

Reações com vários reagentes e produtos



$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D = (-2\mu_A - 3\mu_B + \mu_C + 2\mu_D)d\xi$$

$$\Delta_r G = \sum_J \nu_J \mu_J$$

$$\mu_J = \mu_J^\circ + RT \ln a_J$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

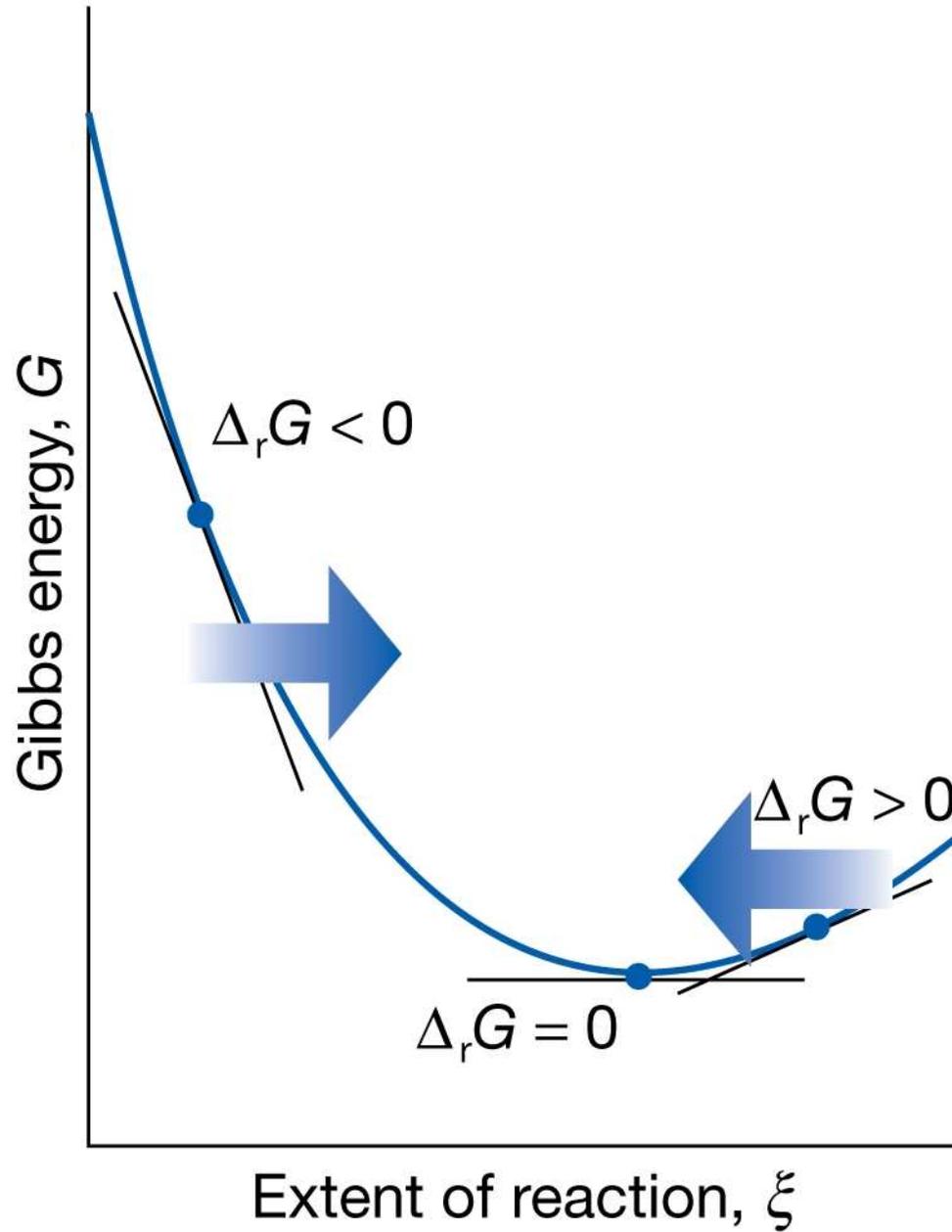
$$\Delta_r G^\circ = -2\mu_A^\circ - 3\mu_B^\circ + \mu_C^\circ + 2\mu_D^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum_J \nu_J \mu_J^\circ$$

$$Q = \frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3}$$

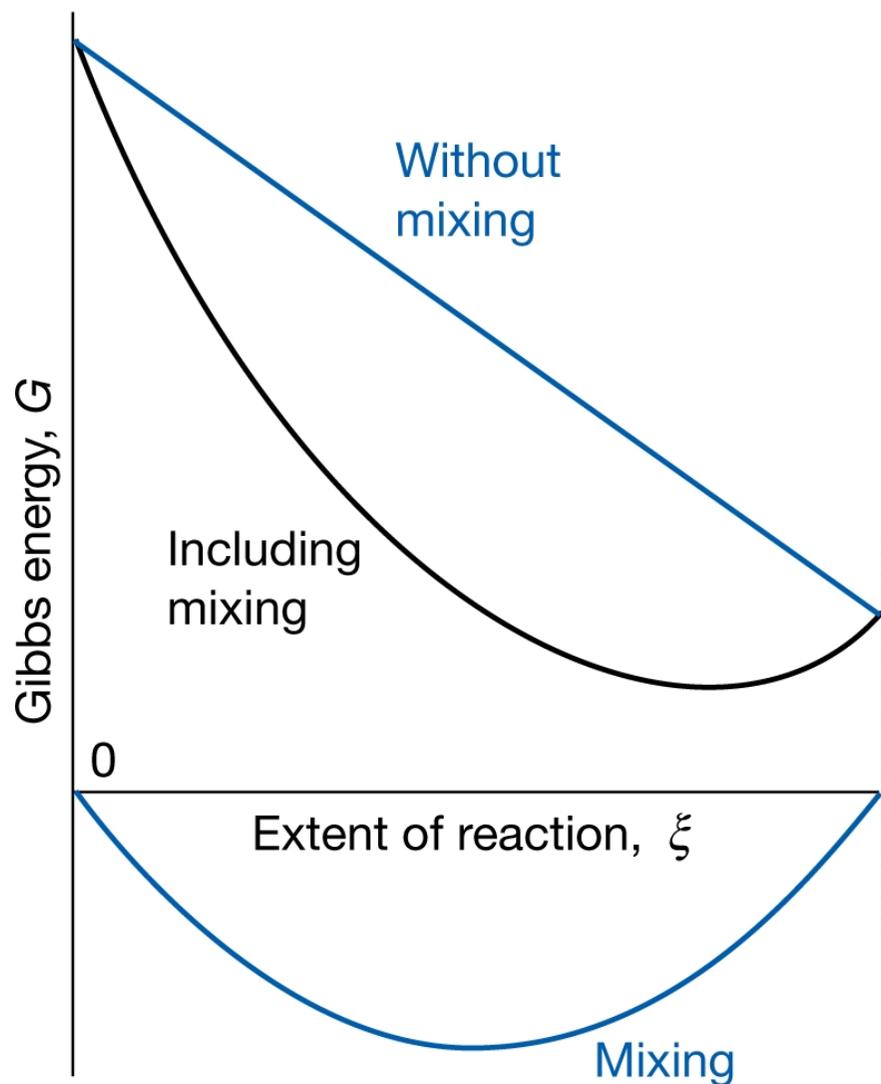
No equilíbrio: $\left(\frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3} \right)_{eq} = K$

