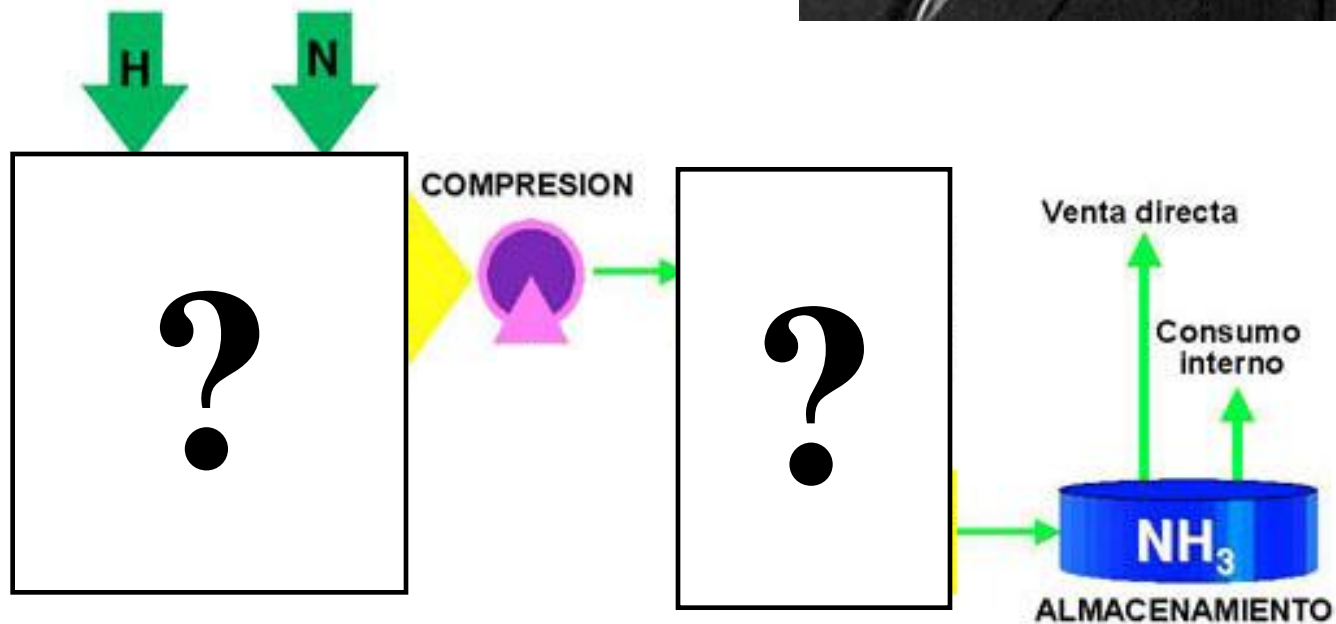
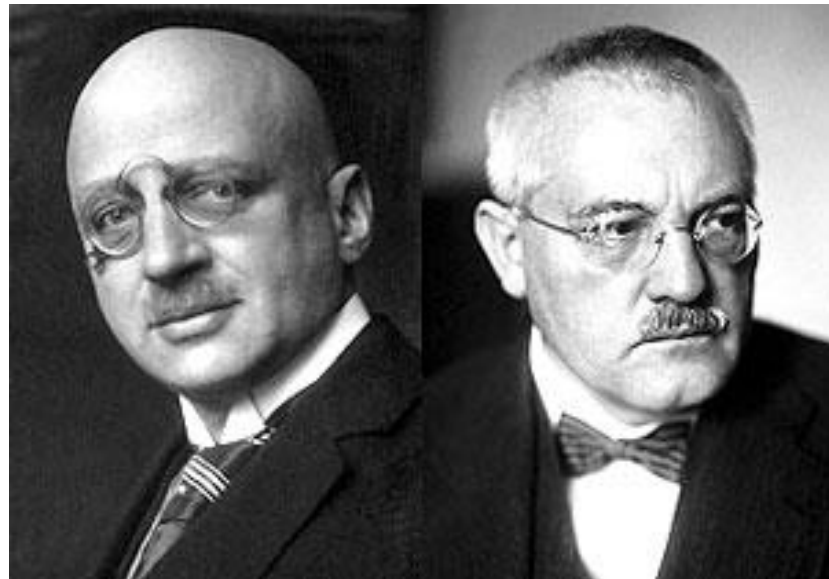
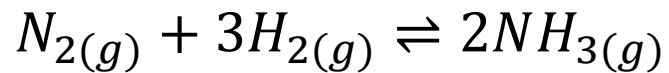


(a) $K = 1$ $Q < K$ $K = 1$

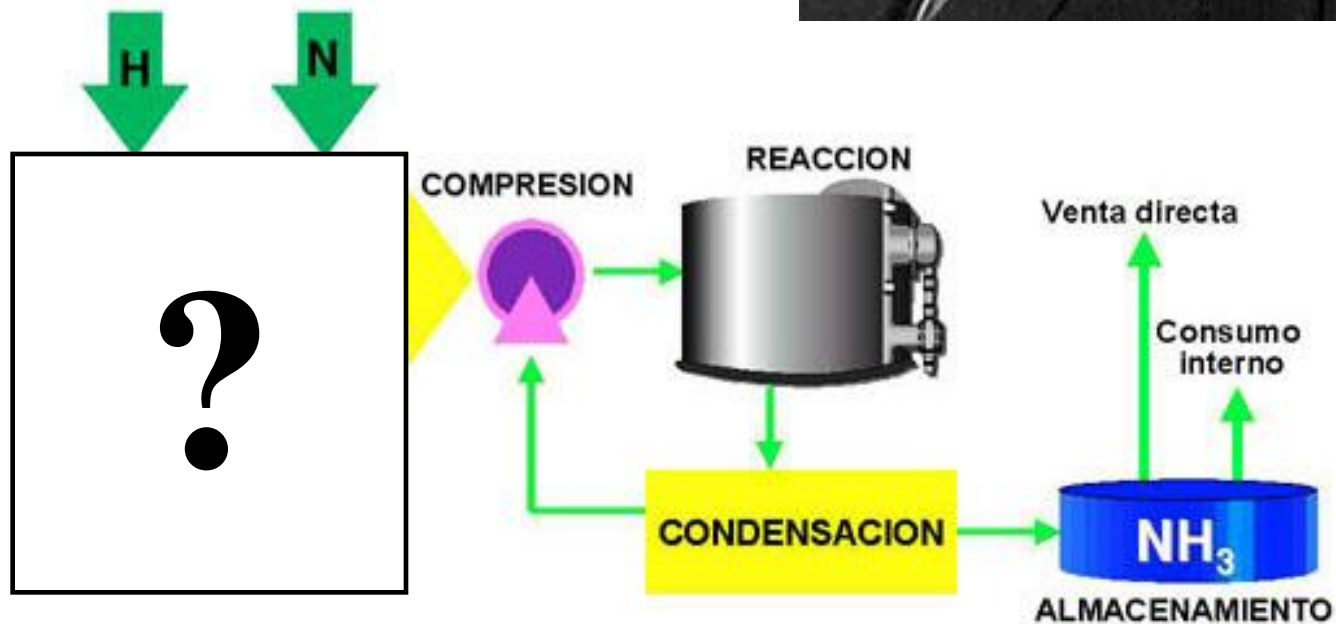
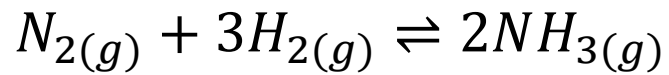


(b) $K = 1$ $Q > K$ $K = 1$

Produção de Amônia



Produção de Amônia



Adicionou-se 0,345 g de Cl_2 (exercício anterior). Qual a composição da mistura no equilíbrio?