$$Q = \prod_J a_J^{\nu_J}$$



Em uma reação espontânea (P,T), a energia livre do sistema diminui.

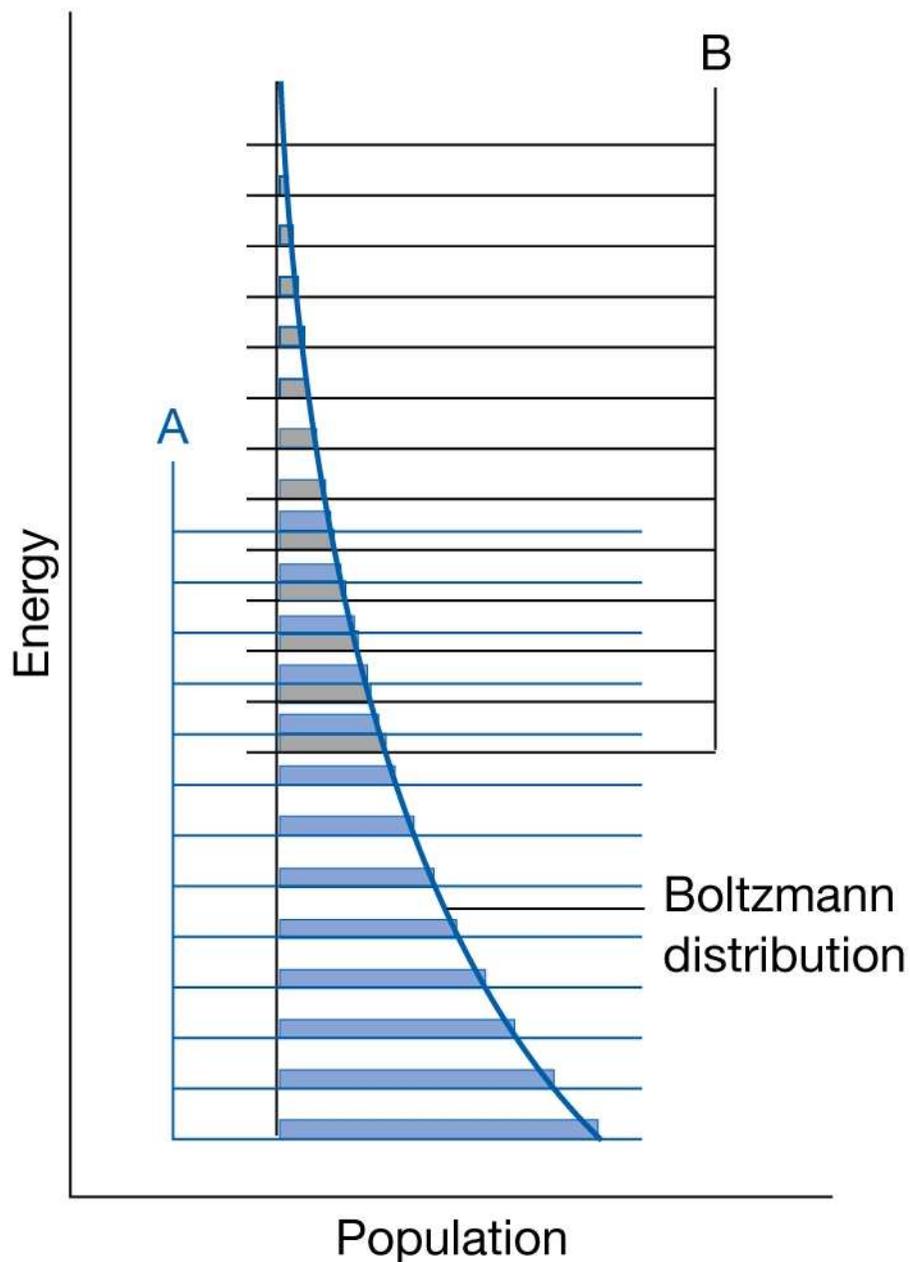
$$\Delta_r G = \sum_J \nu_J \mu_J$$



A mistura de reagentes e produtos tem energia livre menor que produtos ou reagentes, separados.