$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,345 \text{ g}}{34,5 \text{ g/mol}}$$

$$p_{Cl_2} = (0,01 \text{ mol}) \frac{(8,3145 \text{ J/mol.K})(523 \text{ K})}{5 \times 10^{-4} \text{ m}^3}$$

$$p_{Cl_2} = 0,87 \text{ bar}$$

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Início	0,02	1,28	1,28 + 0,87
Variação	+ x	- x	- x
Equilíbrio	0,02 + x	1,28 - x	2,15 - x

$$p_{PCl_5} = 0,02 + x = 0,04 \text{ bar}$$

$$p_{PCl_3} = 1,28 - x = 1,26 \text{ bar}$$

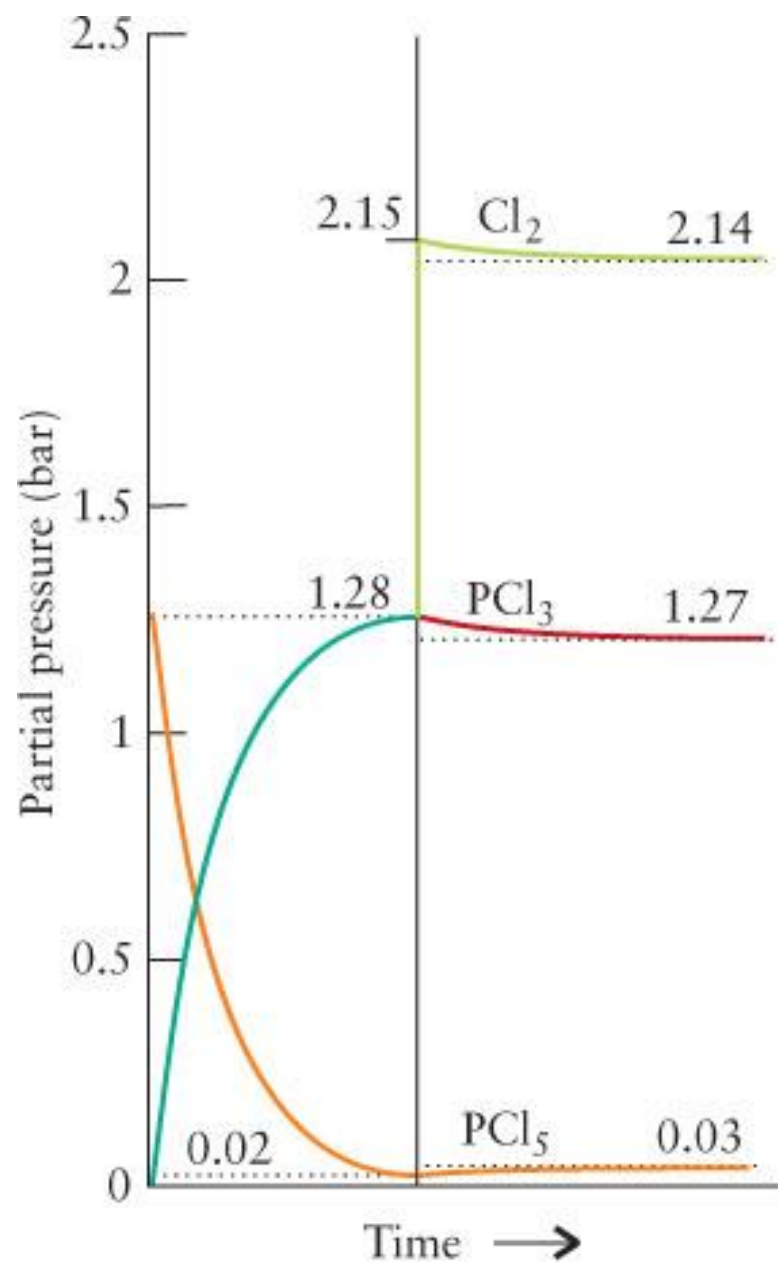
$$p_{Cl_2} = 2,15 - x = 2,13 \text{ bar}$$

$$K = \frac{(1,28 - x)(2,15 - x)}{(0,02 - x)} = 78,3$$

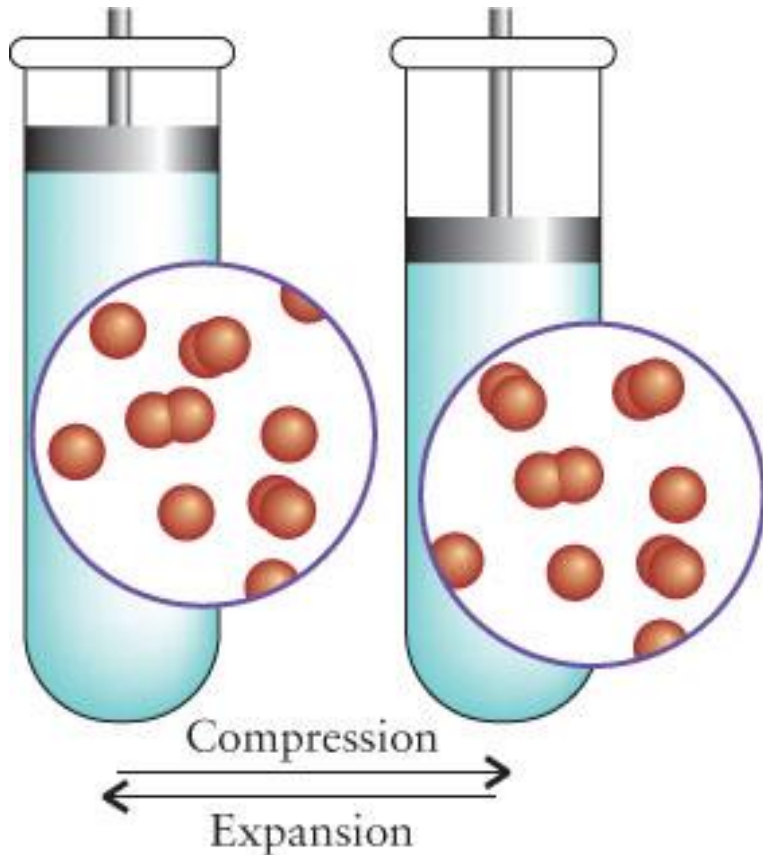
$$x_1 = 81,7$$

$$x_2 = 0,02$$

(1,28 - x) é uma pressão parcial.