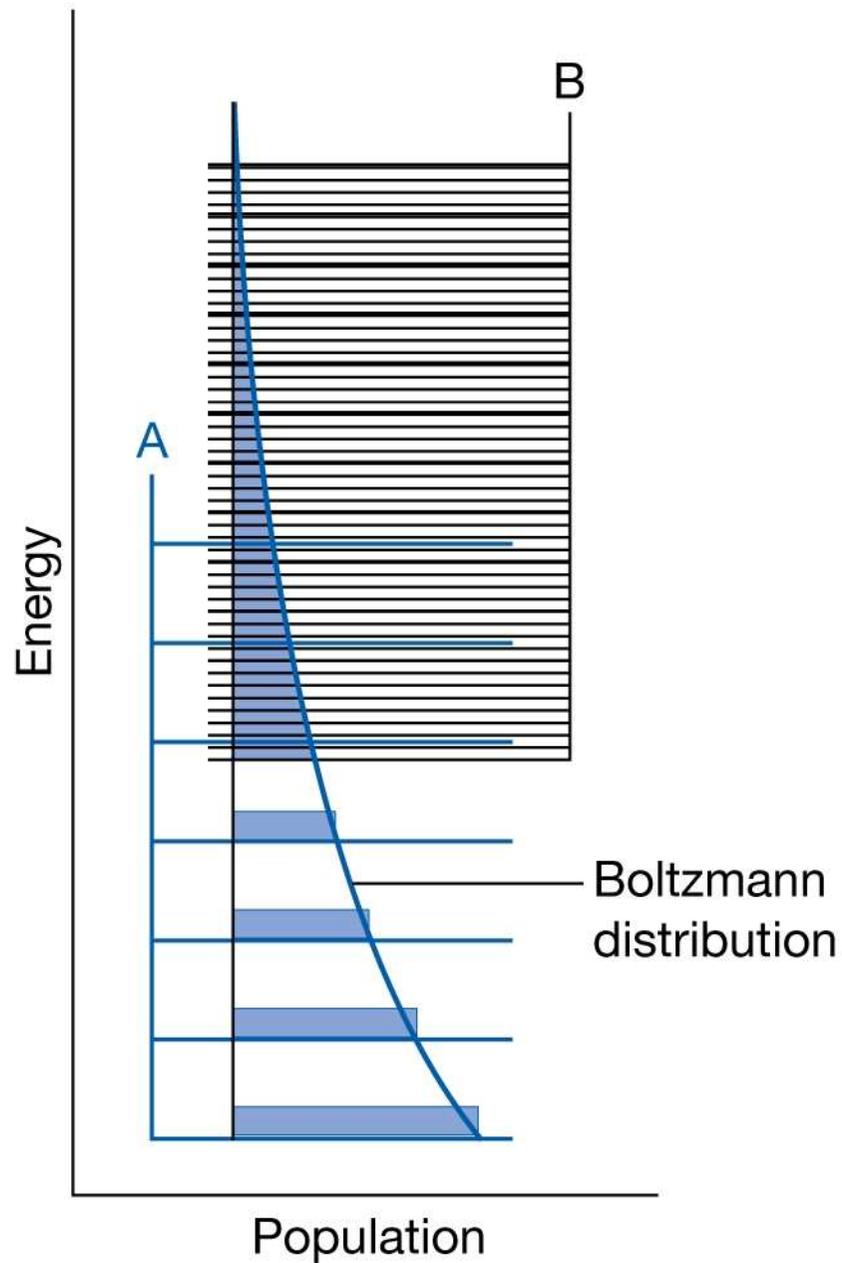
Por isso, sempre resulta um **equilíbrio** químico.

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$



As substâncias A e B têm densidades de níveis de energia semelhantes, mas A tem níveis mais baixos.

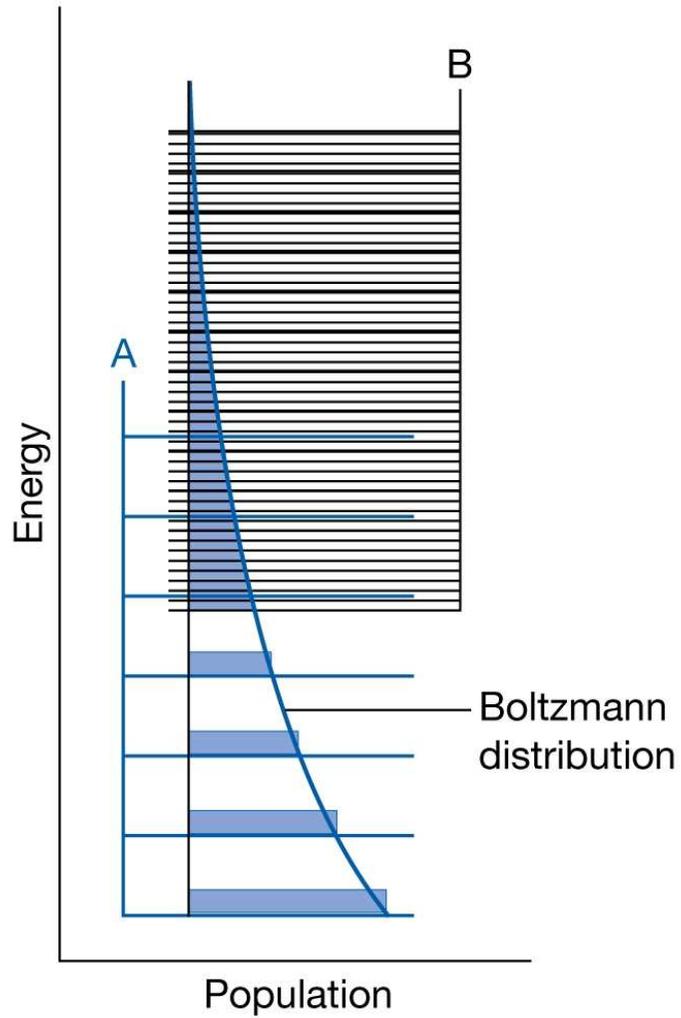
Neste caso a reação é endotérmica, o reagente A predomina no equilíbrio.



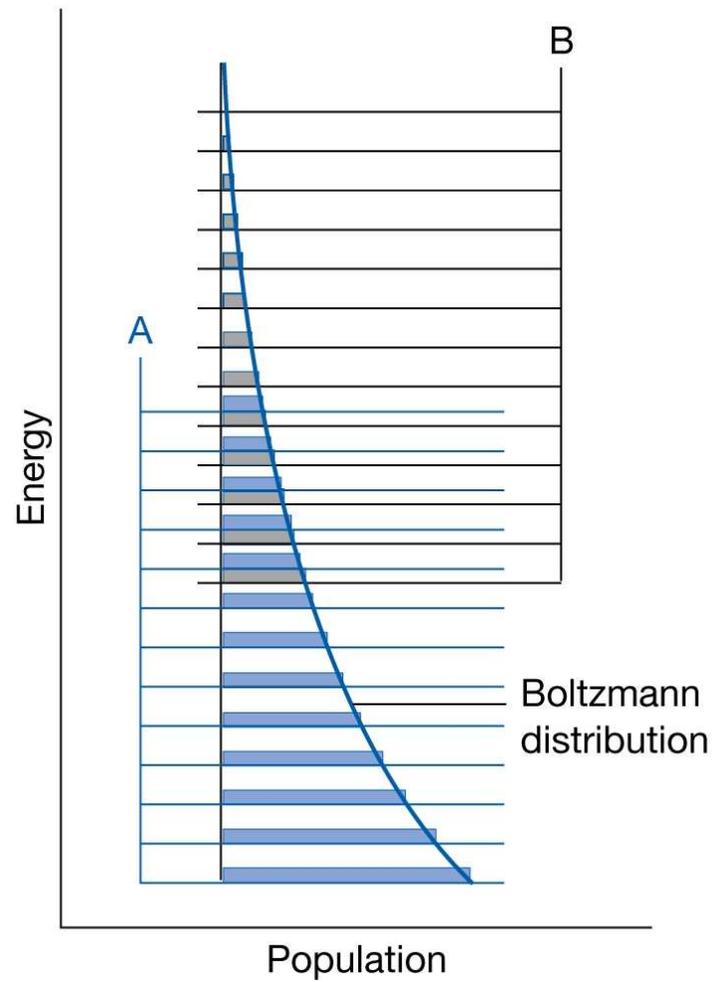
A substância B tem densidade de níveis de energia maior que A. Portanto, tem maior entropia que A.