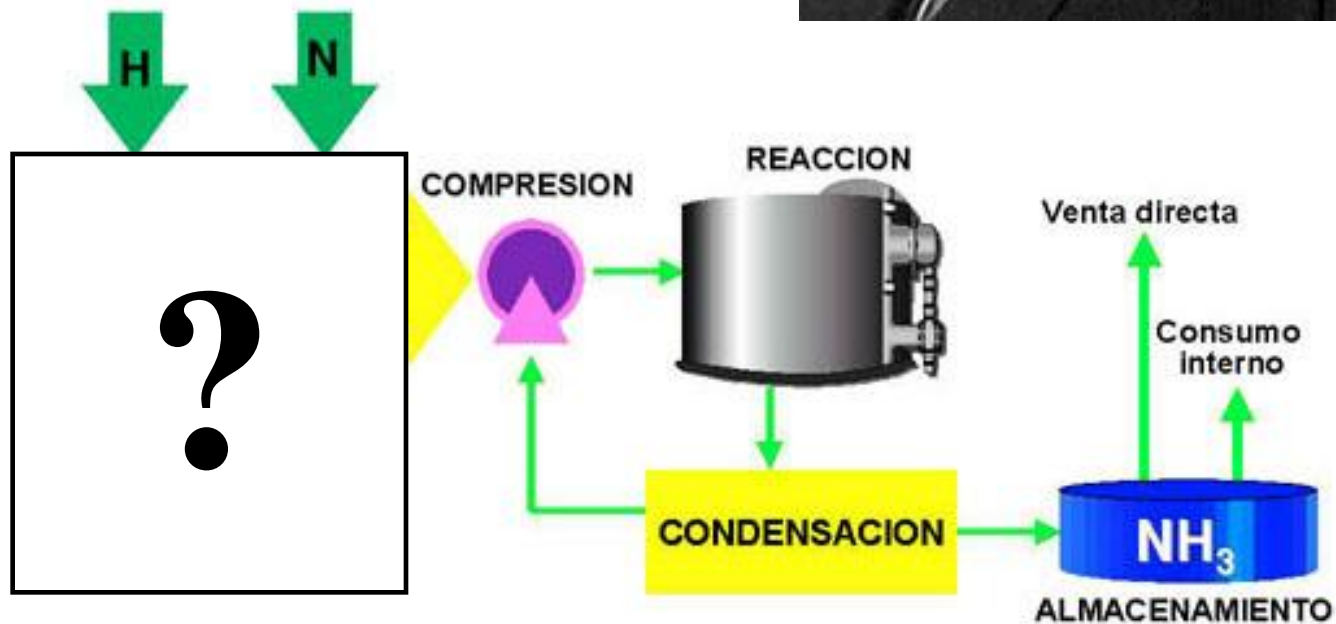
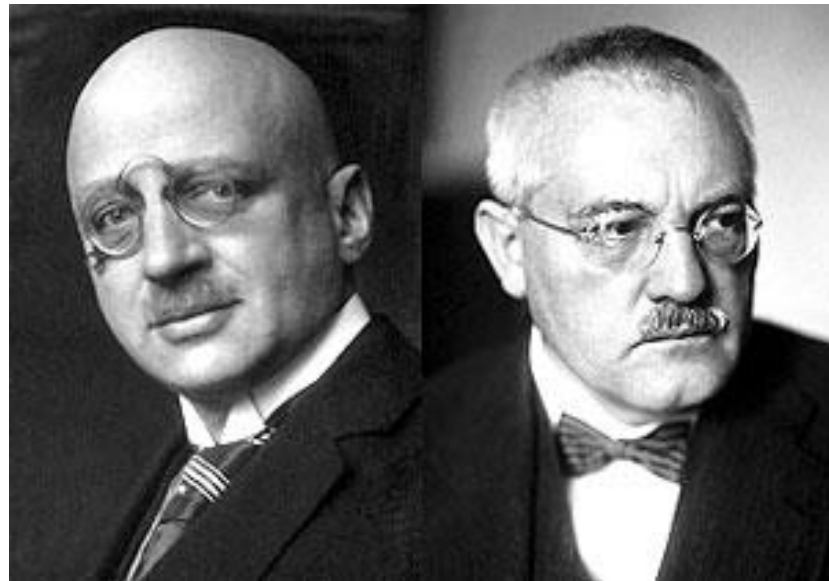
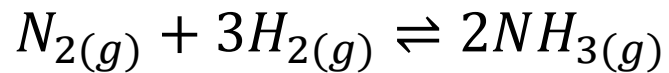
Compressão da Mistura.