A reação é endotérmica, mas B predomina no equilíbrio desde que $T\Delta_r S^{\circ} > \Delta_r H^{\circ}$

$\Delta_r H^\circ > 0$
 $\Delta_r S^\circ >> 0$
 $\Delta_r G^\circ$ pode ser < 0 ,
dependendo de T



$\Delta_r H^\circ > 0$
 $\Delta_r S^\circ = 0$
 $\Delta_r G^\circ > 0$
No equilíbrio, predomina A sobre B

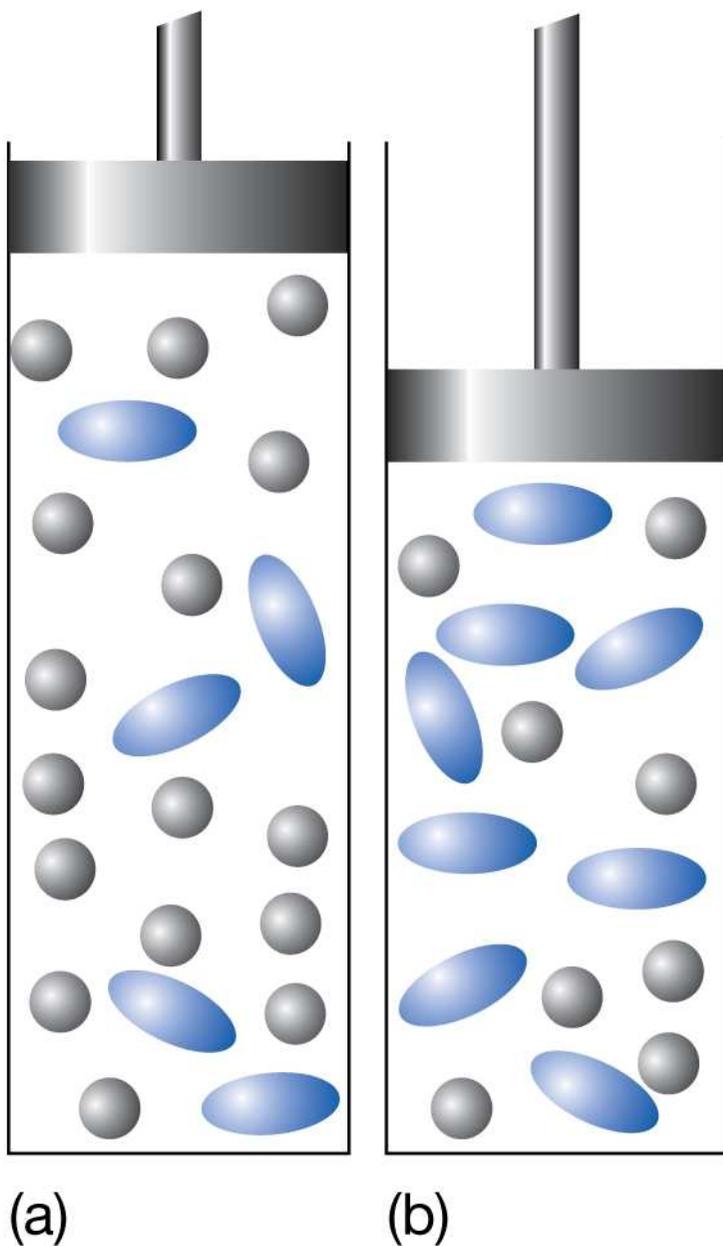


Reação em fase gasosa



Em um estágio qualquer da reação:

$$Q = \frac{\left(\frac{f_{\text{NO}}}{p^o} \right)^4 \left(\frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{p^o} \right)^6}{\left(\frac{f_{\text{NH}_3}}{p^o} \right)^4 \left(\frac{f_{\text{O}_2}}{p^o} \right)^5} = \frac{f_{\text{NO}}^4 f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{NH}_3}^4 f_{\text{O}_2}^5 p^o}$$

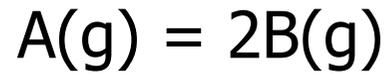


Efeito da pressão

A reação se desloca no sentido da redução do efeito da perturbação aplicada ao sistema (princípio de Le Châtelier)

Reação entre gases: a constante de equilíbrio independe da pressão total.