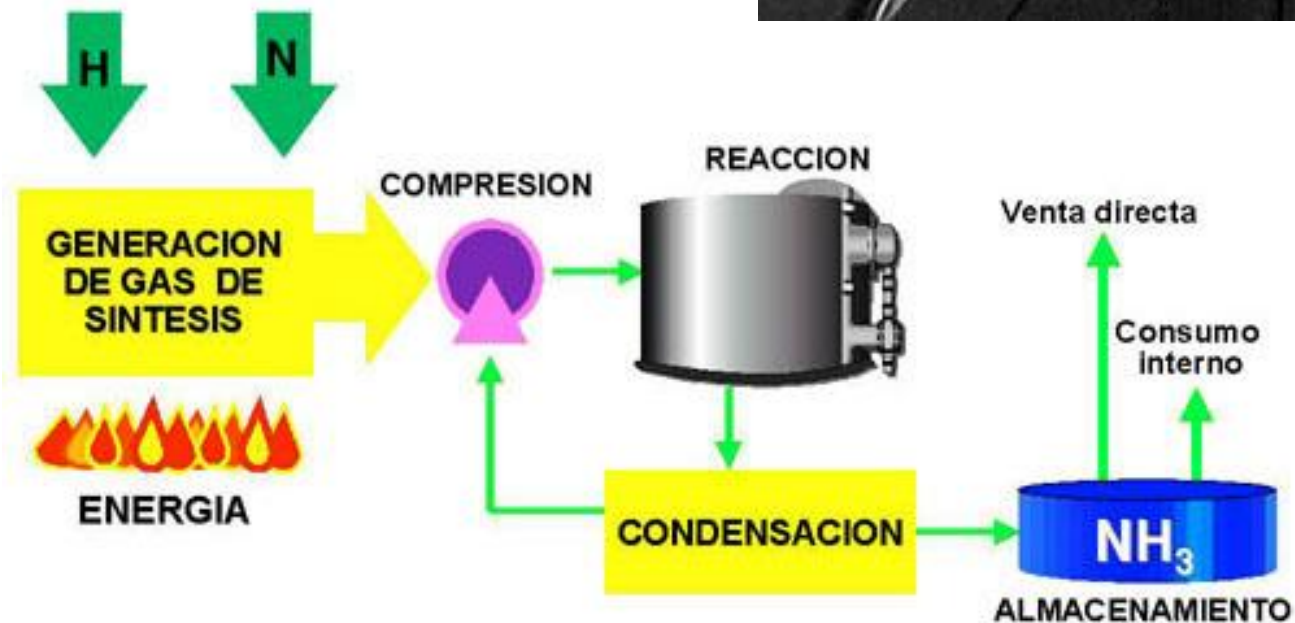
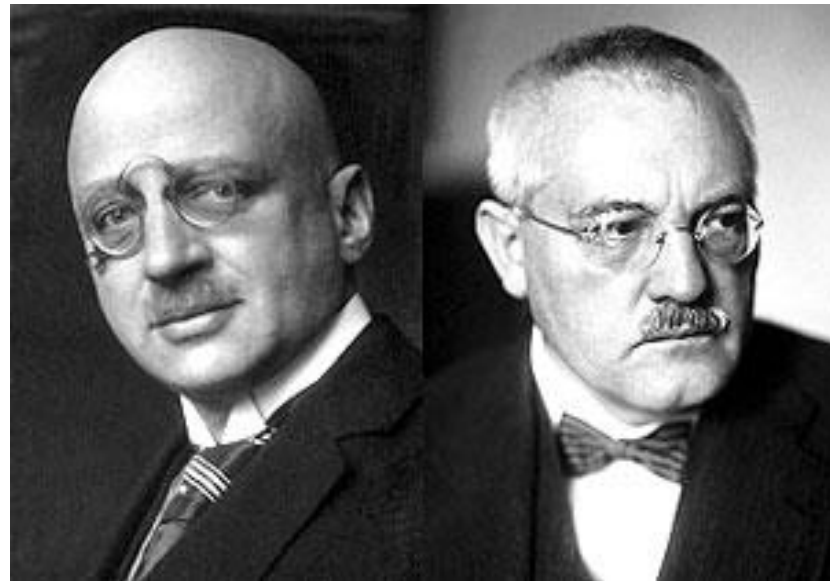
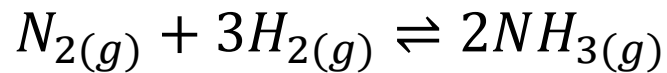
Aumento da pressão desloca o equilíbrio da reação no sentido de diminuir o número de moléculas de gás.