$$\left(\frac{\partial K}{\partial p} \right)_T = 0$$



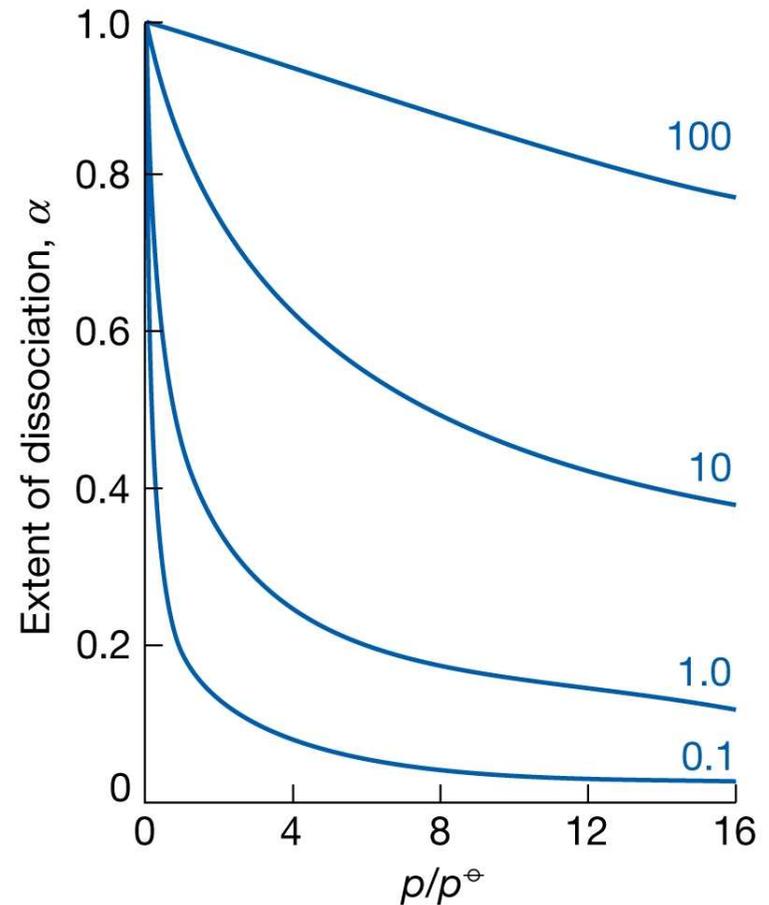
$$K = p_B^2 / p_A \cdot p^\ominus$$

α é o grau de dissociação de A:

$$\alpha = (1/(1+4p/K p^\ominus))^{1/2}$$

O grau de dissociação diminui quando a pressão aumenta.

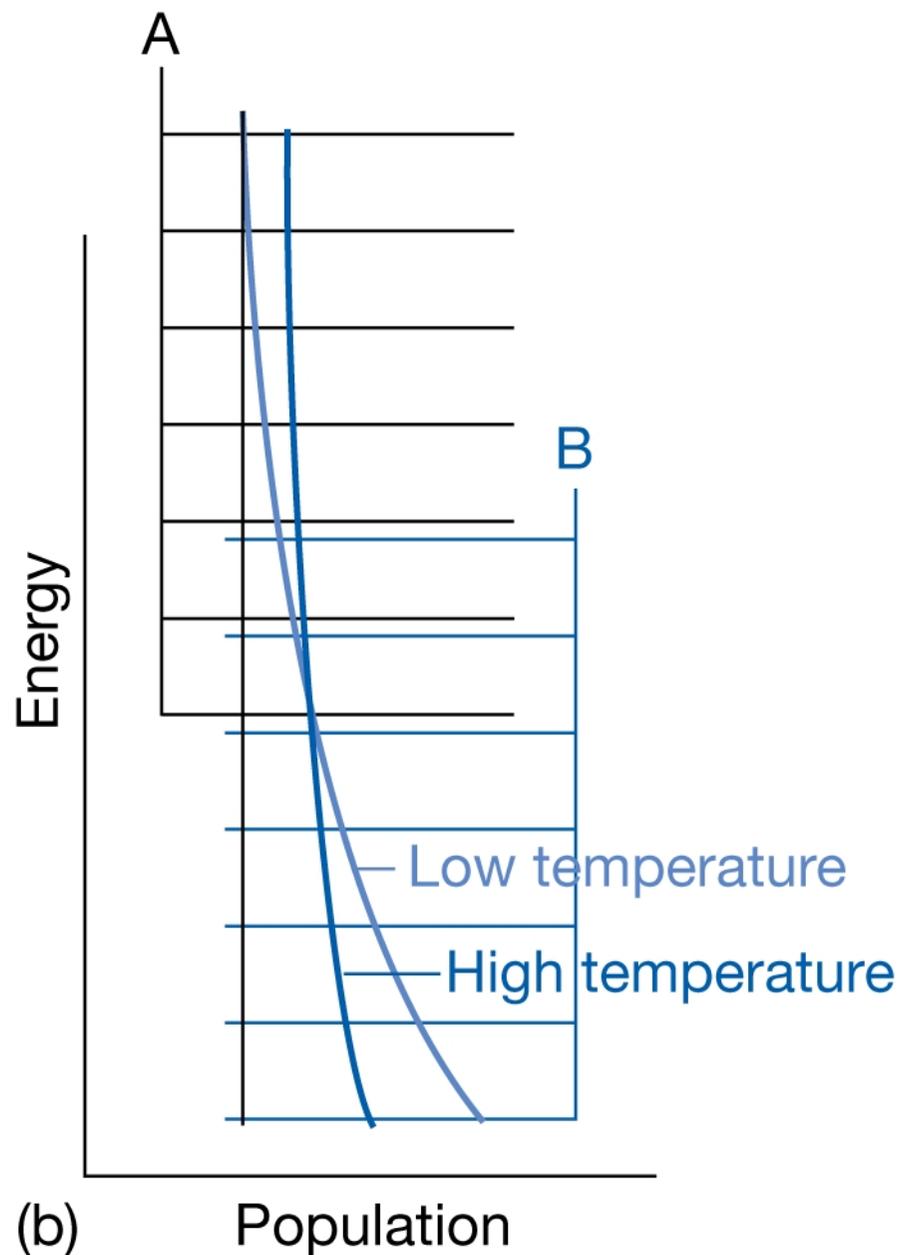
Quanto menor a constante de dissociação, menor é o grau de dissociação.

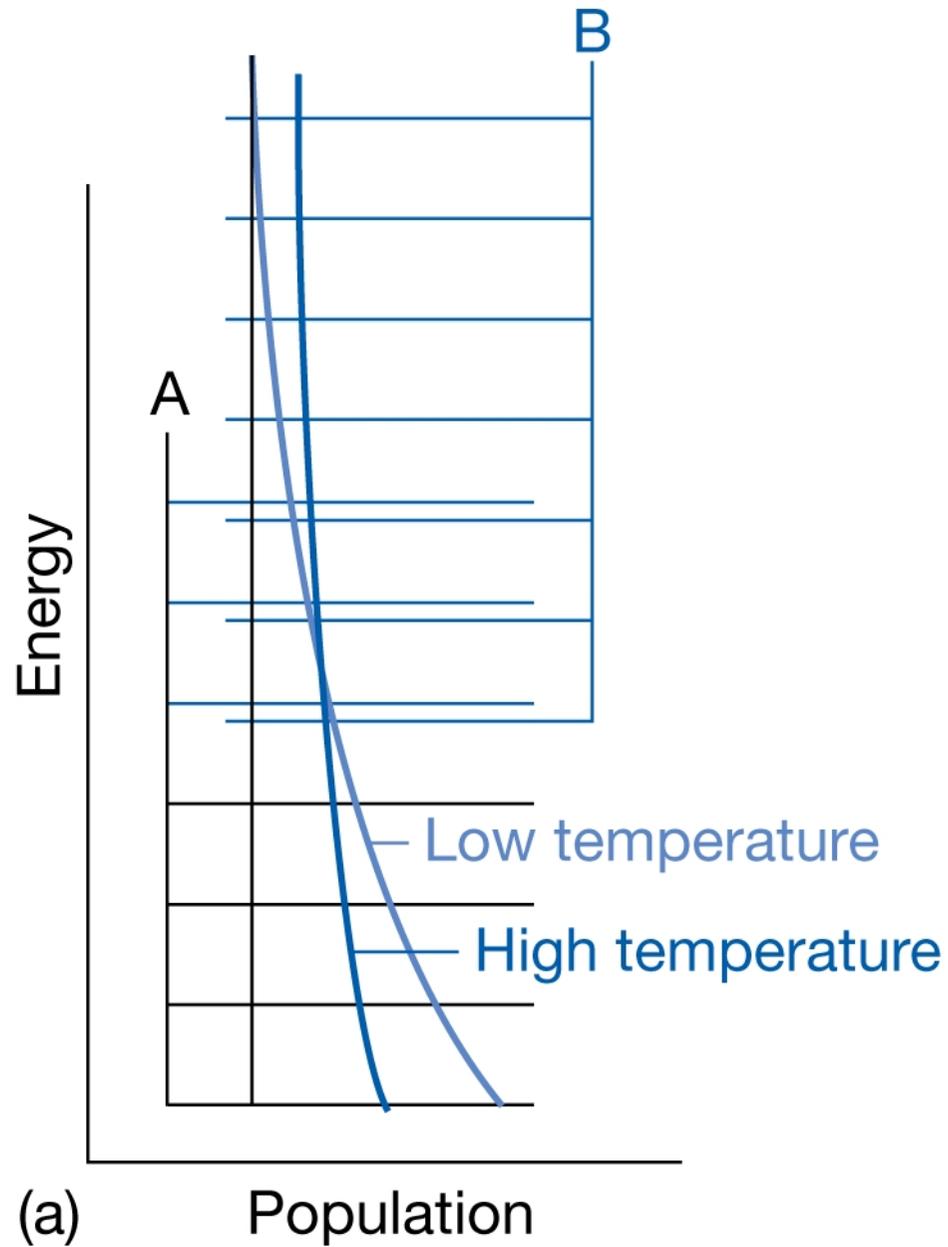


*Efeito da temperatura:
como varia K com T ?*

Quando T aumenta, os níveis de energia mais altos são mais ocupados e a entropia de reação passa a ter um peso maior.

Em uma reação exotérmica, o equilíbrio se desloca para o lado do reagente (A).





Efeito da temperatura

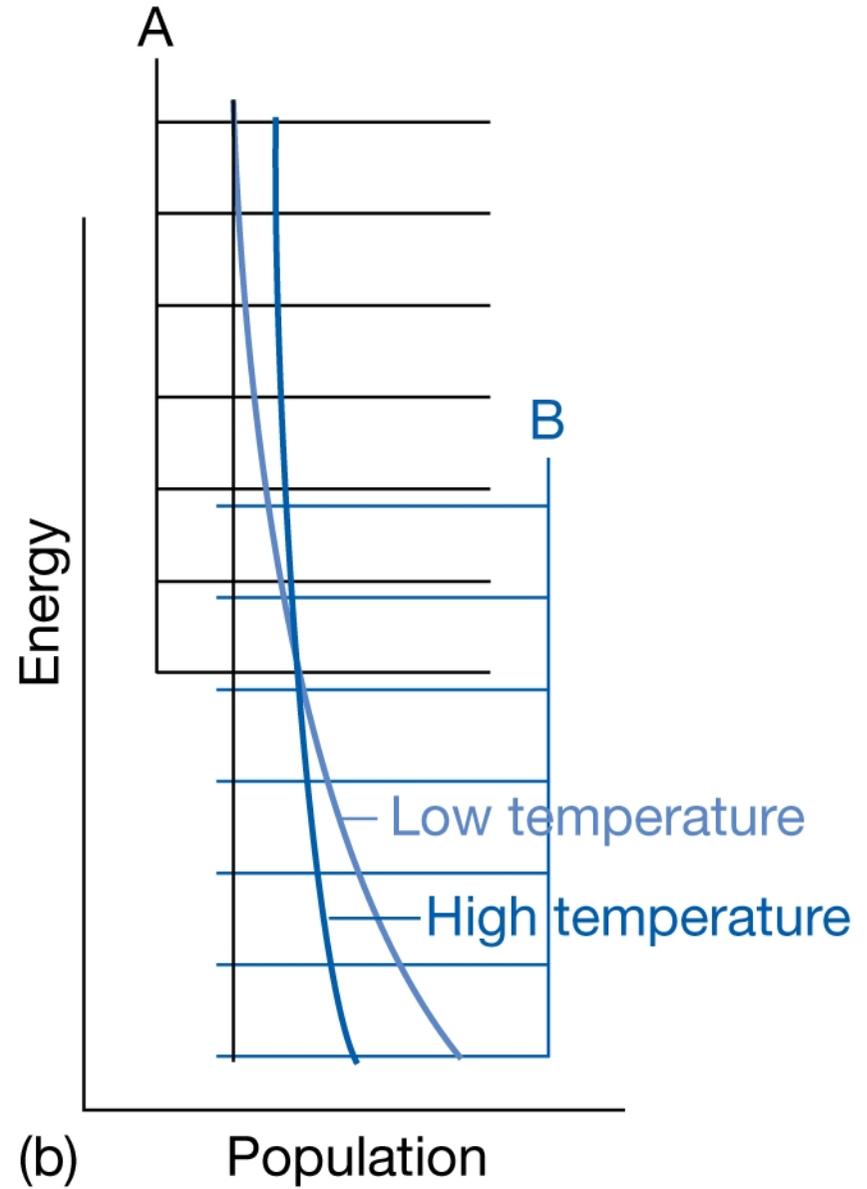
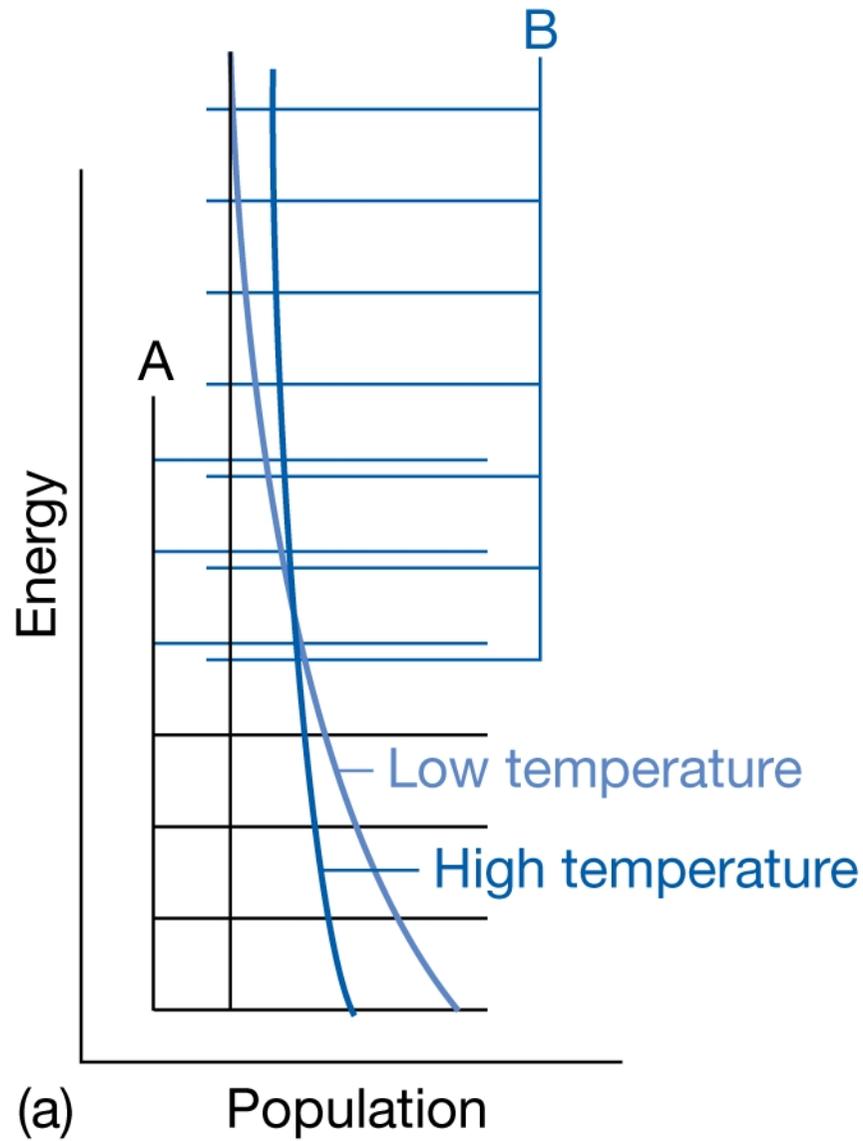
Quando T aumenta, os níveis de energia mais altos são mais ocupados