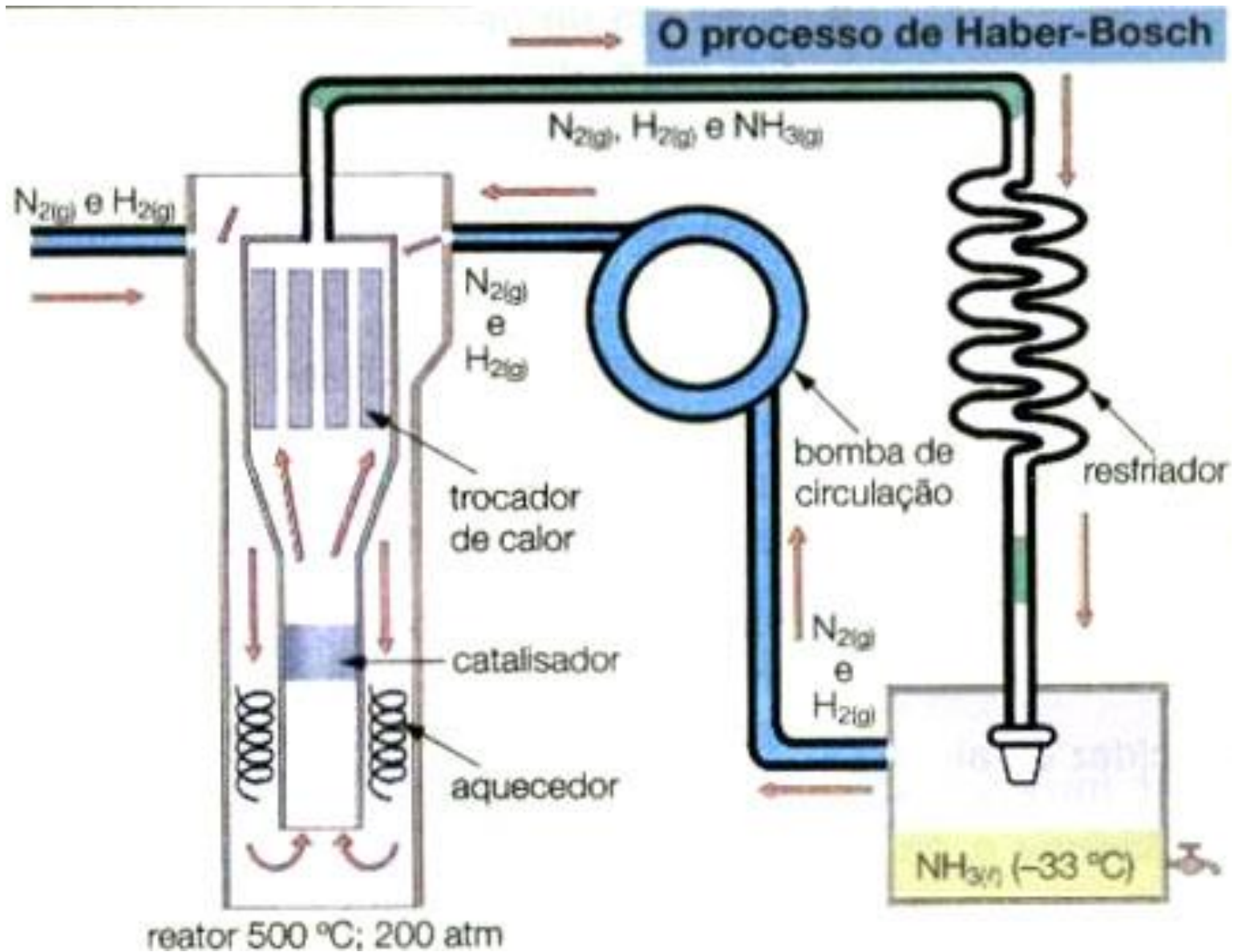
Produção de Amônia



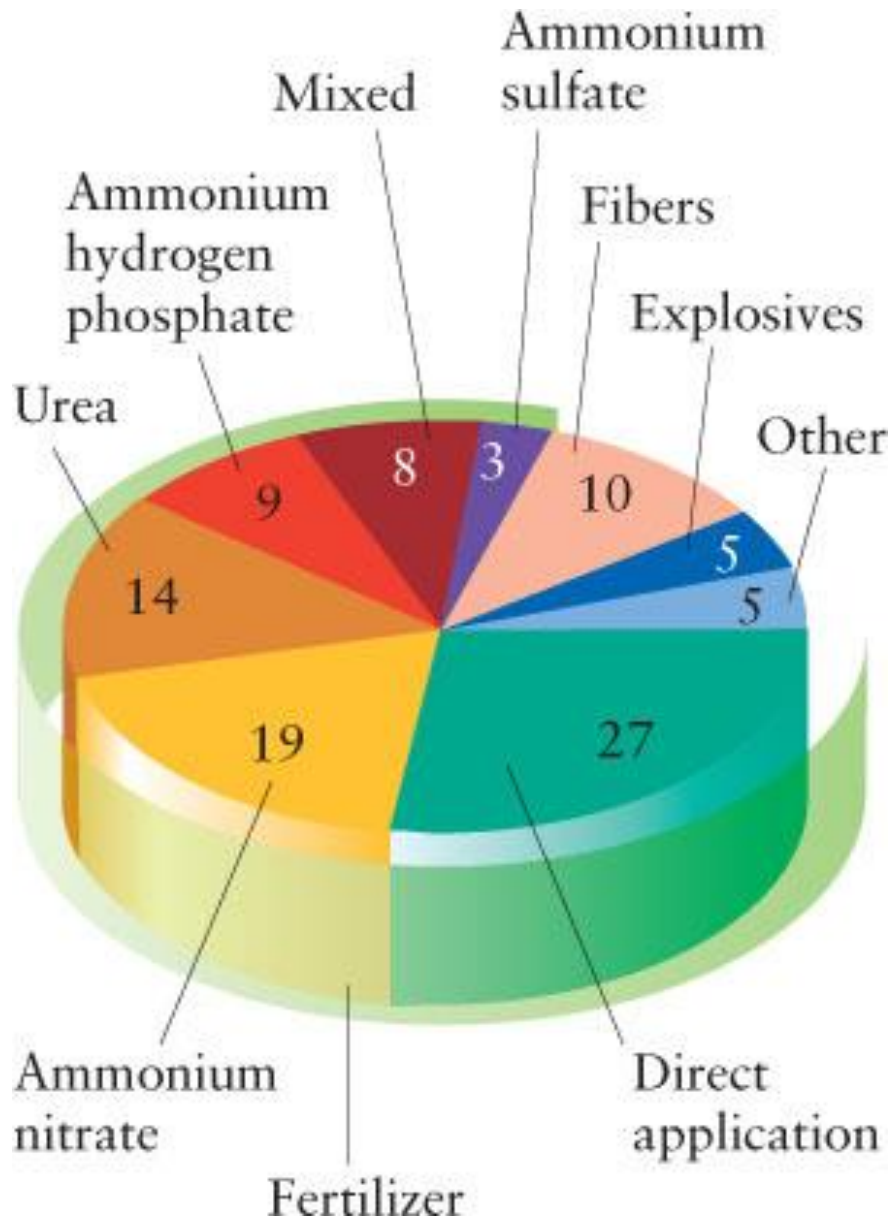
Produção de Amônia



Produção de Amônia



Produção de Amônia

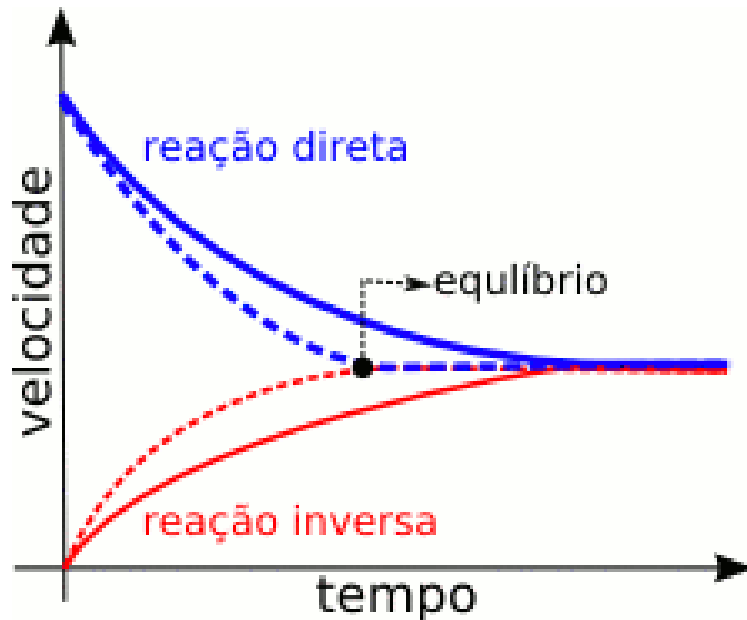


Melhorado por Carl Bosh (ferro), o processo de Haber é usado para produzir quase toda amônia no mundo.

HABER-BOSH

~ 80% Usada como fertilizante.

Catalisadores



Aumenta a velocidade da reação nos 2 sentidos (caminho alternativo).

Não é consumido nem gerado durante a reação.

Não altera o equilíbrio da mistura.

$$K \rightarrow K(T, \Delta G)$$

ΔG depende somente das espécies químicas que aparecem na equação química total da reação.