Em uma reação endotérmica, o equilíbrio se desloca para o lado do produto (B).

Quando T aumenta

endotérmica, B aumenta

exotérmica, A aumenta



Quantitativamente

$$\frac{d \ln K}{dT} = -(1/R) \frac{d(\Delta_r G^\circ / T)}{dT} = \Delta_r H^\circ / RT^2$$

usando Gibbs – Helmholtz :

$$\frac{d(\Delta_r G^\circ / T)}{dT} = -\Delta_r H^\circ / T^2$$

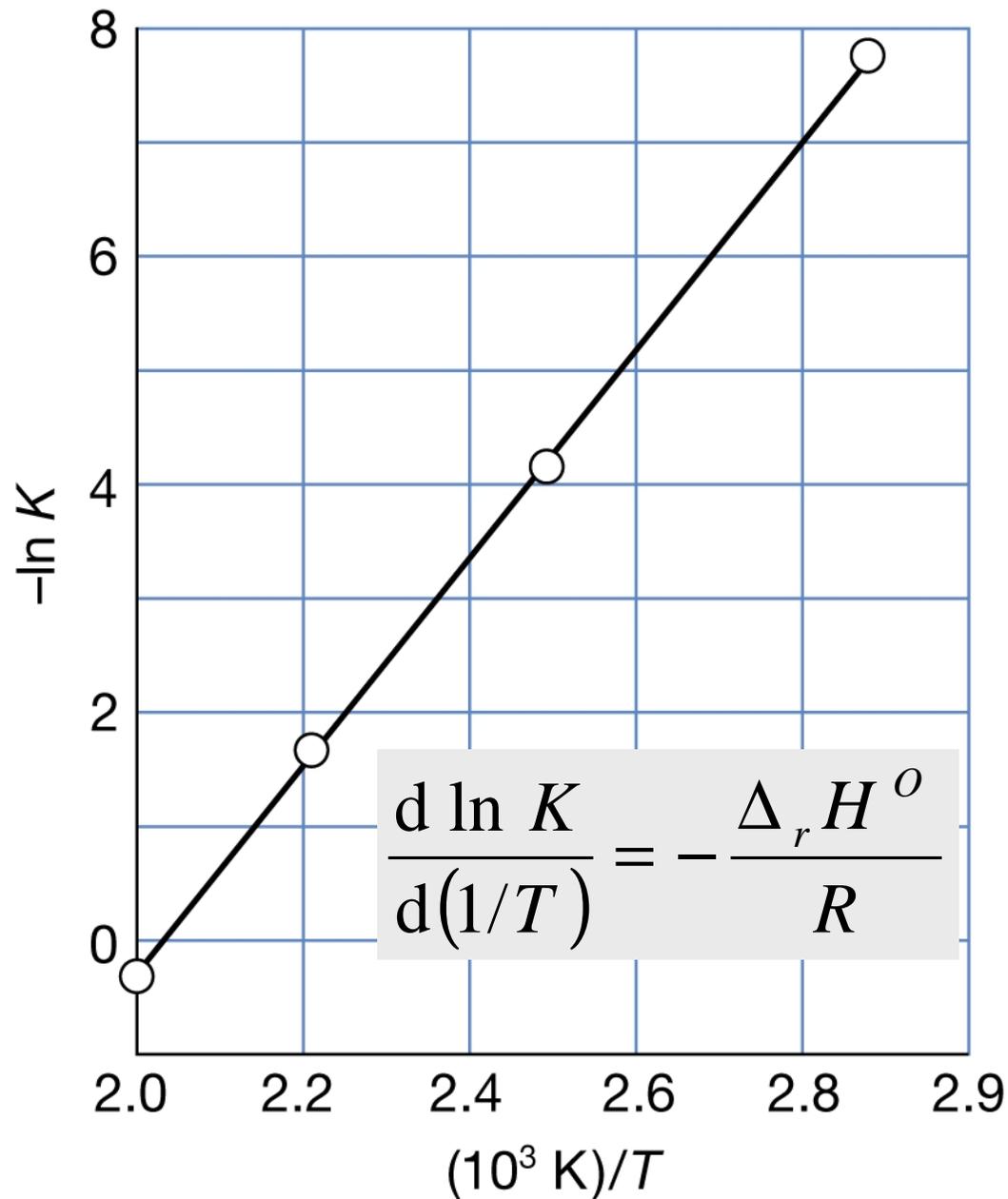
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$$

Representando $K = f(T)$

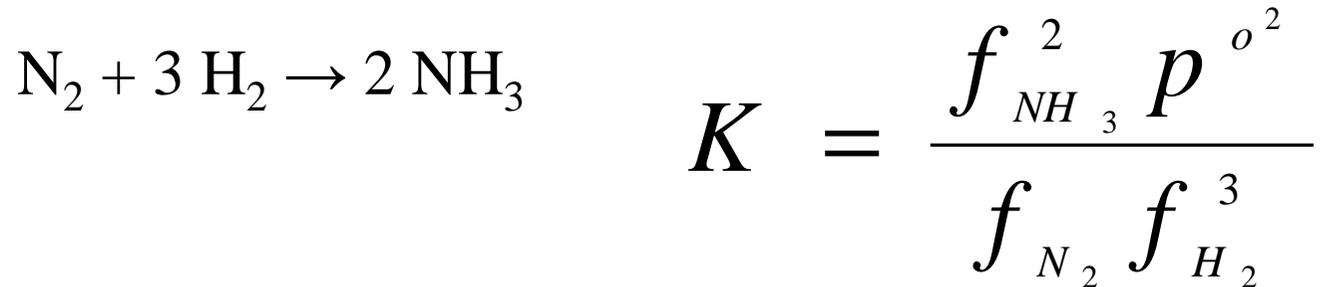
$$\int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d \ln K = -\frac{1}{R} \int_{1/T_1}^{1/T_2} \Delta_r H^o d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta_r H^o}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



A variação de entalpia em uma reação **ou entalpia de reação** pode ser calculada, desde que se conheça valores da constante de equilíbrio em diferentes temperaturas.

Síntese da amônia (Haber-Bosch)

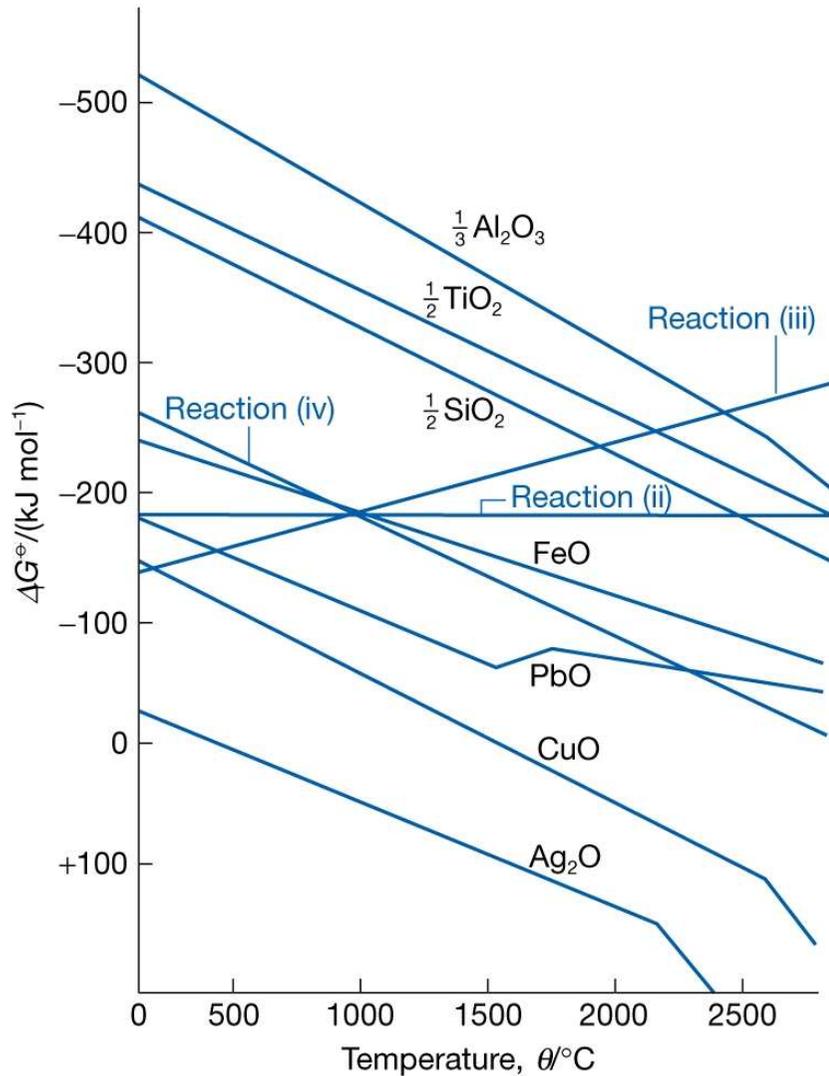


Em pressão baixa, ou admitindo comportamento ideal:

$$K = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 p^{o^2}}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

A mais importante invenção do século 20: 500 milhões de toneladas/ano de fertilizantes nitrogenados que respondem por 40% da população da Terra. Consome 1% de toda energia gerada. (Fryzuk, Nature 427 p.498 5 fev 2004).

20.000 experimentos, até se encontrar o catalisador (Fe dopado)



Efeito da temperatura na redução de metais: diagramas de Ellingham

